

Evaluación del comportamiento del vapor con nafta y catalizadores para el mejoramiento de un
crudo pesado colombiano.

William Leonardo Rubiano Cortes

Yireth Luis Daniel González Siza

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Paola Andrea León Naranjo

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Luis Miguel Salas Chía.

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2025

AGRADECIMIENTOS

A mi Padre y madre por ser mi modelo a seguir y por el esfuerzo realizado para que yo saque adelante mis sueños. Por las recomendaciones y enseñanzas que han permitido desarrollar la persona que hoy en día soy.

A mi familia por apoyarme siempre en todos los proyectos que he emprendido y por estar y celebrar siempre juntos los triunfos de todos sus integrantes.

Al doctor Adan por ser un gran apoyo durante la investigación y no dejarnos nunca atrás.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por darme las herramientas y apoyos para dejar en alto el nombre de la carrera en el mundo.

A Dios por disponer todo para lograr este sueño y mostrarme su paternidad.

Gracias por todo lo que seré en el futuro.

WILLIAM RUBIANO CORTES.

expresa todos sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander.

La Escuela de Ingeniería de Petróleos

El grupo de Investigaciones en Corrosión - GIC

El profesor Adán León Bermúdez.

Por la formación recibida a lo largo de tantos años en esta etapa de la vida, y todo el apoyo brindado para hacer posible la realización de este proyecto.

YIRETH LUIS DANIEL GONZÁLEZ SIZA

Tabla de contenido

Introducción.....	9
1 Planteamiento del problema y pregunta de investigación.....	11
2 Objetivos.....	13
2.1 Objetivo General	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
3 Marco Teórico.....	14
3.1 Inyección de vapor.....	14
3.2 Inyección cíclica de vapor.....	15
3.3 Acuatermolisis Catalítica	16
3.4 Estudios de la Acuatermolisis Catalítica	22
4 Metodología Experimental.....	26
4.1 Materiales y equipos.	26
4.2 Pruebas termo-catalíticas en un crudo pesado colombiano.....	27
4.2.1 Reactor batch.....	27
4.2.2 Preparación del Crudo y Mezcla de Catalizadores.	28
4.2.3 Descripción del Protocolo Experimental.	28
4.3 Pruebas de caracterización.	30
4.3.1 Análisis de viscosidad.	30
4.3.2 Determinación de la densidad (Gravedad °API).....	32
4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR-ATR.....	32
5 Análisis de resultados.....	35
5.1 Caracterización de los crudos mejorados en condiciones termo catalíticas.	35
5.2 Caracterización de los crudos mejorados usando espectroscopia FTIR-ATR.....	42
5.3 Análisis estadístico.....	45
6 Conclusiones.....	55
7 Recomendaciones	57
Referencias Bibliográficas	58
Apéndices	64

Lista de Tablas

Tabla 1. Estudios Internacionales de Acuatermolisis Catalítica con Solventes.....	24
Tabla 2. Estudios locales de Acuatermolisis con Naftenatos como catalizadores liposolubles.	25
Tabla 3. Análisis FTIR para crudos y sus fracciones.....	33
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del crudo colombiano.....	35
Tabla 5. Combinaciones para las pruebas de reactividad.	46
Tabla 6. Análisis de varianza para el naftenato de hierro.	50
Tabla 7. Análisis de varianza para el naftenato de Níquel.....	51
Tabla 8. Modelo PLS para la viscosidad de crudos obtenidos en las pruebas de reactividad. ...	52

Lista de Figuras

Figura 1. Histórico de producción en Colombia. Agencia nacional de hidrocarburos (ANH). (2024). operaciones regalías, datos y estadísticas.....	14
Figura 2. Incidencia de los parámetros operacionales y de yacimiento en el desempeño de los procesos de inyección de vapor.	16
Figura 3. Mecanismo de reacción de la acuatermólisis catalítica.	17
Figura 4. Ventana de Acuatermólisis.....	18
Figura 5. Acuatermólisis Catalítica de asfaltenos en presencia de catalizadores de hierro (Fe+2) y cobre (Cu+2). Fuente: Li et al., (2013).	20
Figura 6. Tipos de reacciones durante la acuatermólisis catalítica.	21
Figura 7. Esquema general de las pruebas de reactividad.	29
Figura 8. Montaje para la medición de viscosidad en crudos.	31
Figura 9. Espectrómetro de infrarrojo Nicolet™ Summit™ FTIR - ATR.	33
Figura 10. Curvas de viscosidad para crudos mejorados.....	36
Figura 11. Reducción de la viscosidad para crudos mejorados @ 35 °C	39
Figura 12. Variación de la Gravedad API para los crudos mejorados.....	41
Figura 13. Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizadores de hierro y níquel.....	43
Figura 14. Distribución de parámetros moleculares promedio.	44
Figura 15. Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en la viscosidad...	47
Figura 16. Diagrama de efectos principales sobre la viscosidad	48
Figura 17. Gráfica de interacción entre factores para la viscosidad	49
Figura 18. Gráficos comparativos a- Variación acumulada vs variables latentes, b- Valores medidos versus predichos para la viscosidad.....	53

Lista de Apéndices

Apéndice A. Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizador de hierro y nafta	64
Apéndice B. Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizador de níquel y nafta.....	65

Resumen

Título: Evaluación del comportamiento del vapor con nafta y catalizadores para el mejoramiento de un crudo pesado colombiano.

Autores: William Leonardo Rubiano Cortés, Yireth Luis Daniel Gonzalez Siza**

Palabras Clave: Inyección de vapor, catalizadores, nafta, mejoramiento de crudo, crudo pesado

La aplicación de Acuatermolisis Catalítica con nafta como solvente para el mejoramiento de las propiedades y reducción de la viscosidad, no ha sido suficientemente investigada en el contexto del crudo pesado colombiano. Por lo tanto, en el presente trabajo se evaluó el comportamiento del vapor saturado con nafta y catalizadores para el mejoramiento de un crudo pesado colombiano, mediante pruebas de interacción fluido-fluido en condiciones estáticas en un reactor Batch a escala laboratorio. Se usaron dos catalizadores liposolubles: naftenato de hierro NFe (100 ppm de hierro) y naftenato de níquel NNi (100 ppm de níquel). Las condiciones de temperatura y presión (270 C, 450 psi) y el tiempo de reacción (48 horas) fueron seleccionadas según una revisión de estudios previos. Seguido a esto se caracterizó el crudo mediante pruebas de viscosidad, densidad, y Espectroscopía de infrarrojo FTIR (técnica analítica). Se encontró que la adición de nafta (3%) en las pruebas con vapor saturado, vapor saturado con naftenato de hierro y vapor saturado con naftenato de níquel logra reducciones de viscosidad alrededor de 49.3, 60.4 y 43.5 %. Estos resultados confirman que la combinación de vapor, nafta y catalizadores liposolubles con hierro son una alternativa viable para mejorar las propiedades fisicoquímicas del crudo. La variación de los valores de los parámetros moleculares promedio de aromaticidad, oxidación y sulfuración, obtenidos por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR confirmaron que los crudos mejorados presentan variaciones en sus grupos funcionales, lo cual es posible indicar que los crudos mejorados presentan diferente composición química debido a las reacciones que conforman el proceso.

Para comparar el cambio en las propiedades del crudo pesado se realizó un análisis estadístico de varianza ANOVA y se desarrollaron modelos multivariados por mínimos cuadrados parciales, PLS. Los parámetros estadísticos y el diagrama de Pareto lograron evidenciar que la nafta es la principal variable, seguida de la naturaleza del catalizador para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los crudos obtenidos después de las pruebas de reacción. Así mismo, se determinó que existe interacción entre las variables nafta y catalizador. Los modelos por mínimos cuadrados parciales PLS mostraron coeficientes de correlación R^2 superiores a 0.95, lo cual permite corroborar que en cada prueba se obtienen crudos con diferentes propiedades fisicoquímicas que están asociadas a la variante composición química.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León

Bermúdez M.Sc - Ph.D, Codirectores: Paola Andrea León M.Sc, y Luis Miguel Salas Chía M.Sc.

Abstract

Title: Evaluation of steam behavior with naphtha and catalysts for the upgrading of a Colombian heavy crude.

Authors: William Leonardo Rubiano Cortés, Yireth Luis Daniel González Siza**

Keywords: Steam injection, catalysts, naphtha, crude oil improvement, heavy crude oil

The application of Catalytic Aquathermolysis with naphtha as solvent for the improvement of properties and viscosity reduction has not been sufficiently investigated in the context of Colombian heavy crude oil. Therefore, in the present work, the behavior of saturated steam with naphtha and catalysts for the improvement of a Colombian heavy crude oil was evaluated, through fluid-fluid interaction tests under static conditions in a laboratory-scale batch reactor. Two lipid-soluble catalysts were used: iron naphthenate NFe (100 ppm iron) and nickel naphthenate NNi (100 ppm nickel). The temperature and pressure conditions (270 C, 450 psi) and reaction time (48 hours) were selected based on a review of previous studies. After this, the crude oil was characterized by viscosity, density, and FTIR infrared spectroscopy tests (analytical technique). It was found that the addition of naphtha (3%) in the tests with saturated steam, steam saturated with iron naphthenate, and steam saturated with nickel naphthenate achieved viscosity reductions of around 49.3, 60.4, and 43.5 %. These results confirm that the combination of steam, naphtha, and iron-based lipid-soluble catalysts are a viable alternative to improve the physicochemical properties of the crude oil. The variation in the values of the average molecular parameters of aromaticity, oxidation and sulfidation, obtained by infrared spectroscopy FTIR-ATR, confirmed that the improved crude oils present variations in their functional groups, which may indicate that the improved crude oils present different chemical composition due to the reactions that make up the process.

To compare the change in the properties of the heavy crude oil, a statistical analysis of variance ANOVA was performed and multivariate models were developed by partial least squares, PLS. The statistical parameters and the Pareto diagram were able to show that naphtha is the main variable, followed by the nature of the catalyst to improve the physicochemical properties of the crude oils obtained after the reaction tests. Likewise, it was determined that there is interaction between the variables naphtha and catalyst. The partial least squares PLS models showed correlation coefficients R^2 higher than 0.95, which corroborate that in each test crude oils with different physicochemical properties are obtained that are associated with the variant chemical composition.

* Undergraduate thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Adan Yovani León Bermúdez M.Sc - Ph.D, Codirectores: Paola Andrea León M.Sc, y Luis Miguel Salas Chía M.Sc..

Introducción

En la actualidad, la industria petrolera sigue siendo una de las más influyentes en la economía global. Durante el año 2024, la producción mundial de petróleo alcanzó un promedio de 103,4 millones de barriles por día, con un aumento de 230.000 barriles diarios respecto al año anterior, impulsado principalmente por incrementos en países como Libia y Kazajistán (IEA, 2024). Así mismo, alrededor del 35 % de esta producción proviene de Estados Unidos, Arabia Saudita y Rusia, quienes continúan siendo los principales productores globales (EIA, 2024).

Por su parte, la demanda global alcanzó aproximadamente 102,6 millones de barriles diarios, con un crecimiento de 1,61 millones de barriles diarios respecto al 2023 (OPEC, 2024). En la actualidad se estima que los crudos pesados y extrapesados representan alrededor del 70% de las reservas mundiales de hidrocarburos (Hein, 2017). Esto supone un reto para la industria petrolera debido a la elevada viscosidad que dificulta su producción y transporte. La inyección de vapor es una técnica común para producir este tipo de crudos. Consiste en introducir vapor al yacimiento, lo que reduce exponencialmente la viscosidad del petróleo bajo las condiciones de operación. Sin embargo, este efecto es temporal y la reducción de la viscosidad del crudo tiende a disminuir a medida que se disipa el calor. Con la finalidad de mejorar las condiciones y el rendimiento de extracción de crudos pesados se han venido implementando el estudio de la combinación de la inyección de vapor con otras técnicas como tecnologías híbridas de recobro térmico, dos de ellas son la inyección de vapor con catalizadores y la inyección de vapor con solventes. Entre tanto, la eficiencia de estas técnicas depende de la naturaleza del crudo que se está procesando y de las condiciones del yacimiento.

Por una parte, la presencia de catalizadores acelera las reacciones químicas que descomponen las fracciones pesadas o moléculas complejas del crudo, ayudando a una notable

reducción de viscosidad. El uso de catalizadores genera un ambiente favorable para reacciones químicas a alta temperatura entre el vapor de agua, el crudo pesado y los minerales de la roca. En segunda medida, la combinación del vapor con solventes ligeros se aplica con la finalidad de reducir aún más la viscosidad del crudo, mejorando la fluidez del crudo pesado y extrapesado y, finalmente facilitar su extracción. En forma general, el mejoramiento del crudo pesado obtenido después de la aplicación de las diferentes tecnologías es ocasionado por el cambio positivo en las propiedades físicas y químicas del hidrocarburo (reducción de viscosidad, disminución de fracciones pesadas como resinas y asfaltenos, entre otras). Sin embargo, esto sólo es posible mediante un catalizador adecuado y una cantidad suficiente de hidrógeno necesario en las diferentes etapas del proceso.

Para mejorar las condiciones de la acuatermolisis catalítica, en este trabajo se propone utilizar nafta procedente de refinería como solvente. En este sentido, se espera que la reducción de la viscosidad permita aprovechar de manera más eficiente el hidrógeno en el sistema. Esto hace de la nafta un potenciador del proceso con la capacidad de ejercer el rol de diluyente del crudo pesado y donante de hidrógeno para las reacciones. El presente trabajo se divide en tres partes. Primero, una revisión de literatura para establecer los parámetros para un diseño experimental de inyección de vapor con nafta y catalizadores. En segundo lugar, se plantea el desarrollo metodológico de las pruebas realizadas en laboratorio a partir de un diseño factorial 2^3 y, por último, el análisis de los resultados obtenidos.

1 Planteamiento del problema y pregunta de investigación.

La industria de los hidrocarburos tiene diferentes formas de extraer el petróleo del yacimiento hacia superficie, ya sean recuperación primaria (natural, levantamiento artificial), recuperación secundaria (inyección de agua) y recuperación terciaria (método térmico, químicos, gas y otros), donde la inyección de vapor que hace parte de los métodos térmicos, es una de las más implementadas en crudos pesados ya que se destaca por su disminución de viscosidad en el crudo, la expansión térmica de la roca y el fluido, y la destilación de las fracciones livianas del crudo (Stosur, 2003).

Este proceso tiene reacciones en el yacimiento cuando el agua a altas temperaturas, no importa su fase, entra en contacto con el crudo pesado. Esta reacción se denomina acuatermolisis, y genera una serie de productos como lo son metano (CH_4), ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogeno (H_2) e hidrocarburos de menor peso molecular. Si a este proceso se le añade un catalizador para aumentar la eficiencia de las reacciones, se denomina Acuatermolisis Catalítica (Nuñez et al., 2021).

