

EFFECTO DE LOS MECANISMOS DE COLOCACIÓN EN ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA

Efecto del medio de colocación de catalizadores orgánicos sobre el mejoramiento del crudo en
condiciones de inyección de vapor

Sergio Fernando Castellanos Amador y Brenda Juliana Pineda Galvis

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad Investigación

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Ingeniero Químico, Ph.D.

Codirector

Luis Miguel Salas Chia

Ingeniero de Petróleos

Paola León Naranjo

Ingeniero de Petróleos, M.Sc

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios por bendecirme en cada instante, por guiarme, por ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad. A mis padres por su amor, trabajo y sacrificio durante estos años, por inculcarme excelentes valores y enseñarme que todo se logra con la ayuda de Dios.

A mis hermanos por apoyarme en cada una de mis decisiones y durante el transcurso de mi universidad, por enseñarme que vale la pena luchar por mis sueños. A mis sobrinos que con sus ocurrencias y amor me alegraban cada día y llenaban mi corazón de felicidad.

A mi tía María quien me enseñó que cada sacrificio tiene recompensa y por brindarme todo su amor incondicional. A toda mi familia quienes me apoyaron, con sus consejos, oraciones, compartiéndome su valioso conocimiento y abriéndome las puertas para ayudarme.

A mi amigo y compañero de tesis Sergio, quien me acompañó durante toda esta aventura de conocimiento, por su entrega, paciencia y por su valiosa amistad. A mis amigos por brindarme la mano para nunca desistir, apoyándome en cada decisión y forjándome a ser una persona feliz.

Al profesor Adán quien nos orientó y ayudó durante todo el proyecto de grado, por su paciencia y entrega a la investigación. A Miguel por ser un excelente líder, por brindarme su amistad incondicional, su tiempo, enseñanza y colaboración durante el proyecto.

Al grupo GRM por enseñarme lo valioso que es aprender, por acompañarme y corregirme en mis ponencias y sobre todo por ayudarme a ser mejor cada día. Al grupo GIC quienes nos facilitaron todos sus equipos en el laboratorio y el valioso acompañamiento por parte de Andrey, permitiendo que este proyecto fuera posible.

Brenda Juliana Pineda Galvis.

A Dios por guiarme, bendecirme y darme la fortaleza en aquellos momentos de dificultad permitiéndome seguir adelante y poder culminar esta importante etapa. A mi madre y padre por su amor, sus grandes esfuerzos y sacrificios, por brindarme todas las herramientas a su alcance para mi desarrollo y siempre estar allí para mí. A mis hermanas por toda la consideración, soporte y apoyo que me han estado brindando, sin ustedes, mi familia nada de esto sería posible.

A mi amiga y compañera de tesis Brenda, quien me acompañó durante esta trepidante aventura de conocimiento y experimentación, por su valiosa amistad. A mis amigos especialmente Mónica, Nicolás y Lopso por tantas chocoavneturas, por todos aquellos trasnochos, por todos esos momentos especiales, por todas esas risas, sufrimiento y papas que compartimos.

Al profesor Adán quien nos guió y acompañó durante todo el proyecto de grado, por todo su conocimiento, su calidez, su amistad y entrega a la investigación. A Luis Miguel por siempre estar al pendiente, por sus consejos, su tiempo y dedicación durante el proyecto.

A Marianne por su compañía y amor incondicional, por estar ahí y ayudarme siempre que lo necesité, alegrando mis días por más pesados que fueran.

Al GIC por permitirnos realizar la investigación en sus instalaciones, por facilitarnos todos sus equipos en el laboratorio y brindarnos su valiosa experiencia. Especialmente a Andrey en quien encontramos guía, soporte y amistad. Al grupo GRM por enseñarme lo importante que es ser un buen investigador, por brindarme conocimiento, herramientas, corrección y acompañamiento durante todo este tiempo.

Sergio Fernando Castellanos Amador.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química.
- El Grupo de Investigación de Recobro Mejorado y el profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro.
- El Grupo de Investigación de Corrosión y el profesor Darío Peña.
- El Laboratorio RMN y el profesor Daniel Molina.
- El Laboratorio Experimental de Análisis Químico.
- El doctor Adan Yovani León Bermúdez, el ingeniero Luis Miguel Salas Chía y la magister Paola Andrea León Naranjo, por su incondicional apoyo, amistad y orientación.

Tabla de Contenido

Introducción	7
1. Objetivos	10
1.1. Objetivo general	10
1.2. Objetivos específicos	10
2. Estado del arte.....	11
3. Metodología	12
3.1. Fase 1. Revisión de estudios previos para la ruta de síntesis y mecanismos de colocación	12
3.2. Fase 2. Síntesis y caracterización del naftenato de molibdeno.....	13
3.3. Fase 3. Diseño experimental y realización de pruebas de interacción fluido-fluido	13
3.4. Fase 4. Caracterización, análisis y discusión de resultados.....	13
4. Resultados.....	14
4.1. Resultados Fase 1	14
4.2. Resultados Fase 2	20
4.3. Resultados Fase 3	23
4.4. Resultados Fase 4	28
5. Conclusiones	40
6. Recomendaciones	42
7. Bibliografía	43
8. Apéndice.....	48

Lista de Tablas

Tabla 1 Revisión bibliográfica.....	15
Tabla 2 Parámetros operacionales para las pruebas fluido-fluido	19
Tabla 3 Insumos, materiales y equipos	25
Tabla 4 Coeficiente de variación en función del hidrógeno alifático y aromático	37

Lista de Figuras

Figura 1 <i>Diagrama metodológico</i>	13
Figura 2 <i>Rampas de calentamiento</i>	21
Figura 3 <i>Tonalidad del naftenato de molibdeno</i>	21
Figura 4 <i>Extracción del naftenato de molibdeno</i>	22
Figura 5 <i>Diseño experimental</i>	23
Figura 6 <i>Reactor Batch</i>	25
Figura 7 <i>Variación de la densidad con respecto al crudo base</i>	29
Figura 8 <i>Variación en la viscosidad en función de la concentración para los diferentes métodos de estudio</i>	31
Figura 9 <i>Reducción de la viscosidad en función del mecanismo de colocación: A) Acuatermolisis catalítica y B) Acuatermolisis catalítica con nafta</i>	33
Figura 10 <i>Reducción de la viscosidad en función del catalizador</i>	33
Figura 11 <i>Espectro UV-VIS para las muestras de crudo seleccionadas</i>	36
Figura 12 <i>Porcentaje de aumento de los compuestos, bencénicos, nafténicos y porfirícos con respecto al crudo base</i>	36
Figura 13 <i>Espectro RMN H1 del crudo base y naftenato de molibdeno</i>	38
Figura 14 <i>Parámetros moleculares promedio del crudo base y los crudos mejorados obtenidos mediante los diferentes mecanismos de colocación</i>	39

