



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

TESIS

**“SINTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES METALICOS EN SUSPENSIÓN PARA EL
HIDROTRATAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS”**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M.C. Marco Antonio Coronel García
D02070724

Director de tesis
Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Co-director de tesis
Dr. José Manuel Domínguez Esquivel



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES

TESIS

**“SINTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES METALICOS EN SUSPENSIÓN PARA EL
HIDROTRATAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS”**

Que ara obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M.C. Marco Antonio Coronel García
D02070724

Director de tesis: Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre
Co-director de tesis: Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Miembros del Jurado:

Presidente:	Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre	ITCM
Secretario:	Dr. José Manuel Domínguez Esquivel	IMP
Primer vocal:	Dra. José Aarón Melo Banda	ITCM
Segundo vocal:	Dra. Rebeca Silva Rodrigo	ITCM
Tercer vocal:	Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala	ITCM
Suplente:	Dr. Ricardo García Alamilla	ITCM



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **27 de Mayo de 2019**

OFICIO No.: U3.049/19
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.C. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
NO. DE CONTROL D02070724
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SECRETARIO:	DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL
VOCAL 1:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 2:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL 3:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS EN SUSPENSIÓN PARA EL
HIDROTRATAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por mi bien"*

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta
JAMB 'R' 110



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Índice general

	Página
Resumen	ix
1. Introducción	1
2. Generalidades y antecedentes.....	8
2.1 Revisión de procesos de recuperación y mejoramiento de crudos pesados	8
2.1.1. Composición de petróleos pesados	9
2.1.2. Tecnologías de recuperación mejorada de petróleo	13
2.1.3. Tecnologías de mejoramiento de crudo pesado	14
2.1.4. Procesos de mejoramiento en superficie	17
2.1.5 Procesos de mejoramiento In situ.....	23
2.1.6 Química del crudo pesado mejorado.....	27
2.1.7 Mecanismo del mejoramiento catalítico	29
2.2 Catalizadores para hidrotreamiento (HDT) de petróleo crudo.	32
2.2.1 Desactivación del catalizador soportado	33
2.2.2 Nanocatalizadores metálicos en suspensión para hidrotreamiento	34
2.2.3 Síntesis de nanocatalizadores metálicos en suspensión	42
2.3 Modelado cinético.....	47
2.3.1 Energía de activación	51
2.4 Estudio difusional	53
2.4.1 Difusión molecular.....	53
2.4.2 Celda de diafragma.....	54
2.4.3 Técnica de calibración.....	56
2.5 Posible aplicación de los nanocatalizadores en suspensión para mejoramiento in situ ...	58
3. Metodología	60
3.1 Síntesis de los catalizadores.....	60
3.1.1 Reactivos	60
3.1.2 Preparación de las nanocatalizadores metálicos en suspensión coloidal	61
3.2 Caracterización de los nanocatalizadores	63
3.2.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	63

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	66
3.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	67
3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	67
3.3 Evaluación catalítica.....	69
3.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de operación.....	72
3.3.2 Selección del mejor catalizador.....	73
3.3.3 Información experimental para estudio cinético.....	74
3.4 Caracterización del crudo pesado y productos de reacción.....	75
3.4.1 Gravedad API.....	75
3.4.2 Viscosidad.....	76
3.4.3 Análisis SARA.....	76
3.4.4 Contenido de azufre.....	78
3.4.5 Destilación simulada.....	78
3.5 Análisis cinético.....	79
3.6 Estudio difusional.....	83
3.6.1 Construcción de la celda de diafragma.....	83
3.6.2 Calibración de la constante de la celda de diafragma.....	84
3.6.3 Mediciones de coeficientes de difusión del sistema coloidal catalítico en crudo pesado.....	86
4. Resultados.....	88
4.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados.....	88
4.1.1 Determinación de tamaño y morfología de las partículas.....	88
4.2 Caracterización del petróleo crudo.....	99
4.3 Pruebas de hidrotratamiento de petróleo crudo.....	100
4.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de operación.....	100
4.3.2 Selección del mejor catalizador.....	101
4.4 Modelado cinético.....	108
4.5 Estudio difusional.....	113
4.5.1 Calibración de la constante de la celda de diafragma.....	113
4.5.2 Determinación del coeficiente de difusión del sistema coloidal catalítico en crudo pesado.....	115

5. Conclusiones.....	118
Referencias bibliográficas	120
Anexo A.....	138

Índice de figuras

	Página
Figura 1.1 Distribución de petróleo pesado en el mundo ^[5]	2
Figura 2.1 Clasificación del petróleo crudo basada en la gravedad API y viscosidad ^[5]	8
Figura 2.2 Fotografías de (a) petróleo ligero; (b) petróleo pesado y (c) petróleo extrapesado. ...	9
Figura 2.3 Estructuras moleculares que ilustran los componentes SARA del crudo pesado ^[21]	10
Figura 2.4 Microemulsión de los componentes SARA del petróleo crudo.	10
Figura 2.5 Tres estructuras moleculares de asfaltenos (a) Obtenido de petróleo crudo de California ^[26] , (b) Obtenido de petróleo crudo de Venezuela ^[27] y (c) Obtenido de petróleo crudo Maya ^[28]	11
Figura 2.6 Compuestos organometálicos en petróleo pesado como, porfirinicos, no porfirinicos y otros complejos metálicos ^[23]	13
Figura 2.7 Tecnologías de recuperación de crudo pesado.....	15
Figura 2.8 Ruta a la refinería de los petróleos convencionales y no convencionales.....	16
Figura 2.9 Clasificación de los procesos de mejoramiento de crudo pesado.	16
Figura 2.10 Diagrama esquemático del proceso de mejoramiento coquización retardada.....	18
Figura 2.11 Diagrama de flujo del proceso de procesamiento térmico rápido.....	20
Figura 2.12 Esquema de desasfaltado de petróleo pesado.....	22
Figura 2.13 Esquema de desasfaltado de petróleo pesado.....	25
Figura 2.14 Rutas de reacción para parafinas, naftenos y aromáticos.....	30
Figura 2.15 Mecanismos de craqueo aromático ^[73]	30
Figura 2.16 Tipos de catalizadores dispersos utilizados en procesos de hidrocraqueo ^[80]	36
Figura 2.17 Esquema ilustrativo de las técnicas de preparación de nanopartículas ^[100]	43
Figura 2.18 Nanopartícula metálica central con diferentes moléculas de ligando hidrófobas. De izquierda a derecha: óxido de trioctilfosfina (TOPO), trifenilfosfina (TPP), dodecanotiol (DDT), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) y ácido oleico (OA) ^[100]	44
Figura 2.19 Nanopartícula metálica central con diferentes moléculas de ligando hidrofílico. De izquierda a derecha: Ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiónico (MPA), ácido mercaptoundecanoico (MUA), ácido mercaptosuccínico (MSA), ácido dihidrolípido (DHLLA),	

trifenilfosfina bis-sulfonada, mPEG5-SH, mPEG45-SH (2000 g mol ⁻¹) y un péptido corto de la secuencia CALNN ^[100] .	44
Figura 2.20 Estabilización electrostática de nanopartículas metálicas ^[100] .	45
Figura 2.21 Estabilización estérica de nanopartículas metálicas: a) medio de dispersión base orgánico; b) medio de dispersión base acuoso [100].	45
Figura 2.22 Modelo semi-empírico con transferencia de masa propuesto por Nguyen y colaboradores ^[111] .	48
Figura 2.23 Modelo empírico para reacciones de hidrocraqueo térmico y catalítico sin transferencia de masa propuesto por Almeida y colaboradores ^[112] .	49
Figura 2.24 Modelo empírico para reacciones de hidrocraqueo catalítico sin transferencia de masa propuesto por Sánchez y colaboradores ^[113] .	50
Figura 2.25 Celda de diafragma Stokes.	55
Figura 3.1 Representación de la correlación DLS.	64
Figura 3.2 Diámetro hidrodinámico (efecto de la fuerza iónica).	65
Figura 3.3 Esquema de reflexión de rayos X de dos planos de un átomo en un sólido.	69
Figura 3.4 Diagrama del sistema de reacción utilizado en las pruebas de hidrotreamiento.	71
Figura 3.5 Esquema del procedimiento del análisis SARA.	77
Figura 3.6 Celda de diafragma Stokes modificada.	84
Figura 4.1 DLS de partículas sintetizadas de Mo de las relaciones molares Mo/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	89
Figura 4.2 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de Mo de relaciones molares Mo/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	90
Figura 4.3 Micrografías de TEM de partículas sintetizadas de Mo de relaciones molares Mo/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	91
Figura 4.4 DLS de partículas sintetizadas de Ni de 3 relaciones molares Ni/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	92
Figura 4.5 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de Ni, de 3 relaciones molares Ni/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	93
Figura 4.6 Micrografías de TEM de partículas sintetizadas de Ni, de relaciones molares Ni/NaBH ₄ : (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.	94

Figura 4.7 DLS de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.	95
Figura 4.8 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.	96
Figura 4.9 Micrografías de TEM de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.	97
Figura 4.10 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos Ni y Mo.	98
Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bimetalicos NiMo.	98
Figura 4.12 Patrones de difracción de los catalizadores usados en reacción.	105
Figura 4.13 Ajuste de los valores calculados de composición de residuo con los datos experimentales a diferentes ordenes de reacción y condiciones de operación.	108
Figura 4.14 Suma del error cuadrático (SSE) versus orden de reacción (n).	109
Figura 4.15 Comparación entre la composición del producto experimental y estimado.	112
Figura 4.16 Curva de calibración de concentración de KCl en agua destilada vs densidad. Datos experimentales o; regresión lineal ---.	114
Figura 4.17 Determinación de la constante geométrica característica particular de la celda de diafragma construida, β . Datos experimentales o; regresión lineal ---.	115
Figura 4.18 Curva de calibración de concentración de catalizador en crudo pesado vs absorbancia. Datos experimentales o; regresión lineal ---.	117

Índice de tablas

	Página
Tabla 2.1 Energía de disociación de enlace ^[69]	28
Tabla 2.2 Tipos de reacciones claves catalíticas de mejoramiento durante el proceso CAPRI ^[69]	31
Tabla 3.1 Precios de sales precursoras ^[127]	61
Tabla 3.2 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	63
Tabla 3.3 Condiciones típicas de operación de reacciones con catalizador dispersado ^[132]	70
Tabla 3.4 Diseño de experimentos para determinación de condiciones de operación.	72
Tabla 3.5 Diseño de experimentos para la selección del mejor catalizador.	73
Tabla 3.6 Diseño de experimentos para el estudio cinético.	74
Tabla 3.7 Clasificación del petróleo en función de la gravedad API.	76
Tabla 4.1 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad del catalizador Mo obtenido por DLS.....	89
Tabla 4.2 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad del catalizador Ni obtenido por DLS.....	92
Tabla 4.3 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad de los catalizadores bimetálicos NiMo obtenido por DLS.....	94
Tabla 4.4 Propiedades del petróleo crudo.	99
Tabla 4.5 Resultados de pruebas de condiciones de operación sin catalizador.....	100
Tabla 4.6 Resultados de pruebas de condiciones de operación con catalizador Mo.	101
Tabla 4.7 Resultados de actividad catalítica de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.	102
Tabla 4.8 Distribución de los productos de las reacciones de hidro craqueo de crudo pesado con NiNPs en fase de suspensión a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.	107
Tabla 4.9 Constantes de velocidad de reacción del modelo propuesto.	110
Tabla 4.10 Energías de activación del modelo propuesto.	113
Tabla 4.11 Concentraciones de KCl en agua destilada en ambos compartimentos con respecto al tiempo de difusión.	114

Tabla 4.12 Concentraciones del catalizador en el crudo pesado en ambos compartimentos al pasar 90 horas de difusión (tres repeticiones).	117
--	-----

Resumen

El petróleo pesado está jugando un papel importante en el mercado mundial de la energía. Debido a su alto contenido de impurezas, requieren tecnologías avanzadas para su producción y refinación. Los catalizadores soportados existentes, con un tamaño de partícula macroscópico, sufren una grave desactivación en el hidroprocesamiento convencional de fracciones de petróleo pesado.

Se requieren catalizadores más eficientes para el mejoramiento del petróleo pesado. Los catalizadores metálicos dispersos en suspensión son una tecnología alternativa para el hidroprocesamiento de petróleo pesado. Su reducido tamaño de partícula puede penetrar en la intrincada red de moléculas pesadas para aumentar la producción de fracciones más limpias y de menor peso molecular. Además, las nanopartículas dispersas en suspensión tienen una mayor actividad catalítica que resulta de un área de superficie mayor, lo que lleva a un mayor número de sitios activos sin restricciones de porosidad.

Esta investigación comprendió la síntesis de catalizadores monometálicos de níquel (Ni) y molibdeno (Mo), así como también bimetálicos de NiMo, mediante el método de reducción química, se usó borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, todos ellos en suspensión de polietilenglicol.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por medio de las técnicas: Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), con el objetivo de conocer su morfología y tamaño, por medio de Difracción de Rayos X (DRX) se conocieron las fases presentes en cada uno de los catalizadores.

Se realizaron pruebas de reacción sin catalizar, a presiones de 80 y 100 kg/cm^2 , en un rango de temperaturas de 310 a 370 °C, para encontrar las condiciones óptimas de reacción, posteriormente se probaron todos los catalizadores sintetizados con la finalidad de encontrar el más activo.

Los catalizadores que mostraron mejor desempeño en las pruebas de hidrotratamiento de crudo pesado fueron los monometálicos de níquel y molibdeno, ambos presentaron rendimientos muy similares, logrando disminuir la cantidad de asfaltenos de 23.3 a 9.1% (60% de conversión) en peso, aumentaron la gravedad API de 12.8 a 24.94, así como también lograron disminuir la viscosidad (a 27 °C) de 13,315 a 412 cP, también se logró disminuir la cantidad de compuestos azufrados de 5.7 a 2.98% en peso (47.7% de conversión), todos estos resultados fueron obtenidos a una presión de 1000 kg/cm², 350 °C y 4 horas de reacción, utilizando una concentración de catalizador de 500 ppm.

Se analizaron los catalizadores usados en reacción mediante análisis de DRX, se identificaron fases sulfuradas en las nanopartículas metálicas, lo que confirmó que los catalizadores se activaron in situ durante la reacción de hidrotratamiento, debido al alto contenido de azufre del petróleo pesado que se utilizó (alrededor de 5.7 % en peso) y a las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas catalíticas.

Como siguiente fase del proyecto, se estimaron los parámetros cinéticos de la reacción de hidrotratamiento de crudo pesado con base en el modelo cinético con mayor ajuste a los datos experimentales obtenidos de los propuestos teóricamente, siguiendo la metodología propuesta por trabajos de investigación previos.

Por último, se realizó un estudio de difusividad con el objetivo de analizar el comportamiento de los catalizadores en el crudo pesado.

1. Introducción

Se espera que la demanda mundial de petróleo aumente en más del 40% para 2025.^[1] La sociedad global necesita combustible para la calefacción, la cocina y el transporte. Además, las industrias químicas del mundo dependen principalmente de los hidrocarburos como materia prima principal. Por lo tanto, la demanda siempre está aumentando rápidamente como resultado del crecimiento de la población a una tasa de crecimiento anual promedio del 1.2%,^[2] la industrialización y las economías en desarrollo. A medida que el crudo ligero convencional del mundo se acerca a su punto máximo, la explotación de vastos depósitos de petróleo pesado y extrapesado sigue siendo una de las opciones de mitigación para compensar el aumento de la demanda.^[3]

La Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés), estima que la reserva mundial de crudo pesado, extrapesado y arenas bituminosas (es decir, petróleo no convencional) es de aproximadamente 9 billones de barriles, con reservas importantes en Canadá y Venezuela.^[1] Esta cantidad podría llenar la brecha entre la oferta y la demanda mundial de energía en el futuro. El petróleo pesado, el petróleo extrapesado y el bitumen representan aproximadamente el 70% de los recursos petroleros totales del mundo, de aproximadamente 12-16 billones de barriles. A este respecto, la reserva de recursos petrolíferos no convencionales supera la de la reserva convencional de petróleo crudo ligero, que es de aproximadamente 1.02 billones de barriles.^[4] Por lo tanto, los aceites no convencionales podrían satisfacer las necesidades energéticas globales durante las próximas cinco décadas. La distribución global de petróleo no convencional según lo estimado se presenta en la Figura 1.1.

Si bien Canadá y Venezuela cuentan con industrias de extracción y mejora, otras naciones han hecho muy poco para explotar los recursos petroleros no convencionales. Por ejemplo, en África, hay grandes yacimientos de crudo pesado y extrapesado en Egipto, Nigeria, Angola, etc., pero no hay planes firmes ni tecnología para extraerlos en este momento.^[6] Los principales obstáculos son cuestiones tales como las emisiones de gases de efecto invernadero en la producción, el costo del mejoramiento del crudo pesado por refinación es el doble que el del petróleo crudo convencional, los desafíos técnicos asociados con el transporte, y su

extracción son intensivos en energía y capital. Además, el valor de mercado del petróleo no convencional es bajo en comparación con el petróleo ligero.



Figura 1.1 Distribución de petróleo pesado en el mundo [5].

En México, de acuerdo con reportes de PEMEX, la producción ha descendido debido al agotamiento natural de los yacimientos. En toda la historia se han descubierto en México más de 90,000 millones de barriles de petróleo crudo equivalente, de los cuales ya se han producido más de 48,000, es decir, más de la mitad. La otra parte, no producida aún, se encuentra concentrado en un 43 % en campos que se encuentran en franca etapa de declinación; el 40% en el proyecto aceite terciario del golfo (Chicontepepec) y solamente el 17 % en Ku-Maloob-Zaap, Crudo Ligero Marino, e Ixtal-Manik. Lo anterior evidencia que una alta proporción, 83 por ciento de las reservas actuales, presentan un nivel de complejidad para su extracción muy superior a la que prevaleció durante las últimas tres décadas, ya sea por las condiciones geológicas de los yacimientos o por la necesidad de implantar procesos de recuperación secundaria y/o mejorada.^[7]

Por otro lado, el crudo pesado y extrapesado se caracterizan por su alta viscosidad (es decir, resistencia al flujo), alta densidad/baja gravedad API, altos asfáltenos y heteroátomo contenido, que es la razón del alto costo y los desafíos técnicos asociados con su extracción y refinación. Los factores clave que controlan el desarrollo comercial de los recursos de crudo

pesado son, por lo tanto, el precio mundial del crudo, el gasto de capital y la tecnología.^[6,8] El petróleo crudo pesado se define como cualquier petróleo líquido con una gravedad API inferior a 20° y el petróleo extrapesado se define con una gravedad API inferior a 10° API.

A diferencia del petróleo crudo ligero, el petróleo pesado/extrapesado requiere un procesamiento adicional mediante el mejoramiento, que es el proceso que convierte el aceite pesado/extrapesado en aceite sintético con gravedad API, viscosidad y heteroátomos, características similares al petróleo crudo ligero, antes de ser sometido a más procesos de refino.^[9] La mejora de crudo pesado a crudo ligero es rentable cuando la desviación entre los precios del crudo ligero y pesado es suficiente para cubrir el costo de producción y mejoramiento.^[8] Se requiere una combinación de diferentes procesos de mejoramiento en superficie, tales como procesos de coquización retardada, procesos de hidroconversión, craqueo catalítico, desasfaltado con solventes, etc. para producir crudo sintético adecuado para refinación. Sin embargo, estos procesos de mejoramiento en superficie afectan significativamente el medio ambiente con la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Además, el uso de procesos de mejoramiento en superficie, como la disminución de viscosidad y la coquización retardada, se ha caracterizado por una baja conversión y un alto rendimiento de coque como subproducto no deseable.^[10] A este respecto, el esfuerzo se está centrando en las tecnologías de mejoramiento in situ, es decir, convertir el crudo pesado en crudo ligero antes de llegar a la superficie.

Con respecto a los aspectos económicos, el mayor costo asociado con la explotación de petróleo pesado y extrapesado es el costo adicional en el que se incurre para la instalación del mejoramiento en superficie.^[6,11] Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de mejora in situ eficientes podría mejorar sustancialmente la economía de la producción de petróleo pesado y extrapesado. El aceite ligero convencional se produce por métodos primarios y secundarios antes de que disminuya la energía del yacimiento, pero la producción de crudo pesado/extrapesado requiere la estimulación térmica y/o de solventes en el yacimiento, las cuales se denominan técnicas de recuperación mejorada de aceite (EOR por sus siglas en inglés).

Los procesos térmicos de recuperación mejorada se pueden clasificar como técnicas de inyección de vapor y de combustión in situ. Los métodos basados en inyección de vapor incluyen: inundación de vapor, drenaje por gravedad asistido con vapor (SAGD, por sus siglas en inglés), estimulación cíclica por vapor (CSS), los procesos de combustión in situ (ISC), inyección de aire desde el dedo hasta el talón del pozo y actualmente el proceso de mejoramiento catalítico in situ (CAPRI). Todos estos procesos se basan en la reducción de la viscosidad a través del calentamiento para mejorar la fluidez y producción del aceite. Sin embargo, para procesos de vapor como SAGD y CSS por cada 2-5 barriles de agua inyectados como vapor, se produce un barril de petróleo, lo que lo hace muy intensivo en energía con una gran carga ambiental.^[12] Esto implica que se necesitan grandes volúmenes de agua y gas natural para la generación de vapor, lo que se suma al costo capital y operativo. Además, el aceite producido a partir de procesos de recuperación mejorada con vapor requiere la adición de diluyentes costosos para ayudar al transporte por tuberías a las refinerías, así como una mejora adicional en superficie para cumplir con las especificaciones de la materia prima para la refinería. Sin embargo, los procesos de combustión in situ requieren menos cantidad de agua y además el calor proporcionado por las reacciones de combustión ayuda a la recuperación del aceite.

El mejoramiento in situ de petróleo pesado/extrapesoado en el fondo del pozo podría presentar una serie de ventajas, como el uso del calor y gases disponibles, una reducida necesidad de mejoramiento en superficie y la producción de aceite de baja viscosidad que se puede transportar sin adición de diluyentes.^[13,14] Los procesos THAI y CAPRI se han desarrollado durante los últimos 10 a 15 años como técnicas para la recuperación térmica y mejoramiento in situ de petróleo pesado. En CAPRI, el pozo de producción horizontal se incorpora con un lecho anular de cama empacada de catalizador de refinería. A medida que el aceite pesado movilizado fluye a través del lecho de catalizador, experimenta nuevas reacciones de mejoramiento. El criterio para medir el alcance de la mejora del crudo pesado es la mejora en la gravedad API, la viscosidad y la reducción de asfáltenos y heteroátomos.^[15]

Un estudio realizado por medio de un modelo físico en 3-D de mejoramiento catalítico del aceite pesado del lago Wolf utilizando THAI-CAPRI. Encontraron que la mejora del craqueo térmico solo por THAI logró un aumento de alrededor de 9° en la gravedad API del aceite

producido, mientras que la gravedad API del aceite producido al incorporar CAPRI aumentó la mejora aún más en 3-7° API, con una recuperación del 85% del aceite original de ese lugar.^[13] Este resultado indica que puede ser posible convertir aceite pesado en aceite ligero por medio de un proceso de un solo paso en el fondo del pozo. En un trabajo posterior se proporcionó una optimización detallada de las variables de proceso, como la temperatura de reacción, la presión, el caudal de aceite y la relación de gas-aceite que se utilizó en el proceso CAPRI. Encontraron una temperatura de reacción óptima de 425 °C, un caudal de aceite de 1 ml.min⁻¹, y que el coque y los metales depositados en el catalizador durante la reacción desactivan rápidamente el catalizador.^[16] Convencionalmente CAPRI requiere el empacado del pozo con un catalizador comercial granulado de hidrodesulfuración antes de la puesta en marcha, y esto se ha asociado con problemas de desactivación del catalizador durante la producción. Por lo tanto, los obstáculos de empaquetar correctamente el pozo productor horizontal y los problemas de desactivación del catalizador podrían resolverse mediante el uso de inyección de partículas nanocatalíticas dispersas de un solo paso antes de la combustión durante el proceso THAI-CAPRI. La formación de coque se minimiza, ya que el catalizador nanométrico expone más sitios activos y posee rutas de difusión cortas, en lugar de la difusión limitada de moléculas grandes que se experimenta en su contraparte granulada.^[17] Es importante mencionar que el tipo de crudo depende de sus orígenes, esto es, depende de la localización y condiciones bajo las cuales se formaron los yacimientos por lo que solo se explota lo que es tanto operativa como comercialmente susceptible de ser extraído.

Existe, entonces, la motivación de sintetizar nanocatalizadores en suspensión que posean características que generen alto potencial de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados a condiciones moderadas de operación y que pudieran ser la base de una interesante opción de aplicación in situ en los yacimientos de crudos pesados y extrapesados logrando un incremento de la producción, así como también un mejoramiento de la calidad del crudo extraído.

Por ello, el objetivo general de esta investigación es desarrollar nanocatalizadores metálicos en suspensión capaces de modificar las propiedades físicas y químicas de crudos

pesados y extrapesados, así como también realizar un estudio cinético mediante el catalizador que resulte ser el mejor de una serie de catalizadores con diferentes fases activas.

Los objetivos específicos de este trabajo se pueden expresar de la siguiente manera:

1. Síntesis de los nanocatalizadores en suspensión en base a Co, Mo y Ni como fases activas.
2. Caracterización de los catalizadores sintetizados por medio de diversas técnicas.
3. Caracterización de las propiedades físicas y químicas del petróleo crudo, así como también de los productos obtenidos durante la reacción, basados en las normas ASTM.
4. Evaluación catalítica a escala de laboratorio en un reactor batch simulando las condiciones de yacimiento utilizando crudos pesados y extrapesados como alimentación.
5. Estudiar cinéticamente el sistema reactivo usando el mejor catalizador encontrado en la etapa anterior y con las condiciones de reacción sugeridas por los resultados de esa etapa del proyecto.
6. Realizar pruebas de difusividad del catalizador en el crudo pesado

Para el desarrollo del proyecto, se sintetizaron nanocatalizadores en suspensión en base a Co, Mo y Ni, mediante una ruta de reducción química, se utilizó polietilenglicol como agente dispersante y borohidruro de sodio como agente reductor, se obtuvieron tamaños de partículas metálicas de 20-60 nm aproximadamente, estos tamaños de partícula se consideran adecuados para lograr altas conversiones ya que se cuenta con una mayor área superficial de contacto donde se lleva a cabo la actividad catalítica y por consiguiente el mejoramiento del petróleo crudo. Dichos catalizadores, fueron evaluados catalíticamente a nivel laboratorio en un reactor batch.

Los catalizadores fueron analizados antes de reacción, mediante la caracterización por Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX). Con base en los resultados obtenidos, se realizó un estudio termodinámico con el fin de generar datos de conversiones, rendimientos y velocidades de reacción al equilibrio del sistema de reacción; esto permitió comprender la influencia de la temperatura y tiempo de reacción en la conversión del petróleo crudo y los rendimientos de la reacción hacia los productos.

Se realizaron análisis de propiedades físicas y químicas del petróleo crudo y de los productos de reacción mediante las técnicas de Destilación Simulada (DS), Cromatografía de Gases (CG), análisis de Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfáltenos (SARA), análisis de Carbono, Hidrogeno, Nitrógeno, Azufre (CHONS), gravedad API y viscosidad.

En otra etapa del proyecto, se estudió la cinética del sistema reactivo con base en la metodología de mecanismo de reacción propuesto por Sánchez y colaboradores siguiendo el modelo empírico para reacciones de hidrocraqueo catalítico sin transferencia de masa. En el sistema de evaluación catalítica, se obtuvieron datos experimentales de conversión para un intervalo de temperaturas e intervalo de tiempos de reacción y con ellos se determinó cual modelo cinético entre varios posibles daba el mejor ajuste a los datos experimentales. Se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo de mejor ajuste. Se aplicó la técnica de optimización de Levenberg-Marquardt, haciendo uso del software estadístico matemático R para determinar las constantes de velocidad de reacción.

Finalmente, se realizó un estudio para determinar el coeficiente de difusión del sistema catalítico en crudo pesado, utilizado en el estudio cinético. Esto con el fin de demostrar la capacidad de los sitios activos de difundir molecularmente en el crudo hasta lograr su equilibrio, impactando en el rendimiento de la reacción.

2. Generalidades y antecedentes

2.1 Revisión de procesos de recuperación y mejoramiento de crudos pesados

El petróleo crudo es un combustible fósil formado a partir de restos de plantas y animales que se han acumulado en los fondos. Con el tiempo, la presión, el calor y la acción bacteriana transformaron los depósitos en hidrocarburos, agua, dióxido de carbono, sulfuros de hidrógeno, etc.^[18] Geológicamente, el petróleo crudo se vuelve pesado a través de los procesos de degradación biológica, química y física durante la migración y atrapamiento dentro de los poros del depósito rocoso. Por lo tanto, el aceite pesado y el bitumen se forman a partir del residuo de un aceite anteriormente liviano cuyos componentes de hidrocarburos de peso molecular ligero se han perdido debido a la degradación microbiana, el lavado con agua y la evaporación.^[19] El Programa de Recursos de Energía del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés) clasificó los aceites crudos según la gravedad API y viscosidad como se muestra en la Figura 2.1.

Está claro que la gravedad API del petróleo pesado es inferior a la del petróleo ligero. De manera similar, la viscosidad del aceite pesado es de una magnitud extremadamente alta en comparación con la del aceite ligero. El bitumen es más denso, tiene poca movilidad y extremadamente baja viscosidad. Las fotografías de la Figura 2.2 ilustran las características físicas del petróleo ligero, petróleo pesado y petróleo extrapesado.

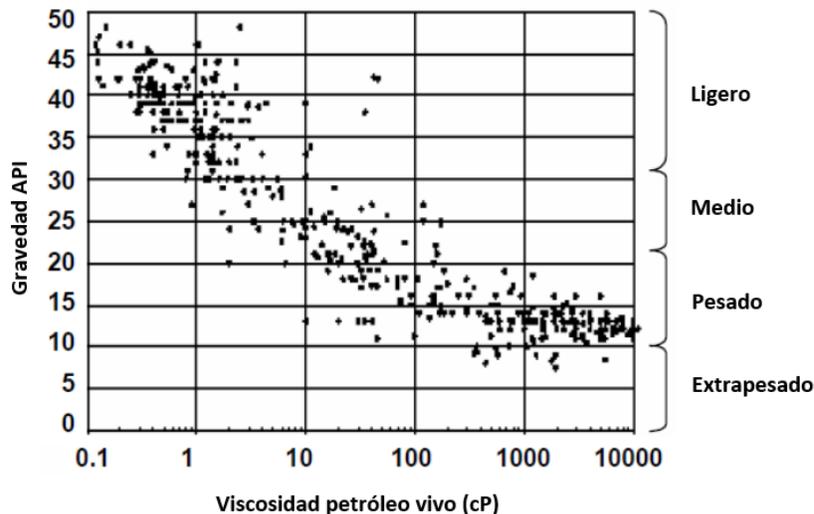


Figura 2.1 Clasificación del petróleo crudo basada en la gravedad API y viscosidad ^[5].

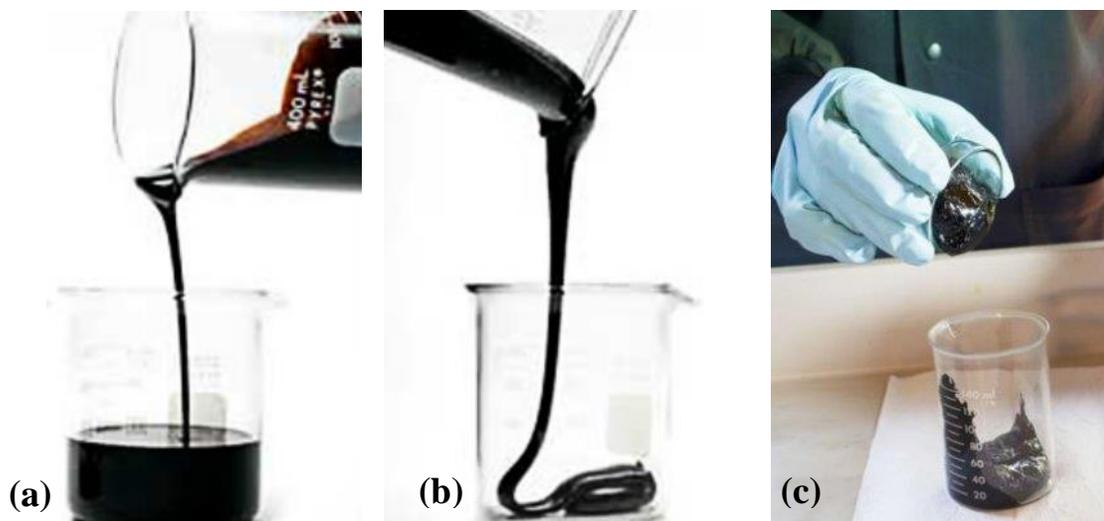


Figura 2.2 Fotografías de (a) petróleo ligero; (b) petróleo pesado y (c) petróleo extrapesado.

Mientras que los crudos livianos se producen fácilmente por la presión natural del reservorio y la inundación de agua, el petróleo pesado y el bitumen dependen de las tecnologías de recuperación de mejorada de petróleo para su explotación. Este capítulo proporciona una descripción detallada de los diferentes métodos de extracción y mejoramiento de aceites pesados y bitumen hacia aceites ligeros.

2.1.1. Composición de petróleos pesados

La composición y propiedades del petróleo crudo varían según la ubicación, origen y tipo. El crudo pesado y extrapesado son una mezcla compleja de aproximadamente 10^5 - 10^6 componentes hidrocarbonados diferentes.^[20] No obstante, los componentes del crudo pesado pueden ser clasificados en cuatro componentes: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos colectivamente llamados SARA, como se ilustra en la Figura 2.3.

Wiehe y Liang^[22] propusieron en 1996, un modelo de microemulsión que involucra los cuatro componentes anteriores presentes en el petróleo crudo. En el modelo, los asfáltenos ocupan el núcleo de las micelas dispersadas por las resinas que se han adsorbido en su superficie debido a las propiedades similares de un surfactante, que se mantienen en solución aromática, como se muestra en la Figura 2.4.^[23]

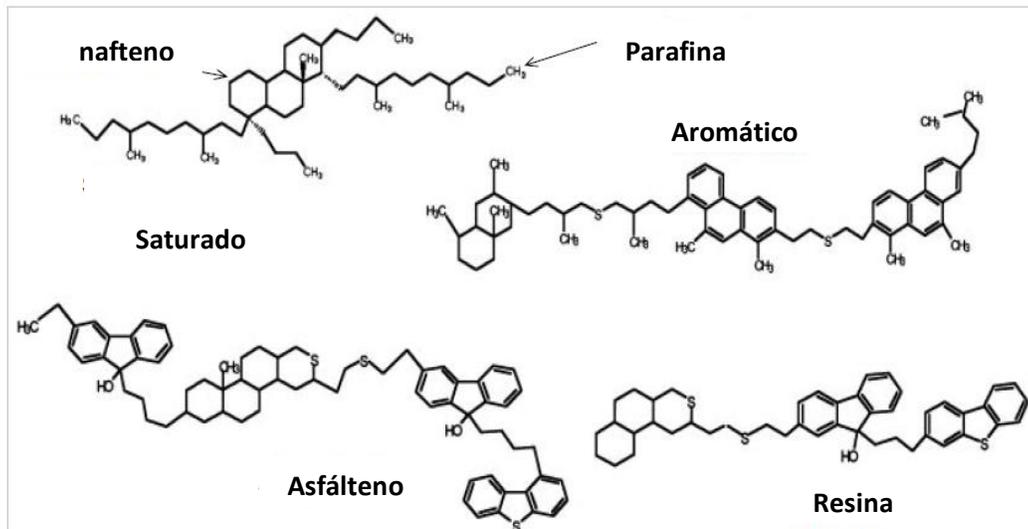


Figura 2.3 Estructuras moleculares que ilustran los componentes SARA del crudo pesado [21].

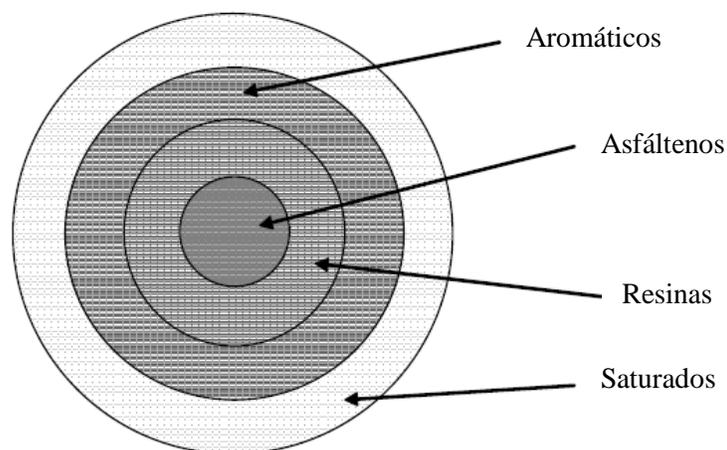


Figura 2.4 Microemulsión de los componentes SARA del petróleo crudo.

Los saturados son una fracción del crudo pesado que consiste en hidrocarburos no polares con estructuras lineales, ramificadas y cíclicas saturadas con hidrógeno. Incluyen parafinas (es decir, hidrocarburo de cadenas lineales y/o ramificadas saturadas) y naftenos (es decir, hidrocarburo saturado cíclico con uno o más anillos y en algunos casos con cadenas laterales de parafina, como se muestra en la Figura 2.3). Una alta proporción de saturados en el petróleo crudo indica un aumento en el rendimiento de las fracciones de menor peso molecular o de menor punto de ebullición.

Los aromáticos son hidrocarburos con uno o más anillos de benceno insaturados fusionados. Pueden estar vinculados con cadenas laterales parafínicas y/o un anillo nafténico como se muestra en la Figura 2.3. Los compuestos saturados y aromáticos son componentes ligeros en comparación con las resinas y los asfáltenos, lo que implica que el petróleo crudo ligero contiene un alto porcentaje de estos componentes.

Los asfáltenos y las resinas son los componentes más pesados del petróleo crudo; la pesadez del petróleo crudo se puede vincular a la alta proporción de asfáltenos en comparación con el crudo ligero.^[24] Las resinas son moléculas polares poliaromáticas que a menudo contienen heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o azufre. Son solubles en alcanos ligeros, tales como n-pentano, n-heptano, etc. con un peso molecular inferior a $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los asfáltenos están compuestos por grupos policíclicos aromáticos unidos por una o más estructuras alifáticas (o nafténicas).^[24,25] El modelo de estructura molecular de asfáltenos de los petróleos crudos de California, Venezuela y Maya, obtenido de la literatura se muestra en la Figura 2.5.

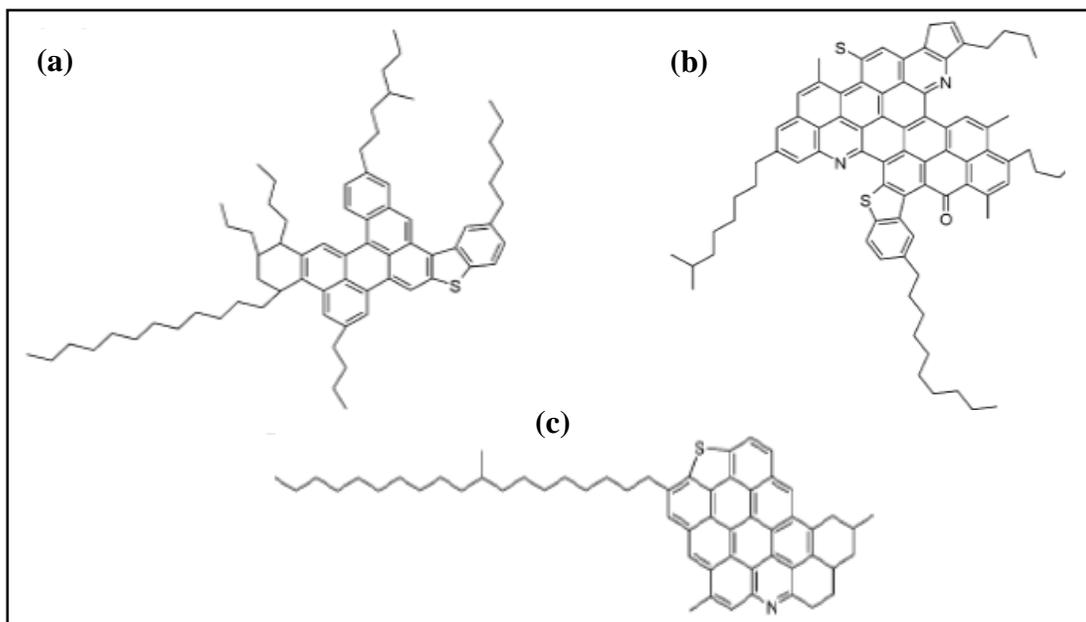


Figura 2.5 Tres estructuras moleculares de asfáltenos (a) Obtenido de petróleo crudo de California ^[26], (b) Obtenido de petróleo crudo de Venezuela ^[27] y (c) Obtenido de petróleo crudo Maya ^[28].