Los estudios e investigaciones llevados a cabo para el mejoramiento de la inyección de vapor también consideran la inclusión de un solvente. La inyección de solvente e inyección de catalizador han sido estudiadas por separado, encontrando parámetros importantes como lo son la temperatura (270°C y 300°C), el tiempo (48 h y 66 h), tipos de catalizadores, tipos de solventes y concentraciones (9% y 100 ppm) (Guerrero, 2021). No obstante, el resultado que genera la aplicación del solvente y el catalizador a la vez en el proceso de inyección de vapor, variando las concentraciones del solvente y manteniendo los parámetros óptimos de los catalizadores no tienen amplios estudios a profundidad. Por lo tanto, surge la necesidad de estudiar este parámetro permitiendo comprender su efecto en la acuatermolisis y la viabilidad de su tecnología.

Por lo anterior, bajo la misión de generar nuevo conocimiento en investigaciones orientadas hacia la comprensión del efecto de la acuatermólisis catalítica con nafta sobre un crudo pesado, se pretende dar solución a la siguiente pregunta de investigación: ¿Pueden los precursores de metales de transición a partir de hierro y níquel, en el proceso de inyección de vapor con nafta, representar una alternativa viable sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado, teniendo en cuenta las variables de operativas necesarias para mitigar los problemas de extracción en procesos de recobro térmico?

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar el comportamiento del vapor con nafta y catalizadores para el mejoramiento de un crudo pesado colombiano en laboratorio.

2.2 Objetivos Específicos

- Proponer un protocolo experimental a través de la revisión de estudios previos, que permita reproducir el proceso de inyección de vapor con nafta y catalizadores.
- Analizar los efectos de la concentración de la nafta sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano bajo condiciones de inyección de vapor mediante pruebas fluido-fluido en un reactor batch.
- Caracterizar el crudo mejorado resultado en las pruebas fluido-fluido, empleando pruebas convencionales y técnicas analíticas.
- Comparar el cambio de las propiedades físico-químicas de un crudo pesado mediante adición de nafta con catalizadores en un proceso de inyección de vapor.

3 Marco Teórico

3.1 Inyección de vapor

En el panorama actual de la industria del petróleo se ha observado el enfoque que tienen las empresas petroleras en el desarrollo de tecnologías que permitan la producción de los crudos pesados y extrapesados. La producción de petróleo del país ha decrecido en los últimos años (ver figura 1), Presentándose una disminución de las reservas de crudos livianos y de menor costo de extracción, y tendencia a la baja en la producción en general. Los crudos pesados y extra-pesados se caracterizan por presentar una elevada viscosidad y baja movilidad, complicando su producción lo cual nos lleva a la implementación de métodos de recobro, de los cuales, en los métodos térmicos la inyección de vapor es el más usado en el mundo.

Figura 1.

Histórico de producción en Colombia. Agencia nacional de hidrocarburos (ANH). (2024). operaciones regalías, datos y estadísticas



Teniendo en cuenta esta perspectiva se puede observar que existe la necesidad de la investigación y las mejoras de estos métodos de recuperación, los cuales suplen la mayoría de la demanda energética mundial en estos momentos. Así mismo, se requieren nuevos estudios y

herramientas para el mejoramiento de las tecnologías de inyección de vapor, con la finalidad de mejorar la extracción y las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados.

El recobro térmico se desarrolló inicialmente para la recuperación de crudos pesados y bitúmenes con valores de viscosidad cercanos a 20.000 cP. En el proceso se inyecta vapor de agua desde la superficie hacia el yacimiento. Se aplica comercialmente desde la década de 1960 (Speight, 2009). Requiere de pozos inyectores y productores. Para aumentar las tasas de producción de petróleo se usan patrones de inyección que tengan varios pozos productores. Alrededor del pozo inyector se forma una zona de vapor, y alrededor de esta zona la viscosidad se reduce debido a la transferencia de calor. También añade energía al yacimiento debido a la presión de inyección, siendo esta presión inferior a la presión de fractura.

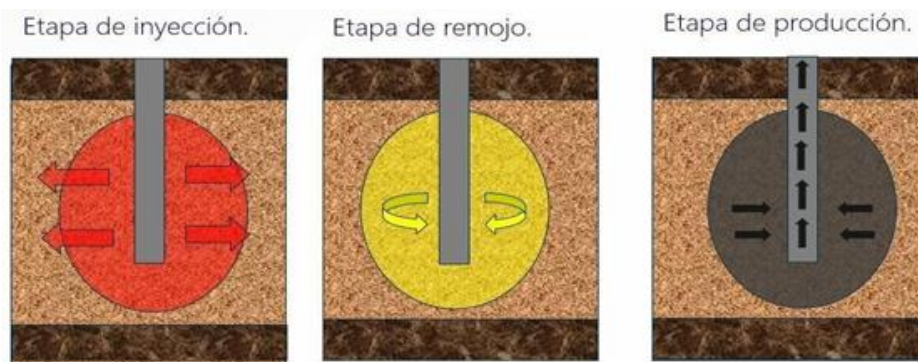
Cuando el vapor caliente entra en contacto con el crudo, evapora las fracciones ligeras y las arrastra consigo a la zona de vapor. Estas fracciones ligeras o volátiles se condensan más adelante y actúan como un bache de solvente que se mezcla con el petróleo pesado reduciendo la viscosidad. El vapor también se condensa en forma de agua caliente, formando un frente de condensación que avanza barriendo el crudo hacia los pozos productores.

3.2 Inyección cíclica de vapor

Esta técnica se divide en tres etapas, representadas en la Figura 2. Durante la fase de Inyección se introduce vapor de agua caliente a través de un pozo productor. Luego se cierra el pozo durante varios días en la etapa de remojo. Durante este tiempo el calor se distribuye por la zona objetivo disminuyendo la viscosidad del crudo. En la tercera etapa el pozo se abre a producción.

Figura 2.

Incidencia de los parámetros operacionales y de yacimiento en el desempeño de los procesos de inyección de vapor.



Nota: Tomado de Cuy, A. (2013).

La producción de crudo inicialmente es alta debido a la disminución de la viscosidad y la alta saturación de aceite. Luego la producción baja debido a la reducción de la saturación de aceite y depleción del yacimiento, y a las pérdidas de calor. En cierto punto se hace necesario volver a inyectar vapor repitiéndose así el ciclo (Sheng,2013).

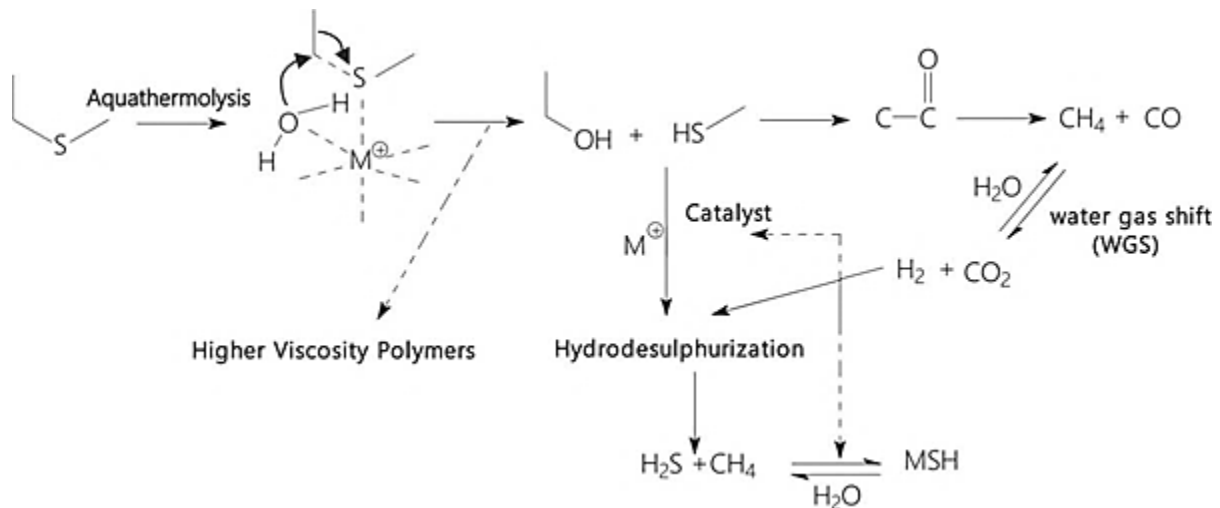
3.3 Acuatermolisis Catalítica

Hyne (1986) describió la acuatermolisis de los crudos pesados y bitúmenes, como el rompimiento de los componentes debido a reacciones químicas generadas por el contacto con agua caliente, ya sea en fase vapor, o en fase líquida, o una combinación de ambas. Este proceso químico disminuye el contenido de resinas y asfaltenos presentes en los crudos pesados. Cuando se introducen simultáneamente al yacimiento catalizadores y vapor de agua a alta temperatura, se dan reacciones que rompen los enlaces de carbono de estas fracciones pesadas y viscosas. La secuencia de reacciones que conforman el proceso de Acuatermolisis Catalítica, también llamado Craqueo

Hidrotermal (Hu et al., 2021) inicia en los compuestos azufrados del crudo, como se muestra en la Figura 3.

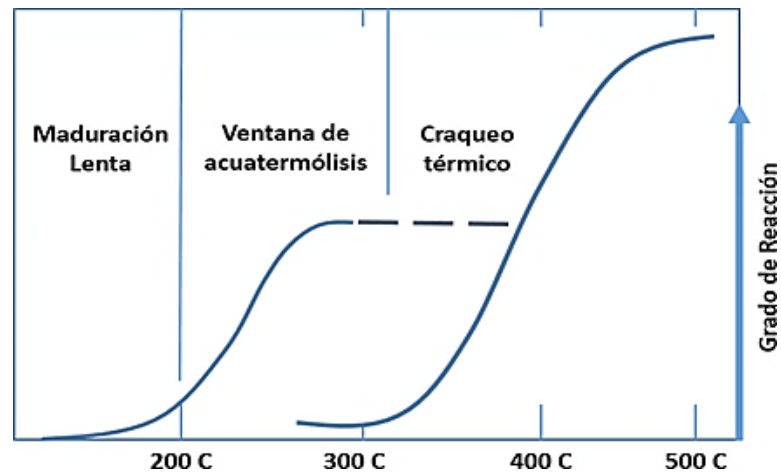
Figura 3.

Mecanismo de reacción de la acuatermolisis catalítica.



Nota. Adaptado de: Núñez-Mendez. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the 2 Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil.

Usando el catalizador apropiado, la destrucción de estas fracciones pesadas es irreversible, provocando un cambio en la composición y una reducción permanente en la viscosidad del crudo (Muraza et Al., 2015). En la figura 4 se ilustra el rango de temperaturas en el cual pueden darse estas reacciones entre el agua y el crudo, la cual se denomina Ventana de Acuatermolisis.

Figura 4.*Ventana de Acuatermolisis.*

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

Este rango es relativamente estrecho, se sitúa entre los 200 C y los 350 C. Por debajo de los 200 C ocurren las reacciones lentas de maduración térmica que sufren los yacimientos, y por encima de 350 C está el craqueo térmico, reacciones químicas que no requieren del agua. El rango de 200 C a 325 C es importante porque incluye varias de las temperaturas en yacimiento asociadas a la estimulación con vapor (Hyne, 1986).

Aliev et al. (2022) señalan que la ruptura del enlace C-S es el desencadenante de las demás reacciones debido a que a la temperatura de 120 C empieza a ser inestable. Por otra parte, Tirado et al., (2023) afirman que los asfaltenos son los más afectados por las reacciones de acuatermolisis, debido a que son los componentes con mayor cantidad de azufre y heteroátomos, los cuales hacen que estas especies sean reactivas o inestables.

Otro componente importante que suceden en estos procesos corresponde a las reacciones de desplazamiento o Reacciones Water Gas Shift (WGSR), las cuales ocurren entre el monóxido de carbono CO y el vapor de agua; siendo clasificada como una de las reacciones más importantes en la inyección de vapor. En las reacciones WGSR se produce el H₂ necesario para la reacción de

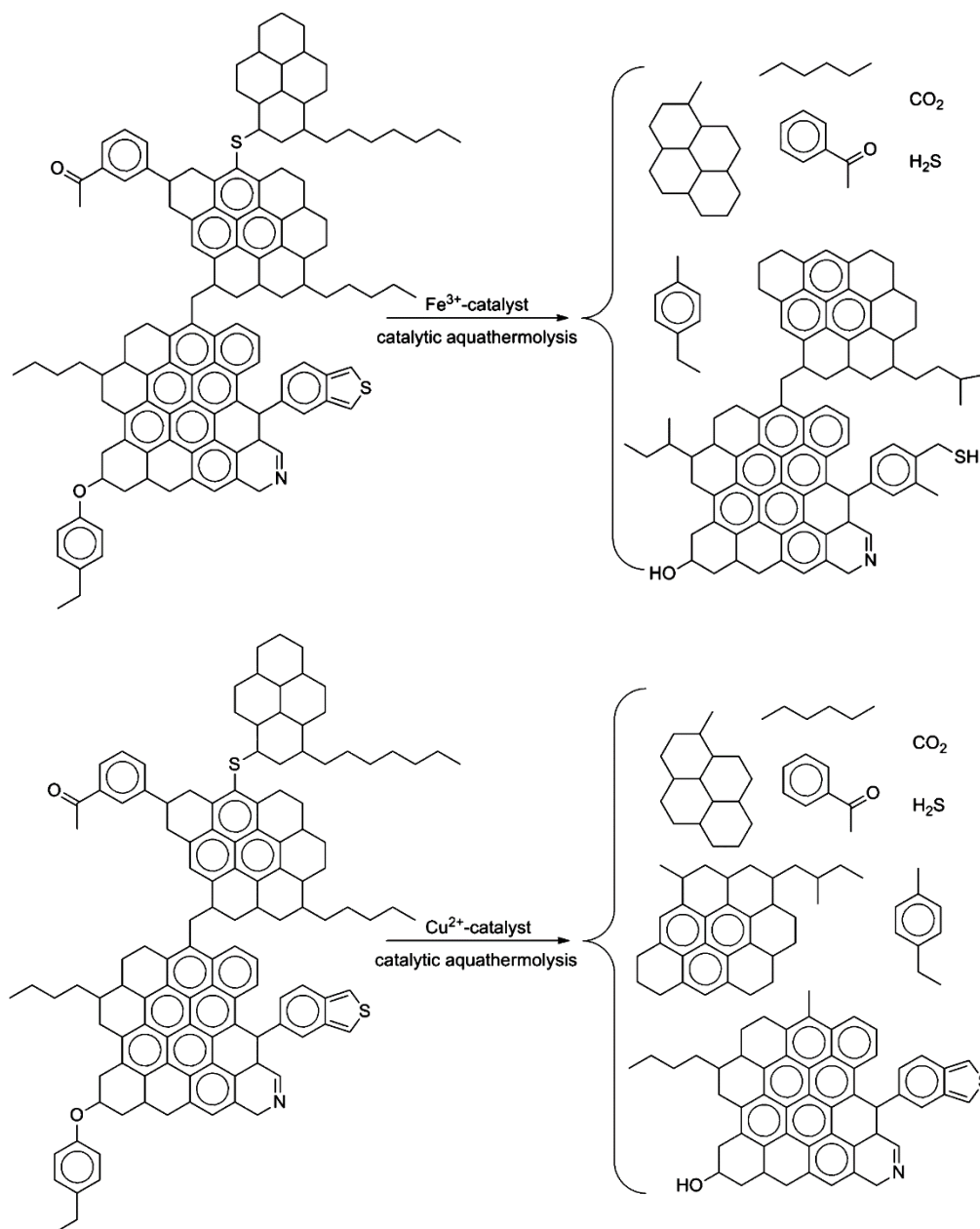
Hidrodesulfuración, que da lugar a hidrocarburos mejorados con menor contenido de azufre y asfaltenos, y menor peso molecular. Adicionalmente, el hidrógeno también inhibe la condensación de grupos activos, la formación de estructuras poli aromáticas a partir de nafteno-aromáticos deshidrogenados, y promueve la recombinación de componentes ligeros. Debido a esto, y también para encaminar la reacción de la Acuatermólisis hacia la desulfuración, se han empleado diversos donantes de hidrógeno, como los solventes de tipo nafteno aromático.