Lista de Apéndices

Apéndice A propiedades del naftenato de molibdeno y naftenato de hierro	48
Apéndice B Cálculo del factor de compresibilidad Z	48
Apéndice C Montaje final para la síntesis del naftenato de molibdeno	49
Apéndice D Variación y tasa de calentamiento	50
Apéndice E Parámetros operacionales pruebas fluido-fluido.....	50
Apéndice F Datos de las pruebas fluido-fluido.....	50
Apéndice G Sistema térmico, sistema mecánico y sistema de suministro de aire para las pruebas fluido-fluido.	51
Apéndice H Representación gráfica del proceso de adición directa del catalizador	51
Apéndice I Representación gráfica del proceso de adición con sustancia transportadora del catalizador	51
Apéndice J Sistema de distribución de gases.....	52
Apéndice K características de los picnómetros	52
Apéndice L Datos experimentales de la densidad	52
Apéndice M Viscosímetro First pro plus	53
Apéndice N protocolo para la medición de la viscosidad	53
Apéndice O Datos experimentales de viscosidad.....	55
Apéndice P Componentes de espectros UV-VIS de los crudos seleccionados	55
Apéndice Q División del espectro en función del tipo de hidrogeno.	55

Resumen

Título: Efecto del medio de colocación de catalizadores orgánicos sobre el mejoramiento del crudo en condiciones de inyección de vapor*

Autores: Sergio Fernando Castellanos Amador y Brenda Juliana Pineda Galvis**

Palabras Clave: acuatermólisis catalítica, concentración, recobro mejorado, mecanismo de colocación

Descripción: La inyección de vapor es un proceso de recobro térmico que influye positivamente en las propiedades del crudo pesado. Este método puede optimizarse con la adición de catalizadores, permitiendo aumentar el factor de recobro. En la presente investigación se evaluaron los efectos del mecanismo de colocación de dos catalizadores a base de iones metálicos, Fe y Mo. Además, se llevó a cabo la síntesis de uno de ellos. El rendimiento catalítico se analizó a partir de pruebas fluido-fluido en un reactor tipo Batch, a una temperatura de 270°C, presión de 440 psi y un tiempo de 66 horas. Se realizaron 19 pruebas en las que se varió la concentración y el método de colocación del catalizador, de forma directa o a partir de una sustancia transportador. El producto se caracterizó mediante pruebas físicas como la viscosidad y la densidad, obteniendo un porcentaje de reducción de 74.29% y 1,2% respectivamente. Además, los resultados se caracterización mediante espectroscopia de RMN ¹H y UV-VIS permitieron evidenciar que el cambio de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados se atribuye principalmente a la variación composicional. Finalmente, la mejora en el crudo se vio reflejada empleando la sustancia transportadora como método de colocación.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez Nova. Ingeniero Químico Ph.D. Codirectores: Paola León Naranjo, Ingeniero de Petróleos, M.Sc Luis Miguel Salas Chia, Ingeniero de Petróleos

Abstract

Title: Effect of organic catalyst placement medium on crude oil upgrading under steam injection conditions *

Authors: Sergio Fernando Castellanos Amador y Brenda Juliana Pineda Galvis **

Key Words: catalytic aquathermolysis, concentration, enhanced recovery, mechanism of placement

Description: Steam injection is a thermal recovery process that positively influences the properties of heavy crude oil. This method can be optimized with the addition of catalysts, allowing to increase the recovery factor. In the present investigation, the effects of the placement mechanism of two metal ion-based catalysts, Fe and Mo, were evaluated. In addition, the synthesis of one of them was carried out. The catalytic performance was analyzed from fluid-fluid tests in a Batch type reactor, at a temperature of 270°C, pressure of 440 psi and a time of 66 hours. Nineteen tests were conducted in which the concentration and method of catalyst placement were varied, either directly or from a carrier substance. The product was characterized by physical tests such as viscosity and density, obtaining a reduction percentage of 74.29% and 1.2% respectively. In addition, the results of the characterization by ¹H NMR spectroscopy and UV-VIS showed that the change in the physicochemical properties of the improved crude oil is mainly attributed to compositional variation. Finally, the improvement in the crude was reflected by using the carrier substance as a placement method.

*Bachelor Thesis

**Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering School. Director: Adan Yovani León. Chemical Engineer Ph.D. Codirector: Paola León Naranjo, Petroleum Engineer, M.Sc Luis Miguel Salas Chia, Petroleum Engineer

Introducción

A nivel global las reservas de petróleo ligero y medio han disminuido en los últimos años alcanzando el 20 a 30% de la canasta energética disponible, mientras que el restante correspondiente al 70 a 80% se encuentra relacionado a yacimientos de crudo pesado (Yeletsky et al., 2020). Colombia no es ajena a esta tendencia mundial, ya que existe una dependencia a este tipo de hidrocarburos lo que ha implicado que la industria petrolera requiera desarrollar procesos de recuperación secundaria y terciaria más eficientes con el fin de garantizar su explotación (EITI Colombia, 2017). Los yacimientos de crudo pesado se caracterizan por su difícil extracción debido a la gran resistencia que presenta el fluido a desplazarse a través de la formación, así como las altas concentraciones de metales que dificultan el proceso de refinación del crudo generando una penalidad del crudo y una disminución en sus ganancias (Nares Ochoa et al., 2009).

El desarrollo y aplicación de nuevas alternativas de explotación para aumentar el índice de productividad de los yacimientos son aspectos relevantes para poder mantener los niveles de producción de hidrocarburos necesarios, cubriendo la creciente demanda energética del país. En la actualidad, existe una variedad de tecnologías que pueden mejorar la calidad del crudo pesado en el yacimiento y permitir una mayor recuperación del hidrocarburo. Dentro de estos resaltan los procesos térmicos de recobro los cuales involucran la inyección de un fluido caliente como aire, agua o vapor de agua a la formación y generan una mejora *in-situ* del crudo. En Colombia, la inyección de vapor ha sido un proceso empleado en diversos campos del territorio nacional (Pérez et al., 2018) y ha permitido el aumento de la gravedad API utilizando la energía transferida por el vapor hacia el sistema roca-fluido alcanzando un incremento en el factor de recobro.

Estos procesos no solo involucran un factor físico en sus mecanismos de recuperación, sino que también se ha observado que existe un efecto químico el cual involucra las reacciones de

acuatermólisis. Estas reacciones en conjunto con la temperatura del yacimiento, los minerales de la matriz, la presencia de iones en el agua y la reactividad del crudo generan la ruptura de cadenas hidrocarbonadas generando una disminución en su extensión (Arboleda et al., 2018). Sin embargo, la técnica involucra una serie de inconvenientes como lo son la aglomeración de los radicales libres producto de su baja eficiencia de estabilización, así como la ocurrencia de la polimerización ácida del crudo en una técnica de inyección de vapor convencional (Hyne, 1986). Es por esto, que diversos autores han recurrido a la adición de catalizadores en forma de iones metálicos, donantes de hidrogeno o precursores, los cuales aumentan la velocidad de reacción y a su vez generan una mejora en la estabilización de los radicales libres obteniendo un incremento en la calidad del producto final.

El uso de estos agentes químicos permite mejorar los métodos de recobro térmico, recibiendo el nombre de métodos termo-catalíticos o acuatermólisis catalítica cuando se hace referencia a su uso en la inyección de vapor. Como resultado de la efectividad del catalizador, evidenciado en los efectos químicos que conlleva su adición, en conjunto con las altas temperaturas del medio como resultado del calentamiento de la zona por la inyección de vapor se reporta una reducción permanente de la viscosidad del producto aun cuando la temperatura ha sido retirada.