Los constituyentes del crudo pesado/extrapesoado que son solubles en n-alcanos se denominan máltenos/petrolenos (es decir, saturados, aromáticos y resinas). Si bien los componentes de los asfáltenos del petróleo crudo son insolubles en n-alcanos de bajo peso molecular (por ejemplo, n-C₅ a n-C₇), son solubles en solventes aromáticos como el tolueno.^[29] Además, su peso molecular varía de 3000 a 5000 g.mol⁻¹.^[30] Mansur y colaboradores^[31] utilizaron la espectroscopia de correlación fotográfica (PCS) para estudiar el tamaño de las macromoléculas de asfáltenos. Encontraron que el tamaño promedio de las partículas de asfáltenos oscila entre 12 y 22 nm, que es demasiado grande para pasar a través de microporos o incluso algunos mesoporos en el catalizador. Este componente del petróleo crudo tiene la tendencia a aglomerarse debido a los cambios de temperatura, presión y composición durante las etapas de extracción, transporte y mejoramiento. Los asfáltenos poseen un alto contenido de residuos de carbono de Conradson (es decir, tendencia a la coquización) más que los otros componentes. La formación de coque durante el mejoramiento es una consecuencia de una serie de reacciones múltiples que se producen de saturados a aromáticos, luego de resinas a asfáltenos y finalmente a coque, a medida que se lleva a cabo la conversión de crudo a hidrocarburos ligeros.^[32] Los núcleos de los asfáltenos (es decir, los aromáticos) están suspendidos en el aceite crudo por cadenas laterales parafínicas que interactúan con los otros componentes. Tras la reacción, los núcleos aromáticos se separan de los asfáltenos y las parafinas craqueadas forman productos gaseosos o líquidos, mientras que el núcleo aromático se polimeriza a coque.^[33]

Se sabe que los metales pesados (como el Ni, V, etc.) y otros heteroátomos (como el S, N y O) están más concentrados en los componentes más pesados del petróleo crudo, como los asfáltenos y las resinas, y están menos vinculados con los saturados y aromáticos. Los compuestos organometálicos envenenan y acortan fácilmente la vida útil del catalizador durante el mejoramiento catalítico. Estos metales pesados, como el níquel y el vanadio, existen en complejos quelantes en forma de estructuras porfirínicas o no porfirínicas,^[23,34] como se muestra en la Figura 2.6.

Los metales de forma porfirínica como los de no porfirínica puede resultar de la presencia de minerales de roca en el reservorio de petróleo inducido por los cambios de temperatura y presión dentro del mismo durante la formación de petróleo crudo.

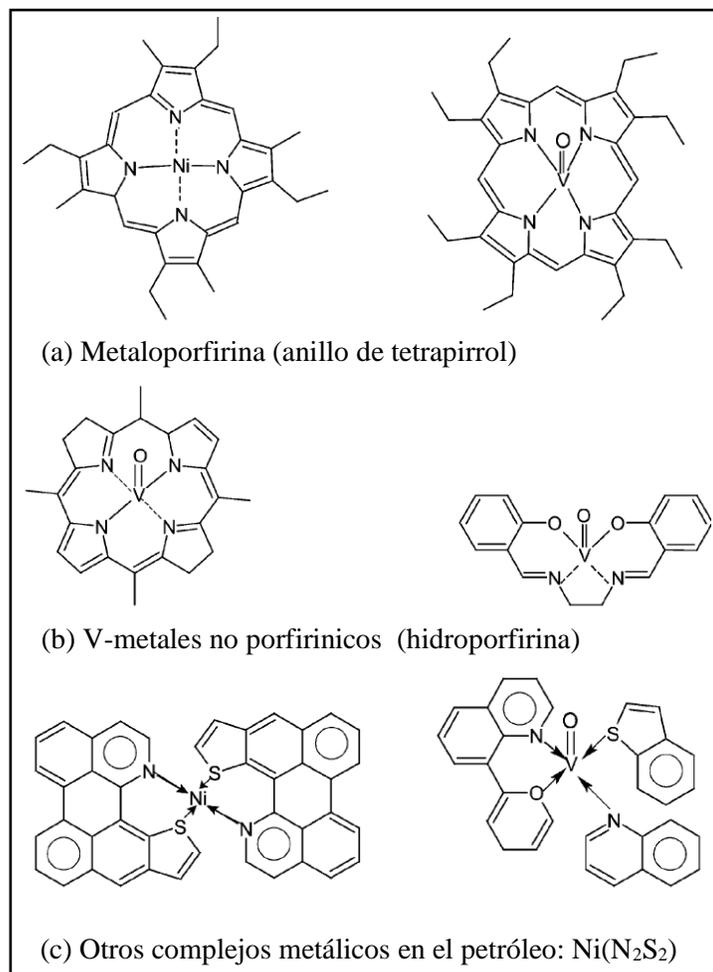


Figura 2.6 Compuestos organometálicos en petróleo pesado como, porfirinicos, no porfirinicos y otros complejos metálicos ^[23].

2.1.2. Tecnologías de recuperación mejorada de petróleo

Con el aceite pesado que tiene viscosidades en el rango de 1 a más de 50 Pa.s, los métodos de recuperación primarios (es decir, por presión natural del yacimiento) y secundarios como la inundación de agua están limitados a una recuperación de 5-10% del aceite original, debido a una relación de movilidad desfavorable entre las fases de aceite y agua, dejando una cantidad considerable de aceite (aproximadamente 80-95%) en el reservorio.^[35,36] Por lo tanto, la recuperación mejorada de petróleo se considera una técnica de recuperación terciaria. Esta técnica se aplica principalmente para recuperar los aceites residuales atrapados retenidos en el depósito después de la recuperación secundaria, debido a las fuerzas capilares y la inmovilidad de los aceites como resultado de la alta viscosidad en las condiciones de temperatura y presión

del depósito. Las técnicas de recuperación mejorada implican típicamente aumentar la temperatura de la formación de aceite o reducir la tensión interfacial para mejorar la movilidad del aceite. Las tecnologías de recuperación de petróleo pesado generalmente se clasifican en dos grupos principales: métodos de recuperación térmica y no térmica, como se muestra en la Figura 2.7.

Después de la evaluación en laboratorio de los diversos métodos de recuperación mejorada, ExxonMobil clasificó la aplicabilidad de las diversas tecnologías de recuperación mejorada basadas en el tipo de petróleo: para el crudo ligero: la inyección de gas (miscible e inmisible) y procesos químicos, para el petróleo pesado: procesos térmicos y minería, y para el petróleo viscoso: Inundación con polímeros, flujo en frío. Sin embargo, la geología y el espesor del yacimiento desempeñan un papel importante en la elección de la técnica además de las propiedades del aceite.^[37] En las siguientes secciones, se analizan y comparan las técnicas de recuperación mejorada más utilizadas.

2.1.3. Tecnologías de mejoramiento de crudo pesado

La necesidad de mejorar el crudo pesado a un crudo ligero más limpio y valioso aumenta continuamente para poder satisfacer las futuras necesidades de combustible. Sin embargo, las propiedades de los crudos pesados y extrapesados, tales como alta viscosidad/baja fluidez, alta densidad/baja gravedad API, alto contenido de asfaltenos, azufre y metal no cumplen con las especificaciones de materia prima de la refinería. Por lo tanto, los objetivos del mejoramiento son 1) reducir la viscosidad para ayudar a la producción y el transporte por tuberías sin adición de diluyentes y 2) producir petróleo crudo sintético que cumpla con las especificaciones de materia prima de la refinería (ver Figura 2.8).

En consecuencia, el mejoramiento del petróleo pesado y extrapesado es fundamental para la economía de explotación, ya que se suma al costo de capital total de hacerlos comercialmente viables.^[38] Además, la rentabilidad del mejoramiento del crudo pesado/extrapesado esta una función del valor de mercado, es decir, la diferencia de precio entre el crudo pesado y el crudo mejorado.^[23] Por lo tanto, el alza del precio del petróleo crudo a nivel mundial favorece la explotación del petróleo pesado. Las tecnologías de mejoramiento generalmente se clasifican en dos grupos: mejoramiento en superficie y mejoramiento in situ.^[39]

En la Figura 2.9 se presentan las diferentes tecnologías utilizadas para el mejoramiento crudo pesado y extrapesado.

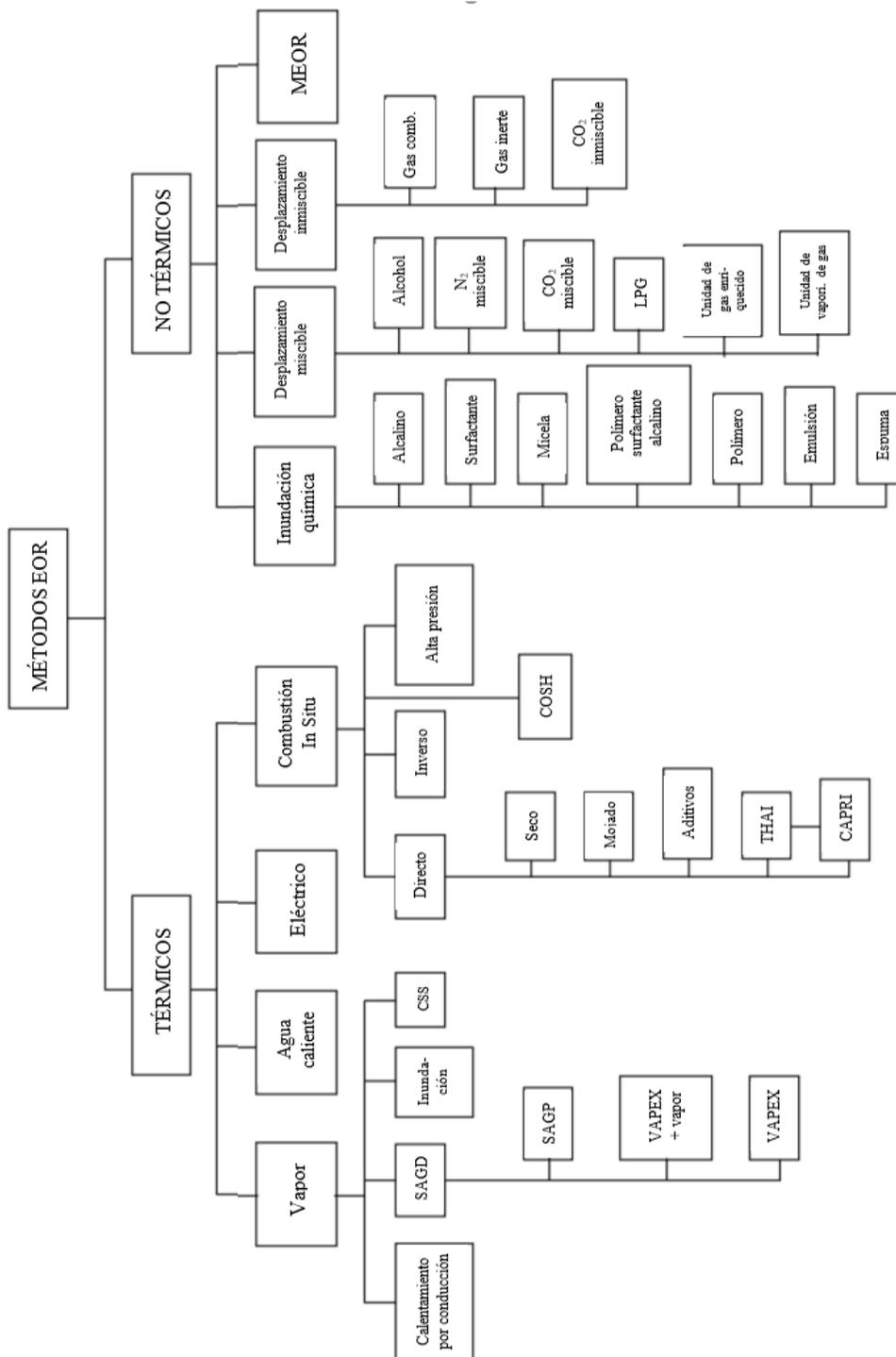


Figura 2.7 Tecnologías de recuperación de crudo pesado.

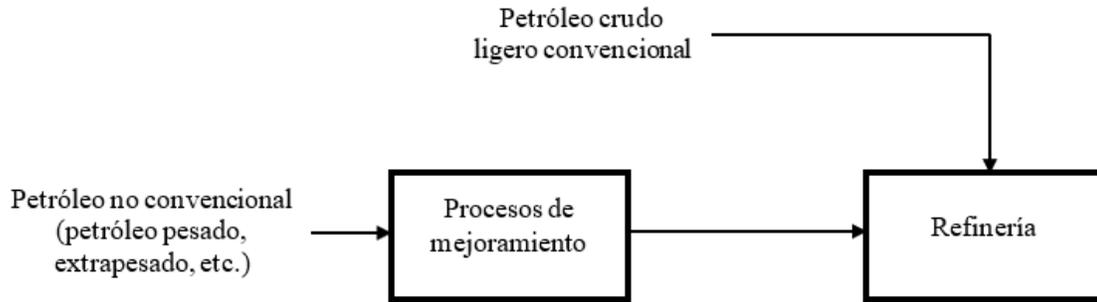


Figura 2.8 Ruta a la refinería de los petróleos convencionales y no convencionales.

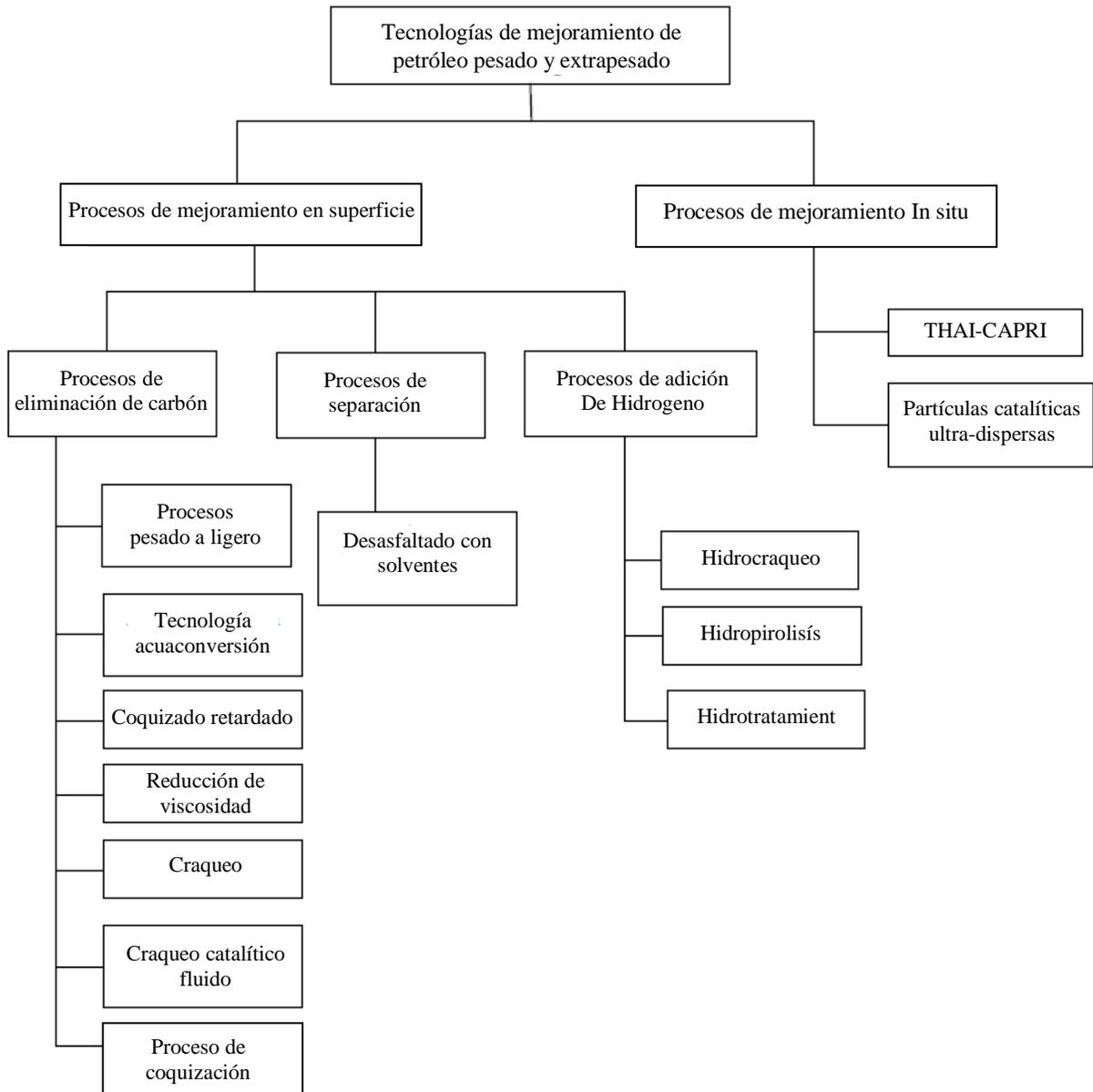


Figura 2.9 Clasificación de los procesos de mejoramiento de crudo pesado.

La conversión de crudo pesado en crudo ligero sintético se realiza mediante la eliminación de carbono (es decir, el craqueo térmico reduce el contenido de carbono), la adición de hidrógeno (es decir, el hidroprocesamiento aumenta el contenido de hidrógeno) y/o el desasfaltado con solventes.

2.1.4. Procesos de mejoramiento en superficie

Las refinerías existentes pueden modificarse para adaptarse al petróleo pesado/extrapesoado o se puede usar una instalación de mejoramiento independiente para convertir el crudo pesado en crudo ligero sintético adecuado para refinerías convencionales. Una instalación de mejoramiento en superficie está conformada de dos o más procesos unitarios mencionados en la Figura 2.9. Sin embargo, el mejoramiento en superficie es costoso y requiere mucha energía y también enfrenta problemas de contaminación ambiental asociados con las emisiones.^[40]

2.1.4.1 Procesos de coquización

El proceso de coquización fue utilizado por primera vez por Great Canadian Oil Sands (ahora Suncor) en 1967 para mejorar el crudo pesado. La coquización es el término genérico para la conversión térmica (es decir, el proceso de rechazo de carbono) utilizado para mejorar los crudos pesados, crudos extrapesados, el bitumen o residuos de destilación atmosférica/vacío a crudos ligeros, con coque como producto. Sin embargo, el proceso de coquización es un severo craqueo térmico de hidrocarburos de alto peso molecular a hidrocarburos de peso ligero realizado en un rango de alta temperatura de 450-520 °C. Hay tres procesos principales de coquización, la coquización retardada, la coquización fluida y la flexicoquización.^[32,41]

La coquización retardada es un proceso semicontinuo en el que el crudo pesado se calienta en un horno para iniciar el craqueo térmico y se carga en un gran tambor de coquización. El tambor de coque proporciona un tiempo de residencia suficiente para que las reacciones de craqueo se completen.^[41] El coque producido se acumula en la parte inferior del tambor. Para ayudar a la mejora continua se utilizan dos tambores de coque. El producto craqueado se envía a una unidad de hidrocraqueo/hidrotratamiento para mejorar la estabilidad y las relaciones atómicas H/C, como se muestra en la Figura 2.10.

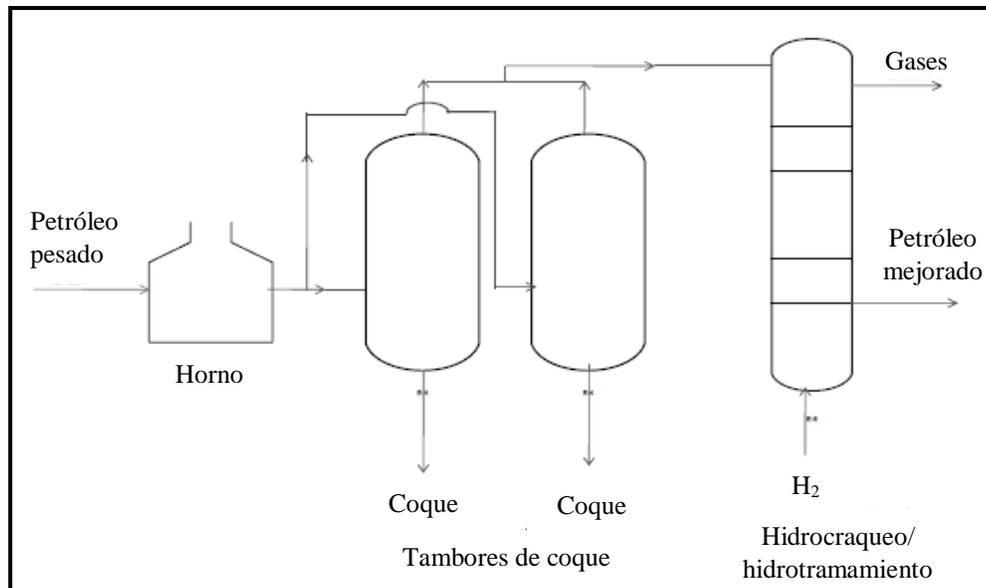


Figura 2.10 Diagrama esquemático del proceso de mejoramiento coquización retardada.

El proceso de coquización es capaz de representar hasta el 30% en peso del producto como coque producido, lo que dificulta el manejo de las reservas de coque generadas.^[41] A pesar del hecho de que es la tecnología de mejoramiento en superficie preferida por los refinadores, la alta formación de coque y el bajo nivel de producto líquido son algunos de los aspectos negativos del proceso. Además, las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) han sido una preocupación ambiental importante con respecto a su uso.

Mientras tanto, la coquización fluida (coquización continua) implica el uso de un lecho fluidizado de partículas de coque caliente para convertir el crudo pesado en crudo ligero, a medida que es atomizado en el lecho fluido. Las partículas de coque caliente ayudan a las reacciones de craqueo térmico en el reactor. El proceso de coquización fluida consiste en un reactor y un quemador. El coque depositado sobre las partículas se quema en el horno y las partículas se reciclan. Sin embargo, la temperatura de operación es más alta que la de la coquización retardada, mientras que el tiempo de contacto para las reacciones de craqueo es corto. Por lo tanto, esta condición reduce la cantidad de coque generado en el proceso de coquización fluida.

2.1.4.2 Hidroprocesamiento

El hidroprocesamiento de crudo pesado incluye hidro craqueo e hidrotratamiento, respectivamente. En este proceso, el craqueo del crudo pesado está acompañado por reacciones de adición de hidrógeno, lo que facilita la terminación de muchas de las reacciones de formación de coque en el transcurso del rompimiento de los enlaces C-C. El hidroprocesamiento no solo mejora el crudo pesado, sino que también produce petróleo sintético de menor contenido de heteroátomos y metales.^[23] Mientras que los procesos de coquización reducen el contenido de carbón, el hidroprocesamiento aumenta el contenido de hidrógeno con poca generación de carbón. Además de la desalquilación de los anillos aromáticos y el rompimiento de los enlaces C-C, se incluyen la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN), la hidrodesmetalización (HDM) y la hidrodesasfaltización (HDA), que son reacciones que ocurren simultáneamente con el hidro craqueo durante el proceso.^[41]

Los reactores de hidroprocesamiento utilizados para mejorar el aceite pesado o residuos se operan normalmente como lecho fijo, fase en suspensión, lecho con ebullición o lecho móvil de catalizadores.^[42] Los catalizadores comúnmente utilizados son combinaciones de los siguientes metales de transición, como Ni, Co, Mo, W, Pd, etc. (por ejemplo, Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W, Co-Pd, etc.) soportados en sólidos ácidos como sílice, alúmina o zeolitas^[23]. La rentabilidad del proceso está en función de la vida útil del catalizador. A pesar de la disminución de formación de coque, se requiere una alta presión parcial de hidrógeno.^[43] Además, las condiciones de reacción de temperatura, presión (o presión parcial del hidrógeno) y velocidad espacial influyen en el proceso.^[44] Por otro lado, cuando las impurezas y los heteroátomos deben removerse del petróleo crudo/destilados, el proceso se llama no destructivo (es decir, hidrotratamiento).

2.1.4.3 Tecnología de mejoramiento (pesado a ligero)

El procesamiento térmico rápido, fue desarrollado por Ivanhoe Energy Inc. en la década de 1980. El proceso es similar al de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (CCF), sin embargo, no es catalítico. La tecnología utiliza un lecho de transporte de arena caliente para inducir rápidamente el craqueo térmico del crudo pesado/extrapesoado en ausencia de aire para convertirlo en un crudo sintético liviano, como se muestra en la Figura 2.11.^[45] El procesamiento

térmico rápido comienza con el proceso de pre-fraccionamiento atmosférico y de vacío como se ilustra en la Figura 2.11. Estos fraccionamientos iniciales aumentan el costo del proceso. Además, el alcance del mejoramiento depende de la relación arena-aceite y del tiempo de contacto, y es una instalación de mejoramiento independiente.

El costo de este tipo de proceso de mejoramiento en superficie varía de \$12,000 a \$20,000 dólares por barril de capacidad instalada, lo que depende de la escala, la configuración y las propiedades del crudo pesado.^[45]

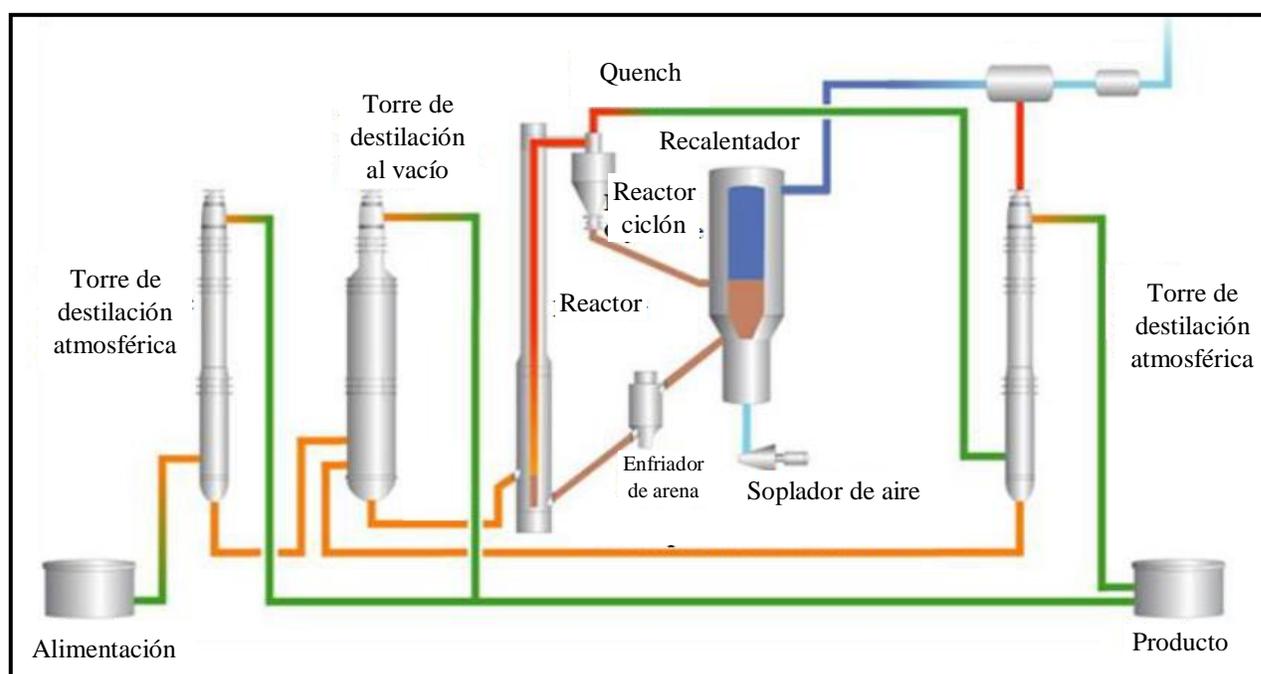


Figura 2.11 Diagrama de flujo del proceso de procesamiento térmico rápido.

2.1.4.4 Viscorreducción

La viscorreducción es un proceso de craqueo térmico suave no catalítico utilizado para mejorar el crudo pesado con el objetivo de reducir la viscosidad y el punto de vertido.^[46,47] El proceso se utiliza principalmente en la industria del petróleo para mejorar los residuos pesados de la destilación atmosférica y de vacío, para mejorar la producción de nafta y destilado ligero, respectivamente. El crudo pesado se calienta a una temperatura de aproximadamente 480 °C y se transfiere a un espreador a un rango de presión de 140 a 300 psig.^[41] La mayor parte del craqueo térmico y la reducción de la viscosidad se producen en el espreador.

El tiempo de residencia en el esparador es corto en comparación con el proceso de coquización retrasado. Por lo tanto, la estabilidad del producto viscorreducido depende de las características del crudo pesado, como el contenido de parafinas, aromáticos, asfáltenos y heteroátomos.^[48] Sin embargo, durante la viscorreducción, algunos enlaces C-C se dividen dando lugar a una reducción en el número de carbonos, los aromáticos y las resinas experimentan una reacción de desalquilación, y los asfáltenos también reacciones de condensación.^[49]

2.1.4.5 Desasfaltado con solventes

Este proceso implica la eliminación selectiva de asfáltenos del petróleo pesado. A este respecto, el proceso de desasfaltado con solventes hace uso del hecho de que los compuestos de asfáltenos son insolubles en hidrocarburos ligeros como n-alcanos o parafinas, por ejemplo, propano, butano, heptano, etc. para precipitar selectivamente los asfáltenos presentes en el crudo pesado.^[41] La separación del proceso se logra por peso molecular (es decir, densidad) en lugar de punto de ebullición.

La mezcla se calienta ligeramente por encima de la temperatura crítica del solvente usado y se bombea a una torre de extracción con solvente de disco giratorio a un rango de temperatura de 65-120 °C y presión de 350-600 psig.^[41] El producto se carga en un evaporador de solvente y se vaporiza para recuperar el solvente usado. El aceite desasfaltado tiene un contenido relativamente bajo de metales.^[39] En la Figura 2.12 se muestra un esquema típico de desasfaltado con solvente.

La elección del solvente y la relación de solvente a crudo es crucial para el desempeño del proceso de desasfaltado en términos de calidad y rendimiento del crudo tratado. La temperatura crítica influye en la temperatura de extracción, que afecta directamente el grado de reducción de la viscosidad. Los disolventes duales, como una mezcla de butano y heptano, pueden proporcionar cierta flexibilidad. Sin embargo, el proceso está limitado por el alto costo de la energía y de los disolventes de hidrocarburos ligeros.^[32] La recuperación del solvente usado puede causar la mayor parte de los requerimientos de energía.

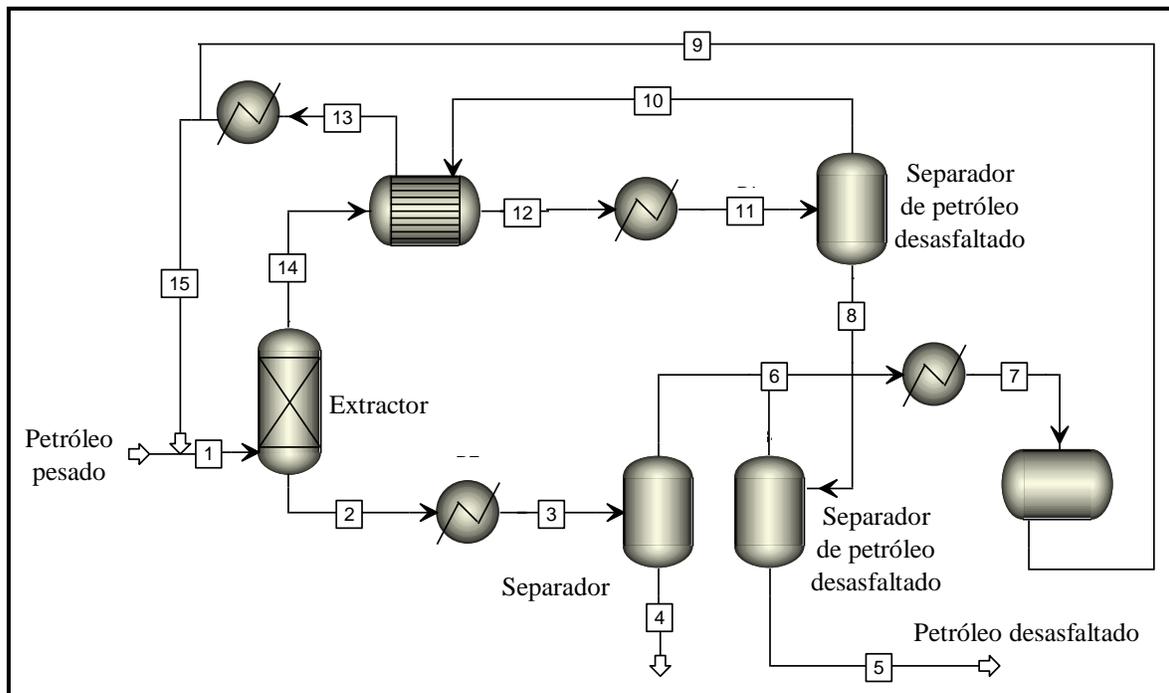


Figura 2.12 Esquema de desasfaltado de petróleo pesado

2.1.4.6 Acuaconversión (o acuatermólisis)

La acuatermólisis es un proceso de mejora catalítica in situ llevado a cabo en un ambiente de vapor. En este proceso, el vapor a alta temperatura reacciona con el crudo en presencia de un catalizador; Esto fue estudiado por primera vez por Hyne y colaboradores^[50] en el año de 1982. El calor liberado por el vapor piroliza los hidrocarburos de gran peso molecular presentes en el crudo pesado en componentes hidrocarburos ligeros en presencia del catalizador.^[51] La reacción química para la acuatermólisis propuesta por Hyne y colaboradores es:



Notablemente, la ruptura del enlace C-S y la generación de gas de hidrógeno a partir del agua son el mecanismo principal de la acuatermólisis. Sin embargo, el hidrógeno producido mejora la estabilidad del producto líquido. El proceso tiene el potencial de convertir crudo pesado en crudo sintético con viscosidad reducida y alta gravedad API. Además, la acuatermólisis no produce mucho subproducto sólido como el coque ni requiere hidrógeno externo, ya que el donante de hidrógeno es el vapor.^[39] Con la ayuda de la catálisis, la pirólisis

del crudo pesado aumenta, su viscosidad se reduce significativamente para mejorar la extracción del crudo.^[51]

Aunque el vapor reduce la viscosidad en algún orden de magnitud, el problema de la regresión de la viscosidad con el tiempo sigue siendo una preocupación. La regresión de la viscosidad se atribuye a la interacción entre los heteroátomos con el crudo y otros grupos a través de enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals que conducen a la formación de moléculas más grandes que causan la regresión de la viscosidad.^[51] Además, el vapor actúa como un donante de hidrógeno para soportar las reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesmetalización, respectivamente. Otra limitación del método es que la generación de vapor es costosa, ya que requiere una gran cantidad de agua y gas natural.

2.1.5 Procesos de mejoramiento In situ

Los procesos de mejoramiento comúnmente han demostrado ser hostiles para el medio ambiente, además de los costos de construcción de instalaciones independientes y la emisión de contaminantes gaseosos como el CO₂, el H₂S y otros contaminantes. Las industrias petroleras actualmente están centrando su atención en el mejoramiento in situ del petróleo pesado. El mejoramiento in situ del crudo pesado/extrapesoado en el reservorio presenta varias ventajas, como la producción de crudo de baja viscosidad que se puede transportar sin adición de diluyentes, y que algunas de las impurezas del crudo pesado se quedan en el reservorio durante el proceso de extracción y mejoramiento in situ.

Además, el mejoramiento in situ del petróleo pesado antes de llegar a la superficie en el yacimiento ofrece ventajas económicas y ambientales significativas con respecto a las técnicas de mejoramiento en superficie, ya que requiere menos capital, se puede aplicar pozo a pozo, produce un producto valioso y reduce el procesamiento posterior exigente.^[52] El reservorio sirve como reactor, lo que implica que no hay necesidad de construir un recipiente de presión costoso y grande como en el caso de la tecnología de mejoramiento en superficie.^[53] Weissman y colaboradores^[53] en 1996 y Moore y colaboradores^[52] en 1999 han descrito los requisitos para un mejoramiento catalítico exitoso en el interior del pozo o in situ en el

yacimiento, que son: provisión y colocación de un lecho de catalizador en la formación del petróleo, creando las condiciones de reacción adecuadas para temperatura y presión en el lecho del catalizador y el proceso, movilización del crudo pesado y co-reactivos como el hidrógeno, el agua o el monóxido de carbono sobre el catalizador para lograr una mejora catalítica adecuada y producir un crudo mejorado. Los procesos de mejoramiento in situ incluyen proceso de combustión in situ (ISC), inyección de aire (THAI) y proceso de mejoramiento catalítico in situ (CAPRI).

2.1.5.1 Proceso de mejoramiento catalítico in situ (CAPRI)

En 1998, el grupo de recuperación de petróleo mejorado de la Universidad de Bath, Reino Unido, en colaboración con el instituto de recuperación de petróleo de Calgary, Canadá, desarrolló el proceso CAPRI™. El concepto se basa en el proceso THAI, al colocar una capa de catalizador activo entre los revestimientos ranurados concéntricos de los pozos de producción horizontal, como se ilustra en la Figura 2.13. Esto crea un reactor catalítico en el fondo de pozo destinado a lograr una mejora adicional del crudo pesado a medida que fluye a través de la cama del catalizador, además de la mejora térmica que se está produciendo^[15,54]. El crudo producido posee una fluidez mejorada para el transporte por tuberías y una disminución de impurezas.

Xia y Greaves^[54] en el año 2001 demostraron experimentalmente el potencial de THAI-CAPRI utilizando el aceite pesado del lago Wolf. El resultado mostró que el THAI solo alcanza aproximadamente 10° de incremento de gravedad API en el aceite producido, con un aumento adicional en el rango de 4-7° API al agregar CAPRI. El aceite producido tuvo una baja viscosidad de 10 mPa.s a 20 °C.

En otra investigación, Xia y colaboradores^[13] en el año 2002, llevaron a cabo una serie de experimentos con células de combustión en 3-D, utilizando petróleo crudo pesado Lloydminster (11.9° API) usando catalizador de Co-Mo/alúmina para HDS a una temperatura de 500-550 °C. Encontraron que el factor de recuperación del crudo era del 79% y el aceite mejorado fue de 23° en comparación con los 11.9° API inicialmente, con baja viscosidad de 20-30 mPas. Estos resultados muestran que el proceso THAI-CAPRI tiene el potencial de convertir

petróleo crudo pesado en crudo casi liviano en un solo paso y con un factor de recuperación en un rango de 79-85%, sin recurrir al costoso proceso de mejoramiento en superficie.

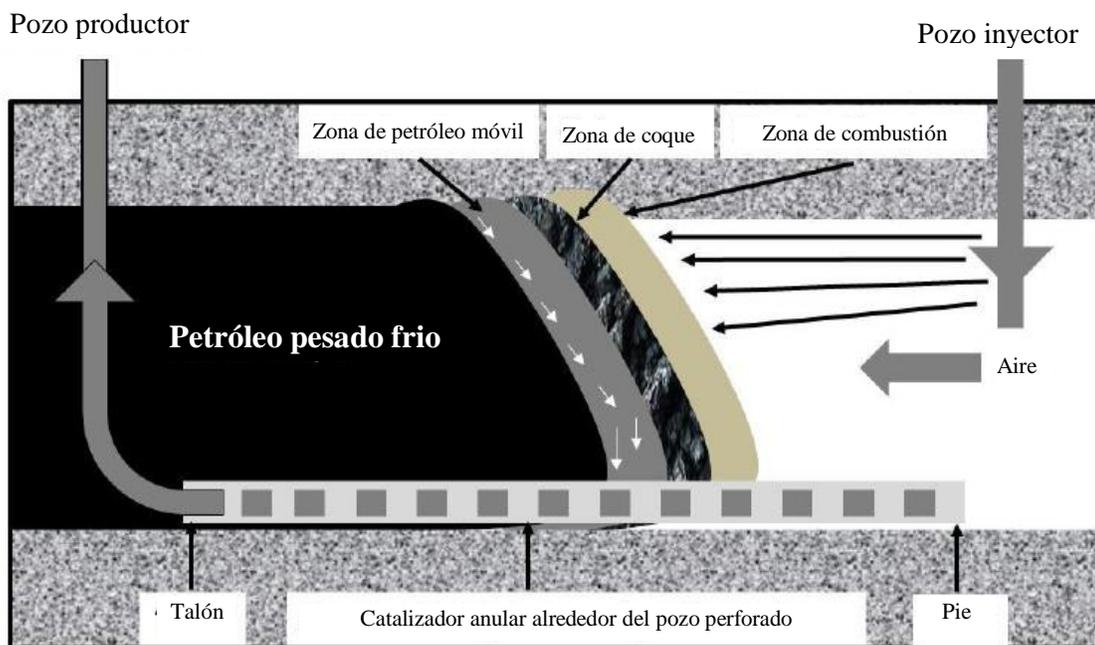


Figura 2.13 Esquema de desasfaltado de petróleo pesado.