El mejoramiento en la viscosidad del crudo está atribuido a cambios en la estructura molecular de resinas y asfaltenos, que se dividen y transforman en compuestos de menor peso molecular y estructura más simple. A manera de ejemplo, en la figura 5 se representa un modelo simplificado de la acuatermólisis catalítica de los asfaltenos en presencia de catalizadores a base de hierro (Fe^{+2}) y cobre (Cu^{+2}), en donde se puede observar la formación de especies como dióxido de carbono CO_2 , H_2S , alcanos, naftenos, olefinas, especies aromáticas y compuestos oxigenados, entre otros.

Figura 5.

Acuatermólisis Catalítica de asfaltenos en presencia de catalizadores de hierro (Fe^{+2}) y cobre (Cu^{+2}).

Fuente: Li et al., (2013).

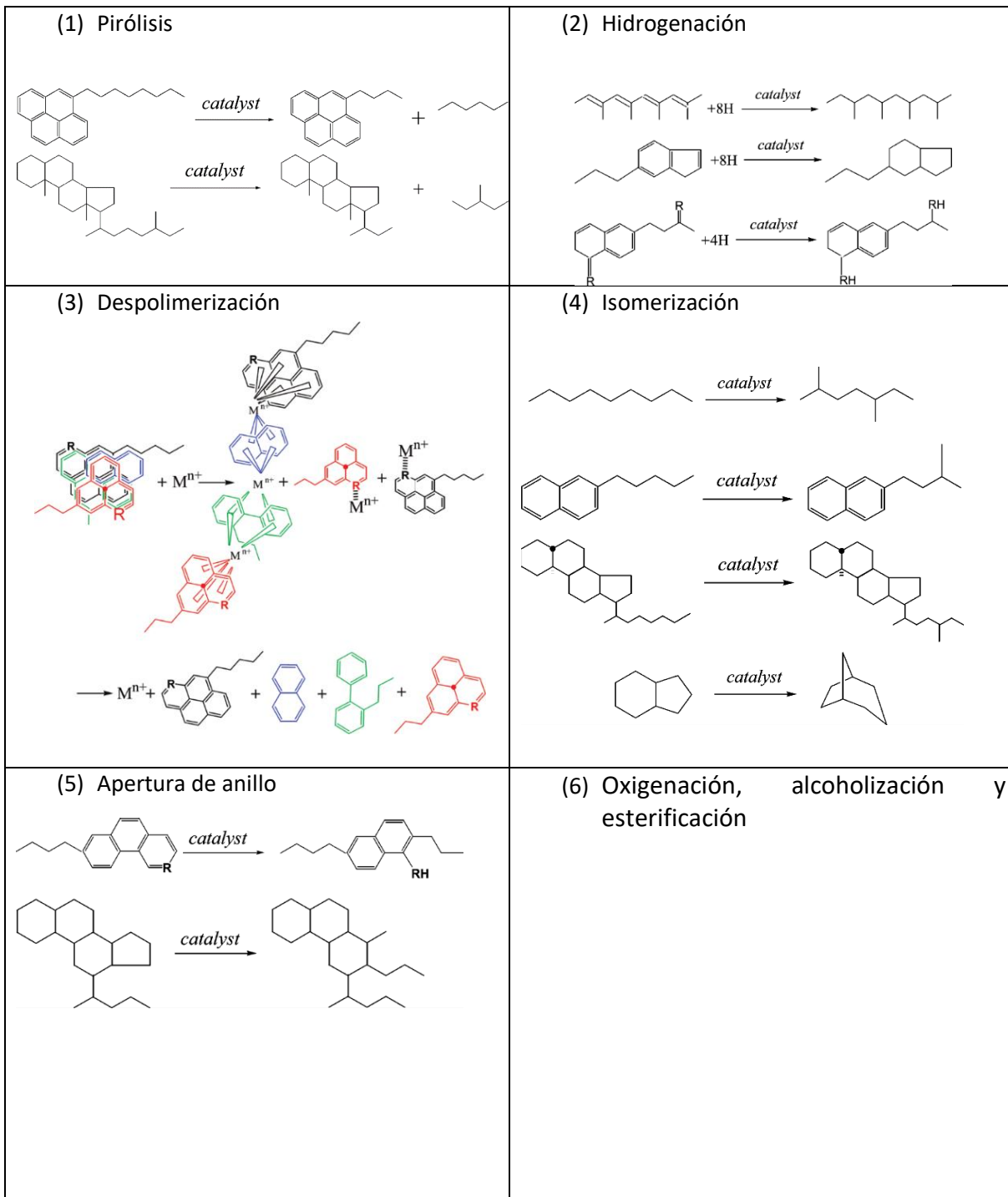


Nota: Tomado de Li et al., (2013).

En la misma línea de investigación Wang et al., 2010 identificaron 7 tipos de reacciones involucradas en la Acuatermólisis Catalítica, causantes de las rupturas de enlaces y transformaciones en el crudo como se ilustra en la figura 6. Se tienen entonces:

Figura 6.

Tipos de reacciones durante la acuatermolisis catalítica.



comúnmente un Autoclave o un reactor Batch. Posteriormente, el sistema es presurizado con nitrógeno y sometido durante horas a temperaturas dentro del rango de la acuatermólisis, para emular las condiciones del yacimiento en un escenario de inyección de vapor. Finalmente, los investigadores caracterizan el crudo para evaluar el cambio de las propiedades del crudo debido al proceso de acuatermólisis. En años recientes, se han publicado diversas investigaciones acerca del uso simultáneo de Acuatermólisis Catalítica y solventes para el mejoramiento de las propiedades de los crudos pesados, especialmente la viscosidad. La tabla 1 agrupa las metodologías y resultados obtenidos en estudios internacionales que cumplieron con los siguientes criterios:

- Catalizador de tipo liposoluble, con ion metálico de hierro o níquel.
- Solvente donante de hidrógeno tipo nafta.
- Parámetro operacional de temperatura dentro del rango de la acuatermólisis.

Tabla 1.*Estudios Internacionales de Acuatermolisis Catalítica con Solventes*

Catalizador	Solvente HD	Catalizador (% p/p)	Solvente (% p/p)	Relación O:W	Temp (°C)	Tiempo (h)	VR (%)	Referencia
TiO ₂ con cationes de Ni	Tetralina	0.6	0.0	70:30	240	24	84	Zou et al. (2019)
		0.6	3.0				90	
Óxido de Fe (II) y (III)	HD genérico	0.3	3.0	70:30	200 300	24	24 67	Sitnov et al. (2019 a)
Talato de Fe y Cu (1:1)	HD genérico	N.E.	2.0	70:30	250	06 24	42 56	Sitnov et al. (2019 b)
Carboxilato de Fe	HD genérico	0.2	2.0	70:30	300	24	62	Mukhamatdinov et al. (2021 a)
					250		11	
					200		-29	
Sin Catalizador	Tetralina	0.0	5.0	N.E.	200	24	58	Mukhamatdinov et al. (2021 b)
	Decalina						63	
Óxido de Fe (II) y (III)	HD nafteno-aromático	1.0	1.0	70:30	200	24	11	Mukhamatdinov et al. (2022)
		0.2			15			
		1.0			53			
Óxido de Fe (II) y (III) + Óxido de Ni (II)	HD comercial	1.0	2.0	70:30	250	48	41	Mukhamatdinov et al. (2023)

Nota: HD, Donante de H; % p/p, porcentaje en peso; O:W, relación crudo-agua; Temp. (°C), temperatura de reacción; Tiempo (h), tiempo de reacción en horas; VR (%), porcentaje de reducción de viscosidad; N.E., no especificado.

Todas las etapas del proceso son catalizadas por iones metálicos que se agregan intencionalmente en forma de precursores de catalizador, por ejemplo, las sales metálicas Naftenato de Hierro y Naftenato de Níquel, usadas en investigaciones recientes con resultados positivos. La tabla 2 por su parte, contiene la literatura científica reciente de producción nacional. Los resultados obtenidos en estas investigaciones, parámetros, rangos operacionales y selección del catalizador fueron tenidos en cuenta para la realización del presente trabajo.

Tabla 2.*Estudios locales de Acuatermolisis con Naftenatos como catalizadores liposolubles.*

Catalizador	HD	Catalizador (ppm)	relación W:HD	relación O:W	T (C)	RT (h)	VR (%)	Referencia
Naftenato de Fe, Naftenato de Mo	Sin HD	100	Sin HD	2:1	270	66	52 31	Núñez Méndez et al. (2021)
Naftenato de Fe, Naftenato de Ni, Naftenato de Mo	Sin HD	100	Sin HD	2:1	270	66	63 51 46	León et al. (2022)
Naftenato de Fe	Sin HD	100	Sin HD	2:1	270	48	27	Mecón Méndez et al. (2022)
Naftenato de Fe, Naftenato de Mo	Sin HD	100 300 300	Sin HD	2:1	270	N.E	58 5.5 14	Mateus Rubiano et al. (2024)
Sin Catalizador	Nafta ligera	0.0	97:3 91:9	2:1	270	48 66	7.1 25 24 50	León Bermúdez et al. (2024)

Nota: HD, donante de H; ppm, partes por millón de ión metálico; W:HD, relación agua-solvente donante de H ; O:W, relación crudo-agua; T(C), temperatura en Celsius; RT(h), tiempo de reacción en horas; VR(%), porcentaje de reducción de viscosidad; N.E., no especificado.

4 Metodología Experimental

El presente proyecto busca realizar un análisis experimental en donde se tendrán en cuenta dos parámetros a variar: la concentración del solvente y el tipo de catalizador. El propósito de esta fase consiste en evaluar el efecto del solvente y tipo de catalizador el mejoramiento de un crudo pesado colombiano sometido a las condiciones de inyección de vapor. La metodología se diseñó para cumplir con los objetivos principales del trabajo, que incluyen la reducción de la viscosidad, el aumento de los grados API y la caracterización de los cambios fisicoquímicos en el crudo tratado.

Los catalizadores a utilizar serán sales de hierro (Fe) y níquel (Ni) con una concentración de 100 ppm y se realizará un barrido de 1% a 9% en concentraciones del solvente para cada uno de los catalizadores a temperaturas de 270°C. Las reacciones serán ejecutadas a través de un reactor tipo Batch, en las instalaciones localizadas en el Parque Tecnológico de Guatiguará. Los resultados obtenidos serán evaluados mediante la aplicación de técnicas convencionales y espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR.

4.1 Materiales y equipos.

Se utilizó un crudo pesado del Valle Medio del Magdalena con gravedad API de 12,5 y viscosidad de 8000 cP (@ 35 °C). El crudo fue seleccionado para establecer los niveles de los factores con mayor influencia sobre la reducción de viscosidad del crudo mejorado. En las pruebas se utilizó como solvente una nafta representativa de la Refinería de Barrancabermeja.

Se realizaron pruebas de reactividad en un reactor batch construido en acero inoxidable utilizando agua desionizada y nitrógeno grado 5,0 de ultra alta pureza, para asegurar las

condiciones de presión. Se utilizaron como precursores naftenato de hierro y naftenato de níquel (6% en peso de metal, Strem Chemicals). Para las pruebas de viscosidad y análisis de espectroscopia de infrarrojo se utilizaron el viscosímetro rotacional First Pro Plus®, marca Lamy Rheology Instruments©, y espectrómetro Nicolet™ Summit™ FTIR con una celda ATR, respectivamente. Para las mediciones de espectroscopía de infrarrojo FTIR se utilizó isopropanol (99,96 %, Sigma-Aldrich) para la limpieza del lente de diamante.

4.2 Pruebas termo-catalíticas en un crudo pesado colombiano.

4.2.1 Reactor batch.

Este reactor de la marca AISI 316 Swagelok se utilizó para llevar a cabo las pruebas experimentales de acuatermolisis catalítica en el laboratorio, este equipo presenta un diámetro interno de 3,8 cm y un volumen máximo de 168 cm³. Se divide en dos secciones, la primera de estas es una base cilíndrica, la cual tiene un peso de 1.278 g y, en segundo lugar, una tapa con roscado interno que presenta un peso de 790 g, para un peso total aproximado de 2.068 g. Para garantizar el correcto sellado y la hermeticidad a las altas temperaturas y presiones a las cuales se somete este equipo, se hace necesario el uso de un sello de grafito, el cual va situado en medio de la tapa y la base cilíndrica.

Teniendo en cuenta que la extensión de las pruebas de acuatermolisis son de 48h por cada prueba, se hace uso de un baño térmico para que el reactor permanezca a una temperatura constante. Este baño térmico consiste un recipiente aislante, el cual está recubierto exteriormente por una capa de fibra de vidrio y se encuentra relleno de óxido de silicio o comúnmente llamado arena de Ottawa, lugar en donde se sitúa el reactor. Finalmente, el reactor está ubicado sobre una plancha de calentamiento con control de temperatura y agitación, la cual se encarga de calentar todo el montaje. Durante cada experimento se realiza el monitoreo y registro de datos, para el cual

se utilizaron sensores de temperatura y presión ubicados en la sección de la tapa del reactor. Estos datos son importantes para garantizar el éxito de las pruebas de inyección de vapor en presencia de nafta y catalizadores.

4.2.2 Preparación del Crudo y Mezcla de Catalizadores.

El crudo pesado colombiano se preparó para cada prueba, asegurando que no contenga impurezas que puedan afectar los resultados. Se seleccionaron catalizadores basados en hierro y níquel, conocidos por su capacidad para descomponer moléculas pesadas y mejorar la calidad del crudo. La concentración de los catalizadores se estableció en 100 ppm. La nafta se utilizó en concentraciones del 3%, 6% y 9%, actuando como un solvente ligero que ayuda a reducir la viscosidad del crudo.