En la literatura se evidencia que la acuatermólisis catalítica ha sido una técnica con gran interés en los últimos años. Diversos autores, en sus investigaciones han generado sensibilizaciones de parámetros como temperaturas, tiempos de residencias, tipos de agentes químicos adicionados y sus diferentes concentraciones. Dentro de estos, se destaca que el uso de naftenatos como agentes químicos catalizadores han generado importantes cambios en las propiedades del crudo resultante durante su uso en este tipo de procesos (Núñez-Méndez et al., 2021). Sin embargo, en la literatura no se ha evidenciado un gran análisis en la selección del agente

de transferencia o medio de colocación, que a diferencia de los anteriores cuenta con una menor investigación permitiendo así encontrar una oportunidad de exploración.

Con base en la información planteada se identifica la oportunidad de resolver la siguiente pregunta: ¿Qué método de colocación permitirá generar un mayor impacto sobre la calidad del crudo resultante en el proceso de inyección de vapor con catalizadores? La presente investigación busca evaluar el efecto de los mecanismos de aplicación para catalizadores en pruebas de inyección de vapor a escala laboratorio. El proceso se realizó a partir de cuatro fases, partiendo por una revisión de literatura que permitió tener mayor conocimiento sobre los mecanismos más empleados por la industria petrolera y los resultados obtenidos, posteriormente se realizó la síntesis de uno de los catalizadores. Fruto de estas fases iniciales se obtuvieron los parámetros e insumos necesarios para la tercera fase, las pruebas fluido-fluido, fueron realizadas siguiendo el diseño experimental propuesto, en este se varió la concentración y el mecanismo de colocación. Como última fase se caracterizó el crudo resultante.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto del medio de colocación de catalizadores liposolubles para el mejoramiento del crudo a escala de laboratorio en condiciones de inyección de vapor.

1.2. Objetivos específicos

Identificar la ruta de síntesis para el naftenato de molibdeno, medios de colocación utilizados para el catalizador y parámetros operacionales empleados en estudios experimentales previos.

Evaluar el efecto del naftenato de hierro, el naftenato de molibdeno y los medios de colocación seleccionados mediante pruebas de interacción fluido-fluido en condiciones representativas del proceso de inyección de vapor sobre un crudo colombiano.

Realizar un análisis comparativo entre los crudos mejorados obtenidos en condiciones de inyección vapor, mediante caracterización fisicoquímica usando técnicas convencionales y analíticas.

2. Estado del arte

Según lo reportado en la literatura los métodos de colocación de catalizadores más empleados son: aplicación directa, aplicación con sustancia transportadora y a partir de emulsiones. A continuación, se mencionarán los avances más recientes.

Ahmadi et al., 2021 emplearon dos emulsiones como medios de colocación para un nanocatalizador bimetalico de Ni-Mo. La primera emulsión fue conformada por agua en aceite y sal de Mo, para su agitación fue necesario implementar sonicación. La segunda emulsión fue preparada a partir de agua en aceite y sal de Ni, la mezcla fue agitada a partir de un mezclador convencional de alto cizallamiento. En las pruebas añadieron 0,25% p/p de los catalizadores emulsionados. El contenido de asfaltenos se redujo en aproximadamente un 50%. La reducción de esta fracción forma parte de la mejora de los hidrocarburos, a su vez disminuye significativamente la densidad y la viscosidad de la materia prima.

Por otra parte, Vakhin et al., 2020 investigaron el efecto de un catalizador soluble en aceite. Como muestra generaron una mezcla de aceite y agua con una relación másica de 7:3, la cual fue expuesta a una temperatura de 250°C durante 24 horas en condiciones catalíticas, empleando como agente químico el carboxilato de níquel, el cual fue añadido de forma directa. La muestra de crudo resultante fue caracterizada, obteniendo una reducción en la viscosidad del 75%, un 40% los asfaltenos y un 27% las resinas.

Foss et al., 2018 emplearon la tetralina como sustancia transportadora al momento de generar la mezcla de los catalizadores con el petróleo. Como agentes catalíticos, se emplearon sales de Fe^{3+} y una combinación de $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$. Si bien la solución de tetralina con el catalizador a base de hierro logró una reducción en la viscosidad, no fue tan significativa como la alcanzada al emplear el catalizador $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ con un 91% de reducción.

Serguéi et al., 2018 realizaron estudios de conversión de crudo, en donde obtuvieron una reducción en el contenido de resinas y asfaltenos de alrededor del 40% p/p, a partir de catalizadores bimetalicos de Fe-Ni y Fe-C. El proceso se llevó a cabo en un reactor *batch*, añadiendo una muestra de crudo, catalizador y agua. El agente químico fue aplicado con nafta la cual se desempeñó como sustancia transportadora. Como resultado del proceso, la caracterización del crudo resultante obtuvo una disminución en la viscosidad del 42%.

En la misma línea de investigación Li et al., 2013 prepararon dos catalizadores a base de Cu^{2+} y Fe^{3+} con el objetivo de utilizarlos en la acuatermólisis catalítica de seis crudos pesados. Las pruebas se realizaron en un reactor de alta presión con 200°C por 24 horas, y fue adicionado 100g de crudo, 43g de agua, 0,203 g para el Cu^{2+} y de 0,285 g para el Fe^{3+} . A las muestras obtenidas se les midió la viscosidad y los resultados arrojaron una reducción del 94,94% y 94,66% para los iones Cu^{2+} y Fe^{3+} respectivamente.

3. Metodología

En la Figura 1 se logra apreciar el esquema considerado para la presente investigación, el cual consta de cuatro fases cada una con una serie de insumos y productos.

3.1. Fase 1. Revisión de estudios previos para la ruta de síntesis y mecanismos de colocación

Se realizó una revisión de estudios previos con el objetivo de seleccionar la ruta de síntesis más adecuada para el naftenato de molibdeno, sustancia requerida como catalizador en las pruebas fluido-fluido. En el estudio se tuvo en cuenta que los precursores fueran bis-acetilacetato de molibdeno y ácidos nafténicos, insumos disponibles en el laboratorio. Paralelamente, se realizó la búsqueda de los mecanismos de colocación para este tipo de catalizador y los parámetros operacionales más empleados en las pruebas fluido-fluido a escala laboratorio.

3.2. Fase 2. Síntesis y caracterización del naftenato de molibdeno

La síntesis del naftenato de molibdeno se desarrolló a partir de la ruta previamente seleccionada, el proceso se llevó cabo mediante un montaje a escala laboratorio. Una vez realizada la síntesis del naftenato se caracterizó mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

3.3. Fase 3. Diseño experimental y realización de pruebas de interacción fluido-fluido

El diseño experimental para la realización de las pruebas fluido-fluido fue establecido con base en estudios de literatura y los objetivos del presente trabajo. El proceso se llevó a cabo utilizando los métodos de colocación y parámetros operacionales de acuerdo con los estudios previos analizados en la Fase 1. Posteriormente se realizaron las pruebas experimentales en un reactor tipo *batch*, empleando una muestra de crudo pesado, catalizadores, sustancia transportadora y agua.