El 22 de septiembre de 2008, Petrobank Energy and Resources Ltd. anunció la primera producción de THAI-CAPRITM.^[55] El pozo (P-3B) ubicado en Whitesands cerca de Conklin, Alberta, Canadá, comenzó su producción en agosto de 2008. El pozo P-3B demostró la capacidad de mejoramiento adicional con la sección CAPRI, como se informó en los experimentos a escala de laboratorio de Xia y colaboradores.^[13] Posteriormente, el pozo P-3B ha estado en producción continua, con un nivel de producción de petróleo de hasta 400 barriles por día a una tasa de inyección de aire baja y arena limitada producida desde el depósito de arenisca encontrado en Whitesands.^[55]

El catalizador de hidroprocesamiento utilizado para la mejora catalítica in situ es derivado de óxidos de metales de transición del grupo VIB, como Mo, W, y el grupo VIII, como Co, Ni, soportados en alúmina de área superficial alta, sílice o sílice alúmina. Los ejemplos son: Ni-Mo/Al₂O₃, Co-Mo/Al₂O₃, Ni-W/Al₂O₃, Co/HPS promovido por Pd-Rh (saponita porosa alta)^[54], y carbón activo.^[57] En el trabajo de Shah y colaboradores^[15] en el 2011, se encontró que el coque y los metales se depositan sobre el catalizador durante la reacción y desactivan

rápidamente el catalizador en la sección CAPRI dentro de un corto período de tiempo (típicamente pocas horas). Aunque, la desactivación del catalizador es inevitable, extender la vida útil del catalizador podría mejorar la economía del proceso.

Las funciones de craqueo son proporcionadas por el soporte de alúmina ácida, mientras que los metales Co, Ni y Mo realizan la función de hidrogenación. Es imperativo mantener una rápida transferencia molecular entre los sitios ácidos y los sitios de hidrogenación para evitar una reacción de formación de coque no deseada. La supresión de la formación de coque debida a la adición de hidrógeno se considera como un tope de los precursores de coque de radicales libres, formados cuando los enlaces carbono-carbono y heteroátomos de carbono se rompen, lo que lleva a compuestos de peso molecular más bajo que las moléculas de crudo de alimentación original.^[58,59] El hidrógeno activo se libera de la disociación de moléculas de hidrógeno en los sitios metálicos del catalizador, y luego reacciona con los precursores de coque para formar una molécula estable.^[60,61]

Comparando THAI-CAPRI con SAGD, el método térmico de recuperación mejorada más comúnmente utilizado, es obvio que los proyectos de SAGD son intensivos en capital en línea con el aumento de los precios del petróleo, como son algunos proyectos construidos diez años atrás \$ 30,000-35,000/bbl/día, se requiere una gran cantidad de gas natural y agua para crear vapor para SAGD o CSS.^[62] Recientemente se propuso una planta de mejoramiento en superficie para el Reino Unido a un costo de \$ 2-3 mil millones, mientras que el proceso THAI-CAPRI podría costar una fracción del proceso de mejoramiento en superficie, ya que los catalizadores estándar de hidrotratamiento (HDT) son relativamente baratos.^[63] Además, CAPRI utiliza la energía generada in situ a través de la combustión para impulsar las reacciones de mejoramiento, a partir de las cuales el crudo producido tiene suficiente fluidez para el transporte por tuberías con poco o ningún diluyente requerido.

El pozo de producción horizontal convencional con CAPRI de lecho fijo que se presenta en la Figura 2.13 soporta los riesgos de que se obstruyan los pozos a causa de los asfáltenos y la deposición de coque, lo que podría causar un posible cierre, así como una pérdida de estabilidad de la producción.^[64] A este respecto, se ha dirigido la atención a la mejora

catalítica in situ en fase de nanopartículas en suspensión. Los catalizadores de nanopartículas dispersas muestran varias ventajas sobre su contraparte peletizados, como la alta utilización de metales debido a la ausencia de limitación de difusión, más sitios activos por unidad de masa, reduce las posibilidad de taponamiento de los poros en el lecho fijo y una alta moderación de formación de coque y desactivación.^[64-67] La formulación de catalizadores nanoparticulados es similar a la de los catalizadores peletizados convencionales en los que se utilizan precursores solubles o emulsiones de agua en aceite que contienen precursores metálicos como Mo, W, Co, Ni o mezclas de los mismos.^[59] Galarraga y Pereira Almaso^[66] en el 2010 probaron el catalizador submicrónico trimetálico (Ni-W-Mo) en un reactor por lotes para mejorar la fase dispersa a 380 °C, una velocidad de agitación de 500 rpm y un tiempo de reacción de 3-70 h. Después de las reacciones de mejoramiento, encontraron que la muestra de crudo producido (16° API y viscosidad a 40 °C, 60 cP) en comparación con el bitumen de Athabasca (9.5° API y viscosidad 7,680 cP). Sin embargo, es difícil recuperar y reutilizar el polvo del catalizador después de la reacción.

2.1.6 Química del crudo pesado mejorado

El crudo pesado y extrapesado son mezclas complejas de aproximadamente 10^5 - 10^6 componentes hidrocarbonados diferentes.^[20] Por lo tanto, la química del crudo pesado mejorado es complicada, debido a los muchos mecanismos de reacción complejos involucrados en el mejoramiento térmico y catalítico de crudo sintético. Las dos rutas principales de reacción para mejorar el crudo pesado a crudo sintético liviano, ya sea el rompimiento de carbono y/o adición de hidrógeno, con o sin catalizador, básicamente impulsados por energía térmica.^[68] El objetivo general es mejorar la relación atómica H/C, disminuir los heteroátomos (por ejemplo, S, N, etc.) y los metales (por ejemplo, Ni, V, Fe, etc.), disminuir la viscosidad y aumentar el rendimiento de destilados. En consecuencia, el mejoramiento se produce como resultado de la ruptura de enlaces. La disociación de enlaces más significativa que lleva al mejoramiento es el rompimiento de los enlaces C-C. Las energías de disociación de los enlaces comunes que se encuentran en el petróleo crudo se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Energía de disociación de enlace ^[69].

Enlace	Kcal/mol
H-H	103
C-C	83-85
C-H	96-99
N-H	93
S-H	82
O-H	110-111
C=C	146-151
C-N	69-75
C-S	66
Ar-CH ₂ -CH ₂ -Ar	71
Ar-H	111

*Ar es un hidrocarburo aromático

Hsu y Robinson^[41] en el 2006 describieron las numerosas reacciones químicas posibles que ocurren durante el mejoramiento, que incluyen: rompimiento homolítica de enlaces C-C, fragmentación de la cadena lateral, crecimiento del anillo, transporte de hidrógeno, hidrogenación de aromáticos/deshidrogenación de cicloparafinas, apertura de anillos, heteroátomos y remoción de metales pesados. Se cree que el mecanismo de reacción durante el mejoramiento se produce a través de la formación de radicales libres, como resultado del rompimiento del enlace C-C a través de reacciones en cadena de radicales libres.^[70] Otras reacciones que tienen lugar en el mejoramiento incluyen el rompimiento térmica y catalítica para la disociación de los enlaces C-C, C-S y C-N.^[69, 71] En la Tabla 2.1, está claro que C-S tiene la menor energía de disociación de enlace; por lo tanto, se romperá fácilmente a bajas temperaturas.

2.1.7 Mecanismo del mejoramiento catalítico

Los mecanismos de mejoramiento catalítica son discutidos en esta sección, para posteriormente explicar los resultados experimentales observados. Las reacciones de mejoramiento catalítico se realizan a través del de ion carbonio intermedio y la escisión beta.^[72] Los iones carbonio son iones hidrocarburos que tienen una carga positiva en un átomo de carbono. Este mecanismo es similar al mecanismo de reacción en cadena en el craqueo térmico. Sin embargo, tiene tres etapas básicas: paso de inicio, propagación de la cadena y terminación. La etapa de inicio comienza con la formación del ion carbenio generado por el craqueo de parafinas en los sitios ácidos del catalizador, el cual se inició por el ataque directo de los sitios ácidos de Brónsted en los enlaces C-C y/o la abstracción de un ion hidruro (H^-) en los enlaces C-H. Las otras rutas a través de las cuales se pueden generar iones carbenio incluyen: 1) craqueo protolítico, 2) abstracción de hidruro de parafinas, o 3) protonación de olefinas por sitios ácido Brónsted.^[73]

Después de eso, una serie de transferencias de iones hidruro de las moléculas de hidrocarburo a los carbocationes tienen lugar en la etapa de propagación de la cadena, produciendo iones carbenio de manera constante. En algunos casos, los iones carbenio generados se someten a isomerización en iones de carbenio secundarios o terciarios estables a través del cambio de hidruro o cambio de alquilo.^[73] Sin embargo, los iones carbenio producidos pueden dividirse en varios hidrocarburos más pequeños mediante la escisión β , la transferencia de hidruro, la isomerización, el craqueo, la alquilación/desalquilación, la protonación/desprotonación, la apertura del anillo, la ciclación, etc.

En la etapa de terminación, los iones de carbonio se desprenden del catalizador, se colapsan para dar hidrocarburos ligeros y/o hidrógeno, e iones de carbenio trico-ordenados.^[72] En las Figuras 2.14 y 2.15, se ilustran las rutas de craqueo para parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente. Los diversos tipos de reacciones que ocurren se ilustran en la Tabla 2.2. Estas reacciones pueden ser responsables de la aparición de componentes de bajo punto de ebullición en el crudo mejorado.^[74]

Tabla 2.2 Tipos de reacciones claves catalíticas de mejoramiento durante el proceso CAPRI [69].

Descripción	Reactivos y productos
Tipo 1: Reacciones de craqueo	
Parafinas craqueadas a parafinas cortas y olefinas:	$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n+2}$ $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)} \quad n > m$
Olefinas craqueadas a olefinas cortas:	$C_{(m+n)}H_{2(m+n)} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n}$
Aromáticos de cadena lateral craqueados:	$Ar-C_{(m+n)}H_{2(m+n)+1} \rightarrow Ar-C_mH_{2m-1} + C_nH_{2n+2}$
Naftenos (cicloparafinas) craqueadas a olefinas y naftenos cortos:	$C_{(m+n)}H_{2(m+n)} \quad (\text{nafteno}) \rightarrow C_mH_{2m} \quad (\text{nafteno}) + C_nH_{2n} \quad (\text{olefina})$
Tipo 2: Deshidrogenación e hidrogenación	
Parafina deshidrogenada a olefina:	$n-C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$
Naftenos deshidrogenados a aromáticos:	$\text{Nafteno} \rightarrow \text{Aromático} + 3H_2$
Olefina a parafina:	$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} \quad o$ $C_nH_m + H_2 \rightarrow C_nH_{m+2}$
Tipo 4: Isomerización	
n-parafinas a isoparafinas:	$n-C_nH_{2n+2} \rightarrow i-C_nH_{2n+2}$
n-olefinas a iso-olefinas:	$n-C_nH_{2n} \rightarrow i-C_nH_{2n}$
Tipo 5: Polimerización y codensación de anillos aromáticos	
Condensación de mono-, di-, y tri-aromáticos a poliaromáticos:	$Ar-CHCH_2 + R_1CH-CHR_2 \rightarrow Ar - Ar + H_2$
donde: Ar es un compuesto aromático, y R ₁ , R ₂ son grupos alquilos	

En este apartado, se revisaron algunas tecnologías de recuperación y mejoramiento de petróleo pesado. Se destacaron las ventajas y limitaciones de cada proceso. Los hallazgos mostraron que la combinación de extracción y mejoramiento in situ tiene varias ventajas sobre el mejoramiento en superficie. Además, el proceso de extracción térmica tiene ventajas superiores a los procesos no térmicos. La revisión del proceso CAPRI para el mejoramiento de petróleo pesado in situ en el fondo del pozo reveló una rápida desactivación del catalizador como resultado de los asfáltenos, el depósito de coque y los metales pesados, esto tiene un impacto adverso en la economía y la operación.

2.2 Catalizadores para hidrotratamiento (HDT) de petróleo crudo.

Los catalizadores de HDT comerciales típicos están compuestos de metales activos como Mo o W en estado óxido, con promotores tales como Co o Ni, soportados en γ -alúmina (γ -Al₂O₃). La gamma-alúmina es el material de soporte preferido debido a su flexibilidad para adaptar las propiedades de textura, la posibilidad de lograr una alta dispersión de metales activos, alta resistencia mecánica y bajo costo.^[75] El nivel de acidez de la γ -alúmina es relativamente bajo, lo que reduce la extensión de las reacciones de craqueo y la formación de coque. La fase activa se forma distribuyendo los metales activos en los poros del soporte del catalizador por impregnación. Típicamente, la fase activa consiste en un precursor de Mo (15-20% en peso) y un promotor Ni o Co (1-5% en peso), dependiendo de la aplicación. La función principal del promotor es mejorar sustancialmente la actividad y la selectividad del metal activo.

Los catalizadores para hidrocraqueo (HDC) se caracterizan por su doble funcionalidad. La función de craqueo es promovida por el soporte altamente ácido, mientras que la fase metálica activa es responsable de la función de hidrogenación/deshidrogenación. El soporte típico está hecho de sílice-alúmina amorfa o zeolitas cristalinas (zeolitas X e Y), siendo esta última la más ácida.^[76] La función de hidrogenación puede ser catalizada por metales nobles como Pd y Pt o por sulfuros metálicos de NiMo y NiW. Los metales nobles exhiben la mejor actividad de hidrogenación; Sin embargo, son muy caros y se envenenan fácilmente con H₂S. La fase metálica es responsable tanto de iniciar el mecanismo de craqueo por deshidrogenación de hidrocarburos saturados en los correspondientes intermedios de olefinas como también de la estabilización de los productos de craqueo final mediante hidrogenación.^[77] La funcionalidad del metal debe equilibrarse con la funcionalidad de craqueo para evitar la formación excesiva de coque a partir de productos inestables.

La selección adecuada de los catalizadores de hidroprocesamiento depende de una inspección cuidadosa de las propiedades químicas de la materia prima y los productos esperados. Para el caso de las alimentaciones pesadas, como los crudos pesados y los residuos, es el más sofisticado en términos de diseño de catalizadores. Además de las funciones básicas de hidrogenación e HDC, el catalizador debe ser resistente a la desactivación causada por los metales y depósitos de coque. La acidez del soporte debe ajustarse a que logre un HDC

moderado, que es necesario para evitar el exceso de coquización y la formación de sedimentos. Normalmente, se prefiere usar una combinación de catalizadores selectivos de diferentes características para lograr el mejor rendimiento del proceso.

Finalmente, el rendimiento general del catalizador durante la operación comercial se evalúa en función de la calidad del producto, la selectividad del proceso, la actividad inicial y la estabilidad durante el tiempo de funcionamiento.^[77] Los dos últimos elementos se pueden clasificar como criterios operacionales, ya que determinan el programa de temperatura de operación durante el ciclo. La actividad inicial establece la temperatura de inicio para cumplir con las especificaciones del producto, mientras que la estabilidad del catalizador es más relevante en la mitad y al final de la corrida, ya que determina la velocidad de aumento de temperatura para mantener el producto dentro de esas especificaciones. Cuando se procesan alimentaciones pesadas, la estabilidad del catalizador es de particular importancia para lograr un ciclo de vida aceptable debido a la rápida desactivación del catalizador causada por los metales y el coque.

En los últimos años se han desarrollado catalizadores en fase dispersa sin soporte para resolver esos problemas. Consiste en dos tipos de catalizador: catalizador dispersado soluble en agua y catalizador dispersado soluble en aceite.

2.2.1 Desactivación del catalizador soportado

El catalizador soportado se desactiva debido a la deposición de coque y el envenenamiento por metales que se produce en tres fases. La primera fase es la deposición de coque en el catalizador fresco. La segunda fase está representada por la tasa de desactivación constante que está influenciada por la deposición del metal de la materia prima, durante la cual el níquel y el vanadio llenan los poros y bloquean los sitios activos. La tercera es la rápida desactivación causada por la obstrucción final de la boca del poro del catalizador por deposición de metal. Por lo tanto, en el procesamiento de petróleos más pesados, se requieren grandes volúmenes de poros y tolerancia a los componentes de la materia prima para lograr un alto nivel de eficiencia. Se requieren diámetros de poros grandes para reducir las limitaciones de difusión. Los catalizadores altamente porosos y de baja área superficial tienen propiedades de transporte

favorables y tienen altas capacidades de resistencia al taponamiento de poros por metales, pero la actividad de hidrotratamiento de estos catalizadores es relativamente baja. Los catalizadores menos porosos y de gran área superficial tienen una mayor actividad de hidrotratamiento, pero son más susceptibles a la desactivación causada por el taponamiento de la boca de poro. Por lo tanto, es necesario un equilibrio óptimo entre la capacidad de los metales y la actividad de hidrotratamiento para optimizar la carga del catalizador y maximizar su ciclo de vida. Con el fin de superar el problema de los poros de los catalizadores soportados, se han desarrollado catalizadores dispersos en suspensión (no soportados) y se discuten en la Sección siguiente.

2.2.2 Nanocatalizadores metálicos en suspensión para hidrotratamiento

El estudio del hidrocraqueo de hidrocarburos con catalizadores dispersos o catalizadores en fase de suspensión ha aumentado últimamente debido a la capacidad de estos procesos para mejorar las alimentaciones con baja gravedad API, alto contenido de asfaltenos y alto contenido de impurezas (S, N, Ni y V), lo que les proporciona una gran ventaja sobre los procesos de hidrotratamiento en lecho fijo, móvil y burbujeo.

Los catalizadores dispersos son partículas muy pequeñas, por lo tanto, tienen un área superficial muy grande y proporcionan a las reacciones de hidrotratamiento catalítico una alta velocidad de transferencia de masa, por lo tanto, las velocidades de reacción son más rápidas que las de los catalizadores utilizados en reactores de lecho fijo, móvil y burbujeo.

La gran facilidad de transferencia de masa y energía favorece el hidrocraqueo excesivo y, por lo tanto, reduce la producción de coque y gases de hidrocraqueo.^[78] Sin embargo, el desarrollo de un proceso económicamente viable para el hidrocraqueo de un hidrocarburo utilizando un catalizador en disperso se basa en la identificación de alta eficiencia y bajo costo, así como la optimización de las condiciones de operación.

Otra ventaja característica de los catalizadores dispersos es que como no hay un lecho fijo, se evita la canalización preferencial común a las operaciones de FBR. También pueden ser posibles tiempos de ejecución más largos para la conversión, ya que no es necesario reemplazar un lecho de catalizador desactivado. Si los catalizadores dispersos se utilizan para una técnica

de recuperación in situ, una desventaja potencial es tratar con la recuperación del catalizador. Sin embargo, la recuperación de catalizadores soportados en una técnica in situ probablemente suponga un desafío mucho mayor.

Con respecto a la conversión del crudo pesado con catalizadores soportados, es importante reconocer que la porosidad del catalizador es inversamente proporcional a la superficie disponible. Esto significa que cuanto mayor sea el radio de los poros, menor será el área superficial, lo que implica menos sitios para anclar especies activas. Observar el hecho de que el poro debe tener aproximadamente seis veces (o más) el tamaño de las moléculas seleccionadas para su conversión con el fin de maximizar la velocidad de acceso a los sitios y poner la reacción bajo control catalítico (químico), implica un gran control la reducción en los sitios disponibles cuando se trata de moléculas grandes como los asfáltenos, típicamente presentes en petróleos pesados. Al recordar que el tamaño promedio de asfáltenos es de 3 a 6 nm, se requiere que los poros en el catalizador poroso estén alrededor de 40 nm y que los aglomerados más grandes (>10 nm) todavía tendrían problemas para penetrar en los poros. Se reconoce que hay muchas moléculas con tamaños más bajos, pero son más fáciles de procesar, mientras que las moléculas más pesadas, si no se convierten rápidamente, producirían depósitos y taponearían sus poros debido a su mayor tendencia a condensar sus estructuras y aglomerarse.

Los catalizadores dispersos son más eficientes que los catalizadores soportados, sin embargo, tienen algunas desventajas. La mezcla y la homogeneidad del catalizador con el hidrocarburo a tratar es difícil porque tiende a asentarse, especialmente cuando la concentración del catalizador es alta y el tamaño de partícula promedio es mayor a 10 micrones.^[79]

Los catalizadores dispersos utilizados en el proceso de hidrocraqueo se pueden clasificar de acuerdo con la Figura 2.16.

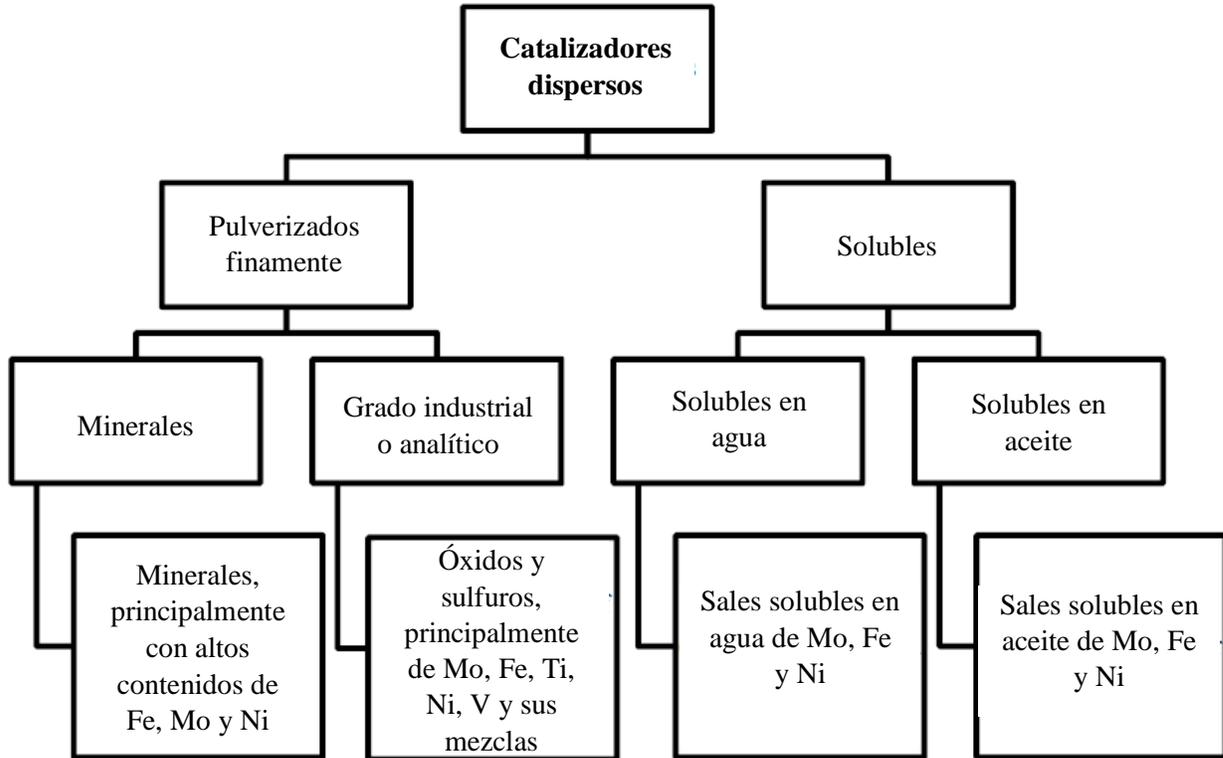


Figura 2.16 Tipos de catalizadores dispersos utilizados en procesos de hidrocrackeo ^[80].

a) Catalizadores finamente pulverizados

Los catalizadores de mineral finamente en polvo han sido ampliamente estudiados y empleados en hidrocrackeo en fase dispersa debido a su bajo costo y alta disponibilidad. Los minerales más utilizados y reportados en numerosas patentes son: hematita, laterita, magnetita, limonita, molibdenita, ferrita y otras. El tamaño de partícula y la cantidad de catalizador mineral utilizado se encuentran entre 5-100 micrones y 0.5-2% en peso, respectivamente.^[81-84]

Los catalizadores finamente pulverizados de grado industrial o analítico son óxidos, sulfuros o sales de hierro, molibdeno, titanio, cobalto, níquel, rodio y cromo, entre otros, y mezclas de estos en varias proporciones. Al igual que los catalizadores minerales, varias patentes y artículos reportaron buenos resultados con catalizadores de grado industrial o analítico. El rango de tamaño de partículas y las concentraciones utilizadas son similares a las de los minerales. Los catalizadores finos se preparan mediante molienda, molienda, tamizado y secado de piezas de minerales o materiales de calidad analítica o técnica.^[85,86]

Las principales desventajas de los catalizadores pulverizados finamente son su baja actividad en comparación con los catalizadores solubles y la dificultad para mantenerlos en suspensión en el hidrocarburo. Por estas razones, en los procesos de hidrocraqueo que utilizan catalizadores de fase dispersa pulverizados finamente, se requieren condiciones de operación más severas y una mayor mezcla o turbulencia para evitar la sedimentación del catalizador

b) Catalizador soluble en agua

Se han estudiado varios tipos de precursores solubles en agua en el hidrocraqueo en fase dispersa, que incluyen: nitratos o acetatos de tiomolibdato, fosfomolibdato, de níquel y cobalto, pero el más utilizado es el molibdato de amonio debido a su costo relativamente bajo.^[87]

Los precursores solubles en agua son menos estudiados que los solubles en aceite debido a que agregar agua dificulta la refinación de los productos obtenidos. Además, el agua añadida puede disolver las sales presentes en el hidrocarburo y esto puede disminuir la dispersión del precursor del catalizador. En las condiciones operativas de hidrocraqueo, la aglomeración de estas sales puede promover su deposición sobre el sulfuro de metal con el que reduce su actividad.^[88]

Los precursores de sulfuros metálicos solubles en agua tienen un tamaño de partícula similar al observado en los precursores solubles en aceite, pero no exhiben actividades catalíticas similares. El grado de dispersión de los catalizadores solubles en agua es cercano al de los precursores finamente pulverizados porque a la temperatura del hidrocraqueo en suspensión, se produce la separación del agua. La dispersión de catalizadores solubles en agua se mejora al reducir la tensión superficial entre la solución acuosa y la alimentación precursora y esto se logra mediante agitación vigorosa y el uso de surfactantes. Sin embargo, a pesar de estas mejoras, los rendimientos líquidos y la actividad catalítica obtenida con los precursores solubles en agua siguen siendo inferiores a los obtenidos con los precursores solubles en aceite.^[88]

c) Catalizadores solubles en aceite

Son compuestos organometálicos que son solubles en hidrocarburos líquidos y generalmente son ácidos orgánicos (principalmente octanoicos, oxálicos, nafténicos), aminas y carbonilos de metales de transición. Panarati y col.^[89] fueron los primeros en estudiar con más detalle el efecto del tipo y cantidad de catalizador soluble utilizado en los procesos de hidrocrackeo en fase dispersa. Para esto, llevaron a cabo experimentos de hidrocrackeo en suspensión en un reactor por lotes con un residuo al vacío de petróleo crudo Belayin utilizando varios tipos de catalizadores solubles en aceite como: naftenato de molibdeno (MoNaph), acetil acetato de molibdeno (MoAA), ácido fosfomolálico (PMA), hierro naftenato (FeNaph), naftanato de níquel (NiNaph), resinato de cobalto (CoRe), resinato de vanadio (VRe) y acetil acetato de renio (RuAA). De acuerdo con los rendimientos y las calidades del producto líquido obtenido con cada uno de los catalizadores, sus resultados permiten establecer el siguiente orden de actividad para los metales analizados: Mo, Ni, Ru, Co, V y Fe. Además, los resultados mostraron que el rendimiento de los catalizadores utilizados es prácticamente independiente del grupo funcional unido al metal. Otros autores han confirmado más recientemente estos resultados con diferentes tipos de alimentación y condiciones operativas, que muestran que las fases catalíticamente activas son sulfuros metálicos y sus complejos organometálicos solo facilitan el grado de dispersión del catalizador en el hidrocarburo.^[87]

Durante el hidrocrackeo en fase dispersa, los precursores solubles en aceite forman microestructuras cristalinas de sulfuro metálico que se agrupan irregularmente. Estas estructuras cristalinas tienen diámetros promedio inferiores a 2 micrones y consisten en capas individuales apiladas de tamaños de cristal menores a 40 Å.^[90]

Debido a su pequeño tamaño molecular, el sulfuro metálico de complejo organometálico soluble en aceite es catalíticamente más activo y exhibe mayores rendimientos y calidad de los productos líquidos en comparación con los precursores catalíticos de polvo fino o agua soluble en los procesos de hidrocrackeo en suspensión de crudos pesados, crudos extra pesados, bitumen y residuos de destilación al vacío.^[91]

En la última década se han realizado algunos estudios experimentales para el proceso de mejoramiento in situ. Se ha investigado la adición de diferentes tipos de donantes de hidrógeno y catalizadores para mejorar el crudo pesado in situ. En esta sección, se presenta una revisión de algunos de estos estudios.

En el año 2007, Vasquez, A.,^[92] sintetizó catalizadores bimetálicos de Ni-W y Co-Mo sulfurados, dispersos en emulsión de agua/aceite, con un tamaño promedio de 50 nm, como agente surfactante utilizó monooleato de sorbitan ($C_{24}H_{44}O_6$), realizó pruebas de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) e hidrogenación de tolueno en un reactor continuo, las condiciones de reacción que utilizó fueron de 350 °C y 56 kg/cm² presión de H₂, comparado con catalizadores soportados, los catalizadores dispersados mostraron una actividad más alta (casi el doble), y resultaron ser más activos y estables en la reacción de HDS y la de hidrogenación, debido a que tienen mayor área superficial y mayor resistencia al azufre (son más estables).

En 2015, Ovalles y col.,^[93] sintetizaron 3 nanocatalizadores a base de Fe con diferentes tamaños de partícula (20 nm, 60 nm y 90 nm) soportados en SiO₂, usaron tetralina como donador de H₂, realizaron pruebas de mejoramiento con crudo extra pesado de la cuenca de Orinoco (Hamaca, Colombia) de 9.1 °API, 22% de asfáltenos, viscosidad (80 °C) de 1810 cP y 3.75% de azufre en un reactor batch de 300 ml, las condiciones de reacción fueron 280-315 °C, 63 kg/cm² presión de CH₄ y 24 horas, introdujeron 10% en peso de catalizador, obtuvieron 26% de conversión para HDS, 27% de conversión de asfáltenos, también observaron aumento en la cantidad de α -hidrógeno unido a los anillos aromáticos.

Scott y col.,^[94] en 2015, prepararon nanopartículas de sulfuro de NiMo por precipitación usando microemulsiones de agua/aceite, con un tamaño de partícula de 100 nm, utilizaron como surfactante Dioctil sulfosuccinato de sodio ($C_{20}H_{37}NaO_7S$), realizaron pruebas de hidrotratamiento con gasóleo de vacío en un micro reactor batch de 100 ml, las condiciones de reacción fueron de 380 °C, 56 kg/cm² presión de H₂ y 6 horas, introdujeron 20 g de residuo de vacío y 0.2 g de catalizador (1% en peso), obtuvieron 50% de conversión para HDS y 9.3% para HDN, realizaron pruebas comparativas con el catalizador NiMo/Al₂O₃, donde obtuvieron

69% de conversión de HDS y 2.8% para HDN, mencionan que la causa de una menor conversión de HDS para las nanopartículas de sulfuro de NiMo, es porque durante la reacción ocurre un desprendimiento de segregados de Ni (39% aproximadamente) de la superficie de las partículas del MoS₂, los cuales en conjunto forman la fase activa NiMoS.

Young y col.,^[95] en 2016, sintetizaron nanopartículas de sulfuros de NiW con un tamaño promedio de 150 nm, dispersadas en solución acuosa, en la síntesis variaron la relación molar de Ni/W (0, 0.005, 0.01 y 0.02), realizaron pruebas de mejoramiento con residuo de vacío de 2.3 °API, 23% en peso de asfáltenos y 4.8% en peso de azufre en un micro reactor batch de 100 ml, introdujeron 30 g de residuo de vacío y 40 mg de catalizador (0.13% en peso), las condiciones de reacción que utilizaron fueron de 400 °C, 70 kg/cm² presión de H₂ y 4 horas, los mejores resultados los obtuvieron con la relación molar Ni/W = 0.02, el producto obtenido tuvo una gravedad API de 14.3°, 4.2% de asfáltenos (81.8% de conversión), 0.65% de azufre (86.5% de conversión) y 4% de carbón, lograron obtener mejores resultados que los catalizadores comerciales WS₂ y MoS₂, los cuales fueron probados a las mismas condiciones de reacción.

En el año 2016, Contreras y col.,^[96] sintetizaron nanocatalizadores de sulfuro de Mo en solución acuosa por medio de suspensión coloidal, usando polivinilpirrolidona como agente estabilizante, con 5 tamaños de partícula (15 nm, 60 nm, 150 nm, 500 nm y 11,000 nm), realizaron pruebas de hidrodesulfuración con gasóleo de vacío en un micro reactor batch de 100 ml, las condiciones de reacción fueron de 370 °C, 35 kg/cm² presión de H₂ y 6 horas, introdujeron 20 g de residuo de vacío y 0.058 g de catalizador (0.29% en peso), obtuvieron los siguientes porcentajes de conversión de HDS; 11,000 nm-18%, 500 nm-25%, 150 nm-30%, 60 nm-41% y 15 nm-42%, el aumento de conversión fue significativo al disminuir el tamaño de partícula de 11,000 a 60 nm, sin embargo en el rango de 60 a 15 nm el aumento es prácticamente despreciable.

Ortega y col.,^[97] en 2017, sintetizaron catalizadores de NiMo disolviendo las sales precursoras en solución acuosa, usando H₂SO₄ como agente acidificante, realizaron pruebas de hidrocrackeo con petróleo crudo pesado de 12.5 °API, 26.4% en peso de asfáltenos, 5.56% en

peso de azufre, viscosidad de 13490 cSt y 23% en peso de destilados (540 °C -), en un reactor batch de 500 ml, introdujeron 200 g de crudo pesado y 2 g de catalizador líquido (1% en peso), las condiciones de reacción que utilizaron fueron de 400 °C, 100 kg/cm² presión de H₂ y (30, 60 y 90 minutos de reacción), los mejores resultados obtenidos fueron con un tiempo de reacción de 60 minutos: 20 °API, 12.2% en peso de asfáltenos (53.8% de conversión), 3.23% en peso de azufre (41.9% de conversión), viscosidad de 153 cSt y 72% en peso de destilados (540 °C -), también realizaron pruebas con un catalizador comercial NiMo/Al₂O₃ bajo las mismas condiciones de reacción, los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador de Ortega y col. en cada uno de los parámetros analizados.

Sung y col.,^[98] en 2018, estudiaron el efecto de los precursores de Mo con diferentes estados de oxidación (Mo[0], Mo[IV] y Mo[V]) en el hidrocrqueo, con los 3 diferentes precursores obtuvieron tamaños aproximados de partícula de 10 nm, realizaron pruebas de hidrocrqueo con residuo de vacío de 21% en peso de asfáltenos, 5.3% en peso de azufre, viscosidad (a 100 °C) de 3580 cSt, 0% de destilados (PEI-342 °C), 5.8% de gasóleo de vacío (342-525 °C) y 56.8% de residuo (525-750 °C), en un reactor batch de 150 ml, introdujeron 30 g de residuo de vacío y 360 ppm de precursor metálico, las condiciones de reacción que utilizaron fueron de 400 °C, 97 kg/cm² presión de H₂ y 4 horas, los 3 precursores metálicos mostraron buena actividad catalítica en el hidrocrqueo de residuo de vacío, produciendo distribuciones de productos muy similares, 33% de destilados, 42% de gasóleo de vacío, 12% de residuo (525-750 °C) y 4.5% de coque, debido a que el residuo de vacío tiene una alta cantidad de azufre, no se necesitó azufre adicional para que los catalizadores se sulfuraran in situ, los resultados indican que los 3 precursores tienen una alta capacidad para formar la fase MoS₂, la cual es altamente estable y genera alta actividad catalítica en el hidrocrqueo.

Con base en el análisis anterior, se concluyó como mejor opción el trabajar sintetizando catalizadores metálicos a base de Ni y Mo, ya que son los 2 metales más activos en el proceso de mejoramiento de crudos pesados y extra pesados, con tamaños de partícula inferiores a los 100 nm, debido a que proporcionan una mayor área específica comparados con los de tamaño superior, las nanopartículas metálicas se colocaron en una suspensión coloidal para mantenerlas en suspensión y así evitar formar agregados de mayor tamaño, usando

polietilenglicol como agente estabilizante, cabe señalar, que el objetivo de usar polietilenglicol es debido a que aparte de proporcionar una alta estabilidad coloidal, actúa como donador de H_2 , lo cual ayuda a mejorar el rendimiento en el proceso de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.

La metodología de la síntesis de los nanocatalizadores metálicos en suspensión se discute en la siguiente sección.

2.2.3 Síntesis de nanocatalizadores metálicos en suspensión

El diseño y la preparación de las nanopartículas han sido recientemente el centro de gran atención debido a sus importantes aplicaciones. Las nanopartículas, como su nombre indica, son partículas que tienen menos de 100 nm de diámetro.^[78] Otros investigadores, por otro lado, consideran que las nanopartículas tienen menos de 10 nm.^[78] Las nanopartículas exhiben propiedades novedosas que difieren de las de los materiales a granel. Estas propiedades varían con el tamaño de partícula. En principio, el tamaño de las nanopartículas se puede manipular para proporcionar materiales con propiedades específicas. Las nanopartículas tienen varias aplicaciones, como catálisis, remediación ambiental, nanocompuestos, nanofluidos, medicina, imágenes, resonancia magnética, revestimiento por inmersión, etc..^[99]

Las técnicas de preparación de nanopartículas se pueden dividir ampliamente en técnicas físicas, donde los materiales a granel se dividen mecánicamente en nanopartículas; y técnicas químicas, donde las nanopartículas se sintetizan a partir de la nucleación y el crecimiento de especies precursoras.^[100] La Figura 2.17 es una representación esquemática que ilustra las dos técnicas de preparación de las nanopartículas. Debido a la dependencia de las propiedades de las nanopartículas en el tamaño de las partículas, el control sobre el tamaño de las partículas ha sido reconocido como un aspecto esencial en la selección de una técnica de preparación de nanopartículas. La capacidad de producir cantidades suficientes de nanopartículas puras con estructura homogénea a un costo razonable son otros factores importantes. Además, a medida que el mundo se está haciendo más consciente del medio ambiente, las condiciones tales como el consumo mínimo de energía y materia prima, y la producción mínima de desechos peligrosos también se están volviendo cada vez más limitantes.

Las técnicas de síntesis de nanopartículas difieren en el grado en que satisfacen los requisitos anteriores. Esto ha limitado la aplicación de algunas de estas técnicas a escala de laboratorio. Hay cinco técnicas principales que caen dentro de la categoría química: (i) co-precipitación química, (ii) electroquímica, (iii) sonoquímica, (iv) procesamiento de sol-gel y (v) microemulsiones. Todas estas técnicas requieren la presencia de un agente estabilizante para evitar la agregación de las nanopartículas resultantes.^[101]

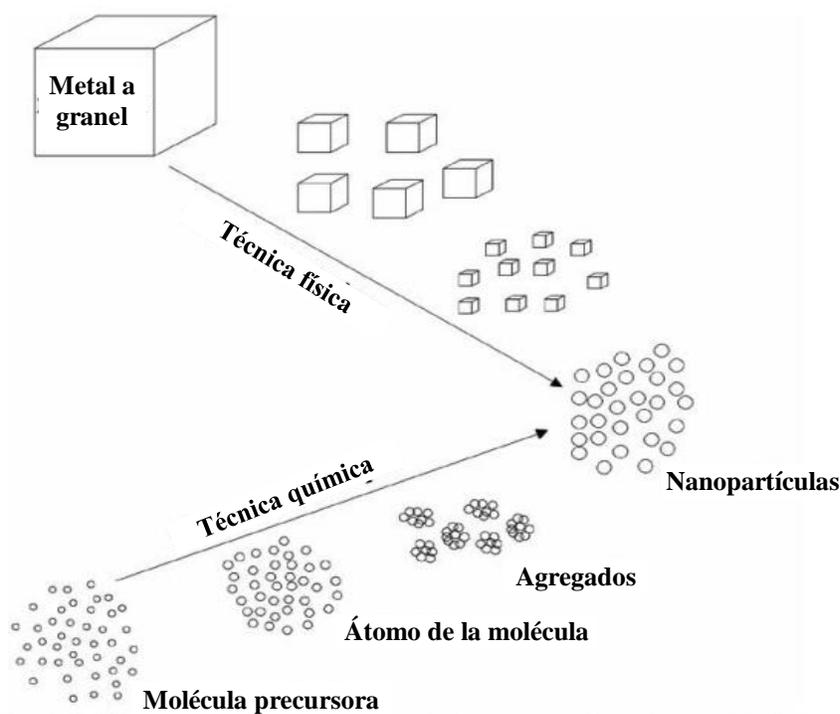


Figura 2.17 Esquema ilustrativo de las técnicas de preparación de nanopartículas ^[100].