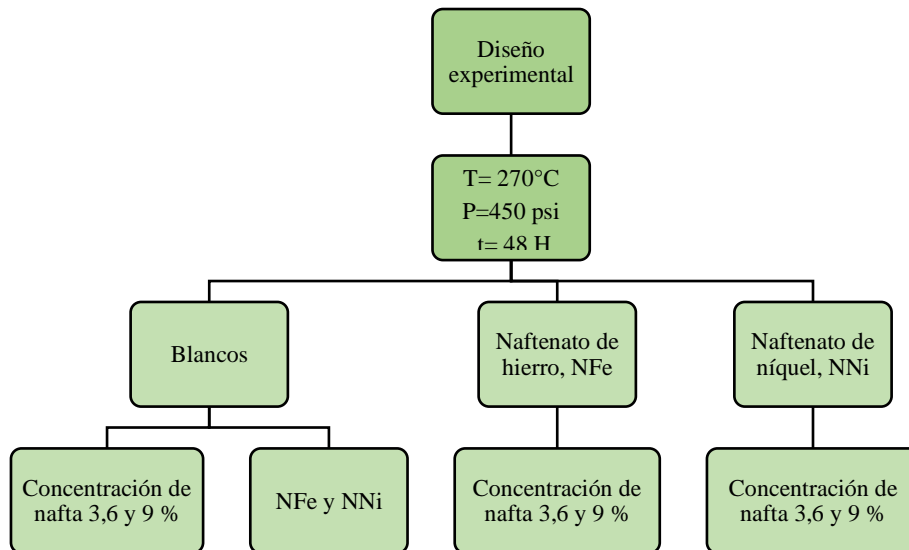
4.2.3 Descripción del Protocolo Experimental.

El protocolo experimental para la inyección de vapor con nafta y catalizadores está diseñado para evaluar la efectividad de este método en la mejora de crudos pesados. Este protocolo se ejecuta en varias etapas utilizando equipos de laboratorio apropiados bajo condiciones controladas para simular las realidades del yacimiento.

Se realizaron 12 pruebas en total, divididas en tres grupos de cuatro pruebas cada uno. El primer grupo consistió en pruebas de control (blancos) sin la adición de catalizadores, el segundo grupo utilizó catalizadores basados en hierro, y el tercer grupo utilizó catalizadores basados en níquel. Dentro de cada grupo, las pruebas se realizaron con diferentes concentraciones de nafta (3%, 6% y 9%). Las condiciones operativas se fijaron a una temperatura de 270°C y una presión de 450 psi. Cada prueba duró 48 horas para asegurar una interacción completa entre el vapor, la nafta y los catalizadores (figura 7).

Figura 7.

Esquema general de las pruebas de reactividad.



Inicialmente, se revisó el reactor buscando que este no tuviera residuos de pruebas anteriores. Con el equipo debidamente limpio y haciendo uso de una balanza, se añadieron 25 g del crudo base y 100 mg/L de catalizador (Naftenato de hierro, Naftenato de níquel). Posterior a esto, se colocó a homogeneizar el crudo y el catalizador durante 1 h en una plancha de calentamiento y agitación a aproximadamente 70 °C, con el fin de garantizar que el catalizador se disuelva completamente con el crudo. Después de esto, se añadieron 12,5 g de agua desionizada al reactor.

Antes de ensamblar el reactor, se colocó un sello de grafito en la tapa de este, con la finalidad de garantizar en lo máximo posible el debido sello hermético entre la tapa y el cuerpo cilíndrico del reactor. Para ensamblar el equipo se hizo uso de una prensa mecánica, se debe ajustar bien la tapa al cuerpo del reactor para evitar que haya algún tipo de fuga durante las pruebas; Para conseguir este sello se aplicó grasa en las roscas del reactor.

Luego del ajuste del reactor, se presurizó a 450 psi con nitrógeno, ya que al ser este un gas inerte no influye bajo las condiciones de las reacciones de acuatermólisis. Antes de iniciar con la corrida se hizo una prueba de fugas sumergiendo el reactor en un recipiente con agua para verificar si el sellado de este es exitoso. Posteriormente, se introdujo el reactor durante el tiempo deseado para la reacción, bajo condiciones estable de temperatura de proceso. Pasado el tiempo de prueba, se retiró el reactor del montaje y se dejó enfriar a una temperatura promedio de 50 °C. Finalmente, el crudo y agua fueron separados en un tubo falcon mediante el proceso de centrifugación a 6000 rpm durante 20 minutos, para lograr una separación bifásica entre el agua y el crudo, para su posterior caracterización fisicoquímica. Esta etapa de separación se realiza en una centrífuga Hettich Universal 320. Este equipo consta de un rotor angular que alcanza una velocidad máxima de 6000 revoluciones por minuto, este rotor consta de 12 posiciones en donde se usan tubos de ensayo plásticos de 15 mL c/u, las dimensiones de este equipo son 346 mm de alto, 401 mm de ancho y 529 mm de profundidad, con un peso aproximado de 31 kg. Cumple certificación bajo las normas ISO 9001, ISO 13485 e ISO 14001.

4.3 Pruebas de caracterización.

4.3.1 Análisis de viscosidad.

La medición de la variable de viscosidad se realizó en un viscosímetro rotacional First Pro Plus®, marca Lamy Rheology Instruments©. Para la obtención de la curva de viscosidad tanto el crudo original como para los crudos mejorados durante las diferentes pruebas de reactividad, se realizaron mediciones a 35, 45 y 60 °C. Para los ensayos se empleó el husillo número 7 a una velocidad de 300 rpm (figura 8).

Figura 8.

Montaje para la medición de viscosidad en crudos.



El viscosímetro B-One Plus @Lamy Rheology, tiene un rango de torque desde 0,05 a 13 mNm y un número ilimitado de velocidades entre 0,3 y 300 rpm. Este cuenta con 7 diferentes husillos rotatorios y un sensor de temperatura, además permite ajustar diversos parámetros de medición tales como el tiempo, velocidad de rotación y sistema de unidades que se necesita. Las dimensiones de este equipo son 780 mm de alto, 280 mm de ancho y 200 mm de profundidad, con un peso aproximado de 6,7 kg. Cumple certificación bajo las normas ASTM D789, ASTM D2196, ISO 1652.

En conjunto con el viscosímetro rotacional, se usa un baño de circulación refrigerado de marca VWR, dispositivo que ayuda a mantener una temperatura constante mediante la circulación de un fluido alrededor del recipiente, en donde se hacen la medición de viscosidad, logrando de esta manera tomar datos de viscosidades a temperaturas diferentes a la del medio ambiente. Este equipo posee un preciso controlador de temperatura ajustable, la cual puede variar desde los -40 °C y 200 °C, tiene un volumen total de refrigerante de 7 L y sus dimensiones son 15.7 cm de alto, 14.2 cm de ancho y 12.7 cm de profundidad.

4.3.2 Determinación de la densidad (Gravedad °API).

Para determinar la densidad mediante el método del picnómetro, inicialmente se realizó la verificación de que el equipo se encuentre limpio y en condiciones óptimas para ejecutar las mediciones. Se registraron dos datos en la balanza, el peso del picnómetro vacío y el peso de este luego de ser cargado con el fluido que se estaba analizando (todo esto a condiciones de temperatura ambiente), para así finalmente hallar las densidades del crudo base y los crudos mejorados como lo indica la ecuación 1.

$$\rho = \frac{m_{lleno} - m_{vacío}}{v} \quad (1)$$

Partiendo de que en la industria de los hidrocarburos el petróleo lo clasifican es según su gravedad API, por fines prácticos es preferible convertir estos datos de densidades a gravedades API, se logró relacionar estas dos propiedades con las ecuaciones 2 y 3.

$$GE_{fluido@SC} = \frac{\rho_{fluido}}{\rho_{preferencia}} \quad (2)$$

$$°API_{fluido} = \frac{141.5}{GE_{fluido@SC}} - 131.5 \quad (3)$$

4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR-ATR.

Los espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base y los crudos mejorados en condiciones establecidas de reactividad se realizaron en un espectrómetro Nicolet™ Summit™ FTIR con una celda ATR, y un cristal de reflexión de diamante (**figura 9**).

Figura 9.

Espectrómetro de infrarrojo Nicolet™ Summit™ FTIR - ATR.



La medición y obtención de los espectros fueron realizadas en un solo paso en el rango de longitud de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} . En la tabla 3 se muestran las principales señales del espectro de infrarrojo asignadas por literatura para los principales grupos funcionales presentes en crudos y sus fracciones.

Tabla 3.

Análisis FTIR para crudos y sus fracciones.

Longitud de onda, cm^{-1}	Tipo de compuesto
720	Movimiento $(\text{CH}_2)_n$ cadenas alifáticas con $n \geq 4$
745	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano =CH (4H)
810	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano =CH (2H, 3H)
860	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano, =CH
1030	Grupo sulfóxido, S=O
1375	Flexión simétrica del grupo metil, $-\text{CH}_3$
1455	Flexión simétrica del grupo metileno, $-\text{CH}_2$
1600	Estiramiento del enlace aromático, C=C
1710	Estiramiento grupo carboxílico, $-\text{C}=\text{O}$
2850	Estiramiento simétrico, $-\text{RCH}_2$
2860	Estiramiento simétrico, $-\text{RCH}_3$
2920	Estiramiento asimétrico, $-\text{RCH}_2$
2950	Estiramiento asimétrico, $-\text{RCH}_3$

Fuente: Yusupova et al., 2017; Mateus et al., 2024

Para el análisis y comparación de los crudos y asfaltenos antes y después del proceso de acuatermolisis se seleccionaron los siguientes parámetros moleculares promedio: C_1 : A_{1600}/A_{720} (aromaticidad), C_2 : A_{1710}/A_{1465} (oxidación) y C_3 : A_{1030}/A_{1465} (sulfuración).

5 Análisis de resultados.

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos en la presente investigación con la finalidad de cumplir con los objetivos propuestos.

5.1 Caracterización de los crudos mejorados en condiciones termo catalíticas.

En la Tabla 4 se muestran las propiedades fisicoquímicas de la nafta y el crudo base empleado para las pruebas termo catalíticas y el análisis de interacción de fluidos en condiciones de inyección de vapor e inyección de vapor con catalizadores y nafta, mediante pruebas estáticas a escala laboratorio.

Tabla 4.

Propiedades fisicoquímicas del crudo colombiano.

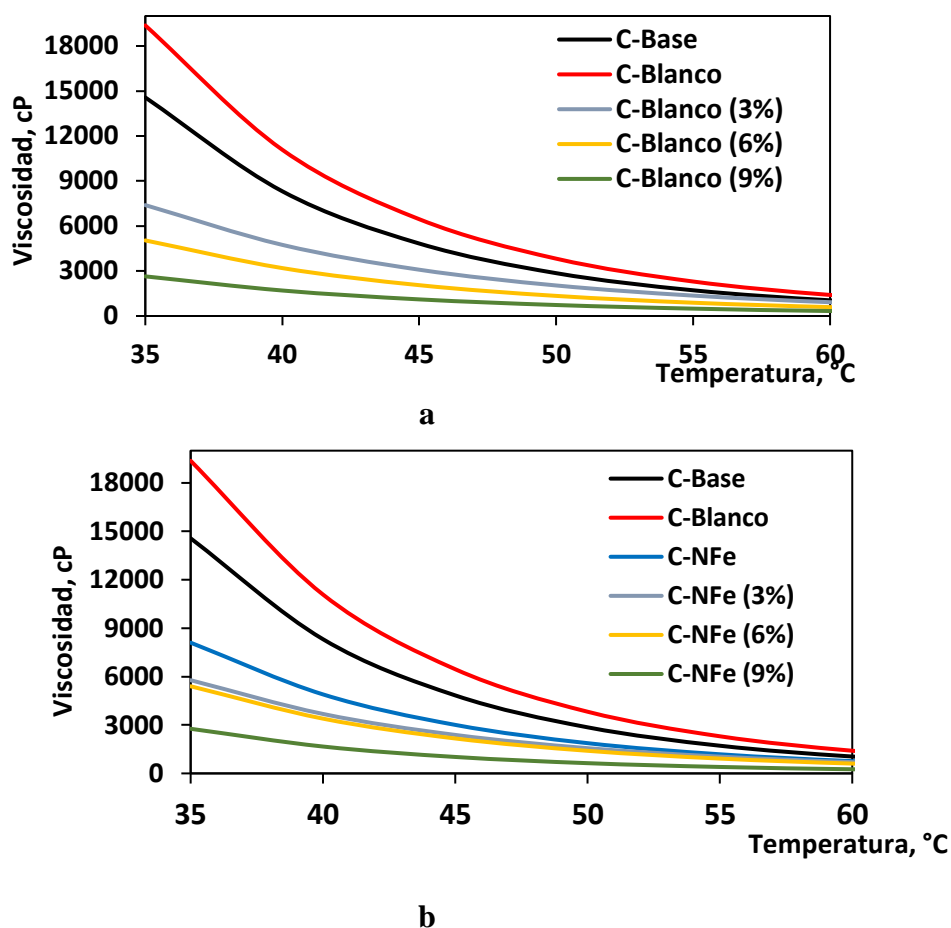
Propiedad	Gravedad °API	Viscosidad cP @ 35 °C	Viscosidad cP @ 45 °C	Asfaltenos, C₇₊
Crudo Base	12.8	14569	8317	3.7
Nafta	74.2	0.48	---	---

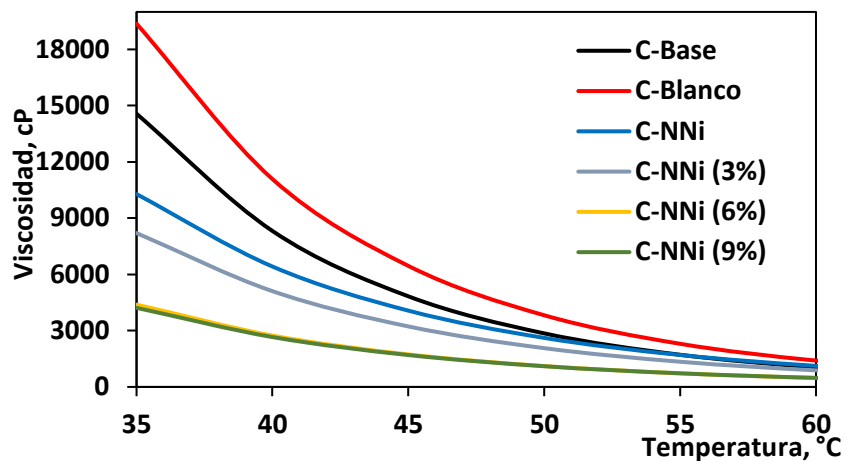
Los resultados confirman que la nafta de refinería es una fracción ligera obtenida durante el proceso de destilación del petróleo crudo. Así mismo, está compuesta principalmente por hidrocarburos saturados y, en menor medida por compuestos aromáticos. De acuerdo a las propiedades fisicoquímicas y el valor de la gravedad API se puede indicar que el crudo seleccionado corresponde a un crudo pesado, dado que su valor se encuentra en el intervalo de 10 a 22,3 °API (Sánchez et al., 2014). Adicionalmente, se puede indicar que el crudo colombiano es adecuado para los estudios de recobro térmico, en este caso análisis de las condiciones termo

catalíticas en presencia de solventes (Khalil et al., 2017). En las figuras 10a a 10c se muestra el comportamiento de la viscosidad del crudo base (C-Base), el crudo obtenido en condiciones de acuatermolisis o inyección de vapor sin catalizador y sin nafta denominado crudo blanco (C-Blanco), el crudo blanco con adición de nafta (C-Blanco (3%), C-Blanco (6%), C-Blanco (9%)).