3.4. Fase 4. Caracterización, análisis y discusión de resultados

Esta última fase experimental constó de tres actividades, la caracterización del efluente del reactor que se realizó a partir de pruebas físicas como medición de viscosidad a partir de un viscosímetro, densidad a través de picnómetros y pruebas analíticas de caracterización como resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS). Posteriormente se realizó un análisis empleando estadística descriptiva para organizar, presentar y describir los resultados obtenidos previamente. Al finalizar se seleccionó el medio de colocación más adecuado de acuerdo con los resultados de la actividad anterior.

Figura 1

Diagrama metodológico



4. Resultados

A continuación, se observan los resultados de cada una de las fases expuestas previamente.

4.1. Resultados Fase 1

Como parámetros de selección de los estudios encontrados en la literatura para la síntesis del compuesto químico, se tuvo en cuenta las investigaciones que consideraran los precursores y que expusieran de manera explícita los parámetros y pasos a seguir durante el proceso. La búsqueda reflejó que la información en gran medida es de tipo confidencial, debido a que este agente químico es utilizado a nivel industrial. Sin embargo, se encontraron dos patentes que cumplían con los parámetros de selección las cuales fueron la patente US3598847A titulada *Method for making molybdenum naphthenate product* y la segunda CN1077714A titulada *The preparation technology of molybdenum naphthenate and Mo-S antiwear additive thereof*. En el

presente estudio fue seleccionada la patente US3598847A propuesta por (Larson et al., 1971) quienes explican el proceso de forma detallada y emplean como precursores el bis-bisacetilacetato de molibdeno en compañía de ácidos nafténicos.

La información encontrada en la literatura relacionada a los métodos de disposición del catalizador en los procesos de inyección de vapor en pruebas estáticas es escasa. Sin embargo, dicha información resultó valiosa para analizar los cambios que presenta el crudo al ser sometidos a estos procesos. Por lo tanto, en este trabajo se llevó a cabo una revisión de literatura con el fin de conocer el nivel de avance científico que existe sobre el medio de colocación de estos agentes en las pruebas. Se realizó una revisión de diferentes investigaciones publicadas en bases de datos, resaltando *ScinceDirect*, *OnePetro*, *American Chemical Society*, *American Association of Petroleum Geologists*, entre otras. Posterior a ello se llevó a cabo un filtro preliminar de la información con respecto a sus resúmenes y finalmente fueron considerados aquellos documentos en los cuales se presenta el diseño experimental de la adición de catalizadores formados a partir de precursores metálicos, principalmente con base de hierro o molibdeno. En la Tabla 1 se pueden apreciar los estudios con mejores efectos sobre las propiedades del crudo. Como resultado de la investigación se encontraron que las emulsiones, sustancias transportadoras y la aplicación directa son los tres medios de colocación mayormente empleados en los diseños experimentales.

Tabla 1

Revisión bibliográfica

Autores	Catalizador	Método colocación	Mecanismo de colocación	% Reducción		
				Viscosidad	Resinas	Asfáltenos
Jian Li et al., (2013)	Iones catalíticos de Cu ²⁺ y Fe ³⁺	Directo	Aplicaron directamente 0,203 g de catalizador a base de Cu ²⁺ o 0,285 g de catalizador a base de Fe ³⁺ a 100 g de crudo pesado, adicionalmente añadieron 43 g de agua. El proceso se llevó a cabo a 200°C, 870 psi en un lapso de 24 horas.	Cu ²⁺	94,94	2,25
				Fe ³⁺	94,66	2,37
Galukhin et al., (2015)	carboxilatos Fe	Directo	Aplicaron directamente 0,2 g de catalizador a 70 g de crudo pesado, adicionalmente añadieron 30 g de agua. El proceso se llevó a cabo a 200°C-350°C, 522 psi en un lapso de 24 horas.		22,00	10,04
						14,76

EFECTO DE LOS MECANISMOS DE COLOCACIÓN EN ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA

Vakhin et al., 2020	carboxilato níquel	de	Directo	Aplicaron directamente 1% en peso de aceite de catalizador, relación másica 7:3 aceite - agua. El proceso se llevó a cabo a 250°C, 44 psi en un lapso de 24 horas.	75,00	27,00	40,00
Yusuf et al., (2016)	Oleato-NiMo		Sustancia transportadora	Añadieron glicerol como sustancia transportadora. El proceso se llevó a cabo a 200°C-304°C, 435 psi en un lapso de 27-72 horas.	70,00	-	16,80
Foss et al., 2018	catalizadores a base de Fe, Co + Ni		Sustancia transportadora	Añadieron tetralina como sustancia transportadora. El proceso se llevó a cabo a 250°C-350°C, 16 psi en un lapso de 5 horas.	Fe 22,80 Co + Ni 90,86	7,68 42,89	16,03 20,66
S Sitnov et al.,(2018)	Nanocatalizador bimetalico Fe+Ni		Sustancia transportadora	Añadieron nafta como sustancia transportadora. El proceso se llevó a cabo a 250°C, 551 psi en un lapso de 6 horas.	42,00	40,00	40,00
Galarra et al.,(2010)	Nanocatalizador trimetalico Ni-W-Mo		Emulsión	Emplearon el surfactante SPAN 80 a una velocidad de 500 rpm. El proceso se llevó a cabo a 320°C-380°C, 500 psi en un lapso de 3 a 70 horas.	99,00	-	63,00
Yeletsky et al.,(2019)	Nanodispersos basados K, Fe, Ni, Mo		Emulsión	Emplearon el surfactante SPAN 80 a una velocidad de 500 rpm. El proceso se llevó a cabo a 210°C, 500 psi en un lapso de 1 hora.	82,00	-	-
Milad et al.,(2020)	Nanocatalizador bimetalico Ni-Mo		Emulsión	El proceso se llevó a cabo a 350°C, 1015 psi en un lapso de 48 horas.	-	67	18,00

La revisión de emulsiones reportó poca información en cuanto a la reducción de asfaltenos y resinas, adicionalmente es un proceso complejo y de mayor tiempo de estudio. Por el contrario, la aplicación directa y la sustancia transportadora fueron los mecanismos más empleados por los autores. Según los resultados de distintas investigaciones se observa que en promedio el método de colocación directa reporta una reducción de la viscosidad del 94,94 % y el mecanismo de sustancias transportadoras muestra una reducción significativa de las fracciones pesadas del crudo. De acuerdo con esta información, se elige la aplicación directa y la sustancia transportadora como mecanismos de colocación del agente químico.

Una vez seleccionados los mecanismos de colocación para los agentes químicos, se prosiguió con la selección de los parámetros operacionales, mostrados a continuación.

4.1.1. Selección de la relación másica entre el crudo y el agua: Para poder representar adecuadamente el proceso de inyección de vapor se decidió tomar una proporción de 2:1 p/p entre las cantidades de crudo y agua. El valor se escogió siguiendo los datos descritos por (Zhang et al.,

2012), quien realizó una investigación teórico-práctica sobre la inyección de vapor catalítica, obteniendo resultados óptimos en las pruebas fluido-fluido.