Las nanopartículas coloidales se dispersan en un disolvente que puede ser a base de agua o un disolvente orgánico para partículas hidrófilas o hidrófobas, respectivamente, mientras que las nanopartículas anfifílicas pueden dispersarse en ambos tipos de disolventes^[102,103]. La Figura 2.18 muestra algunas moléculas de ligando hidrófobas comúnmente utilizadas. La Figura 2.19 muestra algunas moléculas de ligando hidrofílicas.

La estabilidad de las partículas coloidales está regida por la red entre las fuerzas repulsivas y atractivas que emergen a medida que las partículas se aproximan entre sí debido al movimiento browniano y/u otras fuerzas externas. Cuando las fuerzas repulsivas dominan, la

suspensión coloidal estable se mantiene, mientras que las fuerzas atractivas netas conducen a la agregación de partículas y la precipitación. La fuerza de Van der Waals es una interacción de tipo atractivo, y es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre las superficies de las partículas. Por otro lado, la repulsión electrostática y/o la estabilización estérica, actúan para estabilizar las partículas coloidales.^[104]

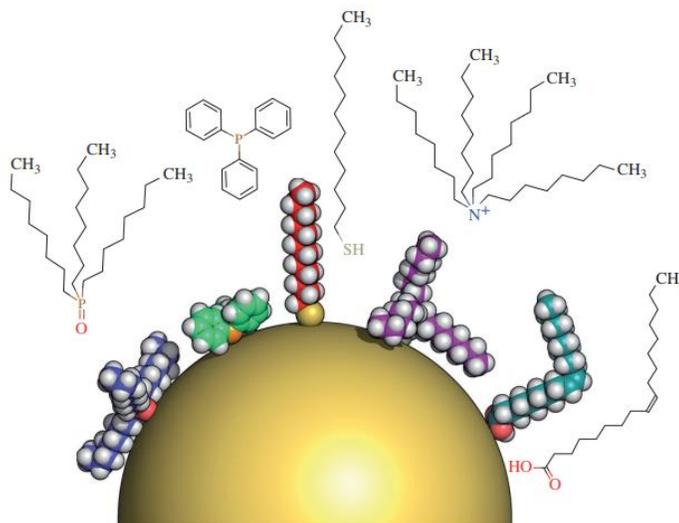


Figura 2.18 Nanopartícula metálica central con diferentes moléculas de ligando hidrófobas. De izquierda a derecha: óxido de trioctilfosfina (TOPO), trifenílfosfina (TPP), dodecanotiol (DDT), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) y ácido oleico (OA) ^[100].

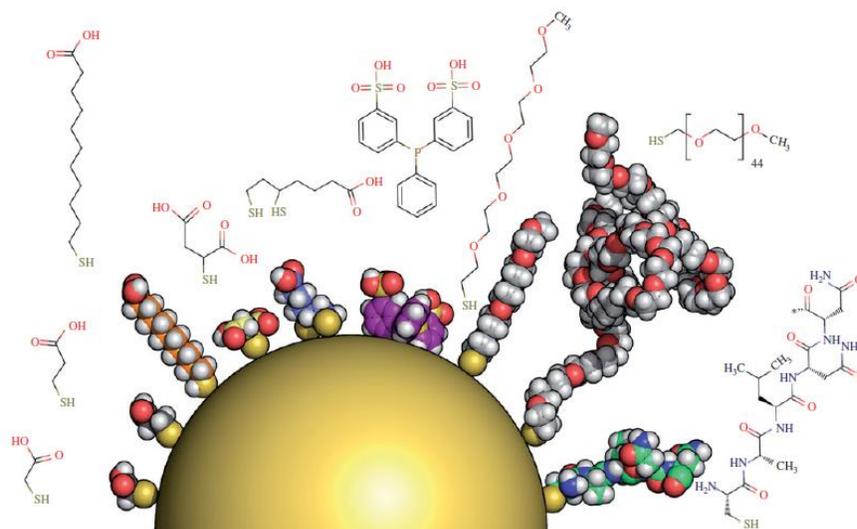


Figura 2.19 Nanopartícula metálica central con diferentes moléculas de ligando hidrófilo. De izquierda a derecha: Ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiónico (MPA), ácido mercaptoundecanoico (MUA), ácido mercaptosuccínico (MSA), ácido dihidrolípido (DHLA), trifenílfosfina bis-sulfonada, mPEG5-SH, mPEG45-SH (2000 $gmol^{-1}$) y un péptido corto de la secuencia CALNN ^[100].

La estabilización electrostática es principalmente efectiva en soluciones acuosas. Surge de una repulsión coulombina entre las partículas, que es efectiva en una capa doble eléctrica que rodea la partícula coloidal. La figura 2.20 muestra partículas metálicas coloidales que adsorben los cationes y la doble capa eléctrica circundante. La fuerza iónica y la temperatura de la solución acuosa impacta la eficacia de estabilización electrostática.^[105,106]

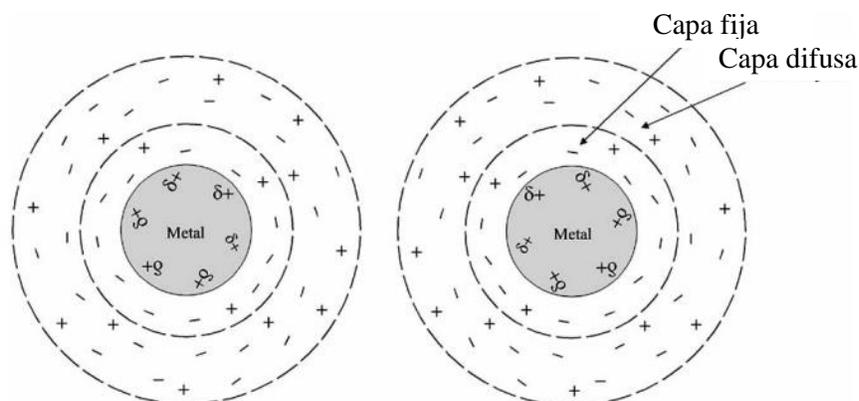


Figura 2.20 Estabilización electrostática de nanopartículas metálicas^[100].

A diferencia de la estabilización electrostática, la estabilización estérica puede ser efectiva en medios tanto acuosos como no acuosos. Se basa en la adsorción de moléculas de cadena larga, como por ejemplo surfactantes, sobre la superficie de la partícula. La adsorción de estas moléculas proporciona una capa protectora que dificulta la agregación de partículas, ya que actúan como resortes^[100]. La Figura 2.21 muestra un esquema de las partículas coloidales rodeadas por las moléculas de cadena larga en medio acuoso y aceite.

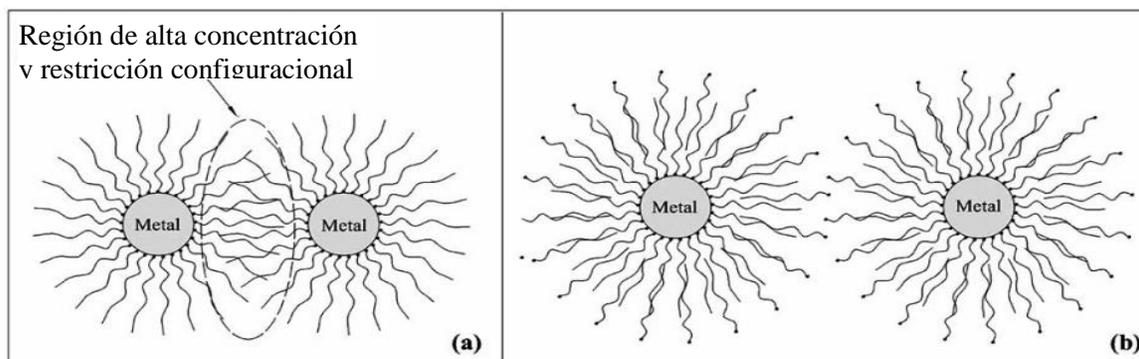


Figura 2.21 Estabilización estérica de nanopartículas metálicas: a) medio de dispersión base orgánico; b) medio de dispersión base acuoso [100].

La reducción de sales de metales de transición en solución es el método más utilizado para generar suspensiones coloidales de metales. De hecho, este método es generalmente muy simple de implementar. Se ha utilizado una amplia gama de agentes reductores para obtener materiales coloidales: gas como hidrógeno o monóxido de carbono, hidruros o sales como borohidruro de sodio o citrato de sodio, o incluso solventes oxidables como alcoholes.

Existe un número grande de trabajos de investigación donde reportan las diferentes metodologías de síntesis de partículas metálicas nanométricas, en esta sección, se presenta una revisión solo de los estudios que fueron la base para llevar a cabo la síntesis de los nanocatalizadores que se usaron en este trabajo de investigación.

En el año 2000, Bonet y col.,^[107] utilizaron diferentes alcoholes como agentes reductores en la síntesis de metales de transición coloidal tales como Rh, Pt, Pd, Os o Ir. Todas estas suspensiones coloidales fueron estabilizadas por polímeros u oligómeros orgánicos, como el alcohol polivinílico (PVA), la polivinilpirrolidona (PVP), el éter polivinílico (PVE) o la ciclodextrina, obtuvieron un buen control del tamaño de partícula entre 5-15 nm, las dispersiones coloidales permanecieron estables durante varios meses, encontraron que la adición de PVP es necesaria para evitar la sinterización entre partículas y que se tiene que controlar la cantidad de agente estabilizante agregado ya que el exceso inhibe completamente la reducción del complejo metálico.

Luo y col.,^[108] sintetizaron en el 2005, nanopartículas de paladio con una distribución de tamaño estrecha (~5nm) mediante la aplicación de polietilenglicol (PEG) y acetato de paladio (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) en ausencia de otros agentes químicos. El PEG actuó como agente reductor y estabilizador, obtuvieron alta estabilidad en las dispersiones coloidales.

En el año 2008, Liu y col.,^[109] prepararon nanopartículas de Ni monodispersas mediante reducción química con hidrato de hidrazina como agente reductor y etilenglicol como solvente. Investigaron el efecto de la cantidad de polivinilpirrolidona (PVP) en la preparación de las nanopartículas, encontraron que el tamaño promedio de partícula de níquel se puede

controlar de 103 nm a 46 nm aumentando la relación másica de PVP a $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtuvieron nanopartículas de forma esférica y monodispersadas.

Con base en el análisis realizado en la sección 2.2.1 y en la presente, se concluyó como mejor opción que el mejor procedimiento y más simple para la síntesis de nanopartículas metálicas en suspensión consiste en la reducción química de sales metálicas en solución acuosa o alcoholes utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) o hidrazina (N_2H_4) como agente reductor y un polímero como agente estabilizante. Las nanopartículas metálicas obtenidas a partir de este método son a menudo pequeñas (1-100 nm), siendo ideales cuando la productividad del catalizador se ve impulsada por el aumento del área superficial del metal activo.

2.3 Modelado cinético

Para determinar la cinética de las reacciones de hidrocrqueo con catalizadores dispersos, se han propuesto tres enfoques^[110]:

- Modelo semi-empírico con transferencia de masa.
- Modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo térmico y catalítico sin transferencia de masa.
- Modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa.

Los modelos aplican de manera generalizada para el mejoramiento de crudo pesados, residuos, bitumen y cualquier otra fracción importante de crudo.

Los métodos consisten en la creación de pseudo-componentes, considerando rangos de valores similares de temperatura de ebullición que tengan los distintos compuestos (por ejemplo, gas, nafta, destilado, gasóleo de vacío, residuos, etc.). La cantidad de pseudo-componentes se establece por la utilidad que tendrá el modelo. Un mayor número de pseudo-componentes resulta en un modelo más complejo y, por lo tanto, mayor requerimiento de capacidad de análisis y de cómputo. Un buen modelo debe tener equilibrio entre la simplicidad de aplicación y la precisión de ajuste al proceso.

Nguyen y colaboradores^[111] desarrollaron el modelo semi-empírico con transferencia de masa para la hidroconversión de residuo atmosférico que consiste en un mecanismo de reacción de cinco pseudo-componentes, como se observa en la Figura 2.22, el supuesto principal para la construcción de esta red fue que el hidro craqueo ocurre gradualmente de moléculas grandes a moléculas pequeñas por ello, y para reducir el número de parámetros a estimar, la reacción de conversión de residuos a naftas fue despreciada.

A diferencia del resto de los modelos, el modelo semi-empírico con transferencia de masa toma en cuenta la contribución del hidrógeno disuelto sobre la conversión de los residuos, haciendo aparición como término común en las ecuaciones de velocidad de reacción. Además, considera la influencia de vaporización de los pseudo-componentes tales como destilados, nafta y gas; asimismo del hidrógeno, incluyendo cálculos de equilibrio líquido-vapor y de transferencia de masa líquido-gas. Se obtuvieron ajustes entre los datos experimentales y los valores calculados por el modelo de alrededor del 95 % de intervalo de confianza.

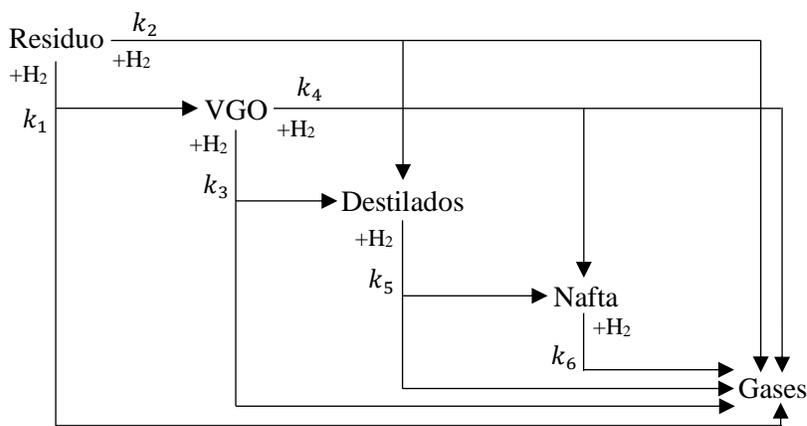


Figura 2.22 Modelo semi-empírico con transferencia de masa propuesto por Nguyen y colaboradores^[111].

Por otra parte, Almeida y colaboradores^[112] desarrollaron el modelo empírico para reacciones de hidro craqueo térmico y catalítico sin transferencia de masa. El modelo considera que la conversión del residuo se debe principalmente al efecto térmico, por lo tanto, las respectivas reacciones se incluyen en la red en forma paralela a las reacciones catalíticas, ver Figura 2.23. Otra consideración importante es que el residuo de vacío (VR) está representado

por porciones sencillas y complejas. El residuo complejo es nombrado microcarbono (MC) y representa la porción de molécula poliaromáticas. El residuo sencillo (VRS) representa a los nafténicos, parafínicos y pequeños aromáticos unidos a esos núcleos poliaromáticos.

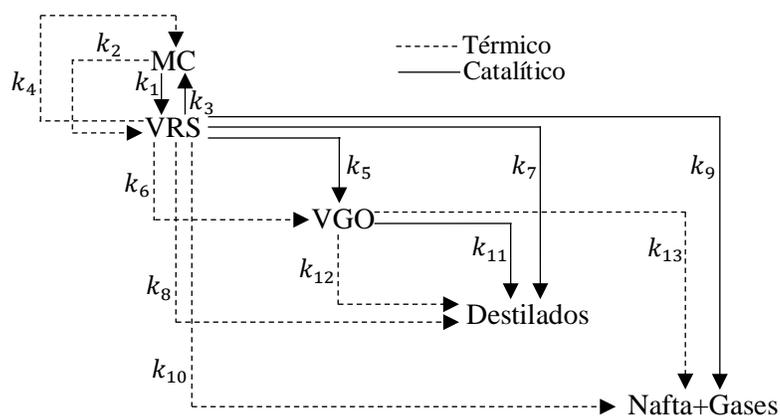


Figura 2.23 Modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo térmico y catalítico sin transferencia de masa propuesto por Almeida y colaboradores ^[112].

Por otra parte, la reacción de conversión de diesel a naftas y gas fue despreciada bajo el argumento de que, los hidrocarburos con bajo punto de ebullición tienden a ser más estables térmicamente. Se obtuvieron buenos ajustes con los datos experimentales

Una ventaja importante del modelo es su utilidad cuando se desea estudiar el efecto de la masa del catalizador sobre las reacciones de hidrocrqueo, ya que este parámetro forma parte de las expresiones de velocidad de reacción en el rubro catalítico.

El modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa es el método más simple pero útil que ha demostrado lograr buena precisión de ajuste con los datos experimentales. La transferencia de masa entre fases de reacción no se considera puesto que el volumen de control para el balance de masa es el volumen completo del reactor. Las reacciones en este modelo se llevan a cabo solo en la fase líquida y se analizan de manera independiente para cada condición de operación. Además, se aplica el supuesto de que todas las ecuaciones de velocidad de reacción son de primer orden debido al exceso de hidrógeno en el sistema reactivo, lo que permite escribir un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden.

El modelo propone un mecanismo de reacción basado en la transformación de cinco pseudo-componentes: residuo (R), gasóleo al vacío (VGO), destilado (D), nafta (N) y gas (G), como se muestra en la Figura 2.24.

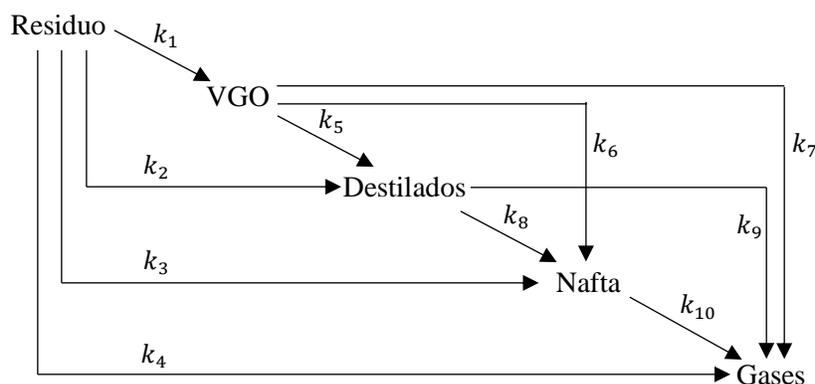


Figura 2.24 Modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa propuesto por Sánchez y colaboradores ^[113].

El mecanismo propuesto y los supuestos definidos facilitan la resolución de las ecuaciones de velocidad de reacción y, los valores calculados mediante métodos numéricos se logran ajustar a los datos experimentales independientemente de la cantidad de pruebas experimentales, a diferencia de los otros métodos (por ejemplo: variación de cantidad de hidrógeno o variación de cantidad de catalizador).

Hassanzadeh y colaboradores^[114], en 2010, utilizaron por primera vez este modelo con el fin de estudiar la cinética de la reacción de hidrocrqueo de un crudo pesado pesado, rico en residuos de destilación atmosférica (aproximadamente 48% en peso), con catalizador disperso en un reactor batch. Las evaluaciones catalíticas se realizaron bajo un gran exceso de hidrógeno en un reactor por lotes a 500 psi y a temperaturas de 320, 350 y 380 °C. El tiempo de residencia fue de 3-72 horas, con una velocidad de agitación constante de 500 rpm. Se utilizó un catalizador de níquel-tungsteno-molibdeno (Ni-W-Mo) soluble en agua con una relación de Ni/Mo = 0.3 en una concentración de 1000 ppm en peso. Se aplicó la técnica de Monte Carlo para la estimación de las constantes cinéticas. La conversión del residuo se ajustó para una reacción de primer orden con una energía de activación promedio aparente de 47.8 kcal/mol. Las constantes de velocidad relacionadas con la conversión del residuo mostraron una selectividad de

transformación hacia gasóleo al vacío. Las composiciones del producto calculadas lograron una buena concordancia con las mediciones experimentales (por debajo del 5% de error promedio absoluto).

Ortega García y colaboradores^[115] aplicaron el modelo empírico para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa a crudo pesado utilizando un catalizador ácido líquido en un reactor continuo. Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo a aproximadamente 1400 psi de presión y a temperaturas de 350 y 370 °C, durante 180 horas de reacción bajo agitación constante de 50 rpm. Se aplicó la técnica de optimización Levenberg-Marquardt modificada, lográndose un buen ajuste con los datos experimentales. Las constantes de velocidad obtenidas referente al residuo indicaron una mayor velocidad de transformación hacia destilados que hacía naftas o gasóleo al vacío y mucho mayor que hacía gases. Adicional a esto, obtuvieron valores bajos de energías de activación atribuyéndose a una buena dispersión del catalizador.

Finalmente, Kim y colaboradores^[116] modificaron el modelo agregando la posibilidad de generación de coque directamente del residuo y agrupando la nafta y el destilado en un solo pseudo-componente para contrarrestar, en los cálculos, el parámetro adicional. La evaluación catalítica la llevaron a cabo en un reactor batch a una presión de aproximadamente 1350 psi a 380 y 400 °C, utilizando 360 ppm de MoS₂ como catalizador disperso. La reacción se mantuvo en agitación constante a 1500 rpm durante 6 horas. Se aplicó la técnica de optimización Levenberg-Marquardt, haciendo uso del software Matlab, lográndose un buen ajuste con los datos experimentales. Los resultados de las constantes cinéticas muestran que la principal contribución entre las reacciones de hidrocrqueo la proporciona la conversión del gasóleo al vacío; el cuál, a una considerable mayor velocidad. se transforma a destilados presentando también una importante transformación hacia gases. La principal desventaja es la falta de objetividad en la determinación de la selectividad de reacción por la propuesta de agrupamiento de las fracciones clave (destilados y naftas) en un solo pseudo-componente.

2.3.1 Energía de activación

La constante de velocidad de reacción k no es verdaderamente una constante, es sólo independiente de las concentraciones de las especies que interactúan en la reacción. La cantidad

k es referida a la velocidad de reacción específica o constante de velocidad. Casi siempre depende fuertemente de la temperatura y de que esté presente un catalizador o no.

Fue el gran químico sueco Arrhenius quien primero sugirió que la dependencia de la velocidad de reacción específica k con respecto de la temperatura, podría correlacionarse por medio de la ecuación (2.1):

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2.1)$$

donde:

A = constante

E = energía de activación, J/mol

R = constante de los gases = 8.314 J/mol K

T = temperatura absoluta, K

Si los reactivos son radicales libres que esencialmente reaccionen de inmediato al chocar, hay usualmente energía de activación. Sin embargo, para la mayoría de los átomos y las moléculas que experimentan una reacción, se requiere una energía de activación. Dos razones son las siguientes, para reaccionar:

1. Las moléculas requieren energía para distorsionar o estirar sus enlaces de modo que puedan romperse para formar otros nuevos.
2. Las fuerzas de repulsión estérica y electrónica deben ser vencidas para que las moléculas reaccionantes se acerquen.

La energía de activación puede considerarse como una barrera para la transferencia de energía (de energía cinética a energía potencial) entre moléculas reactivas y debe ser vencida.

La ecuación postulada por Arrhenius sigue siendo el paso más importante de cinética química y aún conserva su utilidad en la actualidad. La energía de activación, E , se determina experimentalmente efectuando la reacción a diversas temperaturas. Después de sacar el logaritmo natural de la ecuación se obtiene la ecuación (2.2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.2)$$

La energía de activación puede encontrarse a partir de una gráfica de $\ln k$ en función de $(1/T)$ ^[117].

La presencia de un catalizador en el medio de reacción normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química. Sin embargo, el factor de frecuencia A , debe ser bastante más pequeño en reacciones catalíticas que en los sistemas que reaccionan en ausencia del catalizador. En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el de éstas con los centros activos del catalizador.^[118]

Con base en el análisis anterior y debido a las características de las evaluaciones catalíticas desarrolladas experimentalmente, se seleccionó el modelo empírico para reacciones de hidro craqueo catalítico sin transferencia de masa, Figura 2.24, para la obtención de los parámetros cinéticos. Se aplicó la técnica de optimización Levenberg-Marquardt, haciendo uso del software R, para la estimación de las constantes cinéticas. Finalmente, se utilizó la ecuación de Arrhenius para determinar las energías de activación correspondientes.

2.4 Estudio difusional

2.4.1 Difusión molecular

La difusión es un mecanismo que da como resultado una transferencia neta de material a través de un plano de referencia. Sin embargo, con frecuencia se encuentran dificultades para medir los flujos difusivos puros en los líquidos, ya que la transferencia de masa también puede tener lugar a través del mismo plano de referencia mediante flujo convectivo.

El flujo convectivo puede ser el resultado de (i) la existencia de un gradiente de temperatura, (ii) un cambio de volumen en la mezcla, y (iii) efectos mecánicos tales como vibración o pulsación. Se puede lograr la reducción al mínimo del flujo convectivo debido a los gradientes de temperatura mediante un control adecuado de la temperatura. El efecto del cambio de volumen de la mezcla en los coeficientes de difusión puede determinarse y el coeficiente de difusión corregido en consecuencia. La minimización de los efectos mecánicos requiere confinar el líquido bajo investigación a tubos capilares de varios tipos. Tales capilares ofrecen

una resistencia considerable al flujo convectivo, pero permiten que el proceso de difusión se produzca sin obstáculos. Esto dio lugar al uso de celdas de diafragma que emplean materiales sinterizados para la medición de flujos difusivos. Tales materiales sinterizados son esencialmente matrices de tubos capilares que confinan el líquido en el que se produce la difusión.^[119]

2.4.2 Celda de diafragma

La celda de diafragma Stokes ha sido, desde hace 67 años, la mejor herramienta para investigar sobre la difusión en líquidos. No es costoso de construir, es lo suficientemente resistente como para usar en un laboratorio y es capaz de lograr precisiones de hasta 0.2%. Las celdas de diafragma constan de dos compartimentos separados por una frita de vidrio o por una membrana porosa,^[120] ver figura 2.25 (a). Los dos compartimentos se agitan comúnmente a aproximadamente 60 rpm con un imán que gira alrededor de la celda. Inicialmente, los dos compartimentos están llenos de soluciones de diferentes concentraciones. Cuando se completa el experimento, los dos compartimentos se vacían y se miden las dos concentraciones de solución.

El coeficiente de difusión D se calcula en el diafragma poroso, ver figura 2.25 (b). Debido a que el diafragma tiene un volumen mucho más pequeño que las soluciones adyacentes, se asume que el gradiente de concentración en el diafragma es lineal en cualquier punto dado en el tiempo y, como tal, se tiene un proceso de estado pseudo estable.^[121] Los compartimentos adyacentes son mucho más grandes que el diafragma en sí, porque contiene mucho más material. Sus concentraciones cambian lentamente como resultado de la transferencia de una gran cantidad de soluto. Por el contrario, el diafragma contiene relativamente poco material. Los cambios en su perfil de concentración ocurren rápidamente. Por lo tanto, incluso si este perfil es inicialmente muy diferente del estado estacionario, se aproximará a un estado estable antes de que las concentraciones en los compartimentos adyacentes puedan cambiar mucho. Como resultado, el perfil a través del diafragma siempre estará cerca de su valor estable, aunque las concentraciones del compartimento dependan del tiempo.^[121] Esta suposición simplifica la ecuación diferencial gobernante significativamente.

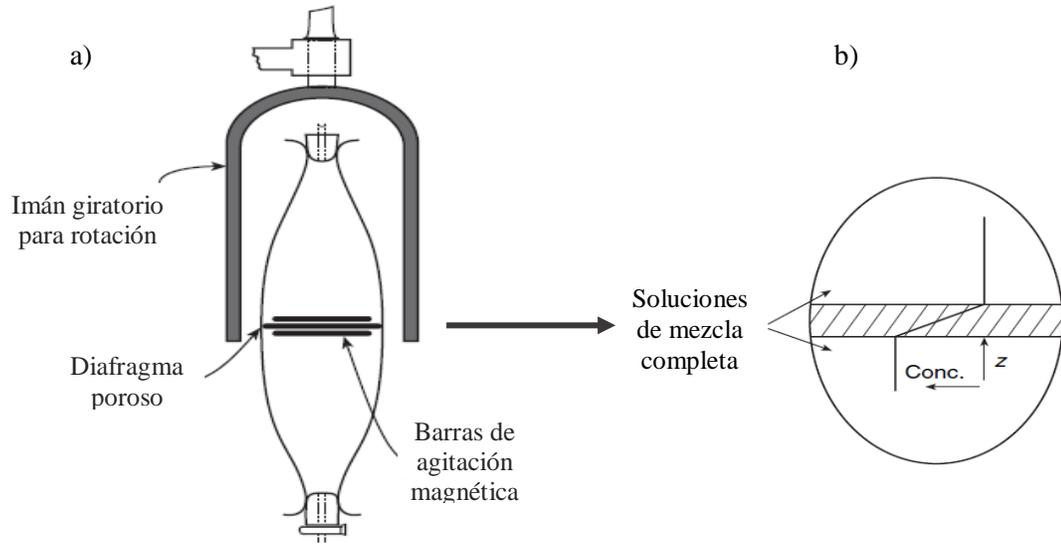


Figura 2.25 Celda de diafragma Stokes.

En este estado pseudoestacionario, el flujo a través del diafragma es el dado por la difusión de la membrana, ecuación 2.3:

$$J_A = \left[\frac{DH}{l} \right] (C_{A,inferior} - C_{A,superior}) \quad (2.3)$$

donde

A = especie a difundir en un medio B .

J_A = Densidad de flujo de cantidad de materia de A en B .

D = Coeficiente de difusión de A en B (cm^2/t).

H = Fracción del área del diafragma que está disponible para la difusión.

l = Espesor del diafragma.

$C_{A,inferior}$ = Concentración de la especie que difunde en el compartimento inferior.

$C_{A,superior}$ = Concentración de la especie que difunde en el compartimento superior.

Proponiendo un balance de masa general en los compartimentos adyacentes:

$$V_{inferior} \frac{dC_{A,inferior}}{dt} = -SJ_A$$

$$V_{superior} \frac{dC_{A,superior}}{dt} = +SJ_A$$

donde S es el área del diafragma. Si estos balances de masa se dividen entre $V_{inferior}$ y $V_{superior}$, respectivamente, y las ecuaciones se restan, se puede combinar el resultado con la ecuación de flujo para obtener la ecuación 2.4:

$$\frac{d}{dt}(C_{A,inferior} - C_{A,superior}) = D\beta(C_{A,superior} - C_{A,inferior}) \quad (2.4)$$

donde:

$$\beta = \frac{SH}{l} \left(\frac{1}{V_{inferior}} + \frac{1}{V_{superior}} \right)$$

es una constante geométrica característica particular de la celda de diafragma que se utiliza. Esta ecuación diferencial, ecuación 2.4, está sujeta a la condición inicial:

$$t = 0, \quad C_{A,inferior} - C_{A,superior} = C_{A,inferior}^0 - C_{A,superior}^0$$

Si el compartimiento superior se llena inicialmente con solvente (medio B), entonces su concentración de soluto inicial será cero.

La integración de la ecuación diferencial sujeta a esta condición da el resultado deseado, ecuación 2.5:

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left(\frac{C_{A,inferior}^0 - C_{A,superior}^0}{C_{A,inferior} - C_{A,superior}} \right) \quad (2.5)$$

Se puede medir el tiempo t y las diversas concentraciones directamente. Se puede determinar el factor geométrico β mediante la calibración de la celda con una especie cuyo coeficiente de difusión es conocido. Entonces podemos determinar los coeficientes de difusión de solutos desconocidos^[121].

2.4.3 Técnica de calibración

El factor β es una constante geométrica, particular de la celda de diafragma que se utilice y esta dependiente de S (área del diafragma disponible para la difusión) y l (espesor

efectivo del diafragma); parámetros de difícil determinación. Por lo tanto, el factor geométrico β necesita ser obtenido experimentalmente, usando un soluto con difusividad conocida.

El estándar de calibración normal para determinar β es el cloruro de potasio acuoso (KCl)^[122-124] ya que los coeficientes de difusión diferencial precisos están disponibles en un rango relativamente amplio de concentraciones, lo que lo convierte en un patrón de referencia ideal.

Dado que el enfoque del presente trabajo es para sistemas no acuosos, surge la pregunta sobre la idoneidad de usar un sistema acuoso para calibrar un diafragma para mediciones de difusión no acuosa. Mills^[125] ha demostrado que este es un procedimiento válido para emplear.

Cuando se cambia a un sistema no acuoso, la calibración obtenida de KCl acuoso se mantendrá siempre que se cumplan las siguientes condiciones:

1. Las propiedades de poro del diafragma no cambian cuando se usa un solvente no acuoso ya que los solventes no acuosos no afectan las propiedades del vidrio.
2. Las características de transferencia de masa externa en la cara de la membrana no cambian apreciablemente cuando se usa un disolvente no acuoso, siempre que se encuentre agitando a una velocidad tal que los efectos de transferencia de masa externa se minimizan, lo que generalmente se confirma experimentalmente. Para fritas de vidrio relativamente gruesas, la magnitud de la resistencia a la transferencia de masa externa es pequeña en relación con la resistencia del diafragma como resultado de la trayectoria de difusión más larga ^[126].

Después de una búsqueda exhaustiva de investigaciones previas referente al estudio de la difusión molecular de sistemas catalíticos en crudo, no se encontró alguno. Esto, muestra la importancia de llevar a cabo el análisis con el objetivo de confirmar los supuestos hechos en la descripción y discusión del comportamiento cinético obtenido de la reacción de hidrocrqueo, con catalizador disperso, en secciones previas. Se empleó la secuencia teórica descrita para el desarrollo experimental de la determinación del coeficiente de difusión del sistema coloidal catalítico en el crudo pesado.

2.5 Posible aplicación de los nanocatalizadores en suspensión para mejoramiento in situ

Una alternativa potencialmente más económica al mejoramiento del petróleo crudo pesado, que usa grandes reactores de alta presión en superficie, es el mejoramiento del petróleo antes de la producción, ya sea en un yacimiento de petróleo, cerca de un pozo productor o en el pozo productor. Ya se han propuesto proyectos de mejoramiento catalítico in situ, esto implica colocar catalizadores heterogéneos en o cerca de un pozo de producción, pasar el crudo y co-reactivos, como hidrógeno, agua o monóxido de carbono, sobre el catalizador, lograr temperaturas y presiones suficientes para un grado razonable de mejoramiento y producir el aceite mejorado.

Para ser útiles en el mejoramiento in situ, los catalizadores dispersados necesitan tener una actividad catalítica significativa en presencia de soluciones acuosas de salmuera y a temperaturas, presiones y presiones parciales de hidrógeno fuera de sus parámetros de diseño típicos. Se ha demostrado cierto éxito en el hidroprocesamiento de petróleos crudos pesados en agua utilizando un catalizador soportado, pero a condiciones de procesamiento en superficie y una actividad catalítica disminuida.

El procesamiento in situ tiene varias ventajas sobre la tecnología de mejoramiento de superficie convencional. La mejora in situ se puede aplicar pozo por pozo, de modo que no se requieren los grandes volúmenes de producción que son necesarios para los procesos en superficie. Los procesos in situ se pueden ajustar fácilmente para tener en cuenta la disminución de las tasas de producción. No hay necesidad de construir recipientes de presión grandes y costosos, ya que la formación del reservorio sirve como reactor. La mejora in situ se puede aplicar tanto en tierra como en mar adentro, en ubicaciones remotas y en lugares donde un mejoramiento en superficie sería inapropiado.

El procesamiento in situ también difiere de la mayoría de los procesos en superficie convencionales en que se tratan los petróleos crudos en el rango completo, y no fracciones específicas de un rango de ebullición como se hace comúnmente en las refinerías. Esto es particularmente importante para los componentes más pesados, que deberían sufrir reacciones más fácilmente en sus formas solubilizadas naturales. Finalmente, el coque o el lodo de los

productos que contienen cantidades concentradas de impurezas eliminadas se pueden dejar en el yacimiento, aliviando las preocupaciones ambientales y reduciendo los costos de eliminación. Un obstáculo para el procesamiento in situ con catalizadores dispersos es la posibilidad de que una vez colocados en el lugar donde se llevará a cabo la reacción, no sean recuperables, y de ser así, probablemente se desactivará significativamente debido al contacto con la salmuera y la deposición de metales que contiene el crudo.

3. Metodología

En la primera etapa del proyecto de investigación se prepararon catalizadores monometálicos de Ni y Mo, así como también catalizadores bimetálicos Ni-Mo utilizando 3 relaciones de Ni/Mo: 0.1, 0.3 y 0.5, se usó metanol como disolvente de las sales precursoras metálicas, como agente estabilizante se utilizó polietilenglicol (PEG) y borohidruro de sodio como agente reductor.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas: Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX),.

Los materiales sintetizados se sometieron a evaluación catalítica de hidrotratamiento de crudo pesado en un reactor batch de 1000 ml de volumen, bajo un intervalo de temperaturas de 310-370 °C, 1000 kg/cm² de presión de H₂, en un intervalo de tiempo de 4-72 h, y concentraciones de catalizador de 100, 500 y 1000 ppm.

El crudo pesado y los productos obtenidos después de reacción fueron analizados bajo normas ASTM para determinar su °API, viscosidad, % de azufre, SARA y % volumen de fracciones destiladas.

3.1 Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Reactivos

Los precursores se seleccionaron dependiendo de la formulación del catalizador a formar. Para este trabajo, los metales seleccionados fueron níquel y molibdeno y las formulaciones bimetálicas NiMo. Las principales razones para la selección de los precursores fueron el costo, como se muestra en la Tabla 3.1 y por razones ambientales, ya que los nitratos pueden formar NO_x cuando se descomponen.

Los precursores seleccionados son heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.98%) y acetato de níquel $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) debido al menor costo comparado con los otros precursores, las sales solubles en agua también son mucho menos costosas que aquellas que son solubles en aceite.

Tabla 3.1 Precios de sales precursoras ^[127].

Precursor soluble en agua	Precio por 100 g (pesos)	% de metal
Molibdato de amonio	19,800	48.94
Heptamolibdato de amonio	6,150	54.34
Acetilacetato de níquel	10,100	22.84
Nitrato de níquel	4,629	20.18
Cloruro de níquel	2,320	45.28
Acetato de níquel	833	23.58

Se usó etanol puro (Fermont, 98%) como disolvente, polietilenglicol (PEG) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ (Sigma-Aldrich) como surfactante y como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio (Sigma-Aldrich, 96%).

3.1.2 Preparación de los nanocatalizadores metálicos en suspensión coloidal

Todos los nanocatalizadores fueron sintetizados mediante el método de reducción química de sales metálicas disueltas en etanol, utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y como agente estabilizante se usó polietilenglicol.

Nanocatalizadores monometálicos

Se sintetizaron 2 catalizadores, uno de Ni y uno de Mo, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se agregaron 0.22 g de $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o 0.093 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ según sea el caso, dentro de un matraz Erlenmeyer con 50 ml de etanol.
2. Se colocó el matraz dentro de un baño ultrasónico por 30 minutos a una temperatura de 60 °C para lograr disolución completa de las sales metálicas.

3. Se agregaron 0.5 g de polietilenglicol, se dejó 30 minutos en sonicación constante y a 60 °C.
4. Finalmente se agregaron 0.05 g de borohidruro de sodio y se colocó nuevamente en el baño ultrasónico por 60 minutos a 60 °C.

Nanocatalizadores bimetálicos

Se sintetizaron 3 catalizadores bimetálicos, de acuerdo con las siguientes relaciones de NiMo: 0.1, 0.3 y 0.5, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se disolvieron por separado en vasos de precipitado las sales metálicas de acuerdo con cada una de las relaciones de NiMo, usando las siguientes cantidades de precursores metálicos:
 - NiMo: 0.1, se disolvieron 0.022 g de $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol y 0.084 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol.
 - NiMo: 0.3, se disolvieron 0.066 g de $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol y 0.065 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol.
 - NiMo: 0.5, se disolvieron 0.11 g de $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol y 0.047 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de etanol.
2. Se colocaron los vasos de precipitado dentro del baño ultrasónico por 30 minutos a una temperatura de 60 °C para lograr disolución completa de las sales metálicas.
3. Se introdujeron ambas soluciones en un matraz Erlenmeyer y se colocó dentro de un baño ultrasónico por 30 minutos a una temperatura de 60 °C para lograr mezclar ambas soluciones.
4. Se agregaron 0.5 g de polietilenglicol, se dejó 30 minutos en sonicación constante y a 60 °C.
5. Finalmente se agregó 0.05 g de borohidruro de sodio y se colocó nuevamente en el baño ultrasónico por 60 minutos a 60 °C.