Figura 10.

Curvas de viscosidad para crudos mejorados





C.

Nota: a- Acuatermolisis con nafta, b- Acuatermolisis con naftenato de hierro/nafta, y c- Acuatermolisis con naftenato de níquel/nafta.

Adicionalmente, se muestran los crudos mejorados durante la acuatermolisis catalítica con naftenato de hierro (C-NFe) y naftenato de níquel (C-NNi), los crudos mejorados de durante la acuatermolisis catalítica en presencia de naftenato de hierro con nafta (C-NFe (3%), C-NFe (6%), C-NFe (9%)) y naftenato de níquel con nafta (C-NNi (3%), C-NNi (6%), C-NNi (9%)).

Los resultados mostraron que el crudo obtenido en condiciones de acuatermolisis o inyección de vapor sin catalizador y sin nafta denominado (C-Blanco) presenta un aumento en la viscosidad en todo el intervalo de la temperatura en comparación al crudo base (C-Base). Este comportamiento se debe posiblemente a las reacciones de desalquilación y policondensación de las resinas y asfaltenos. Los resultados son comparables con los resultados reportados por otros autores (Ovalles et al., 2015; Thangaraj et al., 2024).

Los crudos obtenidos en condiciones de inyección de vapor en presencia de nafta con concentración de 3 a 9 % presentan una disminución en la viscosidad en todo el intervalo de la temperatura en comparación con el crudo base (ver figura 10a). Así mismo, a medida que incrementa la concentración de la nafta se observa una disminución de la viscosidad a temperatura

constante. Por otra parte, las tendencias de las viscosidades de los crudos obtenidos mediante la acuatermólisis en presencia de naftenato de hierro (C-NFe) y naftenato de níquel (C-NNi), permite evidenciar que los crudos muestran una mejora catalítica en comparación con el crudo base (C-Base) y el crudo blanco (C-Blanco). En particular, el crudo mejorado con el catalizador de hierro (C-NFe) exhibe menores valores de viscosidad en comparación con el crudo mejorado con níquel (C-NNi). Estos crudos mejorados (C-NFe, C-NNi) están representados con la línea azul en las figuras 10b y 10c. Los resultados son coherentes con los reportados por otros autores, quienes han logrado demostrar que los catalizadores metálicos optimizan las propiedades físico-químicas de los crudos en condiciones de acuatermólisis (Abdelsalam et al., 2023; Van et al., 2023). Adicionalmente los resultados muestran que cada catalizador ejerce diferentes comportamientos sobre la reactividad del crudo pesado colombiano.

Las pruebas realizadas bajo condiciones de acuatermólisis catalítica, utilizando distintas proporciones de nafta, resultaron en crudos mejorados con viscosidades menores en comparación con los obtenidos tanto con nafta como con los catalizadores de hierro y níquel. En este sentido se puede evidenciar que existen efectos significativos cuando se aplica nafta y catalizador en las condiciones de vapor saturado.

La figura 11 muestra la variación de viscosidad de los crudos mejorados con relación al crudo base. La variación o reducción de la viscosidad $\Delta\mu$ (%), se determinó usando la ecuación 4.

$$\Delta\mu (\%) = \frac{100.(\mu_o - \mu)}{\mu_o} \quad (4)$$

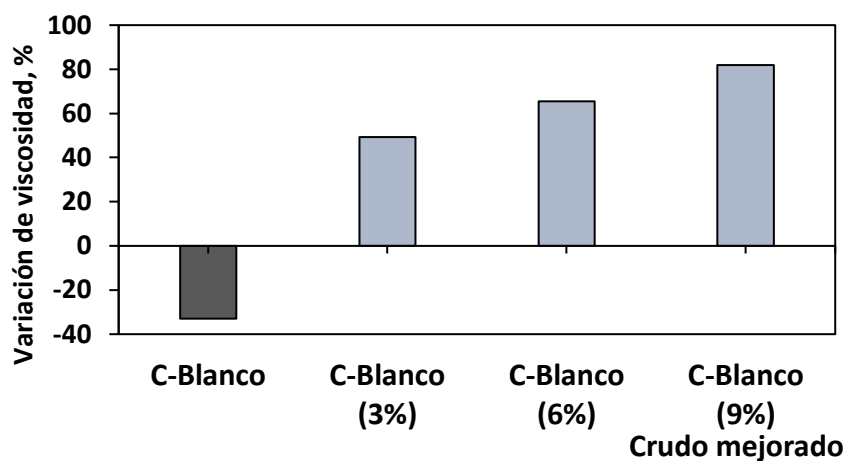
Donde, μ_o y μ son las viscosidades del crudo base y del crudo mejorado expresadas en centipoise (cP).

El crudo blanco obtenido (C-Blanco) en ausencia de catalizador y nafta muestra un incremento en la viscosidad alrededor de 32.5 % (-32.5 %). En este caso, el valor negativo confirma que las

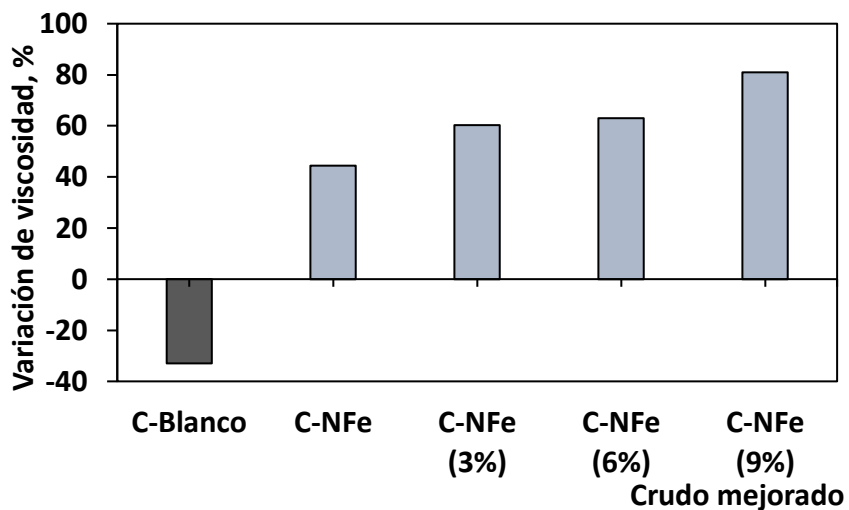
reacciones involucradas bajo estas condiciones térmicas producen un crudo en condiciones de superficie con mayor viscosidad en comparación con el crudo base. Por otra parte, la figura 11a muestra que la adición de nafta con concentraciones de 3, 6 y 9 % generan reducciones significativas en la viscosidad con valores de 49.3, 65.4 y 81.9 % respectivamente.

Figura 11.

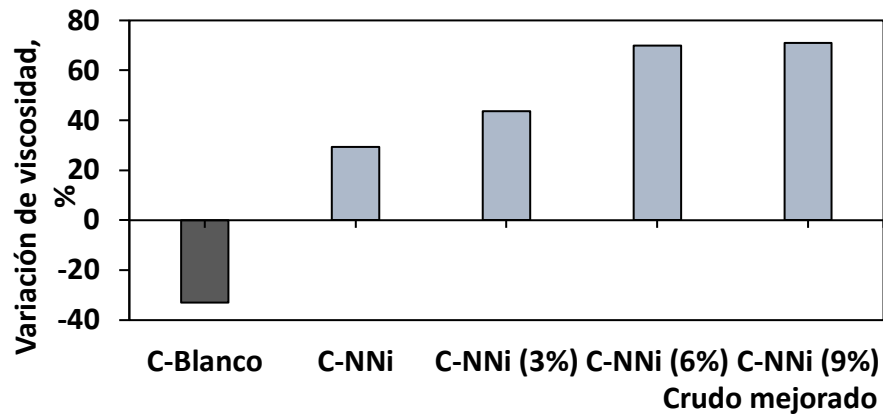
Reducción de la viscosidad para crudos mejorados @ 35 °C



a



b



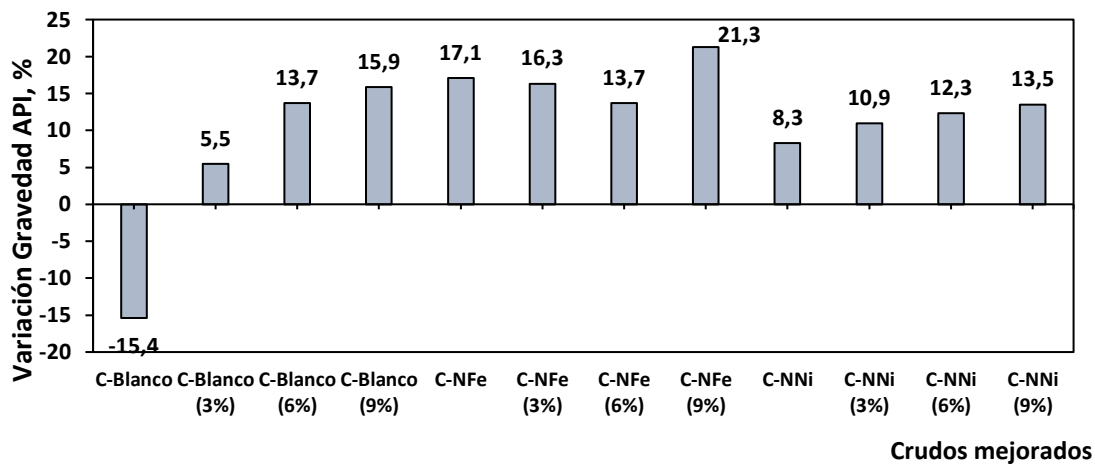
c

Nota: a- Acuatermolisis con nafta, b- Acuatermolisis con naftenato de hierro/nafta y, c- Acuatermolisis con naftenato de níquel/nafta.

Por otra parte, reducción de viscosidad en los crudos obtenidos durante la acuatermolisis catalítica con la adición de naftenato de hierro (C-NFe) y naftenato de níquel (C-NNi) fue de 44.4 y 29.5 %, respectivamente. Sin embargo, la sinergia entre el catalizador de hierro en presencia de nafta con concentraciones de 3, 6 y 9 % generan mayores reducciones de viscosidad con valores de 60.5, 62.9 y 81.1 %. Mientras que la aplicación del catalizador de níquel con nafta produce crudos mejorados con reducciones de viscosidad de 43.7, 69.8 y 71.2 %. En la Figura 12 se observa el efecto termocatalítico sobre la variación de la gravedad API de los crudos mejorados con respecto al crudo base. El crudo mejorado con el catalizador de hierro y con nafta al 9 % presentó el mayor aumento de gravedad API del 21.3 % en comparación con el crudo base que posee un valor de 12,8 °API. Así mismo se logró evidenciar que la adición de solo nafta con concentración entre 3 a 9 % genera un incremento en la gravedad API entre 5.5 a 15.9 %. Entre tanto los crudos obtenidos con el catalizador de hierro y níquel en presencia de nafta generan reducciones de gravedad API de 16.3 a 21.3 % y entre 10.9 a 13.5 %, respectivamente. Con los resultados se puede esclarecer que cada combinación empleada con los catalizadores de hierro y níquel producen una mejor sinergia con la adición de nafta.

Figura 12.

Variación de la Gravedad API para los crudos mejorados.



Los resultados indican que el aumento de la concentración de nafta no genera necesariamente incrementos proporcionales en la gravedad API de los crudos mejorados. Esta discrepancia podría deberse a las dificultades asociadas con la medición de la densidad de los crudos pesados mediante el método del picnómetro, ya que la manipulación de pequeñas cantidades de muestra puede dar lugar a errores mínimos en la medición de esta propiedad. En general, los resultados indican que el incremento de la gravedad API está relacionado con la reducción de las viscosidades, lo cual indica que cada formulación de catalizadores con nafta produce una selectividad diferente en la reactividad del crudo bajo estudio.

En forma generalizada se pueden indicar los siguientes resultados relevantes:

- La relación de nafta aplicada con respecto al agua es de 3, 6 y 9% en peso, pero la concentración con respecto al crudo inicial es 1.48, 2.91 y 4.31 % en peso. Por tanto, la mezcla del crudo base con 1.48, 2.91 y 4.31 % de nafta sin tratamiento térmico presenta reducciones de viscosidad de 18.5, 31.9 y 45.2 %, respectivamente. Estos resultados permiten evidenciar que la adición de nafta permite reducciones considerables en la viscosidad del crudo pesado. Es posible que la nafta mejore las condiciones como diluyente, pero en condiciones térmicas con vapor

saturados genera una mayor conversión de las fracciones pesadas hacia fracciones livianas (Gateau et al., 2004; Soleimani et al., 2021).

- La combinación de los catalizadores con concentración de nafta entre 3 y 6 % produce mayores reducciones de viscosidad en comparación cuando se aplican solo los catalizadores con vapor saturado en condiciones de yacimiento. Lo cual indica que la interacción entre los catalizadores y la nafta mejora la generación de ciertas reacciones químicas de descomposición que permiten la modificación de las estructuras de las moléculas pesadas en crudo base, lo que reduce su viscosidad.

5.2 Caracterización de los crudos mejorados usando espectroscopia FTIR-ATR.

La espectroscopía de infrarrojo (FTIR) es una técnica clave utilizada en este estudio para analizar los cambios moleculares en el crudo pesado antes y después de los tratamientos termo catalíticos. Se enfoca en la absorción de radiación infrarroja por enlaces químicos específicos, lo que permite identificar transformaciones sobre los grupos funcionales de una estructura. El FTIR mide las vibraciones moleculares en diferentes rangos de longitud de onda. Cada tipo de enlace químico absorbe radiación a frecuencias específicas, generando un espectro característico (Mohammadi et al., 2020).

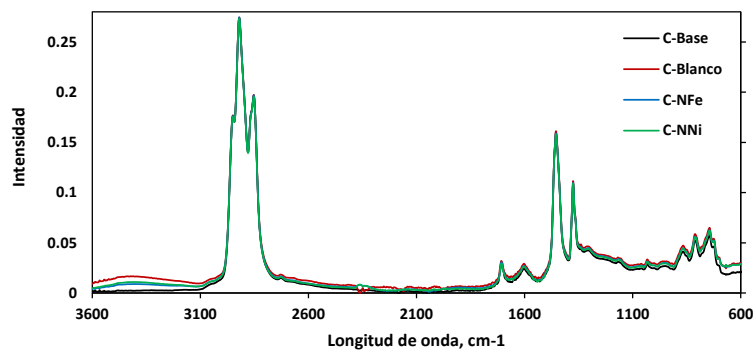
La Figura 13 muestra los espectros de infrarrojo FTIR-ATR del crudo base (C-Base), crudo blanco (C-Blanco), el crudo mejorado con naftenato de hierro (C-NFe) y el crudo mejorado con naftenato de níquel (C-NNi). En los espectros se puede observar que el crudo base y los crudos mejorados generan absorbancias con diferentes intensidades para las mismas longitudes de onda, lo cual indica que en cada prueba termo catalítica se producen múltiples reacciones. Los espectros de infrarrojo FTIR-ATR para los crudos restantes se reportan en el anexo A.