4.1.2 Selección de la sustancia transportadora. En los diferentes estudios, se pudo apreciar que el uso de solventes (Zhao et al., 2014), donantes de hidrógeno (Ahmadi, 2008) y compuestos de tipo hidrocarburo son muy comunes en las pruebas de inyección de vapor con catalizadores de tipo liposolubles, ya que estos compuestos permiten unir el agente químico en un líquido homogéneo. Algunas de las sustancias empleadas por diversos investigadores son tetralina (S. Sitnov et al., 2019), propanol en presencia de CO₂ (Kayukova et al., 2018) y nafta (Guerrero Gómez et al., 2021; S. A. Sitnov et al., 2018). Este último solvente se destaca como diluyente para el transporte de crudos pesados, así como por la generación de excelentes resultados en las características del crudo tratado, especialmente en el factor de recobro (Farouq Ali & Snyder, 1973). Teniendo en cuenta la revisión literaria, se eligió la nafta como sustancia transportadora en las pruebas fluido-fluido. Asimismo se tuvo en cuenta que la composición másica estuviera en un rango de 3% a 9% con respecto al agua, valores ampliamente utilizados por autores como (Léauté, 2002; Shu & Hartman, 1988), entre otros. Se tuvo en consideración la investigación desarrollada por (Guerrero Gómez et al., 2021), la cual empleó un crudo con características similares al empleado en la presente investigación. En su diseño experimental empleó parámetros operacionales de 48 y 66 h a manera de tiempo de residencia, un rango de temperatura de 270°C a 300 °C y concentraciones de 3%, 6% y 9 % respecto al agua. Como resultado, obtuvo que 270°C en un lapso de 66 h y una concentración de 9% en masa respecto al agua adicionada fue la que presentó mayores cambios en las propiedades fisicoquímicas del crudo.

4.1.3. Selección del tiempo de residencia y temperatura de operación. Teniendo como referencia la revisión de literatura, el rango de temperatura mayormente empleado en las pruebas

fluido-fluido de un proceso de inyección de vapor es de 200°C a 325°C. Como es un rango amplio, se tuvo en consideración la investigación generada por (Leon Naranjo et al., 2019) quienes realizaron una sensibilización de los parámetros de temperatura y el tiempo de residencia, utilizando 240°C, 270°C, 300°C y 24h, 48h, 62h respectivamente. Las pruebas se llevaron a cabo con un crudo colombiano pesado proveniente de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, el cual presenta similitudes con el crudo empleado en el trabajo de investigación. Los valores finales arrojaron una notable reducción en la viscosidad del crudo, cuando fue sometido a una temperatura de 270°C y un tiempo de residencia de 62 horas. Por lo tanto, se seleccionó 270 °C como temperatura de operación.

4.1.4. Selección de la presión de operación. Una vez definida la temperatura de operación se debe emplear una presión acorde al proceso de inyección de vapor durante las pruebas fluido-fluido. Este parámetro se encuentra relacionado a la temperatura del medio, la cual se ajusta mediante el tablero de control del baño térmico. Para presurizar el reactor se empleó nitrógeno con el objetivo de generar una atmosfera inerte. Considerando que el cambio de volumen de los gases es despreciable se calcula la presión del medio a través de la Ley de Gay-Lusacc (Ec.1), para encontrar la presión inicial de carga del sistema para alcanzar la presión de saturación a 270°C.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (\text{Ec.1})$$

Sin embargo, en la presente investigación es necesario tener en consideración el factor de compresibilidad Z ya que se emplean gases reales. Este procedimiento se realiza con el objetivo de determinar la aplicación de la ley de Gay-Lusacc y su desviación respecto al modelo ideal. En el Apéndice B se observan los cálculos pertinentes para la obtención del factor de compresibilidad,

el cual arrojó un valor de 0.985. Al ser un valor cercano a 1, el proceso se puede considerar como gas ideal y se puede emplear la ley para el cálculo de la presión.

La prueba inicia a condiciones ambientales, con una temperatura de 22°C (T_1), la temperatura de operación (T_2) es establecida con un valor de 270°C. Con el fin de garantizar las condiciones de saturación, la presión de saturación (P_2) a 270°C es tomada de las tablas de presión de vapor del agua (Van Wylen, 2002) con un valor aproximado de 797 psi. Reemplazando los datos mencionados en la ecuación 1 y despejando la presión de carga (P_1) se obtiene:

$$P_1 = \frac{797 \text{ psi} \cdot (22+273) K}{(270+273) K} = 435,398 \text{ psi} \quad (\text{Ec.2})$$

Con base en la información encontrada en la literatura, se establecen los parámetros operacionales para las pruebas fluido-fluido como se aprecia en la Tabla 2.

Tabla 2

Parámetros operacionales para las pruebas fluido-fluido

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Agua [g]	12,5	Presión [psi]	440
Nafta [g]	1,125	Temperatura [°C]	270
Crudo [g]	25	Tiempo reacción [h]	66

En lo que respecta a la concentración del catalizador, se consideró la investigación realizada por (Núñez-Méndez et al., 2021), quienes realizaron pruebas de acuatermólisis catalítica con naftenatos en un crudo colombiano. En su investigación encontraron que al superar las 200 ppm del agente catalítico los cambios generados en las propiedades fisicoquímicas del crudo no son significativos y que las mejoras se logran a concentraciones menores a este valor. Considerando esta información, fueron seleccionadas las concentraciones de 50, 100, 150 y 200 ppm, con el fin de analizar y comparar los diferentes escenarios.