En la tabla 3.2 se muestra la nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.2 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Descripción
NiNPs	Catalizador monometálico de níquel
MoNPs	Catalizador monometálico de molibdeno
NiMoNPs-0.1	Catalizador bimetalico relación molar Ni/Mo:0.1
NiMoNPs-0.3	Catalizador bimetalico relación molar Ni/Mo:0.3
NiMoNPs-0.5	Catalizador bimetalico relación molar Ni/Mo:0.5

3.2 Caracterización de los nanocatalizadores

Después de que se sintetizaron los nanocatalizadores, se caracterizaron utilizando diferentes técnicas para evaluar su tamaño, morfología y fases metálicas creadas. La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala experimental e industrial, así como la optimización de los procesos catalíticos para su posible aplicación a nivel industrial. El propósito principal consiste en entender la interrelación entre la actividad y la selectividad del catalizador con sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos materiales catalíticos son:

- Dispersión de Luz Dinámica (DLS)
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Difracción de Rayos X (DRX)

3.2.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Esta técnica permitió analizar la distribución del tamaño promedio de las partículas y el índice de polidispersidad de las mismas, este índice consiste en un número que se calcula a partir de 2 parámetros que se ajustan a los datos de correlación (análisis de cumulantes). El índice de polidispersidad es adimensional, y se escala de tal modo que los valores inferiores a 0.05 rara vez se observan, excepto con patrones altamente monodispersos. Los valores mayores a 0.7 indican que la muestra posee una distribución muy amplia, y probablemente no sea apta para la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).

La dispersión de luz dinámica (DLS) es una técnica para medir el tamaño de partícula de las suspensiones coloidales. En DLS, la muestra se ilumina con un rayo láser y la intensidad de la luz dispersada resultante producida por las partículas, fluctúa a una velocidad que depende del tamaño de las partículas. La intensidad de la luz dispersada fluctúa debido a las partículas que experimentan un movimiento browniano aleatorio. El análisis de estas fluctuaciones de intensidad permite la determinación de la distribución de los coeficientes de difusión de las partículas, que se convierten en una distribución de tamaño utilizando teorías establecidas.

El coeficiente de difusión de las esferas coloidales está bien descrito por la ecuación de Stokes-Einstein, ecuación (3.1):

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_{solvente}r} \quad (3.1)$$

donde, D = coeficiente de difusión ($m^2 \cdot s^{-1}$)

T = temperatura (K)

r = radio de la partícula

k = constante de Boltzman ($J \cdot K^{-1}$)

$\mu_{solvente}$ = viscosidad del solvente ($Pa \cdot s^{-1}$)

Esta correlación se puede entender mejor en la Figura 3.1. A medida que las partículas se mueven más rápido, la correlación decae más rápido con el tiempo, y para partículas más grandes es lo opuesto.

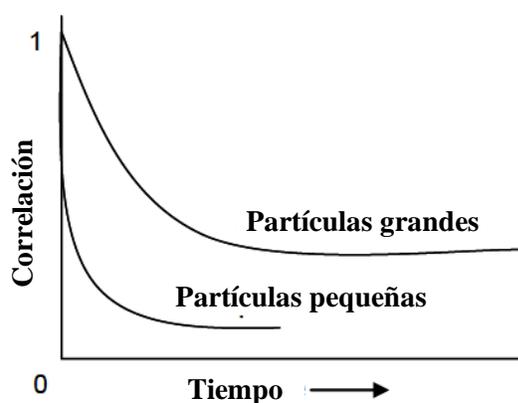


Figura 3.1 Representación de la correlación DLS.

La relación de Stokes-Einstein muestra que el movimiento browniano es inversamente proporcional al tamaño: una partícula más grande se difundirá más lentamente que una partícula pequeña. La temperatura y la viscosidad se deben conocer con precisión, ya que la temperatura es directamente proporcional a la velocidad de difusión: el aumento de la temperatura aumentará el movimiento browniano. La relación Stokes-Einstein también muestra que el aumento de la viscosidad del disolvente reducirá el movimiento browniano.

El diámetro medido de DLS en el agua, se denomina diámetro hidrodinámico y se ilustra en la Figura 3.2. Dicta cómo la partícula se mueve dentro del líquido con el supuesto de que todas las partículas son esféricas. $1/K$ (longitud de Debye) es el espesor de la doble capa eléctrica, o capa de carga iónica, y depende de la fuerza iónica del medio. En medios orgánicos, una capa de carga iónica (es decir, una capa externa) no está presente, lo que reduce la interacción de las partículas con los medios solventes, por lo que no afecta la medición directa de DLS.

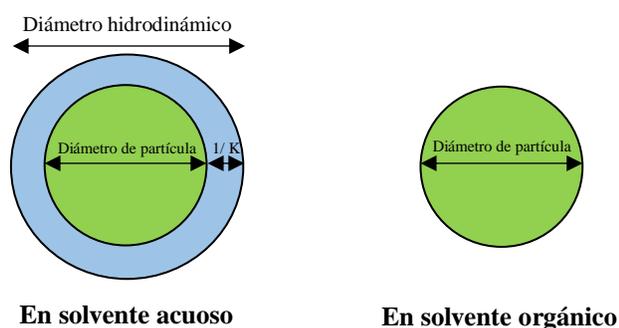


Figura 3.2 Diámetro hidrodinámico (efecto de la fuerza iónica).

Las partículas suspendidas en un medio líquido tienden a aglomerarse y asentarse con el tiempo. La sonicación prepara las muestras para medir las partículas dispersadas. Sin embargo, existe un momento crítico para la sonicación más allá del cual se produce la aglomeración.

Se usó un tiempo de sonicación de 10 minutos para cada muestra para dispersar las partículas nanométricas, ya que se encontró que los períodos de sonicación de menos de 10 minutos redispersaban las partículas y los períodos de más de 20 minutos dieron como resultado una aglomeración parcial.

La concentración de partículas también es un parámetro importante para el análisis de DLS, ya que las altas concentraciones de partículas dan como resultado un aumento en las mediciones del tamaño de partículas debido a la aglomeración. Estos tamaños de partículas se pueden aumentar a grados más allá de las limitaciones de medición del instrumento ($\geq 10 \mu\text{m}$). Las altas concentraciones de partículas también conducen a altas opacidades de la muestra que también impiden que el instrumento proporcione mediciones significativas.

Por estas razones, los catalizadores en suspensión sintetizados se dispersaron con solvente/estabilizante adicional fresco (es decir, "libre de partículas") para obtener relaciones razonables de señal-ruido. Se utilizó la relación: 1 parte de catalizador en suspensión y 9 partes de solvente estabilizante.

Las muestras se transfirieron a viales de vidrio de 20 ml con tapón de rosca y se colocaron en el baño de sonicación por 10 minutos para redispersar las partículas metálicas, antes de realizar la medición en el DLS se midió el índice de refracción de la muestra colocando 0.5 ml en el refractómetro automático Abbemat-300 de la marca Anton Paar, posteriormente se colocaron 10 ml de muestra en la celda de vidrio del equipo DLS Litesizer-500 de la marca Anton Paar donde se realizaron las mediciones de tamaño de partícula de los nanocatalizadores en suspensión.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para determinar la estructura superficial y tamaño aproximado de las nanopartículas. Una ventaja significativa de las imágenes SEM es que producen imágenes con una calidad tridimensional. Esta profundidad nos dará más información sobre la forma de las partículas.

La técnica SEM utiliza un cañón de electrones para bombardear la muestra en un vacío bajo. El haz de electrones se escanea en un patrón rectangular de líneas paralelas llamadas ráster, y también se escanea mediante la retrodispersión o el detector secundario en función del detector que se utilizará. Después de que el detector recibe la señal, se envía al tubo de rayos catódicos, en el cual la señal se amplifica y muestra la imagen producida al usuario.

Las nanopartículas se separaron de la suspensión mediante centrifugación y posteriormente fueron lavadas en 2 ocasiones con etanol y una con acetona, se colocó una gota de la muestra en una cinta de carbón colocada sobre una rejilla de cobre y se secó a temperatura ambiente. La muestra en la cinta de carbón se examinó utilizando un SEM PHILIPS XL30 a una aceleración de voltaje 15 kV.

3.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño y morfología de las nanopartículas metálicas. En un tubo cónico para centrifuga se colocó 5 ml de la muestra, se le agregaron 15 ml de etanol, se colocó en sonicación por 10 minutos y se sometió a centrifugación a 10,000 RPM por 10 minutos, se retiró solo la parte líquida del tubo y se agregaron 20 ml de etanol fresco, se sonicó el mismo tiempo y nuevamente se centrifugo a las mismas condiciones, este procedimiento se realizó 4 veces, el precipitado obtenido se colocó en 20 ml de acetona, se sometió a sonicación por 10 minutos para dispersar las partículas. Una gota de la solución se depositó sobre una película de carbón soportada en rejillas de cobre y se secó a temperatura ambiente. La muestra en la rejilla se examinó utilizando un TEM JEOL JEM-2200FS con filamento de emisión de campo operado a una aceleración de voltaje de 200 kV.

3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica permitió caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de las nanopartículas metálicas.

El método se basa en el hecho de que un patrón de DRX es único para cada sustancia cristalina. Por lo tanto, si el patrón de una muestra desconocida coincide con el de una muestra auténtica y conocida, se puede asumir la identidad química. DRX es una técnica no destructiva y es el único método analítico que puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Sin embargo, los métodos cuantitativos (como los que involucran el modelado de patrones) son computacionalmente intensivos y solo pueden aplicarse con un potente software analítico.

Los rayos X son radiación electromagnética que se genera cuando un haz de electrones enfocado a través de un campo de alto voltaje bombardea un objetivo sólido estacionario o giratorio. Cuando los electrones chocan con los átomos en el objetivo y disminuyen la velocidad, se emiten rayos X. Los electrones de alta energía también expulsan electrones de la capa interna en los átomos a través del proceso de ionización. Cuando un electrón libre llena la capa, se emite un fotón de rayos X con la energía característica del material objetivo. Cuando los fotones de rayos X chocan con los electrones en los átomos de la muestra, algunos fotones del haz incidente se desviarán de la dirección del viaje original.

Esta dispersión transporta información sobre la distribución de electrones en los materiales. Las ondas difractadas de diferentes átomos pueden interferir entre sí y la distribución de intensidad resultante está fuertemente modulada por esta interacción. La difracción se produce cuando las ondas interactúan con una estructura regular cuya distancia de repetición es aproximadamente la misma que la longitud de onda. Sucede que los rayos X tienen longitudes de onda del orden de unos pocos angstroms, lo mismo que las distancias interatómicas típicas en sólidos cristalinos. Los sólidos cristalinos tienen átomos que se disponen de forma periódica para producir ondas difractadas que consisten en máximos de interferencia brusca (es decir, picos) con la misma simetría que en la distribución de los átomos. Los picos en un patrón DRX están directamente relacionados con las distancias atómicas. Para un conjunto dado de planos de red cristalina (Figura 3.9), la ley de Bragg, ecuación (3.2), expresa la condición para que ocurra una difracción (picos):

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

donde, λ = longitud de onda de los rayos X

θ = ángulo de dispersión

n = orden del pico de difracción

d = distancia interplanar

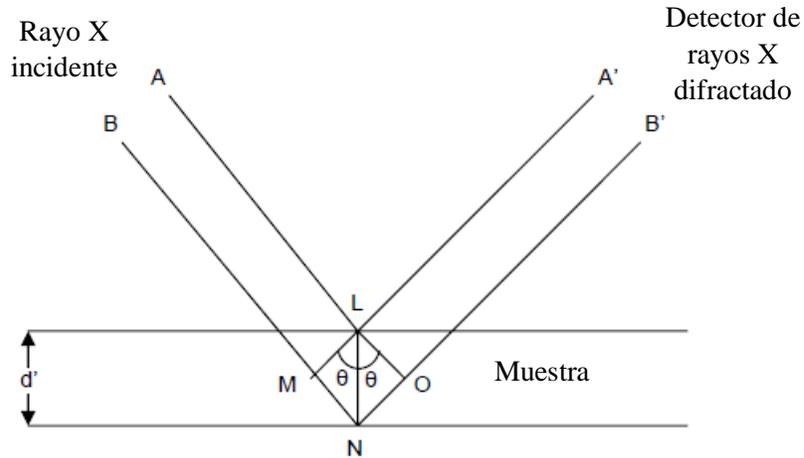


Figura 3.3 Esquema de reflexión de rayos X de dos planos de un átomo en un sólido.

Los patrones de DRX se registraron en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-500. utilizando radiación K-alfa de cobre ($\lambda = 1.5406$ angstroms) a una tensión de tubo de 40 kV y una corriente de tubo de 40 mA con una velocidad de exploración de $2^\circ/\text{min}$ en un rango de 2θ desde 3° y 80° . El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Comité of Powder Diffraction Standars (JCPDS), los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fases activas presentes.

3.3 Evaluación catalítica

Las condiciones de operación típicas para el hidrocrqueo con catalizadores dispersos a escala de laboratorio y piloto son similares a las utilizadas a escala industrial con catalizadores soportados, como se muestra en la Tabla 3.3. Las condiciones de operación se seleccionan según el tipo de reacción que se realizará y la alimentación utilizada.^[128,129] En el caso de reacciones de hidrocrqueo en fase dispersa, de acuerdo con las condiciones de operación, se pueden clasificar en:^[130,131]

- *Moderado*: si las condiciones de presión y temperatura son inferiores a 80-100 kg/cm² y 410 °C respectivamente. Cuando los petróleos crudos pesados o los residuos se hidrocrquean, se alcanza una conversión de residuos de vacío inferior al 50%.

- *Severo*: cuando las condiciones de presión y temperatura son superiores a 80-100 kg/cm² y 410 ° C, respectivamente. La conversión de residuos de vacío es superior al 50% cuando los petróleos pesados o los residuos se hidrocraquean.

Tabla 3.3 Condiciones típicas de operación de reacciones con catalizador dispersado ^[132].

Tipo de Reacción	P (kg/cm²)	T (°C)	t (Horas)	Relación H²/Hidrocarburo (m³/m³)
Hidrogenolisis	20-60	300-450	1-6	140-900
Hidrogenación	60-200	160-400	2-16	90-1800
Hidrocraqueo	60-160	350-480	2-6	140-1800

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch de 1000 ml de volumen de la marca Parr, equipado con un controlador de temperatura y agitación modelo 4848, un indicador de presión y un sistema automatizado de enfriamiento interno. El procedimiento que se llevó a cabo para las evaluaciones catalíticas es el siguiente:

1. El reactor se cargó con 200 gramos de crudo pesado
2. Se agrego la masa del catalizador dependiendo de la concentración deseada
3. El reactor fue cerrado y se presurizo con nitrógeno a una presión de 120 kg/cm² para verificar la hermeticidad.
4. Se purgo con hidrógeno durante 10 minutos para asegurar que no quedara aire dentro del reactor.
5. Se presurizo con hidrógeno a 100 kg/cm²
6. El reactor se calentó a 90 °C, en ese punto se encendió el sistema de agitación a 120 rpm, esto con la finalidad de distribuir el catalizador en el crudo.
7. Luego se aumentó la temperatura a una velocidad de 100 °C/h hasta llegar a la temperatura deseada y en ese momento comenzó el tiempo de reacción.
8. Una vez concluido el tiempo de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente.

9. Se procedió a despresurizar el reactor, se tomó la muestra de los gases para su análisis y el resto se introdujo en un recipiente con hidróxido de sodio para neutralizar la acidez.
10. Ya despresurizado el reactor, se procedió a su apertura para finalmente extraer los productos líquidos para ser analizados, el catalizador puede ser recuperado mediante filtración.

En la Figura 3.4 se muestra el diagrama del sistema de reacción que se utilizó en las pruebas catalíticas.

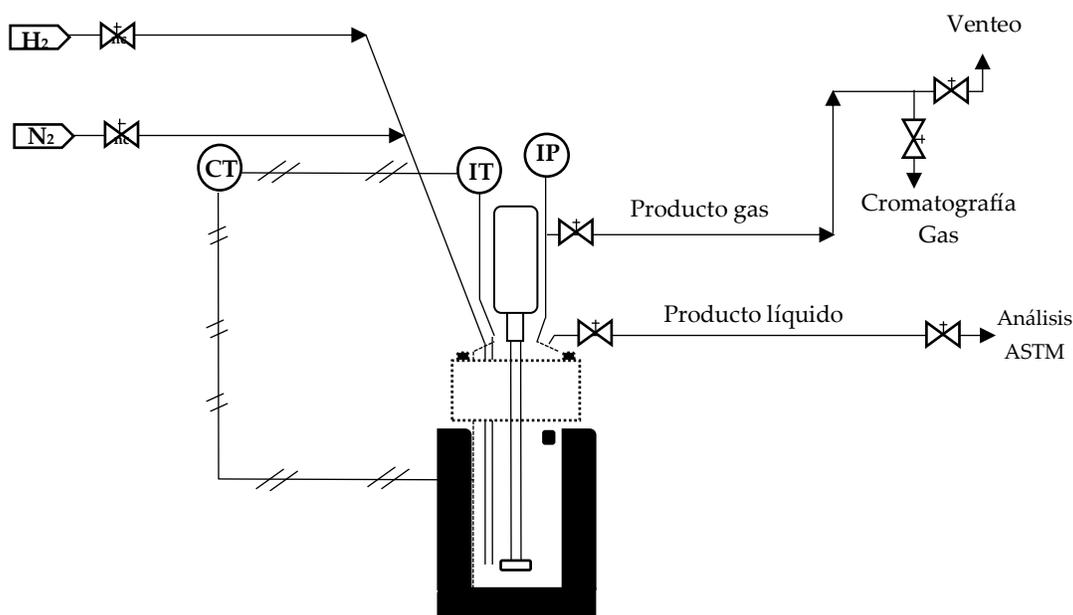


Figura 3.4 Diagrama del sistema de reacción utilizado en las pruebas de hidrotratamiento.

Las pruebas catalíticas para el hidrotratamiento de crudo pesado se llevaron a cabo en 3 etapas:

- I. Determinación de las condiciones óptimas de operación
- II. Selección del mejor catalizador
- III. Información experimental para estudio cinético

3.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de operación

Para estas pruebas se seleccionó el catalizador en base a Mo, ya que diferentes fuentes bibliográficas mencionan que es el que mejores resultados arrojo en los trabajos de investigación relacionados al mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.^[96,98,135]

La operación del reactor fue isotérmica y por lotes, por lo tanto, la caída de la presión del hidrógeno no se compensó durante la reacción. Las condiciones de operación se variaron en los siguientes rangos: presión de hidrógeno inicial de 80-100 kg/cm², tiempo de reacción de 3-5 horas y temperatura de 350-370 ° C. La velocidad de agitación se mantuvo constante a 120 rpm.

Los rangos de presiones y temperaturas fueron elegidos porque es bien sabido que en estas condiciones, ocurren reacciones de hidrotratamiento y no hay precipitación de sedimentos.^[135, 136,137]

Durante cada experimento, el reactor se cargó con 200 gramos de petróleo crudo. En la tabla 3.4 se muestra el diseño de experimentos de las pruebas realizadas.

Tabla 3.4 Diseño de experimentos para determinación de condiciones de operación.

No. de Prueba	Temperatura (°C)	Presión (kg/cm ²)	Tiempo (h)
1	350	80	3
2		80	4
3		80	5
4	370	80	3
5		80	4
6		80	5
7	350	100	3
8		100	4
9		100	5
10	370	100	3
11		100	4
12		100	5

En cada una de las pruebas se evaluaron 3 parámetros a los productos obtenidos de reacción para poder seleccionar las condiciones de operación: viscosidad, gravedad API y % en peso de asfáltenos.

3.3.2 Selección del mejor catalizador

Una vez seleccionadas las condiciones de operación (temperatura, presión y tiempo), se realizaron evaluaciones catalíticas a los catalizadores monometálicos de Ni y Mo variando 4 concentraciones: 0, 100, 500 y 1000, para observar el efecto en el mejoramiento del crudo pesado, así como también se evaluaron los 3 catalizadores bimetálicos con las siguientes relaciones Ni/Mo: 0.1, 0.3 y 0.5, para estas últimas pruebas se utilizó una concentración de 500 ppm.

En la tabla 3.5 se muestra el diseño de experimentos de las pruebas realizadas.

Tabla 3.5 Diseño de experimentos para la selección del mejor catalizador.

No. de Prueba	Catalizador	Concentración (ppm)
1	-	0
2	NiNPs	100
3	NiNPs	500
4	NiNPs	1000
5	MoNPs	100
6	MoNPs	500
7	MoNPs	1000
8	Ni/MoNPs-0.1	500
9	Ni/MoNPs-0.3	500
10	Ni/MoNPs-0.5	500

En cada una de las pruebas se evaluaron 3 parámetros a los productos obtenidos de reacción para poder seleccionar las condiciones de operación: viscosidad, gravedad API y % de conversión de asfáltenos.

3.3.3 Información experimental para estudio cinético

Una vez seleccionado el mejor catalizador, se realizaron evaluaciones catalíticas para obtener datos experimentales para realizar un estudio cinético de las reacciones de hidrotratamiento. Las condiciones de operación se variaron en los siguientes rangos: tiempo de reacción de 3-5 horas y temperatura de 310-370 °C, la presión de hidrogeno y la concentración del catalizador se mantuvieron constantes. En la tabla 3.6 se muestra el diseño de experimentos de las pruebas realizadas.

Tabla 3.6 Diseño de experimentos para el estudio cinético.

No. de Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	310	4
2		12
3		24
4		36
5		48
6		60
7		72
8	330	4
9		12
10		24
11		36
12		48
13		60
14		72
15	350	4
16		12
17		24
18		36
19		48
20		60
21		72
22	370	4
23		12
24		24
25		36
26		48
27		60
28		72

Las composiciones de las fracciones de hidrocarburos productos de las reacciones experimentales se determinaron mediante el método de prueba estándar para la destilación de petróleo crudo de acuerdo con el método ASTM-D-2892-18a y mediante balances de masa.

3.4 Caracterización del crudo pesado y productos de reacción

Las propiedades físicas y químicas del crudo pesado y de los productos obtenidos de reacción fueron determinadas de acuerdo a los métodos ASTM, que son las más utilizadas en el área petrolero.

3.4.1 Gravedad API

La gravedad API es una medida que está en función de la densidad, describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua y se calculó mediante la ecuación (3.3).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\frac{\text{Densidad del crudo a } 15^{\circ}\text{C}}{\text{Densidad del H}_2\text{O a } 15^{\circ}\text{C}}} - 131.5 \quad (3.3)$$

Este parámetro es útil para conocer la calidad del petróleo, entre más alta es la gravedad API, el petróleo se considera de mejor calidad, físicamente, da una idea de la composición del crudo, es más ligero cuanto mayor es su $^{\circ}\text{API}$, con mayor proporción de destilados ligeros y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor comercial como gasolinas y gasóleos mediante un esquema de refinación simple, mientras que un crudo con menor $^{\circ}\text{API}$, más pesado, necesitará de un esquema de refinación más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados. La Tabla 3.7 muestra la clasificación del petróleo en función de la densidad y la gravedad API.

Tabla 3.7 Clasificación del petróleo en función de la gravedad API.

Petróleo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extrapesado	> 1.0	10
Pesado	0.92 – 1.0	10 - 22.3
Mediano	0.87 – 0.92	22.3 – 31.1
Ligero	0.83 – 0.87	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Las mediciones de gravedad API se realizaron en el densímetro de la marca Anton Para modelo DMA-4200M, el cual utiliza un método equivalente al método ASTM-D287, las ventajas de este equipo es que solo se necesitan 10 ml de muestra y un tiempo de 12 minutos para realizar la medición.

3.4.2 Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido a deformarse bajo tensión de corte o tensión de extensión. La viscosidad describe la resistencia de un fluido a fluir y puede considerarse como una medida de la fricción molecular interna.

Es una de las propiedades más importantes del petróleo en los aspectos operacionales de producción (extracción), transporte y procesamiento.

Para las mediciones se utilizó el viscosímetro rotacional de la marca Brookfield modelo DVII+Pro, este equipo mide la fuerza requerida para rotar un disco o una copa hueca sumergida en el petróleo a una velocidad predeterminada. Se combina con un baño de agua con temperatura controlada modelo TC-502 de la misma marca, este ayuda a obtener resultados más precisos.

3.4.3 Análisis SARA

El análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) es un análisis composicional cuantitativo, que se basa en diferencias de solubilidad y polaridad de los

componentes del petróleo. Los asfáltenos son el componente más pesado del petróleo crudo, generalmente separado al recoger su precipitado del crudo diluido con alcanos de cadena lineal, como n-pentano o n-heptano, como se muestra en la Figura 3.5. La porción restante a partir de entonces se conoce como máltenos (mezcla de saturados, aromáticos y resinas). En este estudio, la fracción de asfáltenos se precipitó del petróleo crudo pesado o del crudo mejorado utilizando n-heptano de acuerdo con el método ASTM D4124.

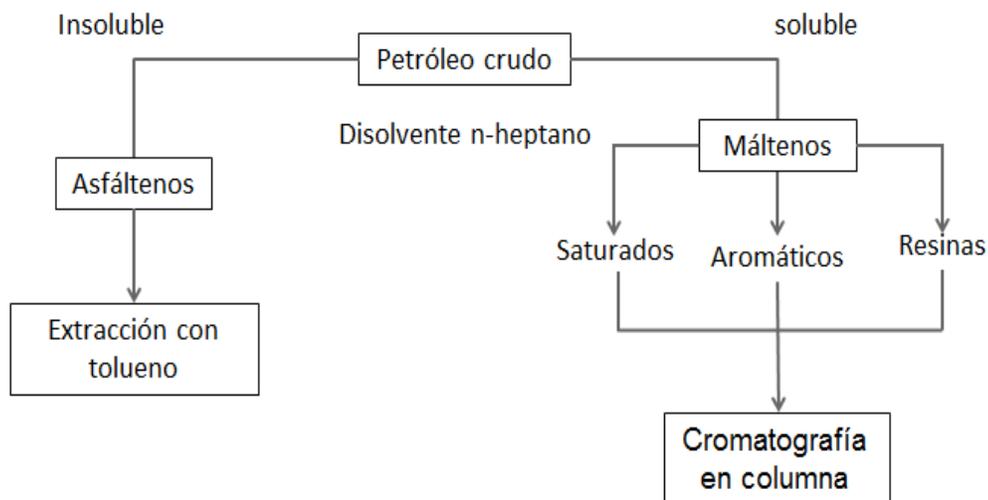


Figura 3.5 Esquema del procedimiento del análisis SARA.

El procedimiento para la separación de asfáltenos se realizó de la siguiente manera: 1 g de la muestra se mezcló con 40 ml de n-heptano, que se usó como agente precipitante. La mezcla de crudo más n-heptano se agitó durante 4 horas usando un agitador magnético. Después de eso, la mezcla se dejó durante 24 horas para permitir que los asfáltenos precipitaran y se sedimentaran. La fracción precipitada se filtró al vacío utilizando un papel filtro Whatman con un tamaño de poro de 11 μm y 4.25 cm de diámetro para separar la porción soluble n-heptano (es decir, los máltenos) de la porción de asfáltenos (es decir, insoluble en n-heptano). Los asfáltenos filtrados se lavaron con n-heptano hasta que se observó un líquido incoloro en el filtro. El papel filtro y el precipitado se secaron bajo un flujo de gas inerte (N_2) en la campana durante 24 horas para eliminar cualquier n-heptano residual, y luego se pesaron los asfáltenos precipitados. El porcentaje en peso del contenido de asfáltenos se calculó por medio de la ecuación (3.4).

$$\% \text{ en peso de asfáltenos} = \frac{\text{peso de los asfaltenos precipitados secos(g)}}{\text{peso del petróleo (g)}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.4.4 Contenido de azufre

El azufre puede presentarse como azufre elemental (S) y sulfuro de hidrogeno (H₂S), que se encuentran disueltos en el crudo; también puede encontrarse formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, entre otros. El contenido en azufre depende del origen y antigüedad del crudo, los hay con un contenido muy bajo, con valores del orden del 0.1% en peso hasta con valores superiores al 6% en peso, ambos extremos son excepciones, y normalmente el intervalo se encuentra entre el 0.2 y el 4 % en peso.

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladaría casi en su totalidad a los productos de refino, que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido, será necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos industriales que encarecen la operación, por esta razón, los crudos de bajo azufre necesitaran de procesos más suaves, y normalmente su valoración en el mercado será superior a los de alto azufre.

El contenido de azufre se midió mediante el método ASTM-D4294 por medio del analizador de azufre en petróleo de la marca Horiba modelo SLFA-2100/2800.

3.4.5 Destilación simulada

La destilación simulada es la técnica más utilizada para la determinación de las curvas de destilación del producto líquido hidrotratado en diferentes intervalos de tiempo durante el curso de la reacción porque requiere una cantidad de muestra del orden de microlitros y un tiempo de análisis relativamente corto. Esto hace que sea muy conveniente evitar la alteración de la operación por lotes porque la cantidad de muestra extraída del reactor es pequeña.^[111,138]

Por lo general, los datos de destilación simulada se interpretan agrupándolos en varias fracciones de rango de ebullición, lo que proporciona una manera razonable de establecer los cambios en la composición del producto en función de las diferencias de los puntos de ebullición

entre la alimentación y los productos. Los puntos de ebullición típicos de las fracciones de petróleo son: ^[128,131,132]

- Gas (<10 °C)
- Nafta ligera (10-71 °C)
- Nafta media (71 -177 °C)
- Nafta pesada (177 -204 °C)
- Combustible para aviones (204-274 °C)
- Queroseno (274-310 °C)
- Gasóleo (316-343 °C)
- Gasóleo ligero de vacío (343-454 °C)
- Gasóleo pesado de vacío (454-538 °C)
- Residuos de vacío (R 538 °C+)

Se pueden utilizar diferentes rangos de ebullición y número de fracciones. El menor número de fracciones, por supuesto, facilita el desarrollo del modelo cinético, es decir, un menor número de parámetros a estimar, pero la composición detallada del producto no se calcula adecuadamente.

La destilación simulada se midió utilizando un cromatógrafo de gases Agilent modelo 7890A de acuerdo con el método ASTM-D7169.

3.5 Análisis cinético

Para determinar la cinética de la reacción, el procedimiento más común es medir las propiedades y la composición de los productos en función del tiempo para un conjunto de condiciones operativas. Para cualquier método de operación seleccionado, la cinética química se puede obtener solo con la composición del producto líquido.

La composición del gas generalmente no se mide como una función del tiempo porque su masa es más pequeña dentro del reactor, lo que afectaría el balance de masa y la presión en la operación batch. Generalmente, la composición del gas se puede medir descargando completamente el reactor.

Las muestras líquidas tomadas del reactor en diferentes intervalos de tiempo y temperatura se analizan para determinar sus propiedades y composición.

A partir del análisis de resultados obtenidos en la evaluación catalítica, se realizaron pruebas experimentales adicionales variando tiempos de residencia en el reactor (4, 12, 24, 36, 48, 60, 72 horas) para cada temperatura de reacción, haciendo uso del catalizador que mostró mejor desempeño catalítico. Se establecieron como temperaturas de reacción 310, 330, 350 y 370 °C.

Las composiciones de las fracciones de hidrocarburos productos de las reacciones experimentales se determinaron mediante el método de prueba estándar para la destilación de petróleo crudo de acuerdo con la ASTM-D7169 y mediante balances de masa.

Se utilizó el mecanismo de reacción propuesto por Sánchez y col.^[113], Figura 2.24. Las fracciones de hidrocarburos establecidas en el mecanismo como pseudo-componentes se definen como: residuo no convertido, R (punto de ebullición >538 °C); gasóleo al vacío, VGO (punto de ebullición a partir de los 343 hasta los 538 °C); destilados, D (punto de ebullición a partir de los 204 hasta los 343 °C); nafta, N (punto de ebullición < 204 °C); y gases, G (hidrocarburos C₁-C₄, H₂S y NH₃).

El orden cinético de la ecuación de la velocidad de reacción del hidrocrqueo de residuos se determinó mediante la integración de la ecuación general de orden “*n*” (ecuación (3.5)):

$$r_R = kC_R^n \quad (3.5)$$

obteniéndose, por lo tanto:

$$C_R^{calc} = [C_{R_0}^{1-n} + kt(n-1)]^{1/(1-n)} \quad (3.6)$$

donde C_R es el porcentaje en peso del residuo a diferentes tiempos, C_{R_0} es el porcentaje en peso del residuo en la alimentación, t es el tiempo de residencia, k es la constante de velocidad global, y n el orden de reacción.

De manera adicional, se llevó a cabo, para cada orden de reacción propuesto, la minimización de la suma del error cuadrático (SSE) entre los porcentajes en peso del residuo obtenidos experimentalmente y aquellos valores calculados (C_R^{calc}) con el fin de confirmar la correcta selección del orden cinético.

El modelo empírico seleccionado, para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa, consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales, ecuación (3.7):

$$\frac{d\bar{Y}}{dx} = \bar{g}(x, \bar{Y}, \bar{b}) \quad (3.7)$$

donde:

$\frac{d\bar{Y}}{dx}$ = vector de los derivados de \bar{Y}

\bar{g} = vector de las funciones

x = variable independiente (tiempo de reacción)

\bar{Y} = vector de las variables dependientes (C_R, C_{VGO}, C_D, C_N y C_G)

\bar{b} = vector de los parámetros desconocidos ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9$ y k_{10})

Si se tienen las condiciones límite y el vector \bar{b} logra ser estimado, las ecuaciones diferenciales pueden ser integradas numérica o analíticamente para obtener los valores de \bar{Y} .

La suma ponderada de cuadrados de los residuos está dada por la ecuación (3.8):

$$\Phi = \sum_{j=1}^v w_j (\bar{Y}_j^* - \bar{Y}_j)' (\bar{Y}_j^* - \bar{Y}_j) \quad (3.8)$$

donde:

w_j = factor de peso correspondiente a la variable dependiente j .

\bar{Y}_j^* = vector de valores experimentales de las variables dependientes j .

\bar{Y}_j = vector de valores calculados de las variables dependientes j , obtenidos de la ecuación (3.7).

Se utilizó el método Levenberg-Marquardt^[141] con el fin de minimizar la suma de cuadrados de los residuos descrita por la ecuación (3.8). Por lo tanto, el objetivo consistió en encontrar el conjunto de valores de los parámetros desconocidos (constantes de velocidad de

reacción) que lograra el cálculo de valores de variables dependientes (C_R, C_{VGO}, C_D, C_N y C_G) con gran precisión de ajuste a los datos experimentales.

El método involucra una técnica de interpolación entre el método Gauss-Newton y el método del descenso en gradiente. Dicha interpolación se logra al añadir la matriz diagonal ($\lambda \bar{I}$) a la matriz ($\bar{J}'\bar{J}$), obteniéndose la ecuación (3.9):

$$\Delta \bar{b} = [\lambda \bar{I} + \sum_{j=1}^p w_j (\bar{J}_j' \bar{J}_j)]^{-1} [\sum_{j=1}^p w_j \bar{J}_j' (\bar{Y}_j^* - \bar{Y}_j)] \quad (3.9)$$

donde:

$\Delta \bar{b}$ = vector de corrección que se aplica al valor estimado de \bar{b} para obtener una nueva estimación del vector de parámetros.

\bar{I} = matriz identidad.

\bar{J} = matriz jacobiana de derivadas parciales de \bar{Y} con respecto a \bar{b} evaluadas en todos los n puntos donde están disponibles las observaciones experimentales.

λ = factor numérico positivo a elegir, en cada iteración, de modo que el vector de corrección dará como resultado una suma de cuadrados menor en la siguiente iteración.

Se utilizó el software libre R (versión 3.5.1),^[142] para llevar a cabo el algoritmo iterativo del método Marquardt, que consistió en los siguientes pasos:

1. Se propuso estimaciones iniciales para el vector de los parámetros desconocidos \bar{b} (constantes de velocidad de reacción).
2. Se asignó un valor a λ , el software libre R toma como paso inicial un valor de $\lambda = 100$.
3. Se evaluó la matriz Jacobiana a partir de las ecuaciones del modelo.
4. Se obtuvo el vector de corrección $\Delta \bar{b}$ mediante la ecuación (3.9).
5. Se determinó la nueva estimación del vector de parámetros por medio de la ecuación (3.10):

$$b^{(m+1)} = b^{(m)} + \Delta b \quad (3.10)$$

6. Se calculó el nuevo valor de Φ . Si $\Phi^{(m+1)} < \Phi^{(m)}$, se reduce el valor de λ , por un factor de 4, por ejemplo. Si $\Phi^{(m+1)} > \Phi^{(m)}$, se mantiene los parámetros antiguos [$b^{(m+1)} = b^{(m)}$] y se incrementa el valor de λ , por un factor de 2, por ejemplo.
7. Se repitió los pasos 3-6 hasta que alguna o ambas de las siguientes condiciones fueron satisfechas:
 - a. Φ no cambio apreciablemente.
 - b. Δb se volvió muy pequeña.

El código desarrollado se encuentra en el anexo A. Como no se realizaron repeticiones de las corridas experimentales y, por lo tanto, se desconoce el valor de la varianza de la distribución del error en las mediciones, el software R propone valores para el factor de peso, w_j .

Con el fin de confirmar la capacidad tanto del modelo cinético seleccionado como del método desarrollado de predecir con precisión la composición del producto de hidrocrackeo, se analizó la desviación entre los valores obtenidos experimentalmente y aquellos calculados.

Por otra parte, una vez determinadas las constantes de velocidad de reacción, se determinaron las energías de activación mediante la ecuación (2.1). Se procedió a realizar una gráfica de $\ln k_j$ en función de $(1/T)$ para tal objetivo.

3.6 Estudio difusional

3.6.1 Construcción de la celda de diafragma

La celda de diafragma consistió básicamente en dos compartimentos de vidrio separados por un diafragma poroso. Los compartimentos superior e inferior fueron fabricados con el mismo volumen; 50 ml. La homogeneidad de las soluciones en ambos compartimentos y la ausencia de zonas muertas de agitación se aseguró instalando agitadores mecánicos con un motor capaz de regular las revoluciones por minuto. El agitador utilizado fue una turbina simple de pala recta, recomendables para líquidos que presentan viscosidades de moderadas a altas de hasta 50 Pa·s.^[143]

El diafragma poroso utilizado fue una fitra de vidrio Schott Duran® con un tamaño de poro nominal de 1.0 a 1.6 micrones y se aseguró que estuviera instalado completamente horizontal con el fin de evitar depósitos y no lograr homogeneidad de mezclado.

En las boquillas de la parte superior e inferior de la celda de diafragma se colocaron tapones de teflón. La figura 3.6 muestra un boceto de la constitución de la celda de diafragma descrita y utilizada.

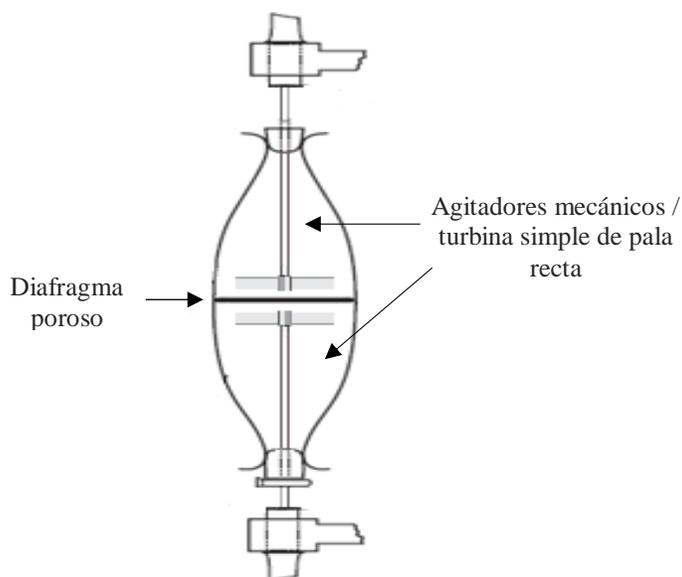


Figura 3.6 Celda de diafragma Stokes modificada.

El llenado de la celda de diafragma, en cada corrida experimental, se inició con una etapa de pretratamiento vertiendo la solución a estudiar en el compartimento superior y extrayéndola a través del diafragma mediante una bomba de vacío conectada al compartimento inferior. Repitiendo la operación con el compartimento inferior. Con la realización de esta etapa, se logra remover todo el aire atrapado en la matriz porosa del diafragma evitando resultados erróneos. La operación de pretratamiento se repite tres veces para asegurar el objetivo.

3.6.2 Calibración de la constante de la celda de diafragma

La calibración de la celda de diafragma se realizó estudiando la capacidad característica de difusión de una solución 0.2 N de cloruro de potasio (KCl) en agua destilada. El cloruro de potasio fue adquirido de la empresa Sigma-Aldrich con una pureza del 99 por ciento en peso.

Con el fin de evitar depósitos de KCl, 50 ml de la solución concentrada se vertió en el compartimento inferior después de haber realizado el pretratamiento. Un volumen de igual magnitud de agua destilada fue vertido en el compartimento superior.

Las corridas experimentales se llevaron a cabo con una velocidad de mezclado de 50 r.p.m. y a una temperatura de 25°C.

Se tomaron muestras de las concentraciones obtenidas en ambos compartimentos cada 30 horas hasta un total de 280 horas, tiempo en que las soluciones lograron su equilibrio. A cada tiempo de muestreo, la agitación fue detenida, los tapones de teflón retirados y las soluciones resultantes vertidas cuidadosamente en un densímetro de alta precisión a 25 °C con el fin de determinar sus respectivas densidades.

Con el fin de determinar las concentraciones a partir de las lecturas de densidades obtenidas, se llevó a cabo la obtención de una curva de calibración. La curva de calibración abarcó mediciones de densidades de soluciones de concentración conocida desde agua destilada pura hasta un máximo de 0.2 N de KCl en agua destilada, con rangos de 0.025N.