A partir de los parámetros moleculares promedio reportados en la figura 14 se puede indicar:

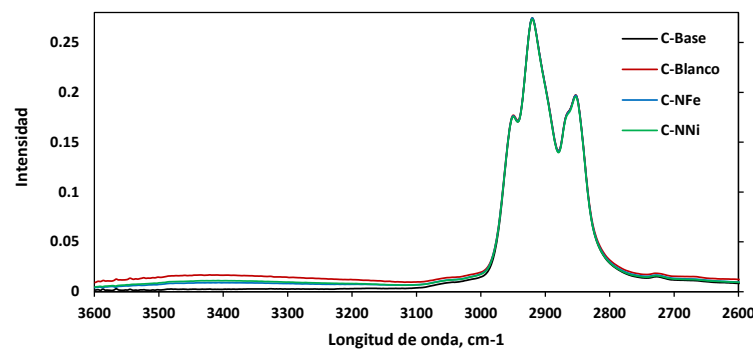
- El factor o parámetro de aromaticidad (C1) muestra que el crudo blanco (C-Blanco) presenta el mayor valor. Mientras para los crudos mejorados con nafta y catalizadores muestra una disminución después del proceso de inyección de vapor. Sin embargo, el parámetro de aromaticidad tiende a aumentar cuando las pruebas se realizan en presencia de naftenato de níquel y con concentraciones de 3 y 6 % de nafta. Una posible explicación es que la sinergia entre la nafta y el catalizador de hierro generan un mayor contenido de compuestos aromáticos simples de menor peso molecular durante las condiciones de proceso. Adicionalmente, la generación de especies aromáticas simples puede atribuirse a la rotura de puentes alquílicos entre anillos aromáticos.

Figura 13.

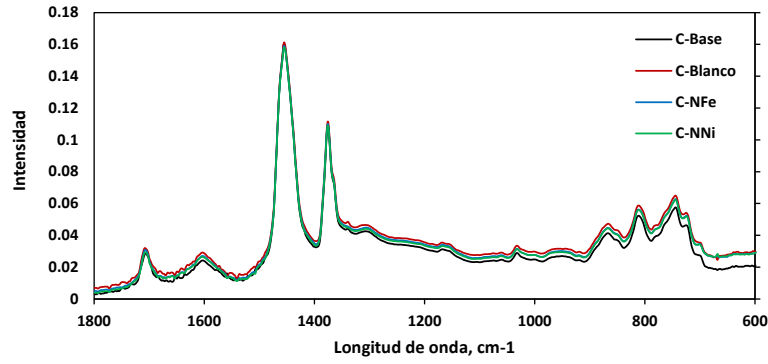
Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizadores de hierro y níquel



a



b

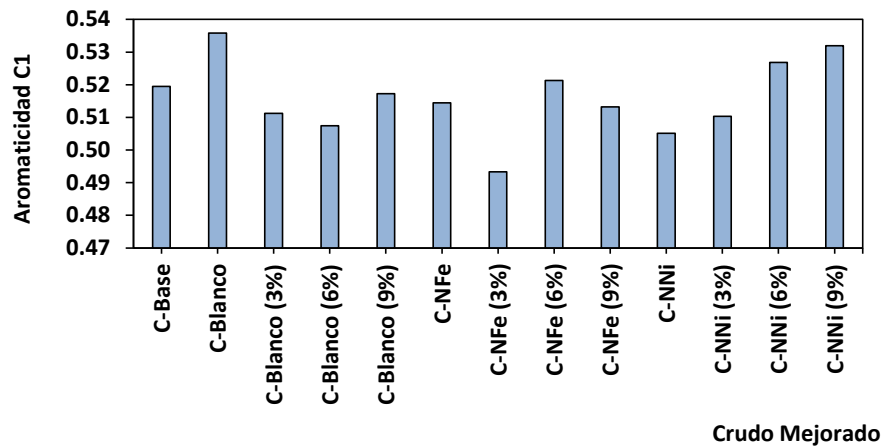


c

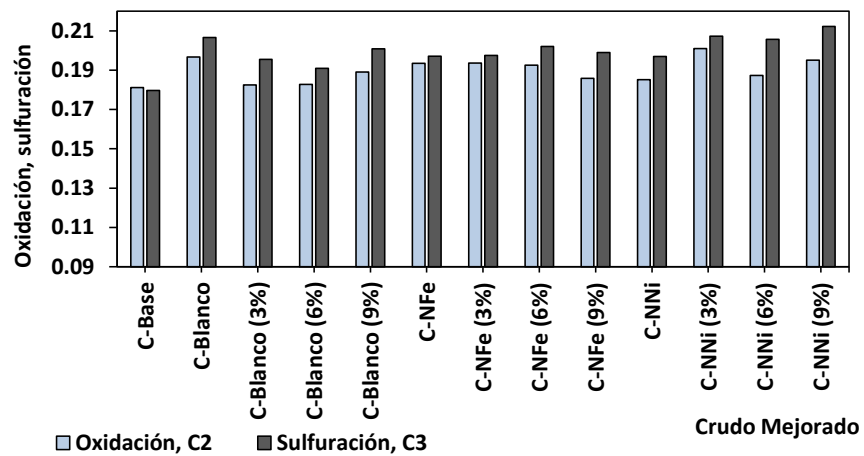
Nota: a- 3600 a 600 cm-1, b- 3600 a 2600 cm-1 y c- 1800 a 600 cm-1.

Figura 14.

Distribución de parámetros moleculares promedio.



a



b

Nota. a- Aromaticidad, b- Oxidación - Sulfuración.

Los resultados muestran que los crudos mejorados no presentan una tendencia definida para el parámetro C2, pero sus valores incrementan en el crudo blanco (C-Blanco) y los crudos mejorados obtenidos en las pruebas con naftenato de níquel y nafta. El aumento del parámetro de oxidación en los crudos mejorados puede ser debido a la disminución de los grupos metileno, $-CH_2$ o a la conversión de grupos carboxílicos, lo cual indica que en las reacciones se produce la escisión de los enlaces carbono-oxígeno.

- Para comprender el comportamiento del parámetro de sulfuración C3, se debe considerar que el contenido de azufre en el crudo puede estar distribuido en forma de los sulfuros alifáticos, aromáticos y nafténicos. Sin embargo, bajo las condiciones establecidas para la acuatermolisis y acuatermolisis catalítica la desulfuración se debe al rompimiento de los enlaces tiol principalmente R-S-R (Kayukova et al., 2012). Por tanto, durante el proceso se generan reacciones de oxidación para aumentar el contenido de sulfóxidos $-S=O$. A partir de los resultados, se puede indicar que en las pruebas termo catalíticas aumenta el contenido de sulfóxidos, lo cual indica que existe rompimiento de enlaces C-S.

5.3 Análisis estadístico.

En la presente investigación se tiene como propósito evaluar el efecto de los catalizadores naftenato de hierro y naftenato de níquel sobre la acuatermolisis de un crudo pesado, se procedió al planteamiento de un diseño de experimentos multifactorial para cada catalizador por independiente. Cada diseño consta de 2 factores, cantidad de nafta aplicada con tres niveles y el efecto del catalizador con dos niveles. Los tres niveles de la nafta pueden referirse a un nivel inferior, intermedio y superior. La viscosidad del crudo mejorado obtenido en cada uno de los ensayos fue considerada como la variable independiente. En la tabla 5 se muestran las

combinaciones para cada una de las pruebas de reactividad asociadas a cada catalizador. Los niveles +1 y -1 asignados para la variable del catalizador corresponden a las pruebas con catalizador y pruebas sin catalizador en presencia de nafta, respectivamente.

Tabla 5.

Combinaciones para las pruebas de reactividad.

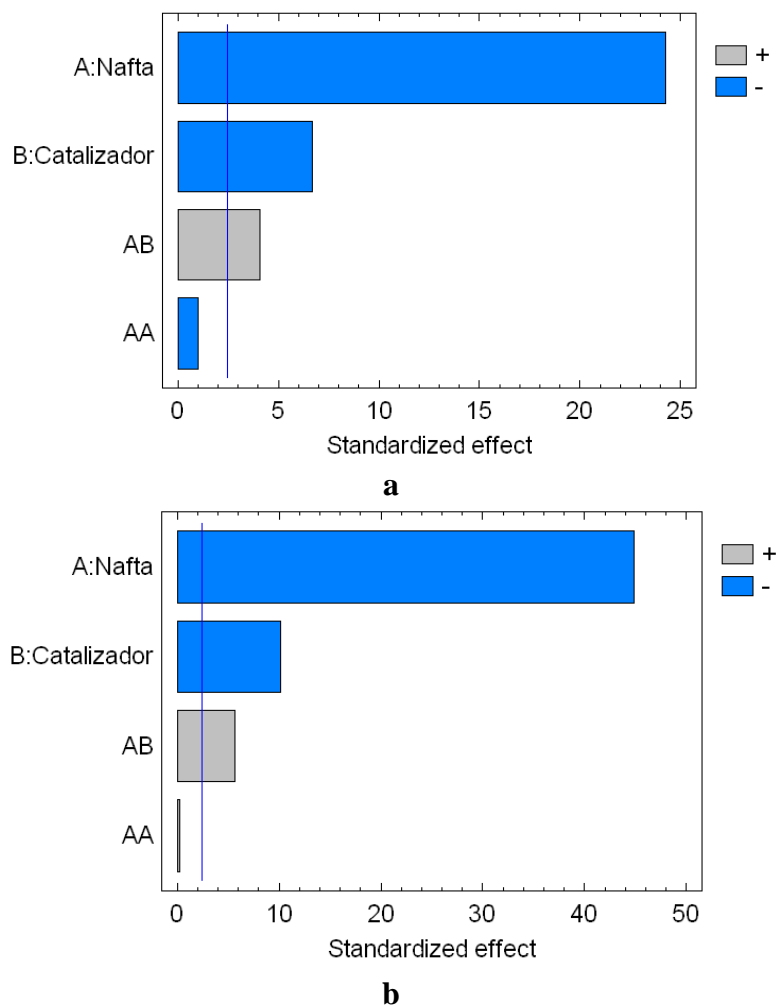
Reacción	Concentración de Nafta, % en peso	Catalizador
Naftenato de Hierro, NFe		
1	3 (-1)	-1
2	6 (0)	-1
3	9 (+1)	-1
4	3 (-1)	+1
5	6 (0)	+1
6	9 (+1)	+1
Naftenato de Níquel, NNi		
1	3 (-1)	-1
2	6 (0)	-1
3	9 (+1)	-1
4	3 (-1)	+1
5	6 (0)	+1
6	9 (+1)	+1

Con el propósito de establecer cuáles formulaciones de nafta y catalizador generan un mayor efecto sobre la reducción de viscosidad en los crudos mejorados, se establecieron los análisis de resultados con base en el diagrama de Pareto, diagrama de efectos principales, y gráfica de interacción entre factores. Adicionalmente, cada uno de los diseños propuestos fueron analizados usando el programa de análisis estadístico *Statgraphic Centurion XVII*. En la figura 15 se observa en el diagrama de Pareto asociados al efecto del naftenato de hierro y naftenato de níquel.

Los resultados del diagrama de Pareto muestran que el contenido de nafta presenta una mayor contribución en comparación al uso de los dos catalizadores. Así mismo, las barras permiten indicar que la adición del catalizador de naftenato de hierro presenta un mayor efecto sobre la reducción de viscosidad en comparación con el naftenato de níquel. Por otra parte, la interacción de efectos AB (nafta (A) y catalizador (B)) también causan un efecto importante sobre la variable de la viscosidad, siendo más significativo cuando se aplica naftenato de hierro. Entre tanto, el signo negativo de las barras para la nafta y los dos catalizadores indica que ambas variables contribuyen a la disminución de la viscosidad en los crudos mejorados.

Figura 15.

Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en la viscosidad

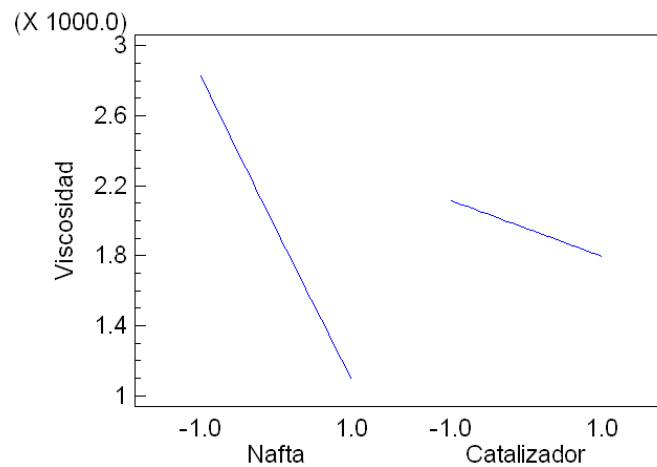


Nota: a-Naftenato de hierro y b-Naftenato de Níquel.

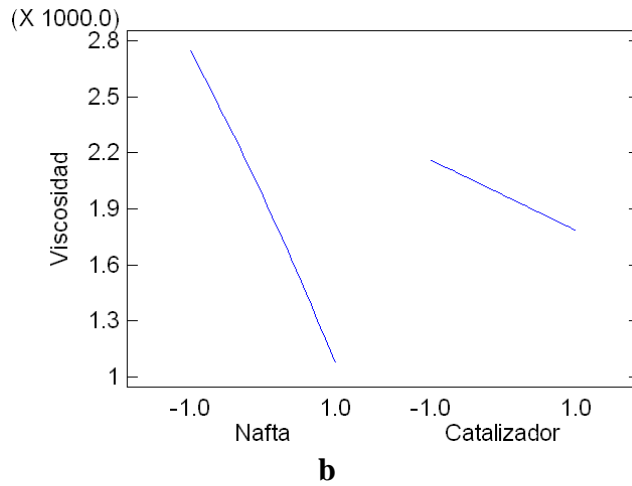
En la figura 16 se muestran las medias de respuesta de los niveles de cada factor conectado por una línea. Mediante esta gráfica se pueden corroborar los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto ya que, como se observa, las variables de cantidad de nafta y catalizador poseen las líneas con pendientes diferentes y negativas. Por tanto, se puede corroborar que los dos factores son influyentes en la reducción de viscosidad. Lo cual indica que los resultados de estas gráficas son consistentes con los diagramas de Pareto.

Figura 16.