4.2. Resultados Fase 2

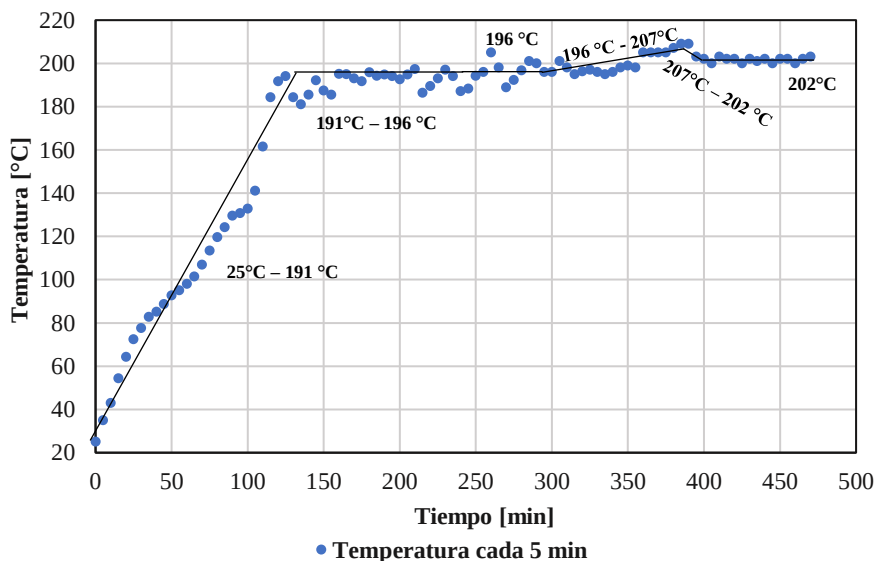
Se identificó que la mejor ruta de síntesis del naftenato de molibdeno a escala laboratorio, es la tercera ruta postulada en la patente realizada por (Larson et al., 1971) la cual obtiene el mayor rendimiento del 95% con base en el molibdeno. Con base en la información del procedimiento de la síntesis esta fue llevada a cabo en una cabina de gases para evitar contaminar el laboratorio con gases nocivos producidos durante la reacción. Dentro del equipo se ubicó una plancha de calentamiento para efectuar las rampas de temperatura, y posterior a ello se inició el montaje con los diferentes instrumentos de laboratorio. El matraz Erlenmeyer de 500 ml equipado con una barra magnética recubierta con teflón se conectó a un receptor de destilación y un condensador, luego se situó en arena de óxido de aluminio, contenida en un recipiente metálico con el objetivo de ser empleado como chaqueta de calentamiento. Se instaló una termocupla en la parte superior del matraz para registrar los cambios de temperatura. Asimismo, al lado derecho, se posicionó un sistema de degasificación y una bomba de vacío. Finalizado el montaje como se aprecia en el Apéndice C, se añadió 25 gramos de bis-acetilacetato de molibdeno y 100 gramos de ácido nafténico, inmediatamente se encendió la plancha de calentamiento y se inició una agitación vigorosa junto con el aumento de temperatura. La mezcla de reacción se degasifica imponiendo un alto vacío sobre la mezcla, mientras se somete a una agitación vigorosa seguida de destrucciones repetidas del vacío con nitrógeno.

Durante el proceso se tuvieron en cuenta seis rampas de calentamiento, la primera efectúa una variación térmica desde 25°C hasta 191°C con una tasa de calentamiento aproximado de 1.4°C/min. La segunda rampa tuvo un cambio de temperatura entre 191°C hasta 196°C con tasa de calentamiento aproximado de 0.08°C/min y así sucesivamente como se describe en Apéndice D y como se aprecia en la Figura 2. A medida que se realizaba el calentamiento progresivo se

obtuvieron distintos cambios de coloración en la mezcla de reacción tal como se observa en la Figura 3, pasando por un color ámbar, verde oscuro y finalizando con un color purpura oscuro propio del naftenato de molibdeno.

Figura 2

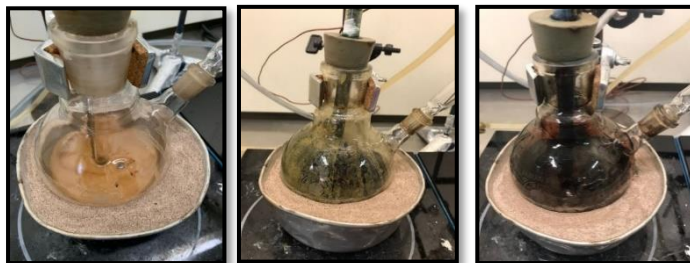
Rampas de calentamiento



Como se puede observar en la Figura 2 existe una dispersión en los puntos, ya que la plancha de calentamiento disponible funciona con niveles de calentamiento y no permite ajustar la temperatura en un valor. Por esto fue necesario el uso de la termocupla ubicada en la parte superior del matraz y con ayuda de un cronometro se registraron cambios de temperatura cada 5 minutos.

Figura 3

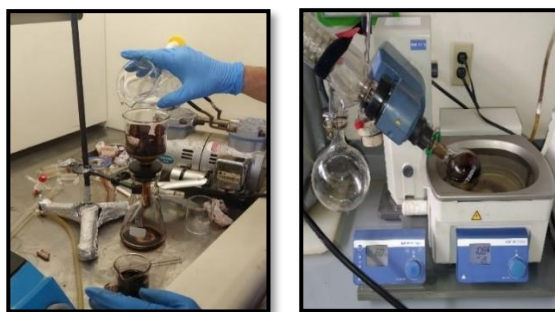
Tonalidad del naftenato de molibdeno



Una vez finalizada la reacción se realiza una extracción con solvente para eliminar cualquier impureza formada durante el proceso, esta extracción se dividió en dos fases. En la primera fase el producto se diluyó en 1000 ml de heptano, posteriormente se filtró al vacío para separar los sólidos insolubles tal como se muestra en la Figura 4. Para la segunda fase se realizó una roto evaporación de la mezcla, para recuperar el solvente y el naftenato de molibdeno.

Figura 4

Extracción del naftenato de molibdeno



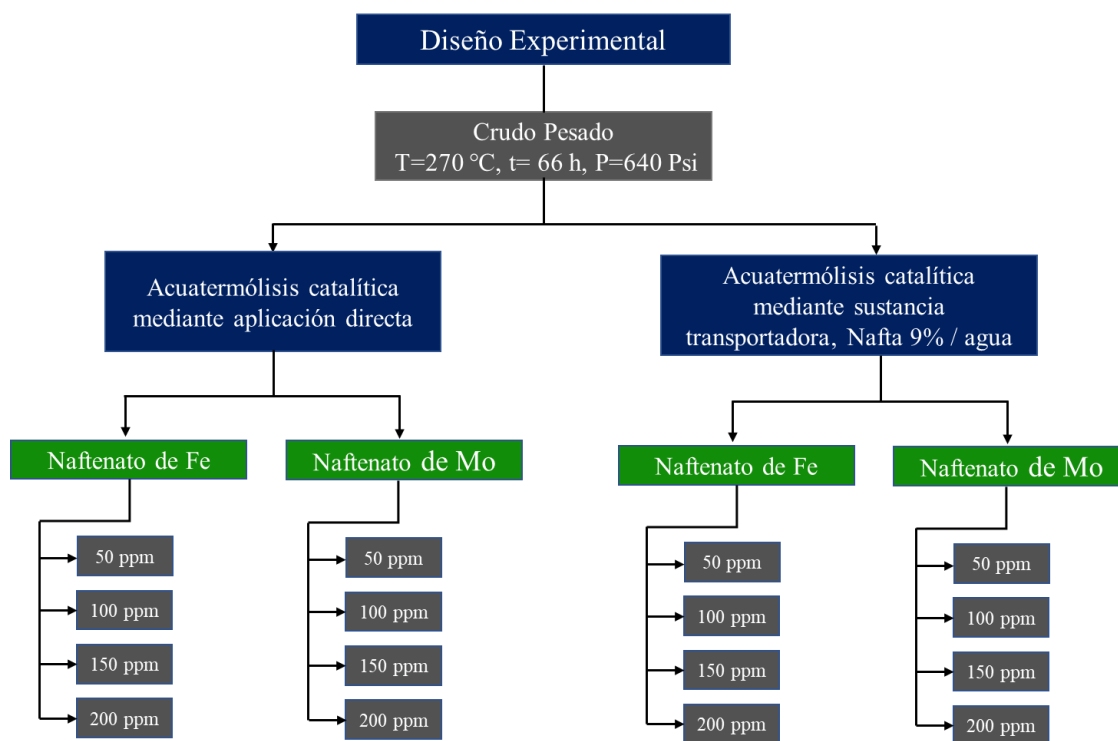
4.2.1. Caracterización del naftenato de molibdeno a partir de análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Mediante esta técnica se realizó el análisis cuantitativo para establecer el contenido de molibdeno en el naftenato de molibdeno, preparando una dilución del producto final en hexadecano con concentración de 0.72% en peso. Fue necesario emplear curvas de calibración mediante el método Petro-Quant2 en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Logrando establecer que el producto final contiene 6.15 % de molibdeno, lo cual indica que la reacción tuvo un rendimiento del 76.9 % en peso con base en el molibdeno procedente del bis acetilacetionato de molibdeno empleado como precursor.