La constante geométrica característica particular de la celda de diafragma construida, β , se determinó con la ecuación 2.5 en su forma de línea recta:

$$\ln \left(\frac{C_{A,inferior}^0 - C_{A,superior}^0}{C_{A,inferior} - C_{A,superior}} \right) = \beta D t$$

donde el valor de la pendiente será la magnitud de βD . Se utilizó el valor teórico de difusividad reportado por Stokes^[120] para una solución análoga (0,2 N de KCl en agua destilada a 25°C); $D=0.0668 \text{ cm}^2/\text{h}$.

Los coeficientes de los modelos de regresión se obtuvieron con ayuda del software Polymath 6.0.

3.6.3 Mediciones de coeficientes de difusión del sistema coloidal catalítico en crudo pesado.

Las mediciones del coeficiente de difusión del catalizador de interés se realizaron asemejando magnitudes de reactantes utilizados en reacción. Se colocó en el compartimento inferior 50 ppm del nano catalizador en suspensión coloidal con crudo pesado para un volumen total de 50ml. Se depositó 50 ml de crudo pesado sin catalizador en el compartimento superior. Las corridas experimentales se llevaron a cabo con una velocidad de mezclado de 50 r.p.m. y a una temperatura de 60°C.

Se tomaron muestras de las concentraciones obtenidas en ambos compartimentos después de 90 días, tiempo en que las soluciones lograron su equilibrio. Se llevaron a cabo un total de 3 repeticiones experimentales con el fin de confirmar una repetibilidad eficiente y validar la confiabilidad de los valores resultantes. En cada muestreo, la agitación fue detenida, los tapones de teflón retirados y las soluciones evaluadas mediante la técnica analítica de espectrofotometría UV-visible con el fin de determinar el valor de máxima absorbancia entre las bandas características del sistema catalítico coloidal.

Con el fin de determinar las concentraciones a partir de las lecturas de máximas absorbancias obtenidas, se llevó a cabo la obtención de una curva de calibración. La curva de calibración abarcó mediciones de absorbancias de soluciones de concentración conocida, desde crudo pesado en ausencia de catalizador hasta un máximo de 50 ppm de catalizador en crudo pesado, con rangos de 5 ppm.

Los analitos, a caracterizar en espectrofotometría UV-visible, se prepararon diluyendo 10 mg de muestra problema en 200 ml de ciclohexano bajo agitación constante. Se ha demostrado que el ciclohexano es el mejor disolvente de n-alcanos lineales de asfaltenos, por lo tanto, podría mantener una porción de los asfaltenos en un estado molecular al mismo tiempo que favorece la asociación de especies de mayor peso molecular. Los asfaltenos de bajo peso molecular, por lo tanto, permanecen como moléculas individuales o muy bajo estado de agregación (dímero o trímero). Además, las resinas son menos solubles en n-alcanos que en

ciclohexano y, por lo tanto, es más probable que interactúen con los asfaltenos para mantenerlos en forma de pequeños agregados.^[144]

Los coeficientes del modelo de regresión se obtuvieron con ayuda del software Polymath 6.0.

Finalmente, el coeficiente de difusión del sistema coloidal catalítico en crudo pesado se obtuvo mediante la ecuación 2.5, promediando los valores obtenidos de las tres repeticiones experimentales.

4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para cumplir los objetivos de este trabajo de investigación.

Los resultados presentados se dividen en cuatro secciones. La primera presenta los resultados obtenidos de la caracterización de la síntesis de los nanocatalizadores metálicos en suspensión, que incluye evaluación de tamaño, morfología y fases metálicas obtenidas. La segunda contiene los resultados de las pruebas de reactividad tanto de los catalizadores monometálicos Ni y Mo, como de los bimetálicos NiMo. La tercera sección muestra los resultados obtenidos del estudio cinético realizado con el catalizador que arrojó el mejor desempeño en las pruebas de hidrotratamiento de crudo pesado. La cuarta sección muestra los resultados del análisis difusional de los catalizadores en crudos pesados.

4.1 Caracterización de los catalizadores sintetizados

4.1.1 Determinación de tamaño y morfología de las partículas

Por medio de dispersión de luz dinámica (DLS), se determinó el tamaño promedio de las partículas y el índice de polidispersidad (IDP) en cada uno de los materiales.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos por DLS para el catalizador monometálico de Mo, se variaron 3 concentraciones de Mo para observar el efecto en el tamaño de la partícula metálica (Mo/NaBH₄: 0.056, 0.111 y 0.333 M.). La tabla 4.1 muestra el tamaño promedio de las partículas y el índice de polidispersidad del catalizador de Mo con las 3 relaciones molares.

De los resultados obtenidos por DLS, los tamaños de partícula más bajos se obtuvieron con la menor concentración de Mo (Mo/NaBH₄ = 0.0566), además se presentó un IDP bajo, esto indica que presenta un patrón considerado como monodisperso, ósea un tamaño de partícula muy uniforme. Se observa que el tamaño promedio de partícula aumenta conforme aumenta la concentración de Mo, el IDP no muestra un patrón determinado, el valor más alto lo presenta la muestra (b), lo cual indica que es polidispersa, ósea que tiene una amplia distribución de tamaño.

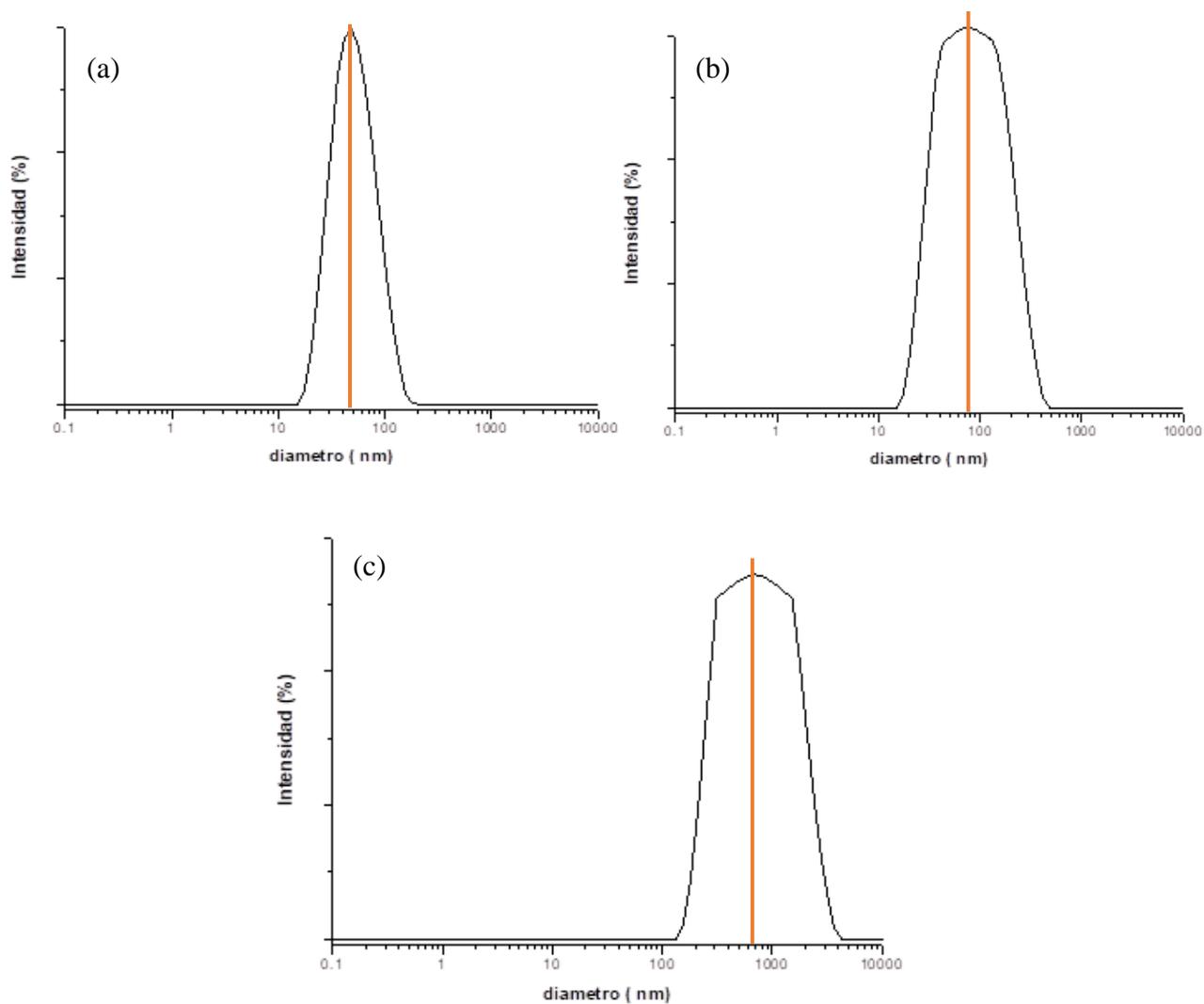


Figura 4.1 DLS de partículas sintetizadas de Mo de las relaciones molares Mo/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

Tabla 4.1 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad del catalizador Mo obtenido por DLS.

Relación Mo/NaBH ₄	Diámetro (nm)	Índice de polidispersidad
0.0566	48 ± 2	0.061
0.111	280 ± 80	0.189
0.333	690 ± 20	0.136

En la Figura 4.2 se muestran las micrografías obtenidas con SEM de las muestras de Mo con 3 diferentes concentraciones (Mo/NaBH₄: 0.056, 0.111 y 0.333 M.). Para la muestra (a), las nanopartículas son esféricas monodispersa con un tamaño promedio de partícula de 50 nm aproximadamente, para el caso de la muestra (b) se observan partículas polidispersas con diámetros que van desde 50 nm hasta 300 nm aproximadamente. La concentración de Mo fue demasiado alta en la muestra (c) Mo/NaBH₄ = 0.333 M, se observan agregados de forma no esférica con tamaños grandes. Estos resultados confirman lo obtenido por medio de DLS.

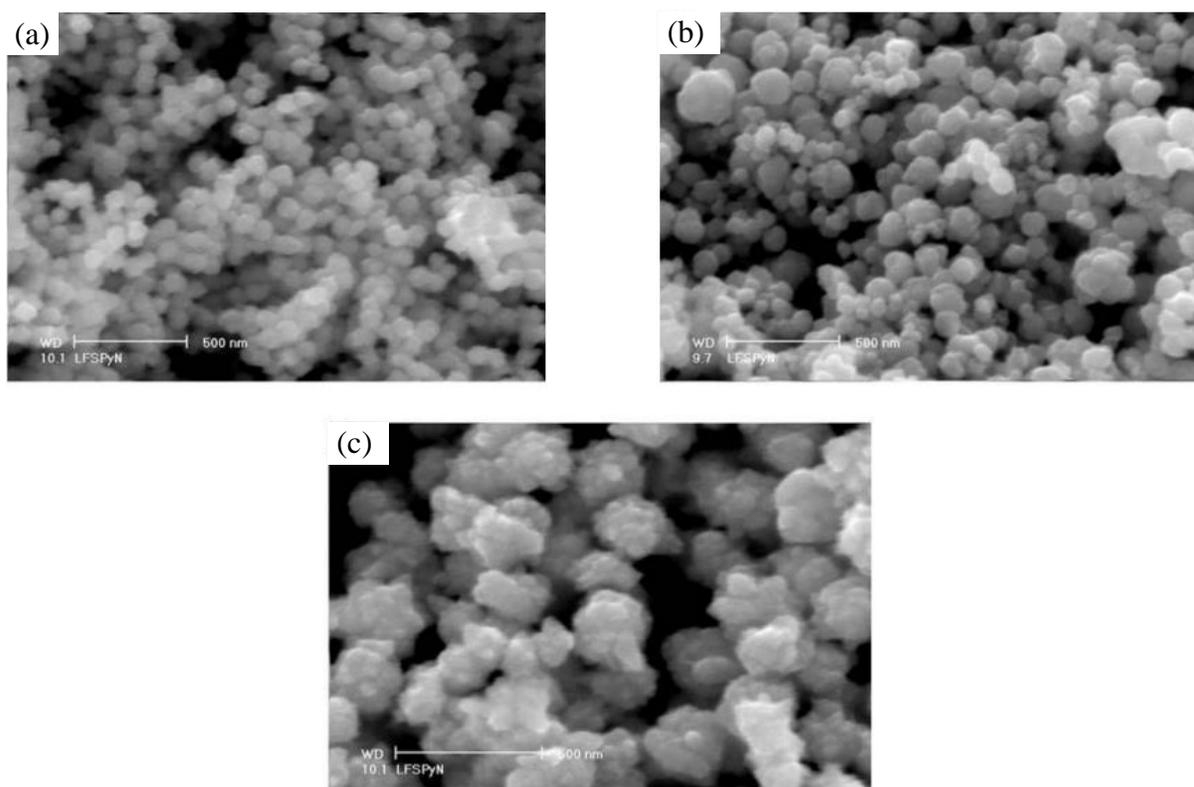


Figura 4.2 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de Mo de relaciones molares Mo/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

Los catalizadores de Mo también fueron analizados por medio de TEM, en la Figura 4.3 se pueden observar las micrografías de estos materiales sintetizados, para la muestra (a) se observan partículas semiesféricas con un promedio de 50 nm aproximadamente, la muestra (b) presenta una distribución de tamaños muy amplia, desde 50 hasta más de 200 nm y para la

muestra (c) se observan en su mayoría tamaños superiores a los 500 nm y algunas partículas de 100 nm aproximadamente, estos resultados confirman lo obtenido por DLS y SEM.

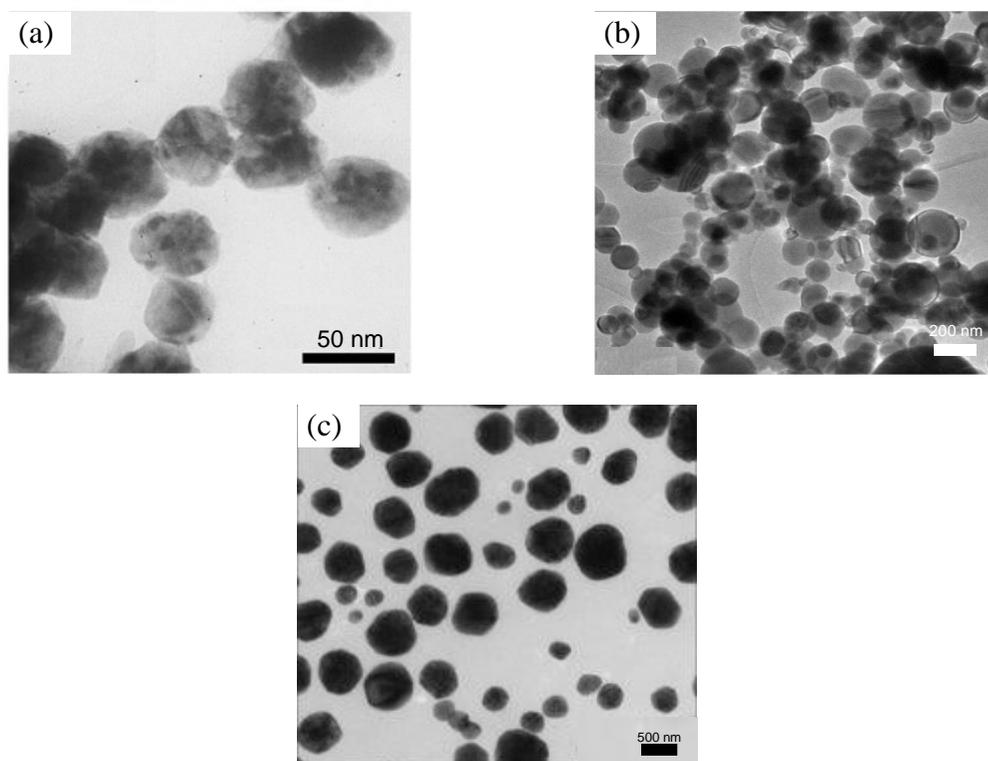


Figura 4.3 Micrografías de TEM de partículas sintetizadas de Mo de relaciones molares Mo/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos por DLS para el catalizador monometálico de Ni, al igual que con el catalizador de Mo se variaron las mismas 3 concentraciones, Ni (Ni/NaBH₄: 0.056, 0.111 y 0.333 M.). La tabla 4.2 muestra el tamaño promedio de las partículas y el índice de polidispersidad del catalizador de Ni con las 3 relaciones molares.

Los resultados obtenidos por DLS, muestran que para la concentración más baja de Ni, se obtuvieron tamaños de partícula similares a los de Mo, alrededor de 50 nm y un índice de polidispersidad bajo, que indica uniformidad en los tamaños de partícula, en la muestra (b) se obtuvieron tamaños de alrededor de 100 nm y también presenta una distribución de tamaños

uniforme de 80 nm aproximadamente, con respecto a la muestra (c) se obtuvieron tamaños promedio de 280 nm aproximadamente y un comportamiento polidisperso.

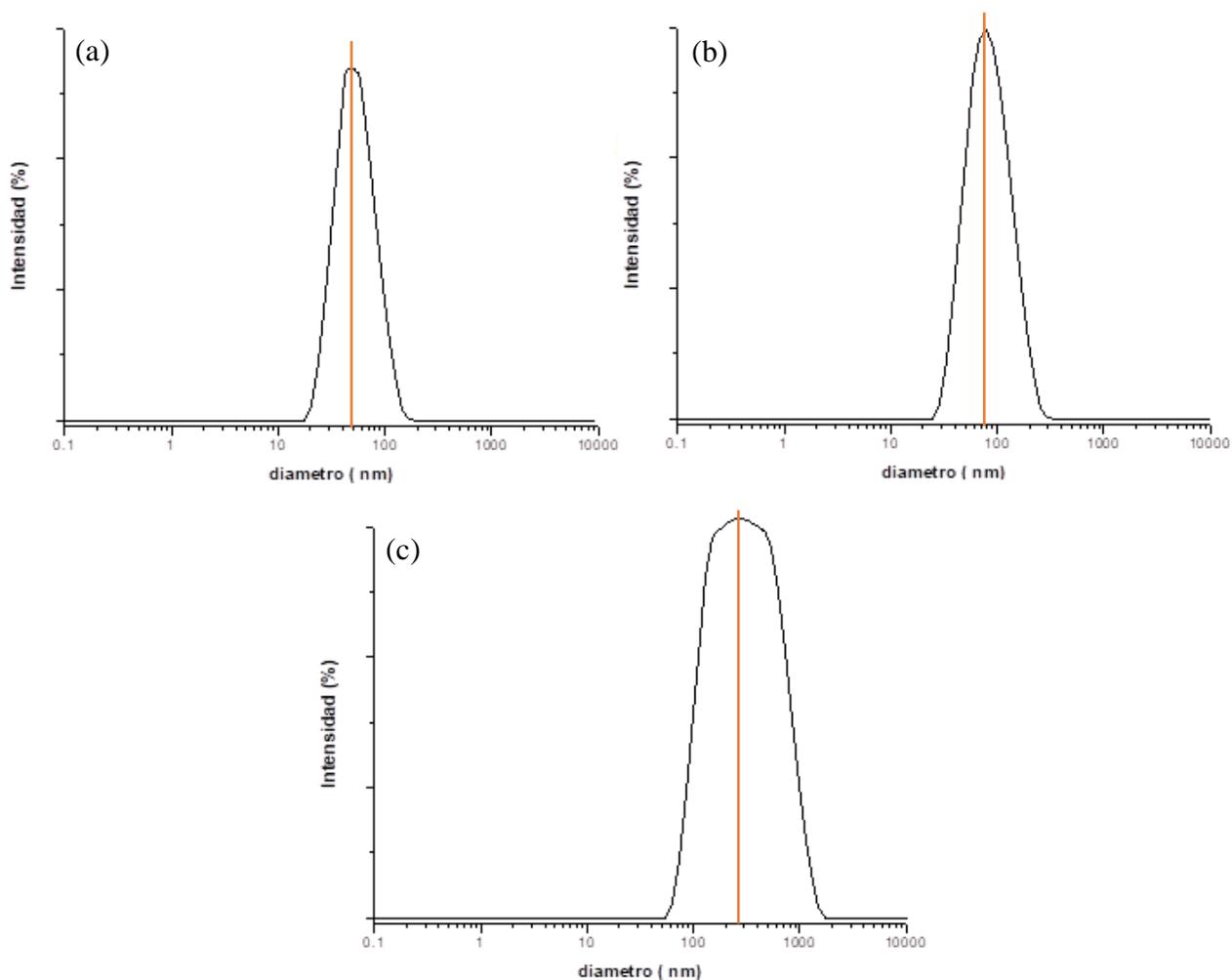


Figura 4.4 DLS de partículas sintetizadas de Ni de 3 relaciones molares Ni/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

Tabla 4.2 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad del catalizador Ni obtenido por DLS.

Relación Ni/NaBH ₄	Diámetro (nm)	Índice de polidispersidad
0.0566	50 ± 2	0.053
0.111	80 ± 5	0.089
0.333	280 ± 40	0.121

En la Figura 4.5 se muestran las micrografías obtenidas con SEM de las muestras de Ni con las 3 diferentes concentraciones. En la muestra con concentración más baja de Mo, se observa una amplia homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas, esferas de aproximadamente 50 nm. Para la concentración intermedia se observan tamaños de 80 nm aproximadamente, igualmente una distribución de forma y tamaño uniforme, para la muestra con mayor concentración se observan aglomerados de diferente tamaño y forma, esto confirma los resultados obtenidos por DLS.

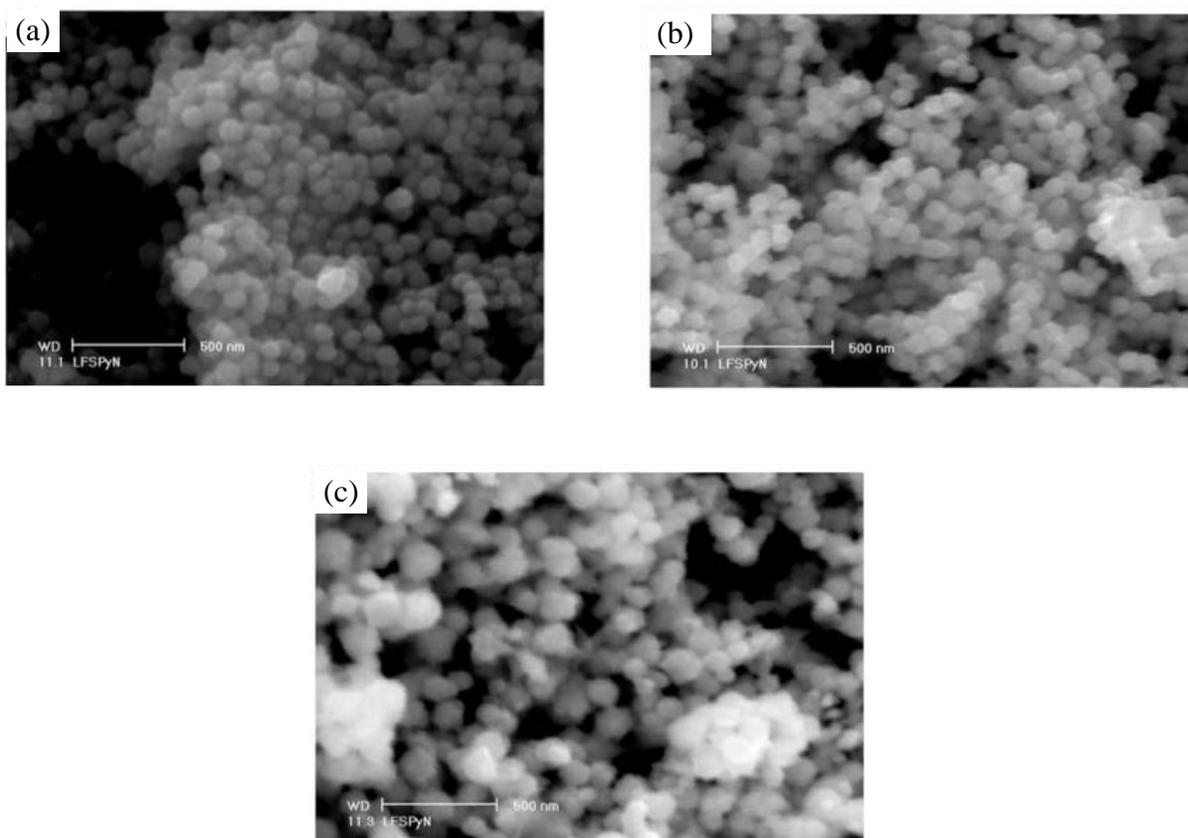


Figura 4.5 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de Ni, de 3 relaciones molares Ni/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

Para confirmar los resultados obtenidos por DLS y SEM, los catalizadores de Ni fueron analizados por medio de TEM, la Figura 4.6 muestra las micrografías de las 3 concentraciones de Ni, en las muestras (a) y (b) se observa una distribución de tamaño uniforme (monodispersa),

en la muestra (c) se puede observar como afecto la alta concentración de Ni en la reducción de las partículas. Estos resultados confirman lo encontrado por DLS y SEM.

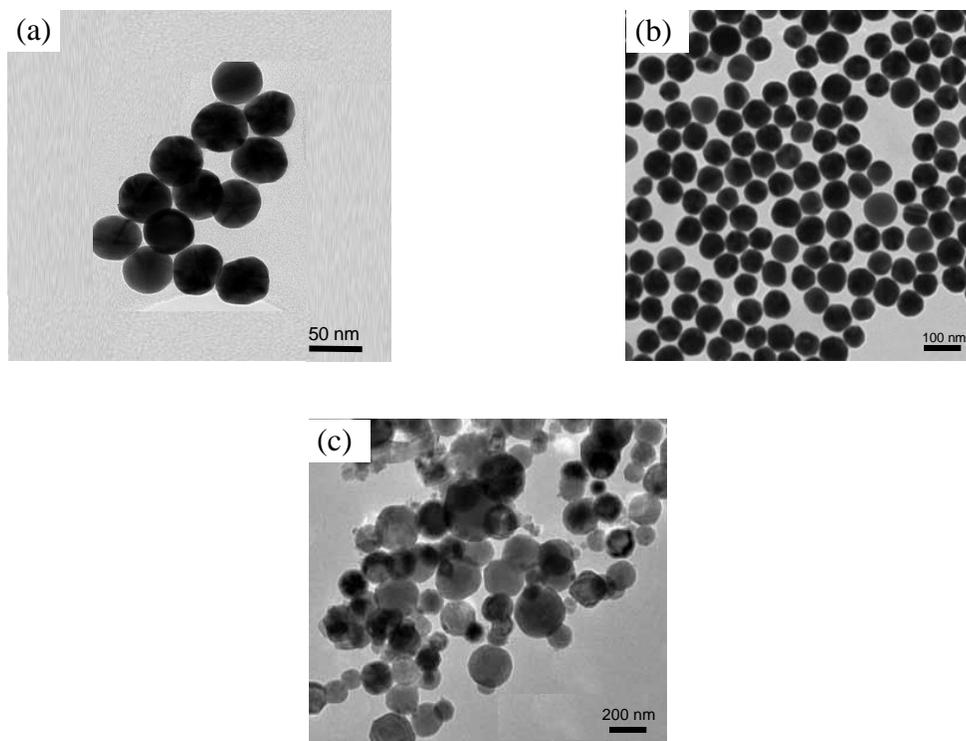


Figura 4.6 Micrografías de TEM de partículas sintetizadas de Ni, de relaciones molares Ni/NaBH₄: (a) 0.0556 M, (b) 0.111 M y (c) 0.333 M.

Se sintetizaron 3 catalizadores bimetálicos NiMo, variando la relación Ni/Mo: 0.1, 0.3 y 0.5 M, para los tres catalizadores se utilizó la relación NiMo/NaBH₄: 0.0556M. Los resultados obtenidos por DLS se muestran en la Figura 4.7. En la tabla 4.3 se muestran los resultados de tamaño promedio de las partículas y el índice de polidispersidad de los 3 materiales sintetizados.

Tabla 4.3 Diámetro de partícula e índice de polidispersidad de los catalizadores bimetálicos NiMo obtenido por DLS.

Relación Ni/Mo	Diámetro (nm)	Índice de polidispersidad
0.1	53 ± 2	0.058
0.3	60 ± 2	0.061
0.5	48 ± 2	0.055

Los resultados obtenidos por DLS, muestran que tanto los tamaños promedio de las partículas como el índice de polidispersidad son muy similares en las 3 muestras, la variación de concentración de Ni/Mo no afecto el comportamiento monodisperso de las nanopartículas.

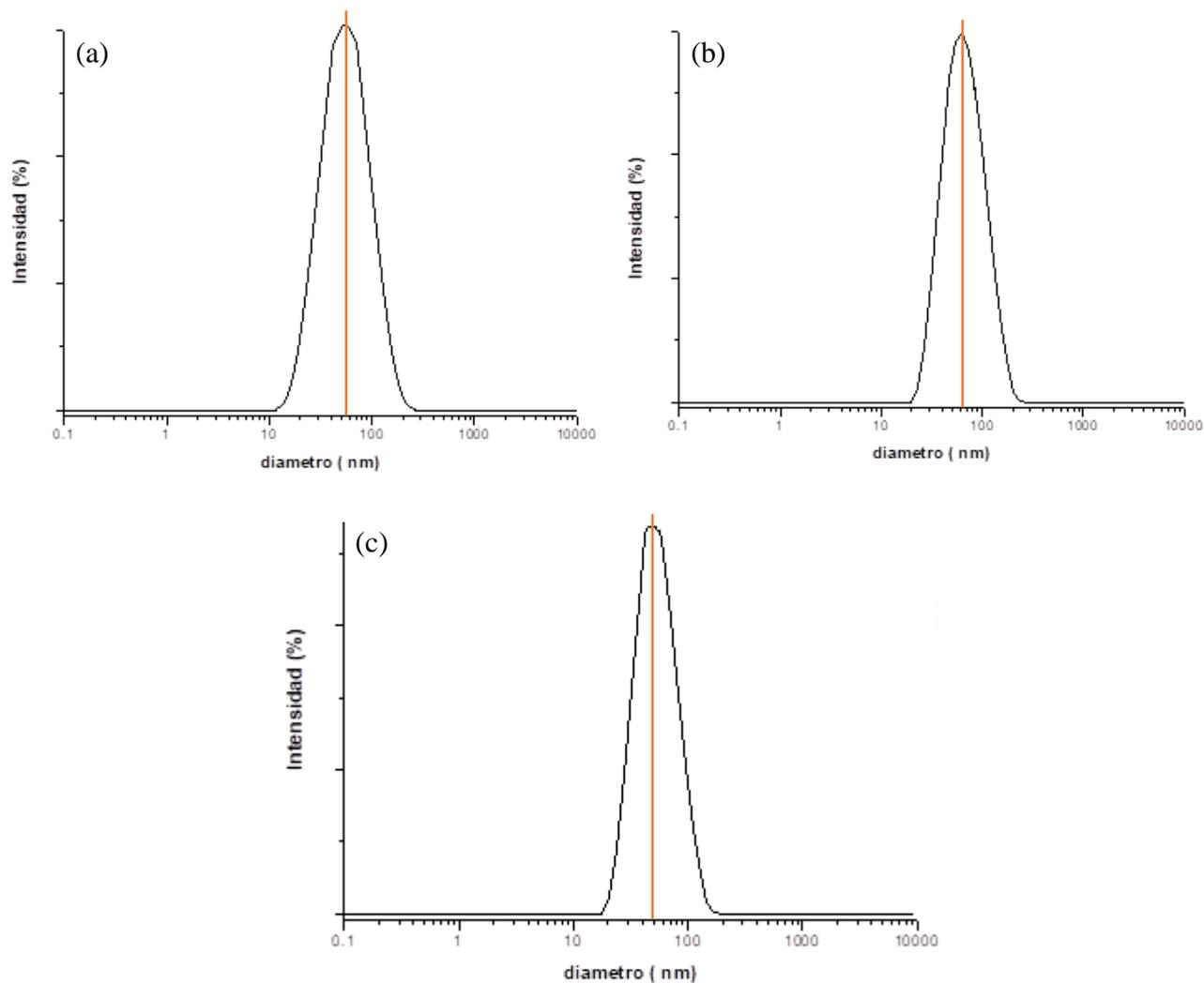


Figura 4.7 DLS de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.

En la Figura 4.8 se muestran las micrografías obtenidas con SEM de los 3 catalizadores bimetalicos, en las 3 muestras se puede observar uniformidad en la morfología, en su mayoría son nanopartículas de forma semiesférica.

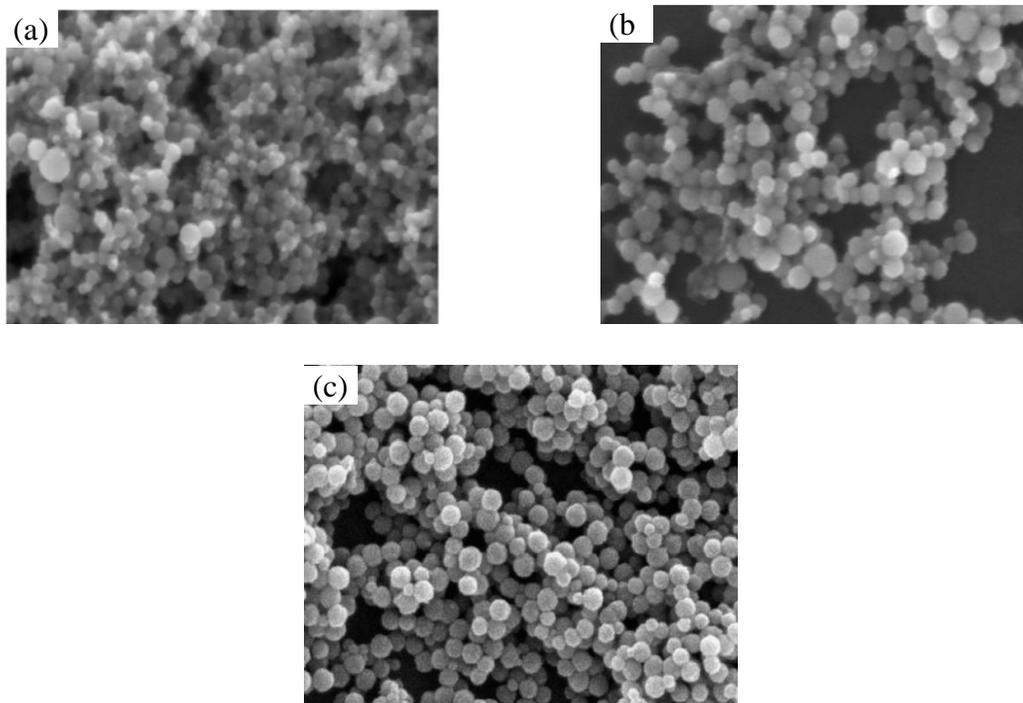


Figura 4.8 Micrografías de SEM de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.

Para confirmar los resultados obtenidos por DLS y SEM, los catalizadores bimetálicos fueron analizados por medio de TEM, la Figura 4.9 muestra las micrografías de las 3 concentraciones de Ni/Mo, en las 3 muestras se observa una distribución de tamaño uniforme (monodispersa) de aproximadamente 50 nm, lo que confirma los resultados obtenidos por DLS y SEM, sin embargo la morfología si cambio un poco al aumentar las concentraciones de Ni, la muestra (a) presentan forma esférica en su mayoría y las muestras (b) y (c) presentan forma semiesférica.

4.1.2 Determinación composicional de las partículas

Por medio de difracción de rayos X (DRX), se determinó la cristalinidad de las nanopartículas.

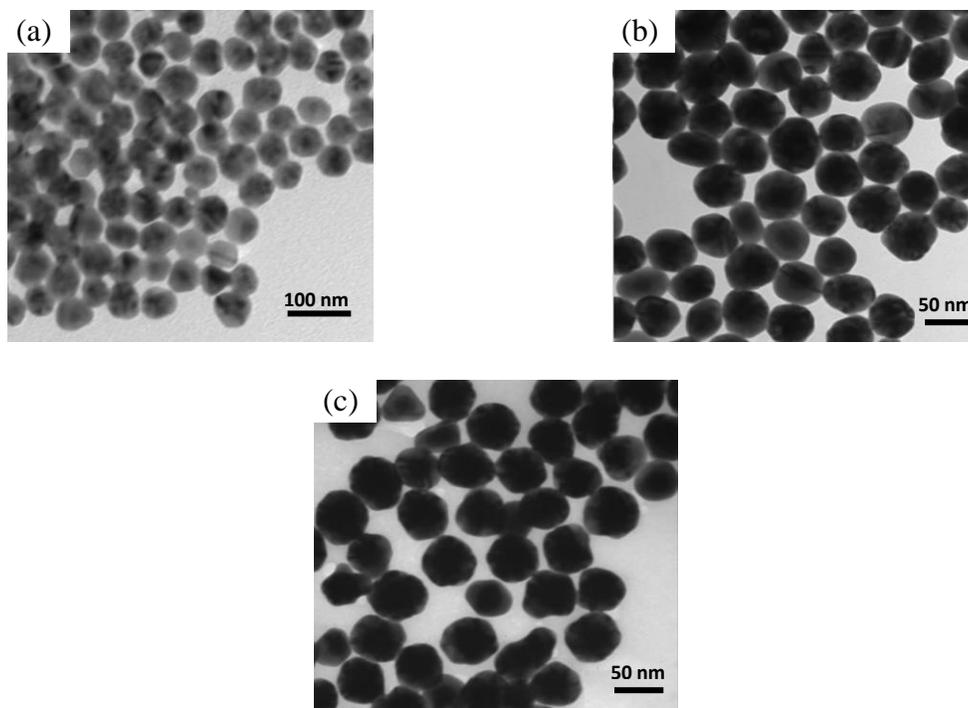


Figura 4.9 Micrograffías de TEM de partículas sintetizadas de NiMo de 3 relaciones molares Ni/Mo: (a) 0.1 M, (b) 0.3 M y (c) 0.5 M.

En la figura 4.10 se aprecian los patrones de difracción de los catalizadores monometálicos de Ni y Mo. Como se observa claramente en la figura, para el catalizador NiNPs se observan tres picos característicos de Ni metálico (en 44.5° , 51.8° y 76.4° en la escala de 2θ), y todos pertenecen a la fase cúbica de Ni, de acuerdo con la tarjeta JCPDS#04-0850, para el catalizador MoNPs se observan los tres picos característicos de Mo metálico (en 40.5° , 58.7° y 73.6° en la escala de 2θ), y todos pertenecen a la fase cúbica de Mo, de acuerdo con la tarjeta JCPDS#42-1120.

En ambos catalizadores los picos son un poco amplios y débiles, lo que indica tamaños de partículas relativamente pequeños, que está de acuerdo con los resultados de la caracterización por DLS, SEM y TEM.

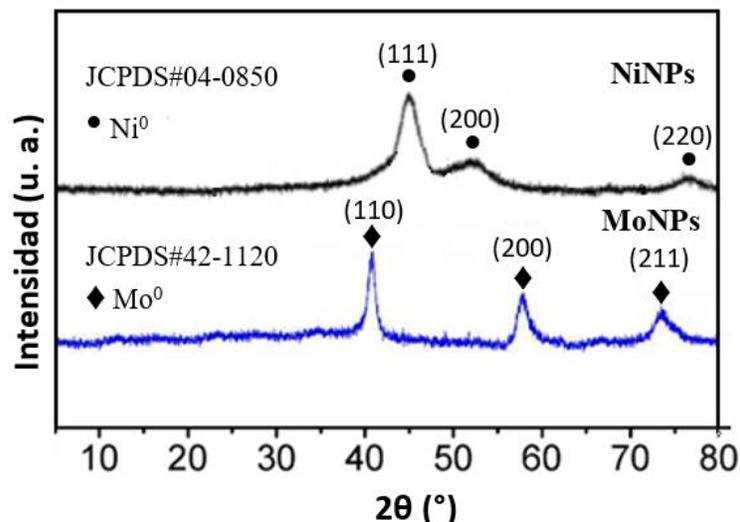


Figura 4.10 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos Ni y Mo.

En la Figura 4.11 se aprecian los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bimetalicos NiMo, se puede observar que los tres catalizadores presentaron varias fases, una fase de molibdato de níquel amónico con picos característicos (en 12.1°, 23.5°, 26.5° y 29.6°), esta fase posiblemente causada por una incompleta reducción de los precursores metálicos, también presenta la fase de níquel metálico (en 44.5° y 51.8°) y la fase de Molibdeno metálico (en 40.5° y 58.7°).