Diagrama de efectos principales sobre la viscosidad

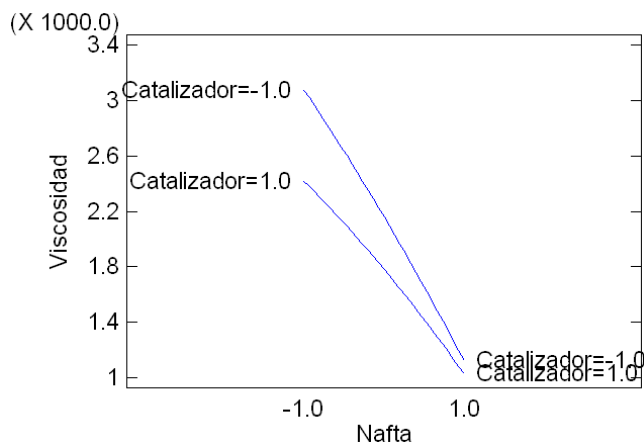


a

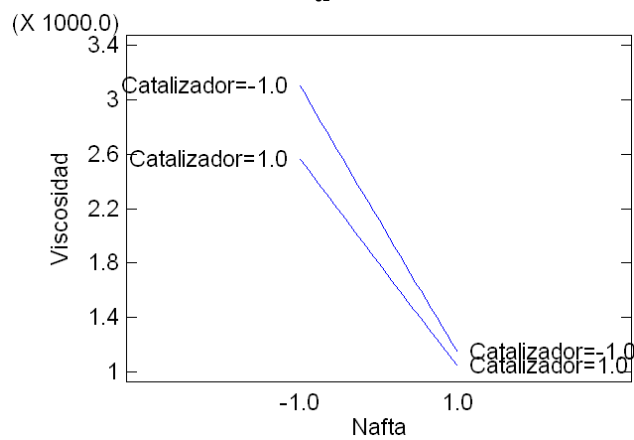


Nota: a-Naftenato de hierro y b-Naftenato de Níquel.

Figura 17.
Gráfica de interacción entre factores para la viscosidad



a



b

Nota: a-Naftenato de hierro y b-Naftenato de Níquel.

Para observar el efecto de las interacciones AB de la figura 17, se pueden indicar las siguientes interpretaciones:

- Si se trabaja en el nivel bajo de B (sin catalizador) y se cambia del nivel bajo de la concentración de nafta (3 % en peso) al nivel alto de la concentración de la nafta (9 % en peso), se puede observar que no hay un cambio significativo en la disminución de viscosidad. Para un nivel alto de B (pruebas con catalizador), cuando se pasa de nivel bajo a nivel alto en la concentración de nafta (A) se observa una disminución en la viscosidad de los crudos mejorados.

- Las gráficas de interacción de efectos muestran tendencias similares cuando se aplican los dos catalizadores por separado. Sin embargo, el naftenato de hierro muestra mayores reducciones de viscosidad en los crudos mejorados en comparación con los resultados obtenidos con naftenato de níquel. Por tanto, para minimizar la viscosidad de los crudos mejorados, se recomienda usar los niveles altos de cantidad de nafta con aplicación del catalizador.

En las tablas 6 y 7 se observa el análisis de varianza para el comportamiento de la viscosidad de los crudos obtenidos en las pruebas de acuatermolisis catalítica en presencia de nafta.

Tabla 6.

Análisis de varianza para el naftenato de hierro.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: Nafta	5.57279E6	1	5.57279E6	588.23	0.0000
B: Catalizador	424880	1	424880	44.85	0.0005
AA	9963.38	1	9963.38	1.05	0.3447
AB	157641	1	157641	16.64	0.0065
blocks	225.333	1	225.333	0.02	0.8825
Total error	56842.7	6	9473.78		
Total (corr.)	6.22234E6	11			

Tabla 7.
Análisis de varianza para el naftenato de Níquel.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A: Nafta	6.00485E6	1	6.00485E6	2002.83	0.0000
B: Catalizador	305283	1	305283	101.82	0.0001
AA	176.042	1	176.042	0.06	0.8166
AB	94395.1	1	94395.1	31.48	0.0014
blocks	208.333	1	208.333	0.07	0.8009
Total error	17989.0	6	2998.17		
Total (corr.)	6.4229E6	11			

De los resultados se puede observar que tres (3) efectos presentan valores de P menor al nivel de confianza $\alpha=0.05$, con lo que se puede indicar que los efectos significativos son el contenido de nafta (A), catalizador (B), interacción del contenido de nafta y catalizador (AB), lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95.0%. A su vez, los resultados coinciden con la información reportada del diagrama de Pareto.

En el tratamiento de crudos pesados se aplican técnicas para reducir la viscosidad mediante métodos de dilución y calentamiento. Por una parte, el método de dilución por excelencia permite disminuir el tamaño coloidal de las asociaciones asfaltenos-asfaltenos y resinas-asfaltenos. Así mismo, otros investigadores han logrado determinar que la eficiencia de la nafta depende de la compatibilidad e interacción con las especies más complejas del crudo como las resinas y asfaltenos (Dehaghani et al., 2017; Soleimani et al., 2021). Por otro lado, los crudos sometidos en condiciones de inyección de vapor en presencia de nafta favorecen la obtención de crudos pesados

con mejores calidades. Si bien los crudos mejorados proceden del mismo crudo base, dependiendo de la cantidad de nafta los valores de viscosidad son diferentes (León et al., 2024). En la misma línea de investigación, se ha logrado determinar que la acuatermolisis catalítica en presencia de diferentes catalizadores permite mejoras en las propiedades fisicoquímicas del crudo resultante. Los resultados obtenidos en esta investigación son consistentes con los resultados reportados por otros investigadores, los cuales han demostrado que los catalizadores con hierro presentan mejores efectos sobre las propiedades de los crudos mejorados en comparación con los catalizadores a base de níquel (Yi et al., 2009; Desouky et al., 2013).

Para relacionar la propiedad de viscosidad medida para los diferentes crudos obtenidos en las pruebas de reactividad en función de la variación estructural, fue necesario desarrollar un modelo quimiométrico de regresión por mínimos cuadrados parciales (*Partial Least Squares, PLS*), usando la información de los espectros de infrarrojo. El modelo PLS se determinó con el software *The Unscrambler* versión libre. Debido al número reducido de muestras disponibles se generó un conjunto completo para realizar el modelo de calibración y de validación cruzada, para seleccionar el número óptimo de variables latentes de tipo sacar uno a la vez (leave-one-out, LOOCV), y determinar la capacidad predictiva global del modelo. La Tabla 8 muestra los parámetros estadísticos para las viscosidades y la densidad de los crudos mejorados.

Tabla 8.

Modelo PLS para la viscosidad de crudos obtenidos en las pruebas de reactividad.

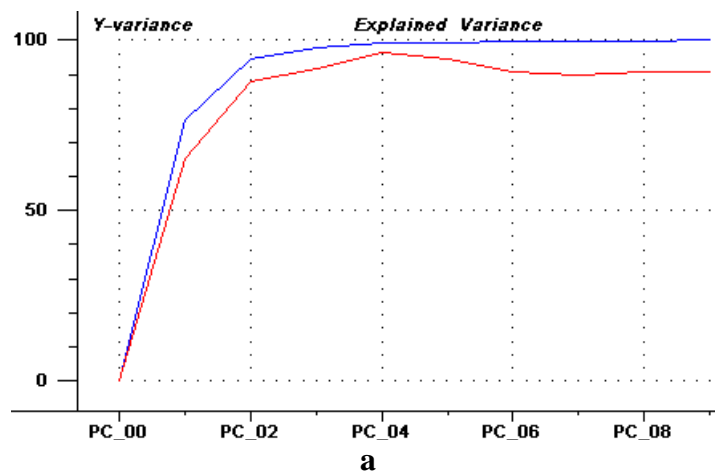
Propiedad	Variable Latente, VLs	R ² Calibración	R ² Validación	RMSE, Calibración	RMSE, Predicción
Viscosidad cP, @ 35 °C	3	0.977	0.954	759.2	1516.1
Viscosidad cP, @ 45 °C	4	0.991	0.963	151.5	350.3
Viscosidad cP, @ 60 °C	5	0.992	0.945	8.29	117.7
Gravedad °API	7	0.992	0.914	0.037	0.413

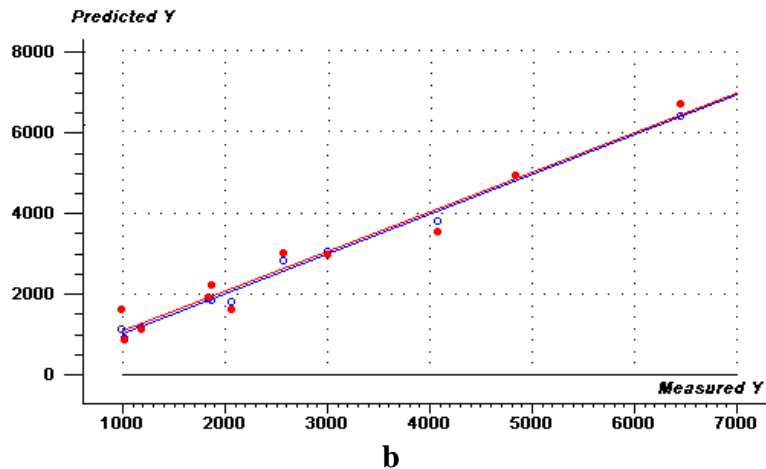
A manera de ejemplo, en la figura 18a se muestran las gráficas del porcentaje de variación acumulada. En la gráfica se observa que el porcentaje de variación de predicción aumenta de manera continua hasta 96.3%, y después de la cuarta variable latente no hay un cambio significativo, por lo que se elige un modelo con cuatro variables latentes. Por otra parte, la figura 18b permite evidenciar que existe una apropiada relación entre los valores medidos y predichos de la viscosidad. Por tanto, se puede apreciar que en general existe un buen ajuste del modelo de viscosidad con la información de los espectros de infrarrojo.

En general, a partir de los resultados se puede indicar que aunque cada catalizador produce un cambio selectivo en las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor, bajo diferentes cantidades de nafta y naturaleza de catalizador, sus propiedades dependen de la estructura molecular promedio.

Figura 18.

Gráficos comparativos a- Variación acumulada vs variables latentes, b- Valores medidos versus predichos para la viscosidad.





Así mismo, los coeficientes de R^2 superiores a 95 % indican que los modelos PLS explican la variabilidad de las propiedades de viscosidad y gravedad API. Considerando lo anterior, se puede indicar que el modelo quimiométrico obtenido con los espectros de FTIR-ATR se puede considerar como una herramienta útil para la caracterización de crudos pesados en cortos periodos de tiempo.

En forma general, los resultados obtenidos en esta investigación permiten corroborar que el efecto térmico en presencia de vapor, nafta y catalizadores exhibe cambios significativos en las propiedades de los crudos mejorados debido a las diferentes reacciones desencadenadas y el aporte del mecanismo Water Gas Shift (WGS). Los parámetros estadísticos revelan que la interpretación de los factores de manera aislada es suficiente para entender su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo mejorado. Asimismo, el gráfico de Pareto confirma que las variables de cantidad de nafta y la naturaleza del catalizador superan el valor de punto límite estadístico (tamaño de la diferencia entre las medias de la población), lo que representa una contribución significativa en el momento de analizar el comportamiento de la viscosidad de los crudos resultantes después del proceso de la acuatermólisis catalítica en presencia de nafta. La tendencia de los resultados muestra que los catalizadores presentan una selectividad diferente, y su efecto

generan diferencias significativas en la estructura de los crudos mejorados como también lo muestran los espectros de infrarrojo FTIR-ATR. Lo anterior, permite indicar que el proceso de inyección de vapor con catalizadores y nafta tiende a producir crudos con una amplia diversidad de estructuras de menor complejidad estructural.

6 Conclusiones

El uso de nafta como agente mejorador en procesos de inyección de vapor demostró una notable eficacia sobre la reducción de la viscosidad del crudo pesado colombiano. En particular, una concentración de 9 % de nafta permitió una disminución de la viscosidad hasta en un 81,9 %, incluso en ausencia de catalizadores metálicos, lo que demuestra su alta efectividad como disolvente e inductor de reacciones químicas que afectan las fracciones pesadas del crudo. Además, la combinación de vapor, nafta y catalizadores produjo efectos sinérgicos, siendo el sistema con hierro y concentración de nafta del 9% la que logró la mayor reducción de viscosidad con un valor cercano al 81,1 %.

La adición de naftenato de hierro mostró un desempeño mayor en la mejora de las propiedades fisicoquímicas del crudo mejorado, en comparación del naftenato de níquel. Adicionalmente, el naftenato de hierro generó una reducción adicional de la viscosidad en ausencia de nafta, lo que demuestra su actividad catalítica en reacciones de acuatermólisis. La viscosidad

del crudo colombiano se redujo en un 44,4 y 29,5 % en presencia de naftenato de hierro y naftenato de níquel, respectivamente. Lo anterior, confirma que cada catalizador genera diferentes niveles de efectividad y selectividad en las reacciones térmicas y catalíticas, las cuales gobiernan las reacciones de ruptura de enlaces en moléculas pesadas y complejas.

El tratamiento con vapor, nafta y catalizadores provocó un aumento significativo en la gravedad API del crudo, mejorando su fluidez y potencial de comercialización. El mayor incremento registrado fue de 21,3 % en la gravedad API con la combinación de naftenato de hierro y nafta con concentración del 9 %. La información obtenida de los espectros FTIR-ATR corroborar que el cambio de propiedades fisicoquímicas está asociados a los cambios estructurales del crudo. Los espectros FTIR revelaron modificaciones estructurales en la composición del crudo tratado, principalmente una disminución de grupos funcionales oxigenados y alifáticos pesados. Se observaron cambios en las bandas correspondientes a los enlaces C=O, -CH₂ y -CH₃, así como un incremento en las señales de compuestos aromáticos y ligeros.

Los análisis estadísticos demostraron que la variable más significativa en la reducción de viscosidad del crudo fue la concentración de nafta, seguida por el tipo de catalizador y su interacción. Esto fue evidenciado por el diagrama de Pareto y el diagrama de efectos principales, los cuales permitieron validar estadísticamente la relevancia de las variables. Finalmente, el modelo estadístico PLS mostró un coeficiente de determinación R² superior a 0,95, lo que corrobora la validez de los resultados obtenidos y la confiabilidad de los efectos observados.

7 Recomendaciones

Realizar pruebas con CO (monóxido de Carbono) para favorecer la reacciones de Water Gas Shift, dado que esta reacción genera hidrógeno, el cual es útil para la hidrodesulfuración del crudo, la estabilización de radicales libres y la formación de moléculas de hidrocarburos ligeros.

Cuantificar y caracterizar el tipo de azufre disponible en el crudo base, ya que los precursores de catalizador (para el caso del presente trabajo sales metálicas de hierro y níquel) necesitan este elemento para pasar a su forma activa de sulfuro metálico.

Estudiar la capacidad y naturaleza que tienen los solventes para aportar hidrogeno usando moléculas modelo de crudos, con el propósito de corroborar lo afirmado por Thangaraj y Lee (2024), los cuales han establecido que en el rango de 250 - 425 °C los solventes derivados del petróleo como la nafta liberan cantidades significativas de hidrógeno.

Realizar Cromatografía de Gases a los productos gaseosos que durante el desarrollo de las pruebas termo catalíticas. Esto con el fin de identificar compuestos importantes como H₂S, CO₂ e hidrocarburos ligeros, entre otros. Estos son productos típicos de la acuatermólisis catalítica y confirmarían la ocurrencia de la reacción.