4.3. Resultados Fase 3

4.3.1. Diseño experimental: El presente trabajo de investigación busca evaluar el efecto del medio de colocación de catalizadores orgánicos sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo en condiciones de inyección de vapor. Por lo tanto, se realizó un diseño mixto $2 \times 2 \times k$ representado en la Figura 5, analizando las posibles combinaciones del factor (k) con dos variables diferentes en ensayos completos, empleando parámetros operacionales definidos con base en la literatura.

Figura 5

Diseño experimental



Según la variación del factor k se propuso el diseño experimental $2 \times 2 \times 4$, a partir de este se evaluó el uso de dos catalizadores, conocidos como naftenato de hierro y naftenato de molibdeno. Los catalizadores fueron seleccionados con base en el rendimiento y los resultados obtenidos en estudios previos, (Hyne, 1986; Nares et al., 2007; Salas Chia et al., 2020). Adicionalmente se tuvo en cuenta dos medios de colocación del agente químico, variando cuatro veces la concentración

en: 50 ppm, 100 ppm, 150 y 200 ppm. Con el fin de contrastar los efectos de los agentes químicos en cada mecanismo de colocación se planteó dos pruebas de acuatermólisis convencional en ausencia de catalizador, conocidas como blanco 1 (no se adiciona catalizador) y blanco 2 (se adiciona nafta y no se adiciona catalizador).

Estas pruebas fueron aplicadas a un crudo pesado del valle medio del Magdalena con una gravedad API de 12°. En el Apéndice E y Apéndice F se describen los diferentes valores correspondientes a parámetros operacionales y flujos necesarios para las pruebas.

4.3.2. Pruebas fluido-fluido: A partir de la revisión bibliográfica reportada en la fase 1 se obtuvo la información necesaria para realizar las pruebas fluido-fluido. Fue de suma importancia tener claro los conceptos y ordenar los parámetros establecidos, puesto que esta información es el fundamento para interpretar los resultados de la práctica. El experimento se realizó siguiendo una serie de pasos, expuestos a continuación.

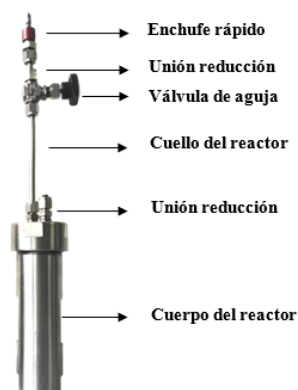
4.3.2.1. Preparación del laboratorio: Las pruebas fluido-fluido se realizaron en el laboratorio del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará, el lugar se encontraba muy bien equipado y con instrumentos necesarios para realizar correctamente la práctica.

Se requirió de una preparación previa del laboratorio, en donde se cercioró que los equipos funcionaran de forma adecuada, que los insumos fueran suficientes para las diferentes pruebas y que los instrumentos de laboratorio estuvieran en perfecto estado, esto con el fin de realizar las mediciones, síntesis y análisis de diversos tipos. En la Tabla 3 se describirán los diferentes insumos, materiales y equipos empleados.

Tabla 3*Insumos, materiales y equipos*

Sustancias químicas	Equipos	Instrumentos de laboratorio	Elementos de protección y limpieza
Nafta	Estufa	Bisturí	Papel
Tolueno	Balanza	Gotero	Guantes látex
Nitrógeno	Compresor	Probeta	Película plástica
Crudo pesado	Manómetro	Espátula	Guantes térmicos
Lubricante	Reactor Batch	Tubos de centrifuga	
Naftenato de hierro	Lecho fluidizado	Vasos de precipitado	
Naftenato de molibdeno			
Agua destilada y desionizada			

4.3.2.2. Montaje: El proceso de acuatermólisis catalítica se llevó a cabo en un reactor tipo Batch construido en acero inoxidable AISI 316 (Swagelok). El equipo consta de un cilindro y una tapa con roscado interior. El cuerpo del reactor tiene un peso de 1278,65 g, volumen de 168 cm³ y un diámetro interno de 3,8 cm. La tapa tiene un peso de 697,04g y posee unos accesorios que se contemplan en la Figura 6. Finalmente, el peso total del reactor es de 1975,69 g.

Figura 6*Reactor Batch*

Las pruebas requerían de una atmosfera a alta temperatura, para ello se empleó un dispositivo compuesto por un baño térmico fluidizado, una biela en la parte superior y un

compresor de aire. El procedimiento consta de tres secciones principales: el sistema térmico, el sistema mecánico y el sistema de suministro de aire como se exhibe en el Apéndice G.

- **Sistema térmico:** se requiere con el fin de mantener la temperatura adecuada para el proceso, consiste en un cilindro relleno de arena conformada por óxido de aluminio que funciona como aislante térmico. La arena se calienta a partir de unas resistencias eléctricas que se encuentran en el fondo del equipo.
- **Sistema mecánico:** este sistema es empleado para brindar agitación mecánica al reactor, a través de un brazo conectado a la válvula de este. Para controlar el movimiento del mecanismo, se utiliza un tablero que permite modificar las revoluciones por minuto, según se requiera.
- **Sistema de suministro de aire:** El procedimiento requiere que la arena esté en constante movimiento, por lo tanto, se suministró una corriente de aire al sistema térmico mediante un canal ubicado en la parte inferior del dispositivo.

Para obtener resultados óptimos, cada uno de los sistemas fueron intervenidos mediante el tablero de control del equipo, donde se varió parámetros como la temperatura, revoluciones por minuto y suministro de aire. En el diseño experimental se plantearon dos mecanismos de colocación del catalizador, por ende, se tuvieron dos protocolos de carga para el reactor. La metodología es igual en los dos procesos, lo que varía es la forma de aplicar el agente químico.

4.3.2.3. Protocolo de carga para los reactores: Al iniciar se verificó que el reactor estuviese limpio y seco, inmediatamente se pesó, para ello se empleó una balanza de 2 cifras. A continuación, se adicionó al reactor 25g de crudo, 12,5g de agua y la cantidad de catalizador correspondiente para cada corrida. En el primer protocolo el agente químico se adicionó directamente en la muestra

de crudo, por el contrario, en el segundo proceso de aplicación, primero se añadió nafta y posteriormente el catalizador, en el Apéndice H y Apéndice I se puede observar las figuras representativas al protocolo de carga. Los valores exactos de las cantidades empleadas se registraron en la bitácora llevada por los investigadores, expuesta en el Apéndice F. La siguiente etapa consistió en la presurización del reactor con nitrógeno, se realizó empleando el sistema de distribución de gases disponible en el laboratorio, el equipo se aprecia en el Apéndice J. Una vez sellado se presurizó y se realizó una prueba de fugas, sumergiéndolo completamente en agua. El valor de presión fue leído mediante un manómetro. Una vez cargado y presurizado, el reactor se llevó al lecho de arena fluidizado que fue precalentado hasta los 200 °C y se conectó al sistema de agitación mecánica del equipo, el set point de la temperatura se fijó en 270 °C y se empezó a contar el tiempo de residencia cuando se alcanzó dicha temperatura. Transcurridas las 66h se retiró el reactor y se apagaron los equipos.