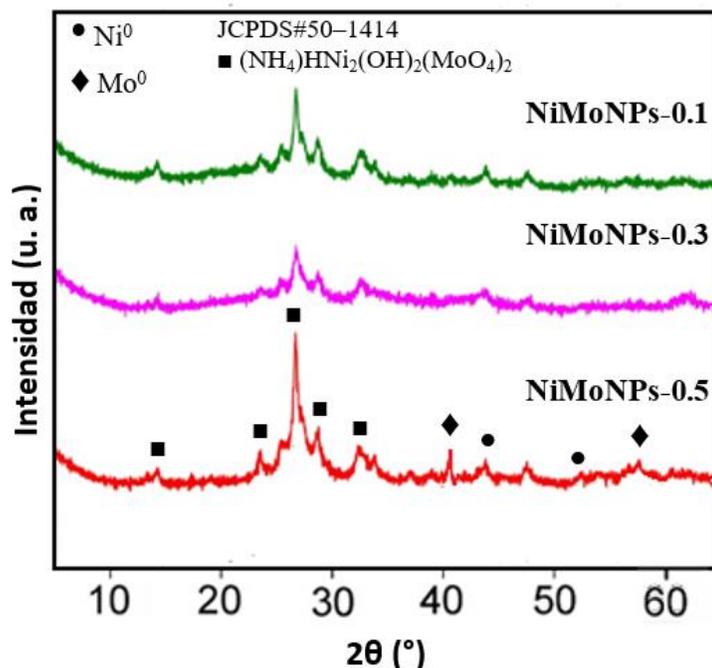


Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores bimetalicos NiMo.

De manera general se puede concluir en este apartado que el método de síntesis de las nanopartículas mediante reducción química fue el adecuado para sintetizar tanto catalizadores monometálicos como bimetálicos, ya que se logró obtener tamaños promedio de partículas de alrededor de 50 nm y morfología esférica.

4.2 Caracterización del petróleo crudo

Antes de llevar a cabo las pruebas de hidrotratamiento, fue necesario caracterizar el petróleo crudo para conocer sus principales propiedades físicas y químicas, en la sección 3.4 se describieron las técnicas que se utilizaron para realizar la caracterización. El petróleo crudo que se utilizó en las pruebas es del campo aguacate, pozo 20, se ubica en el área de tierra blanca, en la porción central de la cuenca Tampico-Misantla, entre las poblaciones de Álamo y Potrero del Llano Veracruz. En la tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización realizada al petróleo crudo, de acuerdo con las propiedades mostradas, de acuerdo con la clasificación mostrada en la sección 3.4.1 es un petróleo del tipo pesado ya que la gravedad API esta entre el rango de 10-22.3, la viscosidad también es característica de un petróleo pesado, otro parámetro importante es la cantidad de azufre ya que es un factor que impacta en los sistemas de procesamiento, en este caso se considera un petróleo amargo ya que está muy por encima del 0.5% en peso y con respecto a las 4 fracciones en las cuales se divide el crudo para agrupar a los componentes de acuerdo a su afinidad química, se observa que la cantidad de asfáltenos que es la fracción más pesada, es casi del 25% en peso del total del crudo, de acuerdo a todas estas propiedades mostradas, se puede decir que es un petróleo de baja calidad, pero con amplio potencial de mejoramiento es por eso que se seleccionó este petróleo para realizar las pruebas de hidrotratamiento. Cabe señalar que a pesar de que solo son 4 propiedades las que se están analizando en esta sección, son consideradas de las más importantes, ya que por medio de ellas se puede analizar la calidad del petróleo crudo.

Tabla 4.4 Propiedades del petróleo crudo.

Gravedad API	12.8
Viscosidad a 27 °C (cP)	13315
Azufre (% peso)	5.7
Asfáltenos (% peso)	23.3

4.3 Pruebas de hidrotratamiento de petróleo crudo

4.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de operación

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de una serie de pruebas que se realizaron con el objetivo de analizar el efecto de la presión, la temperatura y el tiempo, y así seleccionar las condiciones óptimas de operación del sistema de reacción. El procedimiento de operación del sistema de reacción se llevó a cabo como se describió en la sección 3.3, El reactor se cargó con 200 g de crudo en cada prueba, en estas pruebas no se utilizó catalizador. En la Tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos después de reacción.

Tabla 4.5 Resultados de pruebas de condiciones de operación sin catalizador.

Prueba	T (°C)	P (kg/cm ²)	t (h)	°API	Viscosidad@27°C (cP)	% Asfáltenos
Crudo	-	-	-	12.8	13315	23.3
1	350	80	3	13.8	13280	22.25
2		80	4	14.3	12890	22.12
3		80	5	14.5	12765	22.1
4	370	80	3	13.9	12050	22.3
5		80	4	14.1	10300	21.9
6		80	5	14.3	10280	21.85
7	350	100	3	13.5	12995	22.4
8		100	4	15.2	10005	19.8
9		100	5	15.3	10045	19.72
10	370	100	3	13.9	10067	20.7
11		100	4	14.3	10025	19.85
12		100	5	14.3	10021	19.65

De acuerdo con los resultados obtenidos, las pruebas 12 y 13 con condiciones de 350 °C y 100 kg/cm² de presión de H₂, son las que mejores resultados arrojaron con respecto a los 3 parámetros estudiados, se puede observar también que a esas mismas condiciones los resultados se mantienen prácticamente sin cambios al aumentar una hora de reacción, por lo tanto, se consideró que las mejores condiciones de reacción sin catalizador son 350 °C, 100 kg/cm² y 4 horas.

Para corroborar estas condiciones, se decidió realizar 6 pruebas más usando catalizador, dejando fija la presión en 100 kg/cm², a 350 °C y 370 °C, de 3-5 horas.

Para estas pruebas se seleccionó el catalizador sintetizado en base a Mo, ya que diferentes fuentes bibliográficas mencionan que es el que mejores resultados arroja en los trabajos de investigación relacionados al mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.^[96,98,127] El reactor se cargó con 200 gramos de petróleo crudo, luego se cargó el catalizador de Mo en una concentración de 1000 ppm, el catalizador no se sulfuró, ya que debido a la alta cantidad de componentes azufrados que contiene el crudo, la sulfuración se realizó in situ durante el transcurso de la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados de pruebas de condiciones de operación con catalizador Mo.

Prueba	T (°C)	P (kg/cm ²)	t (h)	°API	Viscosidad@27°C (cP)	% Asfáltenos
Crudo	-	-	-	12.8	13315	23.3
1	350	100	3	17.92	8620	18.2
2		100	4	24.96	412	9.1
3		100	5	25.05	409	8.9
4	370	100	3	18.2	8450	18.01
5		100	4	25.1	408	9.12
6		100	5	25.15	410	9.07

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa una tendencia similar a las pruebas donde no se utilizó catalizador, el efecto de la temperatura es prácticamente despreciable, con respecto al tiempo de reacción hay una mejora significativa en los 3 parámetros al aumentar el tiempo de 3 a 4 horas, sin embargo de 4 a 5 horas se mantiene sin cambios significativos, por lo tanto se concluyó que las condiciones óptimas de reacción utilizando Mo como catalizador son de: 350 °C, 100 kg/cm² y 4 horas de tiempo de reacción.

4.3.2 Selección del mejor catalizador

En esta etapa del trabajo de investigación se realizaron pruebas de hidrotratamiento con todos los catalizadores sintetizados utilizando las condiciones de operación encontradas en la etapa anterior, para el caso de los catalizadores monometálicos se varió la concentración del

catalizador en 100, 500 y 1000 ppm para ver el efecto en la actividad catalítica, para los catalizadores bimetálicos solo se utilizó una concentración de 500 ppm, todos los catalizadores probados en esta etapa son de un promedio de tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm, ya que se ha reportado en investigaciones anteriores que con ese tamaño se tienen áreas específicas de alrededor de 140 m²/g.^[145]

Los resultados de todas las pruebas se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Resultados de actividad catalítica de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Prueba	Catalizador	Conc. (ppm)	°API	Viscosidad@27°C (cP)	% Asfáltenos	% Azufre
Crudo	-	-	12.8	13315	23.3	5.7
1	-	0	15.2	10005	19.8	5.65
2	NiNPs	100	18.8	8340	16.4	5.2
3	NiNPs	500	24.85	440	9.3	3.15
4	NiNPs	1000	24.93	451	9.1	3.12
5	MoNPs	100	19.1	8146	15.3	5.25
6	MoNPs	500	24.96	412	9.1	2.98
7	MoNPs	1000	25.1	405	8.9	2.95
8	Ni/MoNPs-0.1	500	20.43	655	11.2	4.4
9	Ni/MoNPs-0.3	500	20.54	678	10.97	4.21
10	Ni/MoNPs-0.5	500	20.67	632	10.6	4.05

Como se puede observar en los resultados obtenidos, el comportamiento catalítico es muy similar en los catalizadores monometálicos, Scott y col.^[94], Contreras y col.^[96], Quitian y col.^[127] Thompson y col.^[146], Scheele-Ferreira y col.^[147] entre otros investigadores, han reportado que el molibdeno es el metal más activo para el hidrotratamiento de petróleo crudo o sus derivados, por tal motivo más adelante en esta sección se estudiarán los catalizadores después de reacción para analizar las causas de su comportamiento catalítico.

A altas concentraciones (>500 ppm), todas las propiedades del petróleo mejorado se mantuvieron solo presentaron ligeros cambios, esto sugiere que las altas concentraciones de catalizador no tienen un efecto apreciable en la calidad de los productos obtenidos por reacciones de hidrogenación, que están limitadas principalmente por la temperatura y la presión.

Sin embargo, para una concentración de catalizador <500 ppm, hay cambios significativos en las propiedades del producto. A medida que disminuye la concentración del catalizador, los valores de las propiedades se aproximan a los obtenidos con la reacción no catalizada. Por lo tanto, se favorecen las reacciones de hidrocrqueo a bajas concentraciones de catalizador. La concentración óptima de catalizador es de 500 ppm. Esta concentración de catalizador garantiza la producción de un petróleo mejorado con propiedades adecuadas para el transporte por tubería.

Es importante destacar que en todas las reacciones catalizadas no hubo formación de coque. El principal efecto de los catalizadores dispersados es la reducción de la formación de sólidos en el reactor; esto demuestra que la reacción de hidrogenación se ve favorecida con la presencia de catalizador. Los resultados en ausencia de catalizador indican que la adición de hidrógeno depende de la concentración de catalizador dispersado. La eliminación de azufre aumentó en función de la concentración del catalizador hasta cierto punto y luego se estabilizó.

Del Bianco y col.^[148] encontraron que las partículas de tamaño micrométrico son catalizadores de hidrogenación de disulfuro de molibdeno activos y proporciona hidrógeno en una forma activa para la estabilización de los radicales libres producidos por el craqueo térmico del residuo de petróleo. Afirmaron que el catalizador no tiene efecto en el craqueo del enlace C-C, de modo que en ambos casos la fuerza impulsora de la reacción es la activación térmica y la población inicial de radicales libres está determinada por la severidad de las condiciones de reacción, sin embargo, en el siguiente paso del proceso. La reacción de hidrocrqueo, que es la saturación de los fragmentos reactivos, es promovida por el catalizador de hidrogenación. Si este proceso no es tan rápido como en presencia de catalizador de molibdeno, los fragmentos reactivos no se estabilizan fácilmente y experimentan reacciones rápidas indeseables, como reacciones de condensación, que dan lugar a la aparición de mesofase y luego a la deposición de coque.

Panariti y col.^[149] declararon que una de las ventajas más importantes del uso de catalizadores dispersos para la conversión de materias primas pesadas es la inhibición de la formación de coque. En ausencia de catalizador, o en presencia de metales menos activos, el craqueo térmico solo puede lograr una alta conversión, pero produce rendimientos de líquidos

relativamente bajos debido a la alta producción de coque. La presencia de altas cantidades de catalizador favorece la absorción de hidrógeno, mejorando así la calidad del producto.

Dos factores importantes afectan fuertemente la actividad, estos son el grado de dispersión y el tamaño de las partículas de catalizador. Un catalizador bien disperso debería favorecer la absorción rápida de hidrógeno para evitar la condensación de radicales libres que conduce a la formación de coque. Se pueden lograr altos niveles de dispersión de catalizador introduciendo en la alimentación precursores de catalizador solubles en polvo o en agua, finamente pulverizados. Los catalizadores altamente dispersos y de pequeño tamaño tienen una mayor relación de área de superficie a volumen, el uso de pequeñas partículas de catalizador que resulta en una ruta de difusión corta y puede minimizar los gradientes de concentración en partículas de catalizador.

En resumen, la adición de catalizador inhibe la formación de coque por medio de reacciones de transferencia de hidrógeno. Las moléculas de hidrógeno se adsorben en sitios coordinadamente saturados (átomos metálicos). Estos átomos de hidrógeno pueden reaccionar fácilmente con otras moléculas de hidrocarburos adsorbidas, especialmente con iones de carbono, radicales libres, dobles enlaces y otras especies químicas.

Se recuperaron los catalizadores después de la evaluación catalítica para poder analizar las fases que presentan cada uno de ellos y poder comprobar que se sulfuraron in situ durante la reacción, ya que como se mencionó anteriormente los catalizadores no recibieron tratamiento de sulfuración previo a la reacción. En la Figura 4.12 se muestran los patrones de difracción de los 2 catalizadores monometálicos, así como también del catalizador Ni/Mo: 0.5 usados en las reacciones de hidrotratamiento.

El catalizador monometálico MoNPs presenta los picos de difracción que coinciden con la fase hexagonal de MoS_2 (grupo espacial P63/cmm, tarjeta JCPDS#37-1492), los picos detectados se asignan a los planos (002), (100) y (110) de MoS_2 , respectivamente. Los picos característicos de MoS_2 son amplios y de intensidad relativamente baja, lo que implica una cristalinidad pobre de MoS_2 , se aprecian también los picos correspondientes a Mo metálico (en

40.5°, 58.7° y 73.6° en la escala de 2θ), y todos pertenecen a la fase cúbica de Mo, de acuerdo con la tarjeta JCPDS#42-1120.

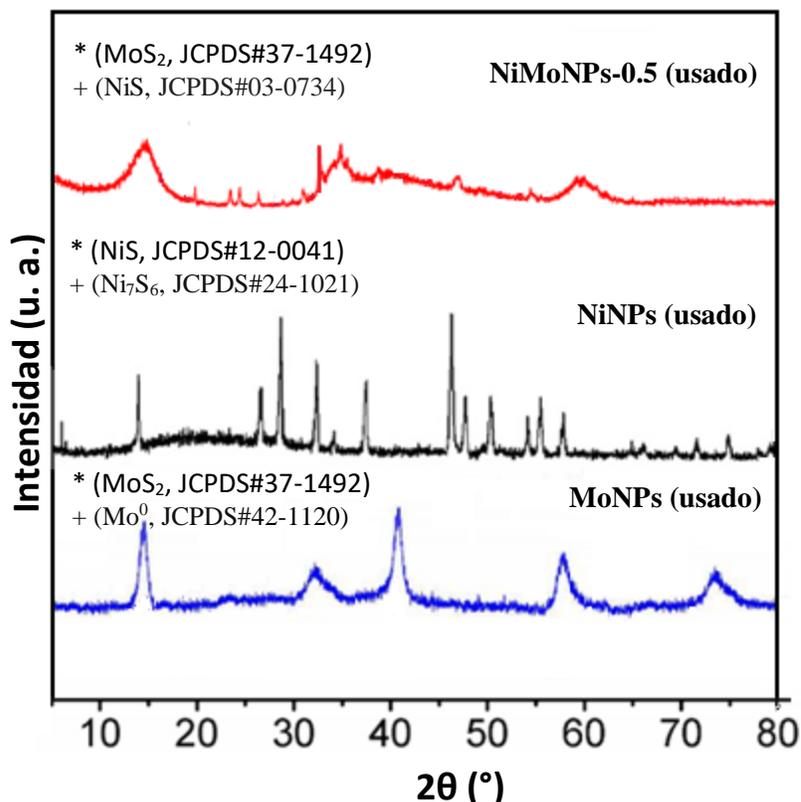


Figura 4.12 Patrones de difracción de los catalizadores usados en reacción.

El catalizador monometálico NiNPs presenta picos correspondientes a sulfuro de Ni y Ni_7S_6 de acuerdo con las tarjetas JCPDS#12-0041 y JCPDS#24-1021 respectivamente, todos los picos muestran alta cristalinidad como se puede apreciar.

El catalizador bimetalico NiMoNPs-0.5 presenta picos muy amplios debido a MoS_2 . El pico del plano basal (002) para MoS_2 , muestra una intensidad muy baja, lo que indica un apilamiento bajo y un empaquetamiento altamente desordenado de las losas de MoS_2 . También se ven otros picos amplios en un ángulo más alto ($2\theta > 30^\circ$), también característicos de MoS_2 . Además, se pueden ver picos más agudos que se pueden asignar al sulfuro de Ni (JCPDS#03-0734). El catalizador MoNPs presenta fases correspondientes a Molibdeno metálico, esto quiere decir que no se sulfuro completamente in situ y esto a su vez afecta en el rendimiento de la

reacción, cabe la posibilidad que ese sea el motivo por el cual mostro un desempeño muy similar al catalizador de Níquel.

4.3.3 Evaluación catalítica para el estudio cinético

Las composiciones, en porcentaje, de los productos experimentales de las reacciones de hidrotratamiento de crudo pesado, en reactor batch, con nanopartículas de níquel dispersas en polietilenglicol, a diferentes temperaturas y tiempos de residencia, se muestran en la Tabla 4.8.

Como se esperaba, se observa una mayor conversión de residuos a productos más ligeros conforme aumenta la temperatura. Por otra parte, a cada temperatura de reacción, la conversión se incrementa con el aumento del tiempo de residencia.

Por lo tanto, la conversión más alta (90.88% en peso) se obtiene a 370 °C y 72 horas de reacción. El alto rendimiento de las conversiones se atribuye tanto al craqueo térmico como al craqueo catalítico. Sin embargo, la notoria ausencia de coque en el desarrollo y producto de cada una de las evaluaciones experimentales refleja la importante contribución del catalizador en fase de suspensión. Por un lado, los sitios activos generan radicales libres de hidrógeno a consecuencia de la inestable adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno sobre el área superficial del catalizador. En el sistema de reacción, la velocidad de adsorción se incrementa con la temperatura debido a que la presión aumenta y con ella, el número de colisiones del H₂ sobre la superficie. Por otro lado, el polietilenglicol (PEG) utilizado como agente dispersante, actúa como donador de hidrógeno (se hidrogena y deshidrogena reversiblemente en la mezcla reactiva) debido a su estructura de éter.^[151] Ambos, los sitios activos (Ni) y el agente dispersante (PEG), inhiben la polimerización de moléculas más pesadas a través del mecanismo de radicales libres y, por lo tanto, mejoran la conversión de residuos.

Tabla 4.8 Distribución de los productos de las reacciones de hidrocrqueo de crudo pesado con NiNPs en fase de suspensión a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Composición de los productos experimentales (% en peso)				
		Residuo	VGO	Destilados	Nafta	Gases
Alimentación	0	34.20	37.50	17.90	10.40	0.00
310	4	34.18	37.44	17.93	10.39	0.06
	12	33.77	37.68	18.06	10.38	0.11
	24	33.20	37.91	18.32	10.35	0.22
	36	32.74	37.92	18.48	10.61	0.25
	48	32.47	38.02	18.58	10.62	0.31
	60	32.29	38.06	18.59	10.67	0.40
	72	32.10	38.10	18.60	10.71	0.49
330	4	33.56	37.77	18.15	10.52	0.00
	12	33.64	37.72	18.10	10.41	0.13
	24	32.43	37.99	18.45	10.85	0.28
	36	32.13	38.12	18.52	10.89	0.34
	48	31.95	38.19	18.58	10.92	0.36
	60	31.83	38.22	18.62	10.97	0.38
	72	31.7	38.24	18.65	11.02	0.39
350	4	26.16	34.43	21.24	17.58	0.59
	12	25.98	32.96	21.98	18.39	0.69
	24	24.85	31.97	23.25	18.98	0.95
	36	23.58	31.22	23.79	20.26	1.15
	48	20.12	32.37	24.54	21.02	1.95
	60	18.32	32.29	24.83	22.04	2.53
	72	16.51	32.21	25.12	23.05	3.11
370	4	17.07	28.91	25.84	25.11	3.07
	12	13.34	25.75	26.31	30.67	3.93
	24	12.49	19.96	26.56	36.24	4.75
	36	8.78	18.69	27.45	39.87	5.21
	48	5.99	9.09	28.02	49.67	7.23
	60	4.56	7.25	28.17	52.39	7.64
	72	3.12	5.40	28.32	55.11	8.05

4.4 Modelado cinético

El modelo empírico seleccionado, para reacciones de hidrocrqueo catalítico sin transferencia de masa, ha sido aplicado en diversas investigaciones estableciendo como común supuesto el hecho de que todas las reacciones del mecanismo son de primer orden, por lo tanto, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactante.^[152, 115, 113] Sin embargo, el alto valor de conversión de residuos obtenido en esta investigación para temperaturas de 350 y 370 °C en las primeras cuatro horas de reacción (23.5 y 50.1 %, respectivamente), indica que el orden cinético que describe la velocidad de reacción del residuo es mayor que la unidad.

Por lo tanto, se calcularon, por medio de la ecuación 3.6, los porcentajes en peso del residuo producto de reacción a diferentes tiempos para cada temperatura con la que se trabajó, proponiendo como magnitudes de ordenes de reacción: 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3. La Figura 4.13, muestra la comparación de las curvas de los valores calculados versus la curva de los datos experimentales. A temperaturas más altas (350 y 370 °C) el orden de reacción que mostró mayor precisión de ajuste fue de 2.5. A temperaturas más bajas (310 y 330 °C), la diferencia entre los valores calculados de las composiciones de residuos a diferentes órdenes de reacción parece ser insignificante y se ajusta a los datos experimentales en todo momento.

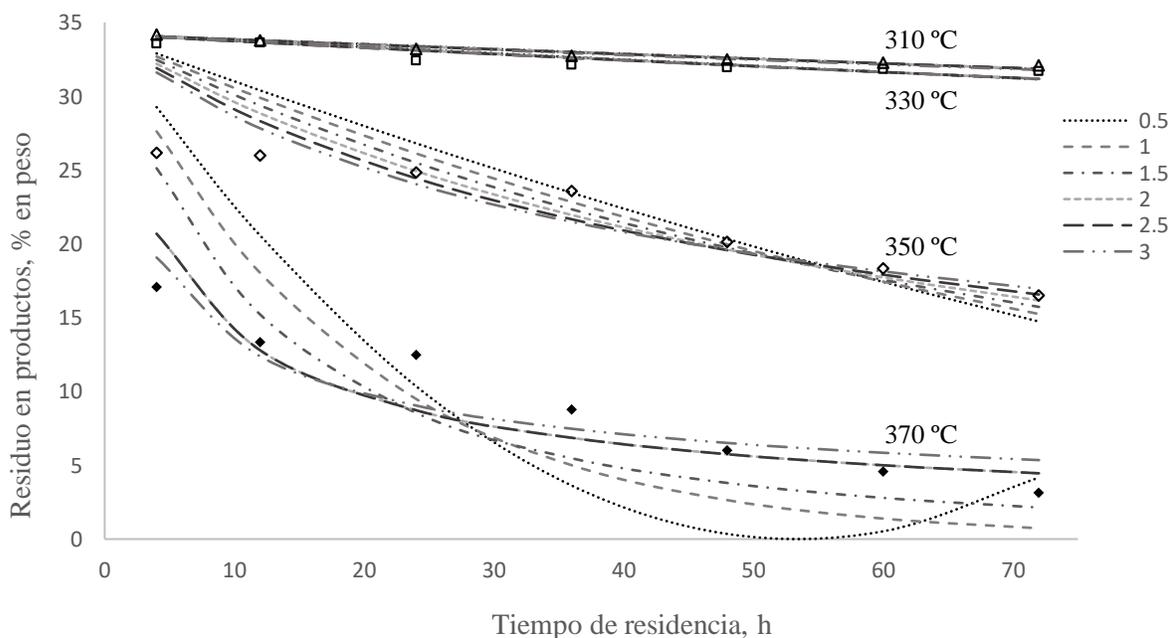


Figura 4.13 Ajuste de los valores calculados de composición de residuo con los datos experimentales a diferentes ordenes de reacción y condiciones de operación.

Sin embargo, el análisis de la suma del cuadrado del error (SSE) reveló que con un orden de reacción de magnitud 2.5, el error se minimiza; incluso para temperaturas más bajas, como se observa en la Figura 4.14.

Por lo tanto, las expresiones cinéticas se representan de la siguiente manera:

$$\text{Residuo: } r_R = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_R^{2.5} \quad (4.1)$$

$$\text{VGO: } r_{VGO} = k_1C_R^{2.5} - (k_5 + k_6 + k_7)C_{VGO} \quad (4.2)$$

$$\text{Destilados: } r_D = k_2C_R^{2.5} + k_5C_{VGO} - (k_8 + k_9)C_D \quad (4.3)$$

$$\text{Nafta: } r_N = k_3C_R^{2.5} + k_6C_{VGO} + k_8C_D - k_{10}C_N \quad (4.4)$$

$$\text{Gases: } r_G = k_4C_R^{2.5} + k_7C_{VGO} + k_9C_D + k_{10}C_N \quad (4.5)$$



Figura 4.14 Suma del error cuadrático (SSE) versus orden de reacción (n).

La Tabla 4.9 muestra los valores de las constantes de velocidad de reacción obtenidos mediante modelado numérico.

Tabla 4.9 Constantes de velocidad de reacción del modelo propuesto.

Constantes (h ⁻¹)	Temperatura (°C)			
	310	330	350	370
k1	2.23E-06	3.07E-06	0.00E+00	0.00E+00
k2	2.22E-06	2.48E-06	3.03E-05	3.94E-04
k3	1.62E-07	9.03E-07	7.52E-05	6.20E-04
k4	5.55E-07	4.24E-07	0.00E+00	9.36E-05
k5	1.07E-04	1.66E-04	1.17E-03	3.23E-03
k6	9.34E-06	0.00E+00	6.43E-04	1.79E-02
k7	1.76E-07	3.36E-08	7.80E-04	3.37E-03
k8	1.99E-04	2.53E-04	2.92E-04	1.89E-03
k9	1.39E-04	2.28E-04	0.00E+00	8.18E-04
k10	7.62E-05	9.51E-05	1.43E-03	0.00E+00

Como se logra observar, a temperaturas más bajas (310 y 330 °C), los valores de los parámetros cinéticos son bastante inferiores en comparación con los valores obtenidos a temperaturas más altas (350 y 370 °C). Debido a los bajos valores de las constantes de reacción a 310 y 330 °C, no se pudo definir el desempeño del sistema catalítico coloidal; como consecuencia, se lograron bajas conversiones de residuos (6.14 y 7.31 %, respectivamente).

Sin embargo, a 350 y 370 °C se pueden analizar varios fenómenos:

La conversión de residuos a VGO, constante de velocidad k_1 , es igual a cero. El hecho anterior explica lo observado en la Tabla 4.8 donde la composición del producto VGO (% en peso) disminuye con el tiempo de residencia en lugar de aumentar. De este modo, los residuos se convierten directamente en destilados, naftas y, en menor medida, en gases; con una alta selectividad hacia naftas (k_3). De igual manera, los valores de las constantes de velocidad de reacción obtenidas para el caso de la conversión de VGO hacia naftas (k_6) y la conversión de destilados hacia naftas (k_8) son los más altos, en sus respectivas secciones, demostrando la capacidad del catalizador de alcanzar una alta selectividad hacia la producción de naftas, que son el producto deseado. Adicionalmente al desempeño de los sitios activos (nanopartículas de níquel), el agente dispersante (PEG) es soluble en compuestos aromáticos e insoluble en hidrocarburos alifáticos,^[152,153] logrando así difundir a través de moléculas objetivo (asfaltenos y resinas) acelerando la absorción de hidrógeno por los radicales libres intermedios creados por la reacción de craqueo térmico.

Por lo tanto, se evidencia la presencia de dos tipos de conversiones: hidrocraqueo térmico y conversión de asfaltenos (hidrocraqueo catalítico). La confirmación de este hecho se obtuvo con la determinación de la cantidad de asfaltenos en el producto de reacción a las cuatro horas de tiempo de reacción (9.1 % en peso a 350 °C y 9.0 % en peso a 370 °C) mediante análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), método ASTM-D-4121.

La Figura 4.15 muestra una comparación entre los datos experimentales y las composiciones en peso de productos estimadas por la resolución del modelo cinético (ecuaciones diferenciales 4.1 a 4.5) involucrando las constantes de velocidad de reacción reportadas en la Tabla 4.9. Las desviaciones entre ambos, valores experimentales y estimados, fueron aproximadamente < 5%.

Los valores de energías de activación determinados por la ecuación 2.1 se muestran en la Tabla 4.10. En general, los valores de energías de activación obtenidos son mayores que aquellos reportados en la literatura. Esto puede ser atribuido a la baja cantidad de catalizador utilizado en cada prueba experimental (por ejemplo, 50 ppm en lugar de 1000 ppm de especies metálicas utilizadas en la investigación de Galarraga, 2011), por lo tanto, se complica lograr la presencia de dos sitios activos vacantes y adyacentes requeridos para llevar a cabo la adsorción disociativa de la molécula de hidrógeno.

Sin embargo, la alta selectividad hacia las naftas y la conversión total de residuos superior a cualquier referencia bibliográfica con condiciones de operación similares (por ejemplo, a 370 °C y 60 h de tiempo de reacción, se logró una conversión de 86.67 % en lugar del 63.94 % obtenido por Ortega García, 2017) hacen de esta propuesta de sistema catalítico, uno prometedor.

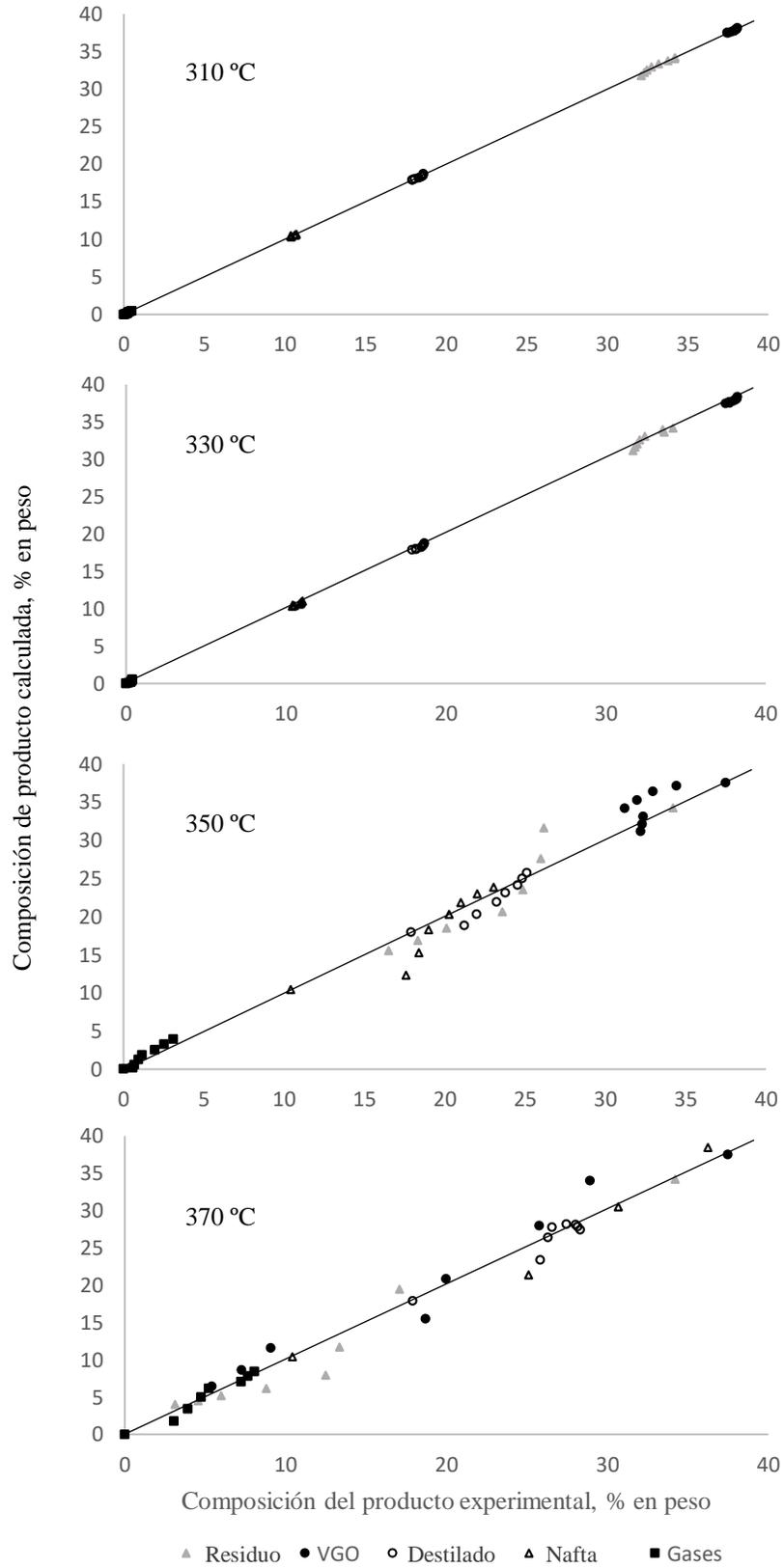


Figura 4.15 Comparación entre la composición del producto experimental y estimado.

Tabla 4.10 Energías de activación del modelo propuesto.

Constantes (h ⁻¹)	Ea (kcal/mol)	R ²
k1	11.16	1
k2	66.54	0.88
k3	108.47	0.97
k4	68.53	0.85
k5	45.17	0.94
k6	90.95	0.98
k7	146.70	0.76
k8	25.28	0.72
k9	22.32	0.99

4.5 Estudio difusional

4.5.1 Calibración de la constante de la celda de diafragma

La figura 4.16 muestra los resultados, en su tendencia lineal, de las mediciones de densidades de soluciones de concentración conocida desde agua destilada pura hasta un máximo de 0.2 N de KCl en agua destilada, con rangos de 0.025N. Los coeficientes del modelo de regresión de tendencia lineal se obtuvieron con un coeficiente de determinación (R²) de 0.999, obteniéndose el modelo (ecuación 4.6):

$$\text{Concentración (N)} = a_0 + a_1 * \text{densidad (g/cm}^3\text{)} \quad (4.6)$$

donde

$$a_0 = -20.848$$

$$a_1 = 20.931$$

Los valores de las densidades obtenidas en los compartimentos superior e inferior durante 280 horas de difusión con intervalos de 30 horas de muestreo se observan en la Tabla 4.11. Las concentraciones correspondientes se determinaron con base en la ecuación 4.6.

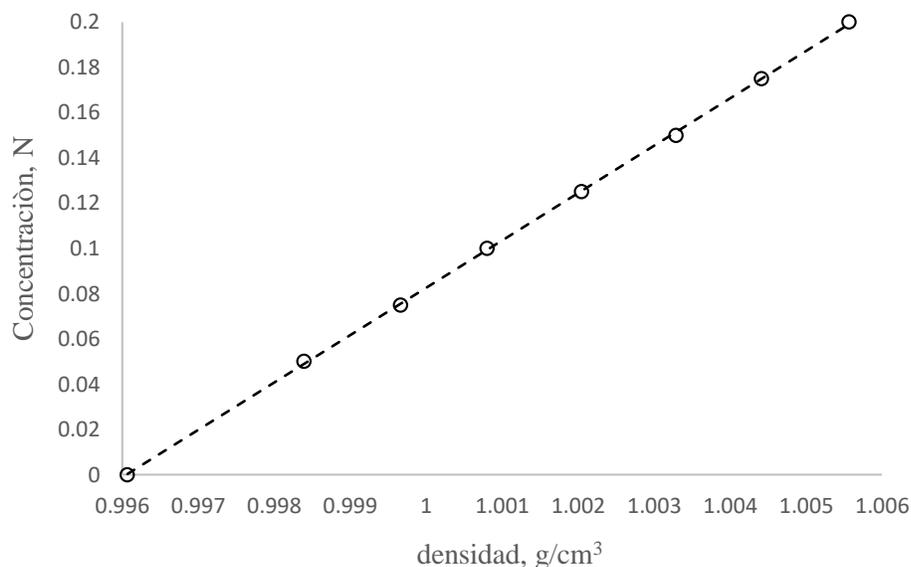


Figura 4.16 Curva de calibración de concentración de KCl en agua destilada vs densidad. Datos experimentales o; regresión lineal ---.

Tabla 4.11 Concentraciones de KCl en agua destilada en ambos compartimentos con respecto al tiempo de difusión.

Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)		Concentración (N)	
	superior	inferior	superior	inferior
0	0.9961	1.0056	0.0007	0.1995
30	0.9970	1.0040	0.0196	0.1673
60	0.9979	1.0037	0.0400	0.1615
90	0.9985	1.0033	0.0525	0.1526
120	0.9992	1.0029	0.0665	0.1434
150	0.9997	1.0020	0.0779	0.1258
180	1.0003	1.0018	0.0904	0.1203
210	1.0007	1.0015	0.0986	0.1149
240	1.0010	1.0014	0.1044	0.1133
280	1.0012	1.0013	0.1079	0.1112

Con el fin de obtener el valor de la constante geométrica característica particular de la celda de diafragma construida, β , se graficó el $\ln\left(\frac{C_{A,inferior}^0 - C_{A,superior}^0}{C_{A,inferior} - C_{A,superior}}\right)$ vs tiempo de difusión, Figura 4.17. Los coeficientes del modelo de regresión de tendencia lineal presentaron un coeficiente de determinación (R^2) de 0.948, obteniéndose como valor de pendiente (βD) 0.014075.

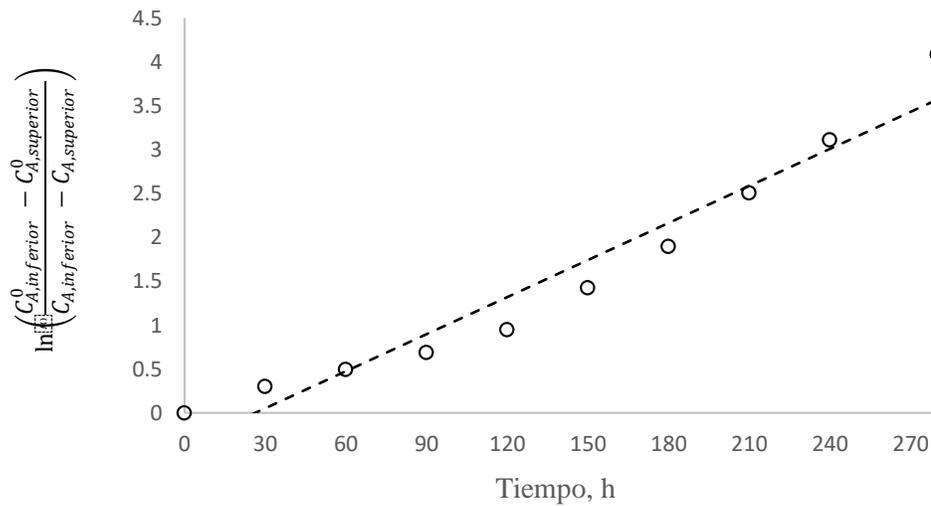


Figura 4.17 Determinación de la constante geométrica característica particular de la celda de diafragma construida, β . Datos experimentales o; regresión lineal ---.

Haciendo uso del valor teórico de difusividad descrito en la sección de Metodología, se calculó un valor de la constante geométrica característica de la celda de diafragma construida, β , igual a 0.21065.

La constante de la celda aumenta lentamente debido a la reducción en la longitud de los poros del diafragma causada por el desgaste. Después de cada ocho o nueve ejecuciones, las células se deben de recalibrar.^[154]

4.5.2 Determinación del coeficiente de difusión del sistema coloidal catalítico en crudo pesado.

Se llevó a cabo el estudio de la difusión molecular del sistema involucrado en el análisis cinético. Como catalizador, nanopartículas de níquel dispersas en polietilenglicol, PEG3 (A) que difunde en crudo pesado (medio B).

La figura 4.18 muestra los resultados, en su tendencia polinomial, de las mediciones de máximas absorbancias de soluciones de concentración conocida, desde crudo pesado en ausencia de catalizador hasta un máximo de 500 ppm de catalizador en crudo pesado, con rangos de 5 ppm.

Cárdenas y col.,^[155] plantean que las nanopartículas de Ni estabilizadas con 2 metoxietanol exhiben una banda de absorción a 209 nm similar a la que presentan los coloides de níquel en solución acuosa (210 nm).^[156] Esta última banda, a la que alude la publicación se refiere al espectro UV calculado para un coloide de níquel con tamaño de partículas de 10 nm, en medio acuoso y en el vacío. Además de esta banda bien definida aparece un hombro entre 300 y 400 nm. Y se menciona que se debe esperar un espectro similar para otros medios cuyos índices de refracción, n , sean semejantes al del agua.

En este estudio, la banda de máxima absorbancia se logró a una longitud de onda de 203.09 nm, aumentando la intensidad de absorbancia conforme se incrementaba la concentración de catalizador. Confirmando con esto, la teoría de Cárdenas y colaboradores, dado que el valor del índice de refracción del PEG a 25°C ($n = 1.46$) es cercano al del agua ($n = 1.33$).