Referencias Bibliográficas

- Abdelsalam, Y. I., Aliev, F. A., Mirzayev, O. O., Sitnov, S. A., Katnov, V. E., Akhmetzyanova, L. A., ... & Vakhin, A. V. (2023). Aquathermolysis of heavy crude oil: comparison study of the performance of Ni (CH₃COO)₂ and Zn (CH₃COO)₂ water-soluble catalysts. *Catalysts*, 13(5), 873.
- Aliev, F. A., Mukhamatdinov, I. I., Sitnov, S. A., Ziganshina, M. R., Onishchenko, Y. V., Sharifullin, A. V., & Vakhin, A. V. (2021). In-situ heavy oil aquathermolysis in the presence of nanodispersed catalysts based on transition metals. *Processes (Basel, Switzerland)*, 9(1), 127. <https://doi.org/10.3390/pr90110127>
- Dehaghani, A. H. S., & Badizad, M. H. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 415-424.
- Desouky, S., Betiha, M., Badawi, A., Ghanem, A., & Khalil, S. (2013). Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 7(8), 638-643.
- Gateau, P., Hénaut, I., Barré, L., & Argillier, J. F. (2004). Heavy oil dilution. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 503-509.
- Guerrero Gómez N (2021). Efecto de la nafta en adición a un proceso de inyección cíclica de vapor sobre la composición de un crudo pesado.
- Hein, F. J. (2017). Geology of bitumen and heavy oil: An overview. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 154, 551–563. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.11.025>

- Hu, R. (2024). Field application test of heavy oil catalytic hydrothermal cracking modification and viscosity reduction technology in China. [https://doi.org/10.6180/jase.20240627\(6\).0010](https://doi.org/10.6180/jase.20240627(6).0010)
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. Khalil, M., Liu, N., & Lee, R. L. (2017). Catalytic aquathermolysis of heavy crude oil using surface-modified hematite nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(15), 4572-4579.
- International Energy Agency. (2024, diciembre). *Oil Market Report – December 2024*. <https://www.iea.org/reports/oil-market-report-december-2024>
- León, A. Y., Guerrero, N. A., Muñoz, S., Sandoval, M., Pérez, R., & Molina, D. (2024). Naphtha co-injection with steam effects on Colombian heavy crude oils quality by FTIR and ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, 366, 131369.
- León, P. A., Bottía, H., Molina V., D., Martínez Vertel, J. J., Muñoz, S. F., & León, A.-Y. (2022). Catalytic upgrading evaluation under steam injection conditions with spectroscopy ¹H-NMR. *Petroleum Science and Technology*, 40(13), 1622–1639. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2025834>
- Li, J., Chen, Y., Liu, H., Wang, P., & Liu, F. (2013). Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions: Cu²⁺ and Fe³⁺. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 27(5), 2555–2562. <https://doi.org/10.1021/ef400328s>
- Mateus-Rubiano, C., Castillo, A. C., León, P., Rueda, L., Molina, D., V., & León, A. Y. (2024). Effect of hydrotreatment process on the physicochemical properties of a Colombian heavy crude oil post-catalytic aquathermolysis. *Energy (Oxford, England)*, 298(131349), 131349. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131349>

- Mecón Méndez, S. G., Salas-Chia, L. M., Martínez Vertel, J. J., Molina Velasco, D. R., León, A. Y., & León, P. A. (2022). Effect of mineralogy on the physicochemical properties of a heavy crude oil in hybrid steam injection technologies using ^1H NMR. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 36(17), 10315–10326. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01027>
- Mohammadi, M., Khorrami, M. K., Vatani, A., Ghasemzadeh, H., Vatanparast, H., Bahramian, A., & Fallah, A. (2020). Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 232, 118157.
- Mukhamatdinov, I. I., Khaidarova, A. R., Mukhamatdinova, R. E., Affane, B., & Vakhin, A. V. (2022). Development of a catalyst based on mixed iron oxides for intensification the production of heavy hydrocarbon feedstocks. *Fuel (London, England)*, 312(123005), 123005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123005>
- Mukhamatdinov, I. I., Mahmoud, A. R., Affane, B., Mukhamatdinova, R. E., Sitnov, S. A., & Vakhin, A. V. (2023). Development of a nanodispersed catalyst based on iron and nickel for in situ upgrading ashal'cha heavy oil. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 37(18), 13912–13927. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02257>
- Mukhamatdinov, I. I., Salih Sh S, I., Ismael, M., Aliev, F. A., Davletshin, R. R., & Vakhin, A. V. (2021). Influence of naphthenic hydrocarbons and polar solvents on the composition and structure of heavy-oil aquathermolysis products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(36), 13191–13203. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02341>
- Mukhamatdinov, I., Giniyatullina, E., Mukhamatdinova, R., Slavkina, O., Shchekoldin, K., Vakhin, A. (2021). Evaluation of the aquathermolysis catalyst effect on the composition

and properties of high-viscosity oil from the Strelovskoe field. SOCAR Proceedings. 90-96. <https://doi.org/10.5510/OGP2021SI200570>

Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219-231.

Nunez-Mendez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Munoz, S. F., Leon, P. A., & Leon, A. Y. (2021). Effect of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of a colombian crude oil. *Energy & Fuels*, 35(6), 5231-5240.

Organization of the Petroleum December 2024.
https://www.opec.org/opec_web/en/publications/7310.htm

Ovalles, C., Rivero, V., & Salazar, A. (2015). Downhole upgrading of orinoco basin extra-heavy crude oil using hydrogen donors under steam injection conditions. Effect of the presence of iron nanocatalysts. *Catalysts*, 5(1), 286-297.

Sánchez-Minero, F., Sánchez-Reyna, G., Ancheyta, J., & Marroquin, G. (2014). Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils. *Fuel*, 138, 193-199.

Sitnov, S., Baigildin, E., Khelkhal, M., Chemodanov, A., & Vakhin, A. (2019). Physical model experiment of heavy oil aquathermolysis with cobalt-iron based catalyst. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 282(1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012012>

Sitnov, S., Mukhamatdinov, I., Tubman, Y., Slavkina, O., & Bugaev, K. (2019). Investigating the effect of iron oxide (II, III) nanoparticles on aquathermolysis of heavy oil. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 282(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012006>

- Soleimani, A., Sobati, M. A., & Movahedirad, S. (2021). An investigation on the viscosity reduction of Iranian heavy crude oil through dilution method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(3), 934-944.
- Speight, J. (2009). *Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands*. Gulf Publishing Company.
- Thangaraj, B., & Lee, Y. K. (2024). Recent progress in catalytic aquathermolysis of heavy oils. *Fuel*, 372, 132089.
- Tirado, A., Félix, G., Al-Muntaser, A. A., Chemam, M. S., Yuan, C., Varfolomeev, M. A., & Ancheyta, J. (2023). Molecular asphaltene transformations during aquathermolysis of heavy crude oil: Analysis of the literature data. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 37(11), 7927–7944. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00643>
- U.S. Energy Information Administration. (2024, abril 16). *Top three producers of crude oil supply more than 40% of the world total*. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=61981>
- Van Pham, D., Seo, P. W., Yun, D., Kang, K. H., & Park, S. (2023). Aquathermolysis of heavy oil using a mixed nickel-oxide/iron-oxide catalyst: Effects induced by crystal phase of iron oxide. *Fuel*, 353, 129197.
- Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., & Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>
- Yi, Y., Li, S., Ding, F., & Yu, H. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum Science*, 6, 194-200.

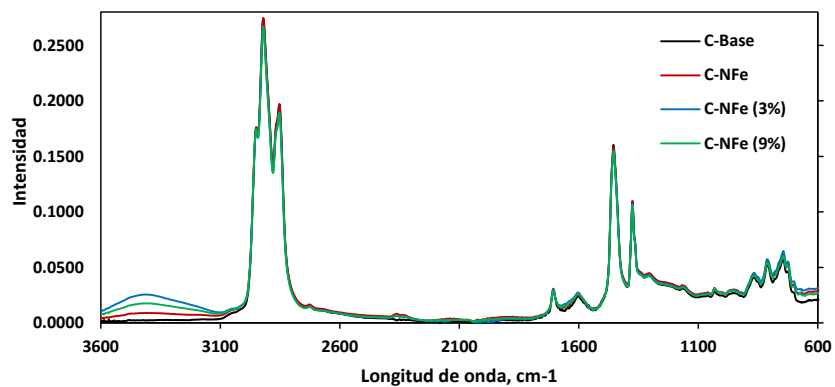
Yusupova, T. N., Ganeeva, Y. M., Romanov, G. V., Barskaya, E. E., Morozov, V. I., Okhotnikova, E. S., & Vakhin, A. V. (2017). Change in the structural-group composition of bitumen asphaltenes upon thermal bitumen recovery. *Petroleum Chemistry*, *57*, 198-202.

Zou, R., Xu, J., Kuffner, S., Becker, J., Li, T., Guan, X., Zhang, X., Li, L., Cohen Stuart, M. A., & Guo, X. (2019). Spherical poly(vinyl imidazole) brushes loading nickel cations as nanocatalysts for aquathermolysis of heavy crude oil. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, *33*(2), 998–1006.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03964>

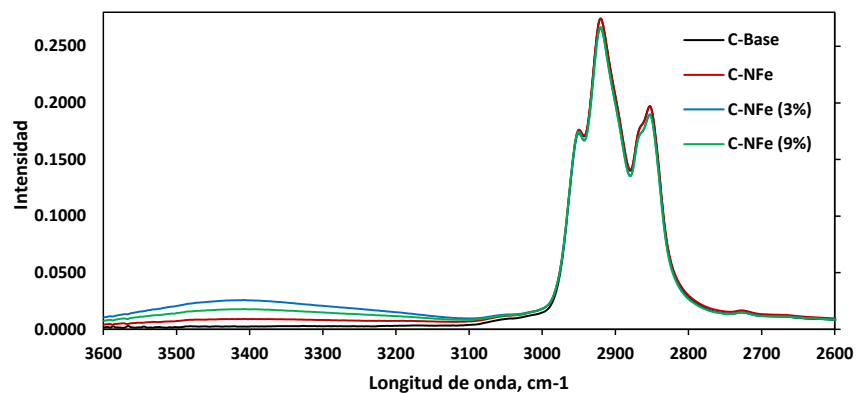
Apéndices

Apéndice A.

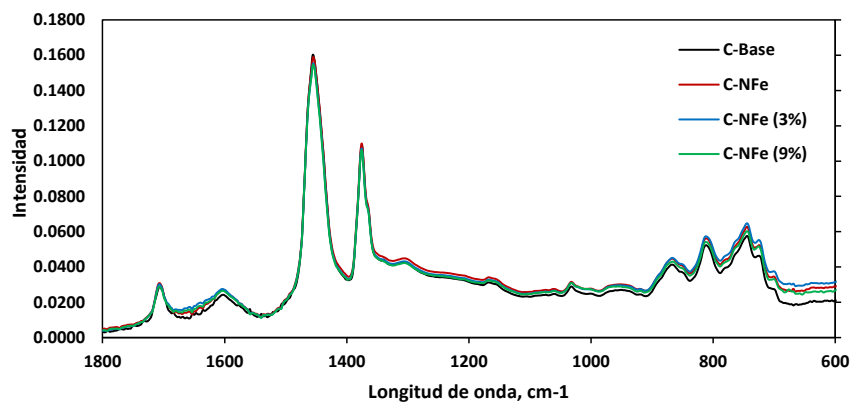
Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizador de hierro y nafta



a



b

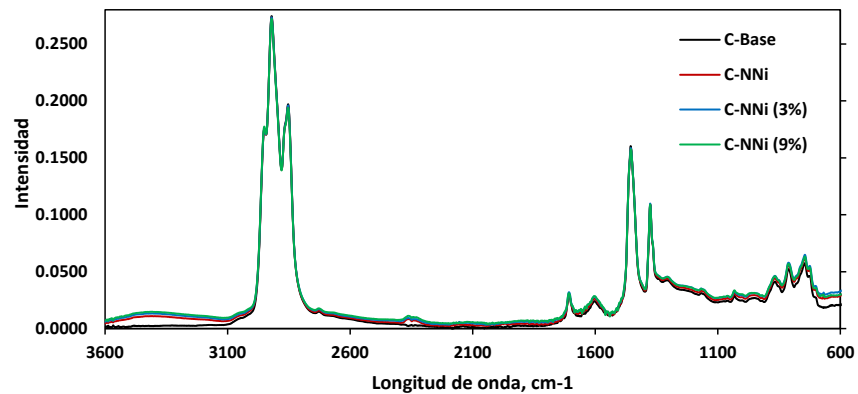


c

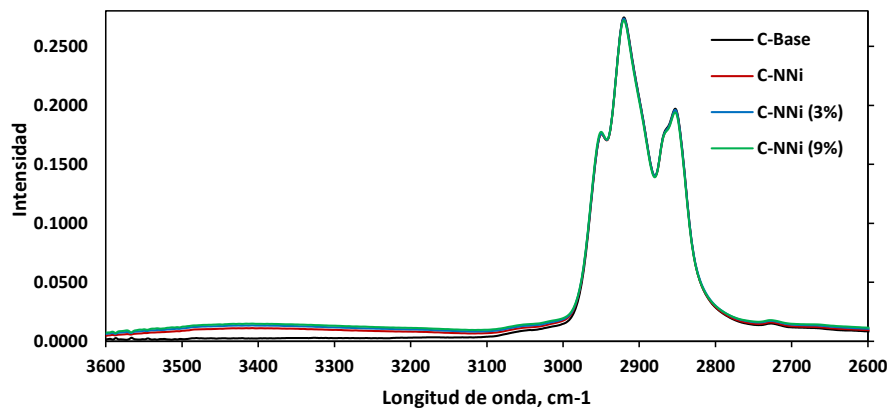
Nota: a- 3600 a 600 cm⁻¹, b- 3600 a 2600 cm⁻¹ y c- 1800 a 600 cm⁻¹

Apéndice B.

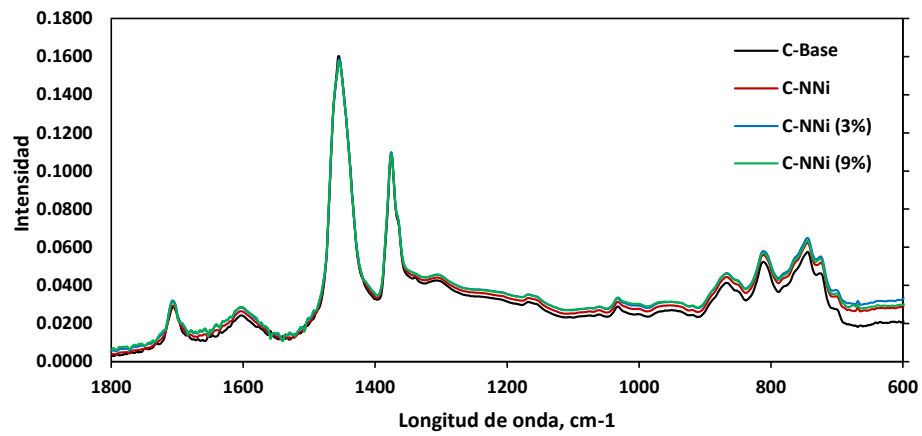
Espectros de infrarrojo FTIR-ATR para el crudo base, crudo blanco y crudos mejorados con catalizador de níquel y nafta



a



b



c

Nota: a- 3600 a 600 cm-1, b- 3600 a 2600 cm-1 y c- 1800 a 600 cm-1.