Los coeficientes del modelo de regresión de tendencia polinomial de grado 5 se obtuvieron con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9975, obteniéndose el modelo (ecuación 4.7):

$$\text{Concentración (ppm)} = a0 + (a1 * \text{absorbancia}) + (a2 * \text{absorbancia}^2) + (a3 * \text{absorbancia}^3) + (a4 * \text{absorbancia}^4) + (a5 * \text{absorbancia}^5) \quad (4.7)$$

donde

$$\begin{array}{lll} a0 = -348.32 & a1 = 375.81 & a2 = -152.67 \\ a3 = 30.388 & a4 = -2.935 & a5 = 0.1105 \end{array}$$

La Tabla 4.12 muestra las lecturas de máxima absorbancia obtenidas en los compartimentos superior e inferior después de 90 días de difusión, de las tres repeticiones realizadas. Las concentraciones correspondientes se determinaron con base en la ecuación 4.7.

El valor del coeficiente de difusión promedio de 500 ppm del sistema coloidal catalítico en crudo pesado, calculado mediante la ecuación 2.3, a 60 °C fue igual a $D = 0.008077 \text{ cm}^2/\text{h} = 0.2243 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

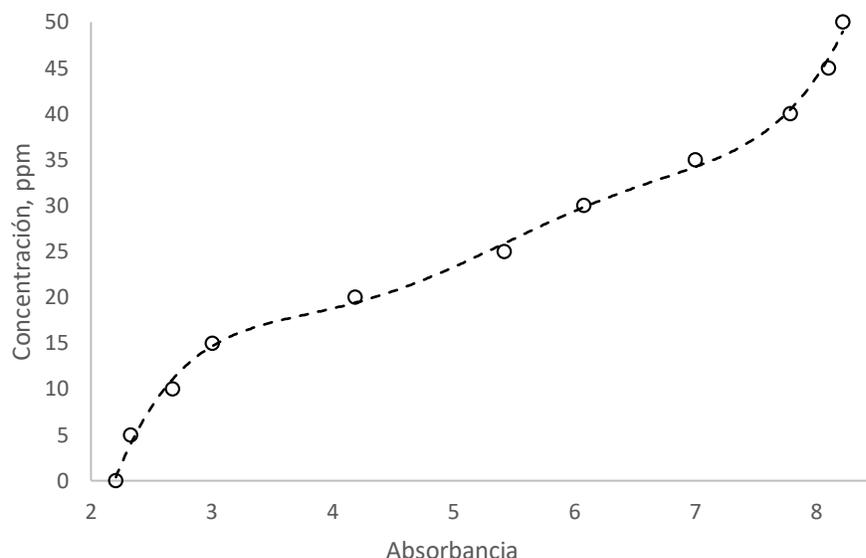


Figura 4.18 Curva de calibración de concentración de catalizador en crudo pesado vs absorbancia. Datos experimentales o; regresión lineal ---.

Tabla 4.12 Concentraciones del catalizador en el crudo pesado en ambos compartimentos al pasar 90 horas de difusión (tres repeticiones).

Prueba No.	Lectura de absorbancia		Concentración (ppm)	
	Superior	inferior	superior	inferior
1	5.17	5.4	24.32	25.76
2	5.12	5.45	24.01	26.07
3	5.23	5.34	24.69	25.38

En los líquidos, el coeficiente de difusión depende fuertemente de la composición (debido a las interacciones intermoleculares) y aumenta al aumentar la temperatura, mientras que es prácticamente independiente de la presión. Ordinariamente, en unidades del sistema cegesimal (cm^2/s), el coeficiente de difusión toma valores del orden de 10^{-5} para líquidos [157]. Esto nos indica que, a las condiciones estudiadas, las nanopartículas de níquel se están comportando como un líquido (nanofluido) al difundir en el medio B (crudo pesado) debido a su tamaño y afinidad con el polietilenglicol; aumentando con ello su capacidad de difusión y rapidez en alcanzar el equilibrio de transferencia.

5. Conclusiones

Se desarrolló con éxito una metodología para preparar catalizadores monometálicos y bimetálicos dispersos en suspensión a base de sales precursoras de níquel y molibdeno baratas, con el objetivo de ser evaluados en procesos de hidrotratamiento. Por medio de la caracterización de los materiales sintetizados, se encontró que las nanopartículas metálicas son de un tamaño promedio de 50 nm con forma esférica.

Se estudio el efecto de la concentración de catalizador en el crudo y se encontró que 500 ppm es la concentración idónea bajo las condiciones de operación encontradas y con el crudo pesado que se utilizó, ya que, a concentraciones más bajas, el rendimiento es muy similar a hidrotratamiento sin catalizar y a concentraciones superiores a 500 ppm el rendimiento se mantiene sin cambios significativos.

Por medio de DRX se analizaron los catalizadores usados en reacción y se confirmó la presencia de fases de sulfuros metálicos, lo cual indica que los materiales se sulfuraron in situ durante el transcurso de la reacción, ocasionado por el alto contenido de azufre (5.7 % peso) en el petróleo crudo pesado, por tal motivo no fue necesario realizar un tratamiento previo de activación a los catalizadores sintetizados.

De los cinco catalizadores sintetizados y evaluados, los catalizadores monometálicos de Ni y Mo son lo que mostraron mejores resultados en la evaluación catalítica de hidrotratamiento de crudo pesado, sin embargo, tomando en cuenta el aspecto económico, el catalizador de níquel (NiNPs) se consideró el mejor, ya que la sal precursora del Ni es 70% más barata que la de Mo.

El modelo cinético para reacciones de hidro craqueo catalítico sin transferencia de masa, desarrollado con el algoritmo Levenberg-Marquardt, puede predecir la composición del crudo hidrotratado con errores promedio absolutos de <5%.

Con base en los resultados del estudio cinético, se asevera que: a) las superficies de las nanopartículas de níquel dispersas disocian las moléculas de hidrógeno y b) el agente

dispersante PEG actúa como donante de hidrógeno y es soluble en compuestos aromáticos; ambos inhiben la formación de coque a través del mecanismo de radicales libres, mientras que la calidad del producto líquido mejora.

La mayor selectividad, para cada una de las fracciones de pseudo-componentes estudiadas, se obtuvo hacia la producción de naftas (fracciones ligeras valiosas). Además, el sistema de reacción propuesto logró una mayor conversión de residuo que aquellos sistemas reportados en investigaciones previas bajo condiciones similares de operación, incluso cuando las energías de activación resultaron ser más altas.

Por medio del estudio de difusividad se determinó que las nanopartículas de níquel se están comportando como un líquido (nanofluido) al difundir en el petróleo pesado debido a su tamaño y afinidad con el polietilenglicol; aumentando con ello su capacidad de difusión y rapidez en alcanzar el equilibrio de transferencia.

Este estudio demuestra la oportunidad para la aplicación de nanopartículas de níquel en suspensión (NiNPs) en el mejoramiento in situ y recuperación de crudo pesado en condiciones moderadas para el yacimiento, lo que contribuye a mejorar la calidad del petróleo, así como a una operación de hidrodesulfuración menos rigurosa en las refinerías.

Referencias bibliográficas

- [1].US. Department of Energy, Energy Information Administration, EIA, Int. Energy Outlook, obtenido de <https://www.eia.gov/petroleum/>, (2015).
- [2].Banco Mundial, obtenido de <https://datos.bancomundial.org/indicador/sp.pop.grow>, (2018).
- [3].Hirsch, L. R. Bezdek, R., and Wendling, R. Peaking of world oil production and its mitigation, *Perspective*, 52 (1), 2-8, (2006).
- [4].Hein, F. J. Heavy oil and oil (tar) sands in North America: An overview & summary of contributions, *Natural Resources Research.*, 15 (2), 67-84, (2006).
- [5].Smalley, C. Heavy oil and viscous oil, Chapter from *Modern Petroleum Technology*, R. A. Dawe, ed., John Wiley and Sons Ltd, (2000).
- [6].Atkins, L. Heavy crude oil: A global analysis and outlook, obtenido de www.heavyoilinfo.com/feature-items/heavy-crude-oil-a-global-analysis-and-outlook, (2011).
- [7].Morales C. A., Conferencia “Aspectos relevantes de la exploración y producción de hidrocarburos”; Evento anual “The journal of the power resources”; 1 Dic. (2009).
- [8].Focus. Bitumen and heavy crudes: the energy security problem solved?, *Oil and Energy Trends*, 31 (6), 3-6, (2006).
- [9].Carrillo, A. J., Corredor, M. L. Upgrading of heavy crude oils: Castilla. *Fuel Process. Technology*, 109, 156–162, (2013).
- [10].Furimsky, E. Lowered emissions schemes for upgrading ultra heavy petroleum feeds, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 48, 2752-2769, (2009).

- [11].Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J., Downhole Heavy Crude Oil Upgrading Using-CAPRI: Effect of Steam upon Upgrading and Coke Formation, *Energy & Fuels*, 28 (3), 1811-1819, (2014).
- [12].Gates, I. D., Chakrabarty, N. Optimization of steam assisted gravity drainage in McMurray reservoir. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 45, 54–62, (2006).
- [13].Xia, T. X., Greaves, M. Downhole upgrading Athabasca tar sand bitumen using THAI-SARA analysis, SPE 69693, SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium held in Portlamar, Margarita Island, Venezuela, 12 March, (2001).
- [14].Xia, T. X., Greaves, M., Werfilli, W.S., Rathbone, R. R., Downhole conversion of Lloydminster heavy oil using THAI-CAPRI process, SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA 78998 International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference, Calgary, Alberta, Canada, 4-7 November, (2002).
- [15].Ovalles, C., Rodriguez, H. Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: physical and numerical simulation studies, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47 (1), 43-50, (2008).
- [16].Shah, A., Fishwick, R. P., Leeke, A. G., Wood, J., Rigby, S. P., Greaves, M. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 50 (11-12), 33-47, (2011).
- [17].Xuhong, M., Dianzhong, W., Yongrui, W., Min, L., Shibiao, C., Xingtian, S. Nanosized molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 69-79, (2013).
- [18].Robinson, R. P. Petroleum processing overview Chapter 1 in *Practical Advances in Petroleum Processing*, Vol. 1, Springer, Science + Business Media, Inc. New York, 31-42, (2006).

[19].Meyer, R. F., Attanasi, E. D., (2003). Heavy oil and natural bitumen-strategic petroleum resources, USGS Fact Sheet 70-03, August. Consultado en <http://pubs.usgs.gov/fs/fs070-03/fs070-03.html>, (2003).

[20].Wiehe, I. A. Tutorial on resid conversion and coking, Proceedings 2nd International Conference on Refinery Processing, AIChE 1999 Spring National Meeting, Houston, TX, March 14-18, 499-505, (1999).

[21].Strauz, O. P., Lown, E. M. The chemistry of Alberta oil sands, bitumen and heavy oils, Book Published by the Alberta Energy Research Institute, Calgary, AB, Canada, (2003).

[22].Wiehe, I. A. and Liang, K. S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules, Fluid Phase Equilibrium, 117, 201-210, (1996).

[23].Leyva, C., Rana, S. M., Trejo, F., Ancheyta, A. On the use of acid-base-support catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (23), 7448-7466, (2007).

[24].Alvarez-Ramirez, F., Edgar, R.-J., Yosadara, R. -M. Calculation of the interaction potential curve between asphaltene-asphaltene, asphaltene-resin, and resin-resin systems using density functional theory, Energy Fuels, 20 (1), 195-204, (2006).

[25].Montel, V., Veronique, L., Benjamin, B., Honggang, Z. Asphaltene cake properties, Energy Fuels, 22 (6), 3970-3975, (2008).

[26].Groenzin, H. G., Mullins, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources, Energy Fuels, 14 (3), 677-684, (2000).

[27].Speight, J. G. and Moschopedis, S. E. Some observations on the molecular nature of petroleum asphaletnes, Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 24, 910-923, (1979).

- [28].Zajac, G. W., Sethi, N. K., and Joseph, J. T. Maya petroleum asphaltene imaging by scanning tunnelling microscopy: verification of structure from ^{13}C and proton nuclear magnetic resonance, *Scanning Microsc.*, 8, 463-470, (1994).
- [29].Pacheco-Sanchez, J. H., Alvarez-Ramirez, F., Martinez-Magadan, J. M. Morphology of aggregated asphaltene structure model, *Energy Fuels*, 18, 1676-1686, (2004).
- [30].Jacob, R. R. Coke quality and how to make it, *Hydrocarbon Process*, 9, 132-136, (1971).
- [31].Mansur, R. E., Claudia, M. R. de A., Lucas, F. E. Determination of asphaltene particle size: Influence of flocculant, additive, and temperature, *Energy Fuels*, 26, 8, 4988-4994, (2012).
- [32].Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Joshi, J. B. Studies in coking of Arabian mix vacuum residue, *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 85 (A4), 481-49, (2007).
- [33].Chianelli, R. R., Rendina, D., Hauptmann, G. E., Lucchesi, J. P., Torres, B. Conversion of heavy tar sands with asphaltene chemical structures via catalytic coking using MoS_2 catalytic material, *Energy Fuels*, 28, 3, 1750-1755, (2013).
- [34].Yin, C.-X., Jeffrey, M. S., and Gray, R. M. Separation of petroporphyrins from asphaltenes by chemical modification and selective affinity chromatography, *Energy Fuels*, 23, 2600-2605, (2009).
- [35].Liu, Q., Mingzhe, D., Shanzhou, M., Yun, T. Surfactant enhanced alkaline flooding for Western Canadian heavy oil recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 63-71, (2007).
- [36].Dong, M., Shanzhou, M., Qiang, L. Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil, *Fuel*, 88, 1049-1056, (2009).

- [37].Shah, A., Fishwick, R. P., Leeke, A. G., Wood, J., Rigby, S. P., Greaves, M. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading, *J.Can. Petrol. Technol.*, 50 (11-12), 33-47, (2011).
- [38].Hedrick, B. W., Seibert, K. D., Crewe, C. A new approach to heavy oil and bitumen upgrading, Report No. AM-06-29, UOP LLC, Des Plaines, Illinois, (2006).
- [39].Speight, J. G. Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands, Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 261-291, (2009).
- [40].Shen Z., Cao Z., Zhu X., Li, X. Visbreaking of Chinese oilsands bitumen, *Pet. Sci. Technol.*, 26, 1676-1683, (2008).
- [41].Hsu, C., Robinson, P. Practical advances in petroleum processing, Vol. 1, Springer Science + Business Media, Inc, p.22, (2006).
- [42].Scherzer, J., Gruia, A. J. Hydrocracking science and technology, Marcel Dekker, New York, (1996).
- [43].Batholomew, C. H. Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates, Proceedings of the AIChE Spring National Meeting, Houston, TX, March 29 – April 1, (1993).
- [44].Sanchez, S., Ancheyta, J. Effect of pressure on the kinetics of moderate hydrocracking of Maya crude oil, *Energy Fuels*, 21 (2), 653-661, (2007).
- [45].Silverman, M. A., Pavel, S. K., Hillerman, M. D. HTL heavy oil upgrading: A key solution for heavy oil upstream and midstream operations, World Heavy Oil Congress [WHOC11-419], Edmonton, Alberta, Canada, (2011).

- [46].Ogbunike, U.K., Snape, E.C., Andresen, M.J., Crozier, S., Russell, C., and Sharpe, R. Identification of a polycyclic aromatic hydrocarbon indicator for the onset of coke formation during visbreaking of a vacuum residue, *Energy Fuels*, 23, 2157-2163, (2009).
- [47].Joshi, B. J., Pandit, B. A., Kataria, L. K., Kulkarni, P. R., Sawarkar, N. A., Tandon, D., Ram, Y., Kumar, M. M. Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 8960-8988, (2008).
- [48].Kataria, L. K., Rohit, P. K., Aniruddha, B. P., Jyeshtharaj, B. J., Kumar, M. M. Kinetic studies of low severity visbreaking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1373-1387, (2004).
- [49].Fainberg, V., Podorozhansky, M., Hetsroni, G., Brauch, R., Kalchouck, H. Changes in the composition and properties of the vacuum residues as a result of visbreaking, *Fuel Sci. Technol. Int.*, 14, 839, (1996).
- [50].Hyne, J. B., Greidanus, J. W., Tyrer, J. D., Verona, D., Rizek, C., Clark, P. D., Clarke, R. A., Koo, J. Aquathermolysis of heavy oil, *Proceedings of the 2nd International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Caracas, Venezuela*, 25-30, (1982).
- [51].Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., and Yang, C. Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺, *Energy Fuels*, 24, 1502-1510, (2010).
- [52].Moore, R. G., Lareshen, C. J., Mehta, S. A., Ursenbach, M. G., Belgrave, J. D. M., Weissman, J. G., Kessler, R. V. A downhole catalytic upgrading process for heavy oil using in situ combustion, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 38(13), 1-8, (1999).
- [53].Weissman, J. G., Kessler, R. V., Sawicki, R. A., Belgrave, J. D. M., Lareshen, C. J., Mehta, S. A., Moore, R. G., Ursenbach, M. G. Downhole catalytic upgrading of heavy crude oil, *Energy Fuel*, 10 (4), 883-889, (1996).

[54].Xia, T. X., Greaves, M. 3-D physical model studies of downhole catalytic upgrading of Wolf-Lake heavy oil using THAI, Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, June 12-14, Paper 2001-17, (2001).

[55].Petrobank announces first THAI-CAPRITM Production, consultado en <http://www.marketwire.com/press-release/Petrobank-Announces-First-THAI-CAPRIProduction-TSX-PBG-902105.htm>, (2008).

[56].Hossain, M. M., Al-Saleh, M. A., Shalabi, M. A., Kimura, T., Inui, T. Pd-Rh promoted Co/HPS catalysts for heavy oil upgrading, *Applied Catalysis A: General*, 278, 65-71, (2004).

[57].Fukuyama, H., Terai, S., Uchida, M., Cano, L. J., Ancheyta, J. Active carbon catalyst for heavy oil upgrading, *Catalysis Today*, 98, 207-215, (2004).

[58].Benito, A. M., Martinez, M. T. Catalytic hydrocracking of an asphaltenic coal residue, *Energy Fuels*, 10 (6), 1235-1240, (1996).

[59].Galarraga, E. C., Scott, C., Loria, H., Pereira-Almao, P. Kinetic models for upgrading Athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalyst at low severity conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 140-146, (2012).

[60].Liu, K., Fung, C. S., Ho, C. T., Rumschitzki, S. D. Hydrogasification of coke in heptane reforming over Pt – Re/Al₂O₃, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1543-1550, (2003).

[61].Rezaei, H., Ardakani, J. S., and Smith, J. K. Comparison of MoS₂ catalysts prepared from Mo-micelle and Mo-octoate precursors for hydroconversion of Cold Lake vacuum residue: catalyst activity, coke properties and catalyst recycle, *Energy Fuels*, 26, 2768-2778, (2012).

[62].Macquarie, R. The “In situ”-ation Report, consultado en www.macquarie.com.au/research/disclosures, (2010).

[63].Shah A., Fishwick, R. P., Wood, J., Leeke, G., Rigby, S., Greaves, M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading, *Energy & Environmental Science*, 3, 700-714, (2010).

[64].Hashemi, R., Nassar, N. N., Pereira-Almao, P. Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery, *Energy Fuels*, 27, 4, 2194-2201, (2013).

[65].Alkhaldi, S., Husein M. M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst, *Energy Fuels*, 28, 643-649, (2014).

[66].Galarraga, E. C., Pereira-Almao, P. Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysis at near in-reservoir conditions, *Energy Fuels*, 24, 2383-2389, (2010).

[67].Angeles, M. J., Leyva, C., Ancheyta, J., Ramirez, S. A. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst, *Catalysis Today*, 220-222, 274-294, (2013).

[68].Heck, R. H., Diguseppi, F. T. Kinetic effects in resid hydrocracking, *Energy Fuels*, 8, 557-560, (1994).

[69].Rahimi, M. P., Gentzis, T. The chemistry of bitumen and heavy oil processing, *Practical Advances in Petroleum Processing*, Vol.1, Springer Science + Business Media, Inc., 149-186, (2006).

[70].Gray, R. M. Heavy oil and residue properties and composition, in upgrading petroleum residue and heavy oils, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1-40, (1994).

[71].McMillan, D. F., Manion, J. A., Tse, D. S., Malhotra, R. Hydrogen transfer promoted ring growth during catalytic resid hydroprocessing, *Symposium on Hydrogen Transfer in*

Hydrocarbon Processing presented at the Division of Petroleum Chemistry, Inc. at the 208th National Meeting, American Chemical Society, 422-425, (1994).

[72].Jian-hong, G., Long, J., Xu, Y. Protolytic cracking in daqing VGO catalytic cracking process, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 36 (6), 691-695, (2008).

[73].Lee, H. J., Kang, S., Kim, Y., Park, S. New approach for kinetic modelling of catalytic cracking of paraffinic naphtha, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 4264-4279, (2011).

[74].Pashikanti, K. and Liu, Y. A. Predictive modelling of large-scale integrated refinery reaction and fractionation systems from plant data, Part2: fluid catalytic cracking (FCC) process, *Energy Fuels*, 25, 5298-5319, (2011).

[75].Mochida, I., Choi, K.-H. Current progress in catalysts and catalysis for hydrotreating. In *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1* (C.S. Hsu, P.R. Robinson, Eds.), Springer, New York, Chapter 9, (2006).

[76].Robinson, P.R., Dolbear, G.E. Hydrotreating and hydrocracking: Fundamentals. In *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1* (C.S. Hsu, P.R. Robinson, Eds.), Springer, New York, Chapter 7, (2006).

[77].Gruia, A. Recent advances in hydrocracking. In *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1* (C.S. Hsu, P.R. Robinson, Eds.), Springer, New York, Chapter 8, (2006).

[78].Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M., Hofmann, T. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media, *Ecotoxicology*, 17, 5, 32, (2008).

[79]. Yu, J., Ho, W., Lin, J., Yip, H., Wong, P. Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate. *Environment Science and Technology*, 37, 2296, (2003).

- [80].Quitian, A., Ancheyta, J. Experimental methods for developing kinetic models for hydrocracking reactions with slurry phase catalyst using batch reactors, *Energy Fuels*, 30, 6, 4419–4437, (2016).
- [81].Sharypov, V. I., Kuznetsov, B. N., Beregovtsova, N. G., Reshetnikov, O. L., Baryshnikov, S. V. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal-derived liquids, *Fuel*, 75, 1, 39–42, (1996).
- [82].Matsumura, A., Kondo, T., Sato, S., Saito, I., Desouza, W. Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite Part 1: catalytic activity of natural limonite, *Fuel*, 84, 4, 411–416, (2005).
- [83].Okui, T., Tamura, M., Eikawa, K., De Souza, W. F. Process of hydrocracking heavy oil. US20080156693, (2008).
- [84].Khulbe, C. P., Ranganathan, R., Pruden, B. B. Hydrocracking of heavy oils/fly ash slurries. US 4299685, (1981).
- [85].Nguyen-Huy, C.; Kweon, H.; Kim, H.; Kim, D. K.; Kim, D.-W.; Oh, S. H.; Shin, E. W. Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 447-448, 186–192, (2012).
- [86].Eijsbouts-Spickova, S.; Leliveld, R. G.; Lebens, P. J. M.; Plantenga, F. L.; Oogjen, B. G.; Tromp, H. J.; Soled, S. L.; Miseo, S. Bulk catalyst composition comprising bulk metal oxide particles. US20130337996, (2013).
- [87].Nguyen, T. S., Tayakout-Fayolle, M., Lacroix, M., Gotteland, D., Aouine, M., Bacaud, R., Afanasiev, P., Geantet, C. Promotion effects with dispersed catalysts for residue slurry hydroconversion, *Fuel*, 160, 50–56, (2015).

- [88].Maity, S. K., Ancheyta, J., Marroquin, G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review, *Energy & Fuels*, 24, 5, 2809–2816, (2010).
- [89].Panariti, N., Del Bianco, A., Del Piero, G., Marchionna, M. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 204, 203–213, (2000).
- [90].Jansen, T., Guerry, D., Gotteland, D., Bacaud, R., Lacroix, M., Ropars, M., Lorentz, C., Geantet, C., Tayakout-Fayolle, M. Characterization of a continuous micro-scale pilot unit for petroleum residue hydroconversion with dispersed catalysts: Hydrodynamics and performances in once-through and recycling mode, *Chemical Engineering Journal*, 253, 493–501, (2014).
- [91].Al-Marshed, A., Hart, A., Leeke, G., Greaves, M., Wood, J. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst, *Energy & Fuels*, 29, 10, 6306–6316, (2015).
- [92].Vasquez, A. Synthesis, Characterization and Model Reactivity of Ultra Dispersed Catalyst for Hydroprocessing. MSc Thesis, University of Calgary, Department of Chemical and Petroleum Engineering, (2007).
- [93].Ovalles, C., Rivero, V., Salazar, A. Downhole upgrading of orinoco basin extraheavy crude oil using hydrogen donors under steam injection conditions. Effect of the presence of iron nanocatalysts. *Catalysts*, 5, 1, 286-297, (2015).
- [94].Scott, C., Perez-Zurita, M., Carbognani, L., Molero, H., Vitale, G., Guzmán, H., Pereira-Almao, P. Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating, *Catalysis Today*, 250, 21–27, (2015).
- [95].Young, G., Dae, W., Kwan, Y. Hydrocracking of vacuum residue using NiWS(x) dispersed catalysts, *Fuel*, 185, 794–803, (2016).

- [96].Contreras, C., Isquierdo, F., Pereira-Almao, P., Scott, C. Effect of Particle Size on the HDS Activity of Molybdenum Sulfide, *Journal of Nanotechnology*, 6, 1-9, (2016).
- [97].Ortega, F., Mar, E. Heavy oil hydrocracking on a liquid catalyst, *Energy & Fuels*, 31, 8, 7995–8000, (2017).
- [98].Sung-Ho, K., Ki-Duk, K., Donghun, L., Yong-Kul, L. Structure and activity of dispersed Co, Ni, or Mo sulfides for slurry phase hydrocracking of vacuum residue, *Journal of Catalysis*, 364, 131–140, (2018).
- [99] Nagy, J.B. Multinuclear NMR characterization of microemulsions: preparation of monodisperse colloidal metal boride particles, *Colloids and Surface*, 35, 2, 201, (1989).
- [100].Husein, M., Nassar, N. Nanoparticle Preparation Using the Single Microemulsions Scheme, *Current Nanoscience*, 4,4, 370–380, (2008).
- [101].Filankembo, M., Pileni, M.P. Shape control of copper nanocrystals. *Applied Surface Science*, 164, 260, (2000).
- [102].Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close -packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Material Science*, 30, 545–610, (2000).
- [103].Masala, O., Seshadri, R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annual Review of Material Research*, 34, 41–81, (2004).
- [104].Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chemical Reviews*, 102, 10, 3757–3778, (2002).
- [105].Stigter, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 12, 3603, (1964).

- [106].Stigter, D., Mysles, K. Tracer electrophoresis. ii. the mobility of the micelle of sodium lauryl sulfate and its interpretation in terms of zeta potential and charge, *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 1, 45, (1955).
- [107].Bonet,F., Delmas, V., Grugeon, S., R. Herrera, R., Silvert, P., Tekaiia, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol, *Nanostructured Materials*, 11, 8, 1277–1284, (2000).
- [108].Luo, C., Zhang, Y., Wang, Y. Palladium nanoparticles in poly(ethyleneglycol): the efficient and recyclable catalyst for Heck reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229, 1-2, 7–12, (2005).
- [109].Liu, X., Guo, M., Zhang, M., Wang, X., Guo X., Chou, K. Effects of PVP on the preparation and growth mechanism of monodispersed Ni nanoparticles, *Rare Metals*, 27, 6, 642, (2008).
- [110].Quitian, A., Ancheyta, J. Experimental methods for developing kinetic models for hydrocracking reactions with slurry-phase catalyst using batch reactors, *Energy & Fuels*, 30, 6, 4419-4437, (2016).
- [111].Nguyen, T. S., Tayakout-Fayolle, M., Ropars, M., Geantet, C. Hydroconversion of an atmospheric residue with a dispersed catalyst in a batch reactor: Kinetic modeling including vapor–liquid equilibrium, *Chemical Engineering Science*, 94, 214-223, (2013).
- [112].de Almeida, R. M., Guirardello, R. Hydroconversion kinetics of Marlim vacuum residue, *Catalysis Today*, 109, 1-4, 104-111, (2005).
- [113].Sánchez, S., Rodríguez, M. A., Ancheyta, J. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils, *Industrial & engineering chemistry research*, 44, 25, 9409-9413, (2005).

- [114].Hassanzadeh, H., Abedi, J. Modelling and parameter estimation of ultra-dispersed in situ catalytic upgrading experiments in a batch reactor, *Fuel*, 89, 10, 2822-2828, (2010).
- [115].Ortega Garcia, F. J., Muñoz Arroyo, J. A., Flores Sánchez, P., Mar Juárez, E., Dominguez Esquivel, J. M. Hydrocracking Kinetics of a Heavy Crude Oil on a Liquid Catalyst, *Energy & fuels*, 31, 7, 6794-6799, (2017).
- [116].Kim, S. H., Kim, K. D., Lee, Y. K. Effects of dispersed MoS₂ catalysts and reaction conditions on slurry phase hydrocracking of vacuum residue, *Journal of catalysis*, 347, 127-137, (2017).
- [117].Fogler, S. H. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta ed.). Pearson Prentice Hall. (2006).
- [118].Blanco, J., Linarte, R. *Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales* (Primera ed.), Editorial Trillas, México, D.F., (1976).
- [119].Vavanellos, T. D. The Diffusion Diaphragm Cell: A State-Of-The-Art-Review, (1990)
- [120].Stokes, R. H. An improved diaphragm-cell for diffusion studies, and some tests of the method. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 2, 763-767, (1950).
- [121].Cussler, Edward Lansing. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, (2009).
- [122].Gordon, A.R., The diaphragm-cell method of measuring diffusion. *Ann. N.Y. Academy Science* 46, 285-308, (1945).
- [123].Mills, R. Woolf L.A. *The Diaphragm Cell: Theory and Practice of the Diaphragm Cell for Liquid Diffusion Measurements*. Australian National University Press: Canberra, Vol. DRU-RR1, (1968).

[124].Tyrrell, H. Harris, K Diffusion in liquids, A theoretical and experimental study. Butterworths: London, (1984).

[125].Mills, R. Diffusion relationships in the system benzene-biphenyl at 25°C, Journal of Physics Chemistry. 67, 600-605, (1963).

[126].Holmes, J.T., C.R. Wilke, and D.R. Olander, Convective mass transfer in a diaphragm diffusion cell. Journal of Physics Chemistry, 67, 7, 1469-1472, (1963).

[127].<https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>, Julio, (2018).

[128].Speight, J. G. *Structured Catalysts and Reactors*, Second edi.; A., C., J., M., Eds.; Taylor & Francis Group, Boca de Raton, (2006).

[129].Ancheyta, J. *Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum*; CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca de Raton, (2013).

[130].Ancheyta, J. *Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*; John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2011).

[131].Speight, J. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*; Elsevier Inc., Whaltam, (2013).

[132].Scherzer, J., Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*, Merceel Dekker Inc., New York, (1996).

[133].Berty, J. M. *Experiments in Catalytic Reaction Engineering*, First Edit.; Elsevier: Amsterdam, Vol. 7, (1999).

- [134].Salmi, T. O.; Mikkola, J.-P.; Warna, J. P. *Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca de Raton, (2011).
- [135].Quitian, A., Leyva, C., Ramírez, S., Ancheyta, J. An exploratory study for the upgrading of transport properties of heavy oil by disperse phase hydrocracking, *Energy Fuels*, 29, 1, 9-15, (2015).
- [136].Ancheyta, J., Speigh, J. *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 60-125, (2007).
- [137].Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Fourth, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca de Raton, (2006).
- [138].Speight, J. G., Wiley, A. J. *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2002).
- [139].Ancheyta, J., Sanchez, S., Rodriguez, M. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, *Catalysis Today*, 109, 1-4, 76–92, (2005).
- [140].Parkash, S. *Petroleum fuels manufacturing handbook: including specialty products and sustainable manufacturing techniques*, McGraw-Hill, New York, (2010).
- [141].More, J. J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory, In *Numerical analysis*, 105-116, Springer, Berlin, Heidelberg, (1978).
- [142].Software estadístico matemático R, <http://cran.r-project.org>.
- [143].Warren L. McCabe, Julián C. Smith, Peter Harriott *Operaciones unitarias en ingeniería química*. Edición 6. McGraw-Hill, (2002).

- [144].Pereira, J. C., Delgado Linares, J., Briones, A., Guevara, M., Scorzz, C., and Salage, I. The effect of solvent nature and dispersant performance on asphaltene precipitation from diluted solutions of instable crude oil. *Pet. Sci. Technol.* 29, 2432–2440, (2011).
- [145].Huan L., Changlong Y., Xuehui L., Yongming C., Yanpeng L., Chenguang L. Effect of NiMo phases on the hydrodesulfurization activities of dibenzothiophene, *Catalysis Today*, 282, 2, 222-229 (2017).
- [146]. Thompson, J., Vasquez, A., Hill, J. M., Pereira-Almao, P. The Synthesis and Evaluation of Up-scalable Molybdenum Based Ultra Dispersed Catalysts: Effect of Temperature on Particle Size. *Catalysis Letters*, 123, 1-2, 16–23, (2008).
- [147].Scheele-Ferreira, E., Scott, C. E., Perez-Zurita, M. J., Pereira-Almao, P. Effects of the Preparation Variables on the Synthesis of Nanocatalyst for in Situ Upgrading Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 25, 7131–7140, (2017).
- [148].Del Bianco, A., Panariti, N., Di Carlo, S., Beltrame, P. L., Carniti, P. New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 2. kinetic aspects of reaction, *Energy Fuels*, 8, 593-597, (1994).
- [149].Panariti, N., Bianco, A. Del Piero, G. Del, Marchionna, M. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity, *Applied Catalysis. A General*, 204, 203-213, (2000).
- [150].Wang, Kemin, et al. Novel one-component polymeric benzophenone photoinitiator containing poly (ethylene glycol) as hydrogen donor, *Materials Chemistry and Physics*, 143.3, 1391-1395, (2014).
- [151].Galarraga, C. E., Scott, C., Loria, H., Pereira-Almao, P. Kinetic models for upgrading athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalysts at low severity conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 51, 1, 140-146, (2011).

[152]. Good agreement with literature data quantifying favorable interactions of PEG400 with aromatic compounds Knowles, D. B., et al. Chemical interactions of polyethylene glycols (PEGs) and glycerol with protein functional groups: applications to effects of PEG and glycerol on protein processes, *Biochemistry* 54.22, 3528-3542, (2015).

[153]. Shkel, Irina A., D. B. Knowles, M. Thomas Record Jr. Separating chemical and excluded volume interactions of polyethylene glycols with native proteins: Comparison with PEG effects on DNA helix formation, *Biopolymers*, 103.9, 517-527, (2015)

[154]. Kamal, I. Self-diffusion studies in binary nonelectrolyte mixtures. A Thesis submitted to the University of London for the degree of Doctor of Philosophy, (1966).

[155]. Cardenas, G., Oliva, R.. Synthesis and characterization of bimetallic Ni–Cu colloids. *Materials research bulletin*, 33(11), 1599-1608, (1998).

[156]. Creighton, J. A., & Eadon, D. G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87, 24, 3881-3891, (1991).

[157]. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento (No. TP156 B5321), (1992).

Anexo A.
Código del software R para la determinación de las constantes de velocidad de reacción y la estimación de concentraciones producto a 370 °C.

```
#  
  
# set working directory  
setwd("/R")  
  
# load libraries  
library(ggplot2) #library for plotting  
library(reshape2) # library for reshaping data (tall-narrow <-> short-wide)  
library(deSolve) # library for solving differential equations  
library(minpack.lm) # library for least squares fit using levenberg-marquart algorithm  
  
#load concentration data  
df=read.table("MACG_dataconcentr370G.dat")  
names(df)=c("time","CR","CVGO","CD","CN","CG")  
  
# plot data  
tmp=melt(df,id.vars=c("time"),variable.name="species",value.name="conc")  
ggplot(data=tmp,aes(x=time,y=conc,color=species))+geom_point(size=5)  
  
# prediction of concentration  
# rate function  
rxnrate=function(t,c,parms){  
  
  # rate constant passed through a list called parms  
  k1=parms$k1  
  k2=parms$k2  
  k3=parms$k3  
  k4=parms$k4  
  k5=parms$k5  
  k6=parms$k6  
  k7=parms$k7  
  k8=parms$k8  
  k9=parms$k9  
  k10=parms$k10  
  
  # c is the concentration of species  
  
  # derivatives dc/dt are computed below  
  r=rep(0,length(c))  
  r[1]=-(k1+k2+k3+k4)*c["R"]^2.5 #dcR/dt  
  r[2]=k1*c["R"]^2.5-(k5+k6+k7)*c["VGO"] #dcVGO/dt  
  r[3]=k2*c["R"]^2.5+k5*c["VGO"]-(k8+k9)*c["D"] #dcD/dt
```

```

r[4]=k3*c["R"]^2.5+k6*c["VGO"]+k8*c["D"]-k10*c["N"] #dcN/dt
r[5]=k4*c["R"]^2.5+k7*c["VGO"]+k9*c["D"]+k10*c["N"] #dcG/dt

# the computed derivatives are returned as a list
# order of derivatives needs to be the same as the order of species in c
return(list(r))

}

# predicted concentration for a given parameter set
cinit=c(R=34.20,VGO=37.50,D=17.90,N=10.40,G=0)
t=df$time
parms=list(k1=0,k2=0.000394,k3=0.000620,k4=0.0000936,k5=0.00323,k6=0.0179,k7=0.003
37,k8=0.00189,k9=0.000818,k10=0)
out=ode(y=cinit,times=t,func=rxnrate,parms=parms)
out

#plot of predicted concentration
outdf=data.frame(out)
tmp=melt(outdf,id.var="time",variable.name="species",value.name="conc")
ggplot(data=tmp,aes(x=time,y=conc,color=species))+geom_line()

# function that calculates residual sum of squares
ssq=function(parms){

# initial concentration
cinit=c(R=34.20,VGO=37.50,D=17.90,N=10.40,G=0)
# time points for which conc is reported
# include the points where data is available
t=c(seq(0,72,12),df$time)
t=sort(unique(t))
# parameters from the parameter estimation routine
k1=parms[1]
k2=parms[2]
k3=parms[3]
k4=parms[4]
k5=parms[5]
k6=parms[6]
k7=parms[7]
k8=parms[8]
k9=parms[9]
k10=parms[10]
# solve ODE for a given set of parameters

out=ode(y=cinit,times=t,func=rxnrate,parms=list(k1=k1,k2=k2,k3=k3,k4=k4,k5=k5,k6=k6,k7
=k7,k8=k8,k9=k9,k10=k10))

```

```

# Filter data that contains time points where data is available
outdf=data.frame(out)
outdf=outdf[outdf$time %in% df$time,]
# Evaluate predicted vs experimental residual
preddf=melt(outdf,id.var="time",variable.name="species",value.name="conc")
expdf=melt(df,id.var="time",variable.name="species",value.name="conc")
ssqres=preddf$conc-expdf$conc

# return predicted vs experimental residual
return(ssqres)

}

# parameter fitting using levenberg marquart algorithm
# initial guess for parameters

parms=c(k1=0.01,k2=0.05,k3=0.03,k4=0.001,k5=0.01,k6=0.03,k7=0.0001,k8=0.0001,k9=0.0
001,k10=0.0001)

# fitting
fitval=nls.lm(par=parms,fn=ssq,lower=c(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0))

# Summary of fit
summary(fitval)
# Estimated parameter
parest=as.list(coef(fitval))
parest
# degrees of freedom: # data points - # parameters
dof=4*nrow(df)-10
dof
# mean error
ms=sqrt(deviance(fitval)/dof)
ms
# variance Covariance Matrix
S=vcov(fitval)
S

# plot of predicted vs experimental data

# simulated predicted profile at estimated parameter values
cinit=c(R=34.20,VGO=37.50,D=17.90,N=10.40,G=0)
t=seq(0,72,12)
parms=as.list(parest)
out=ode(y=cinit,times=t,func=rxnrate,parms=parms)
outdf=data.frame(out)
names(outdf)=c("time","cR_pred","cVGO_pred","cD_pred","cN_pred","cG_pred")

```

```
# Overlay predicted profile with experimental data
tmppred=melt(outdf,id.var=c("time"),variable.name="species",value.name="conc")
tmpexp=melt(df,id.var=c("time"),variable.name="species",value.name="conc")
p=ggplot(data=tmppred,aes(x=time,y=conc,color=species,linetype=species))+geom_line()
p=p+geom_line(data=tmpexp,aes(x=time,y=conc,color=species,linetype=species))
p=p+geom_point(data=tmpexp,aes(x=time,y=conc,color=species))
p=p+scale_linetype_manual(values=c(0,1,0,1,0,1,0,1,0,1))
p=p+scale_color_manual(values=rep(c("red","blue","green","black","yellow"),each=2))+them
e_bw()
print(p)
```