4.3.2.4. Desmontaje: Se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente y se limpió externamente para retirar la arena adherida a la superficie durante el proceso. Empleando la balanza de 2 cifras se registró el peso del reactor. A continuación, se midió la presión del reactor mediante el manómetro en el sistema de distribución de gases del laboratorio, tras registrar este valor se despresurizó mediante la línea de venteo del sistema mencionado anteriormente. Durante todo el proceso se puede perder parte de la materia, por lo tanto, se registró los valores de cada paso. En el momento de abrir el reactor se observó que en las paredes del interior de la tapa había agua y trazas de crudo, por lo tanto, se prosiguió a limpiar la tapa con un trozo de papel, que se pesó antes y después de emplearse ya que es importante saber la cantidad de crudo que se está perdiendo en la limpieza del reactor. Posteriormente se pesó el cilindro para verificar la cantidad de crudo contenida, como el proceso se realiza a temperatura ambiente el crudo pierde calor y

disminuye su temperatura, por lo tanto, se dirige a un horno marca MEMMERT UN110 previamente calentado a 85°C, esto con el fin de disminuir su viscosidad. Una vez calentado el crudo, se trasvasó en tubos de centrifugas los cuales habían sido pesados Previamente.

4.3.2.5. Separación de fases: con el fin de fluidizar el crudo resultante, los tubos de ensayo se ubican en la estufa a 80 °C durante 20 min, luego se pasan a la centrifuga durante 20 min a 6000 rpm. Finalizada la centrifugación, la muestra se separa del agua y el crudo se deposita en frascos de vidrio rotulados para su posterior caracterización.

4.4. Resultados Fase 4

Finalizadas las diferentes corridas, se procede a caracterizar el crudo resultante. Para evitar cambios en la temperatura por cuestiones externas, se consideró elegir una temperatura fija, de 50°C, para la medición de densidad y viscosidad. El criterio de selección se tomó según lo reportado en algunas investigaciones (Laurencio Alfonso et al., 2017; León Naranjo, 2019).

4.4.1. Densidad: Existen diferentes procedimientos gravimétricos de laboratorio para la determinación de la densidad; El método del picnómetro, la técnica de empuje de Arquímedes y el principio del desplazamiento. En la presente investigación se empleó el picnómetro, método de prueba estándar de densidad de materiales bituminosos (norma ASTM D70-09). Para esta medida se utilizaron dos picnómetros de 5 ml cuyas características son descritas en el Apéndice K.

El protocolo de medición para la densidad inicio con la limpieza del picnómetro utilizando tolueno, retirando cualquier residuo de pruebas previas. Posteriormente el picnómetro vacío fue pesado en una balanza de cuatro cifras, a continuación, se añadió el crudo a una temperatura de 50°C, llenándose completamente, incluido el capilar de la tapa, finalmente el instrumento de medición se pesó completo. Para mantener la temperatura de 50°C durante todo el proceso, el

recipiente estuvo en el horno por 10 minutos después de añadir el crudo. Este proceso se ejecutó dos veces para garantizar la seguridad del valor obtenido. Una vez registrado los datos, se utilizó la ecuación 3 para hallar el valor de densidad.

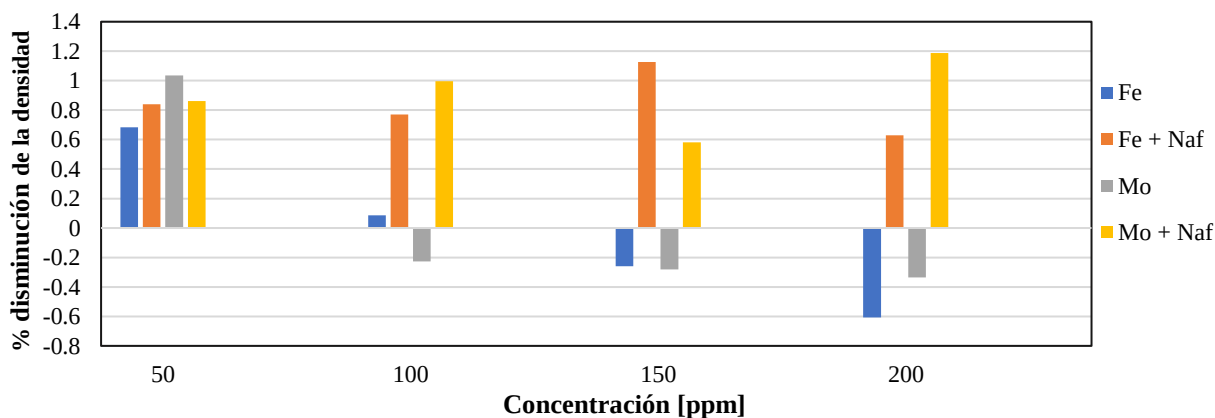
$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde ρ representa la densidad, m la masa y v el volumen.

En total se ejecutaron 19 corridas y a cada muestra se le realizó el mismo procedimiento, estos resultados están registrados en el Apéndice L. Los resultados reportan que, a 50 ppm el mayor porcentaje de reducción de densidad fue de 1,03%, aplicando naftenato de molibdeno en forma directa. A 100 ppm, el naftenato de molibdeno en compañía de la nafta reflejó una disminución del 1%, por el contrario, la aplicación directa con molibdeno aumento su densidad en 0,23%. En cuanto a la concentración de 150 ppm el mayor porcentaje de disminución fue del 1,13% correspondiente al catalizador de hierro y nafta. Para 200 ppm el mejor resultado de densidad se reflejó en nafta con molibdeno con un porcentaje disminución del 1,19%. Las variaciones en la densidad se pueden apreciar en la Figura 7.

Figura 7

Variación de la densidad con respecto al crudo base



Al analizar la tendencia expuesta en la Figura 7 se puede demostrar que la densidad del crudo que es sometido a catalizadores de forma directa aumenta a medida que aumenta la concentración, y que por el contrario al aplicarle el catalizador con sustancia transportadora se reduce el valor en la mayoría de las concentraciones. Esta última consecuencia se atribuye a la nafta, puesto que participa en las reacciones de ruptura de moléculas complejas hacia la formación de moléculas de menor tamaño molecular, ocasionando menor atracción molecular y mayor movilidad (Poutsma et al., 1990; Akah et al., 2016; Uzcátegui et al., 2018). Esto permite que el crudo ocupe un mayor volumen con la misma masa, aplicando el concepto se traduce en una disminución de la densidad.

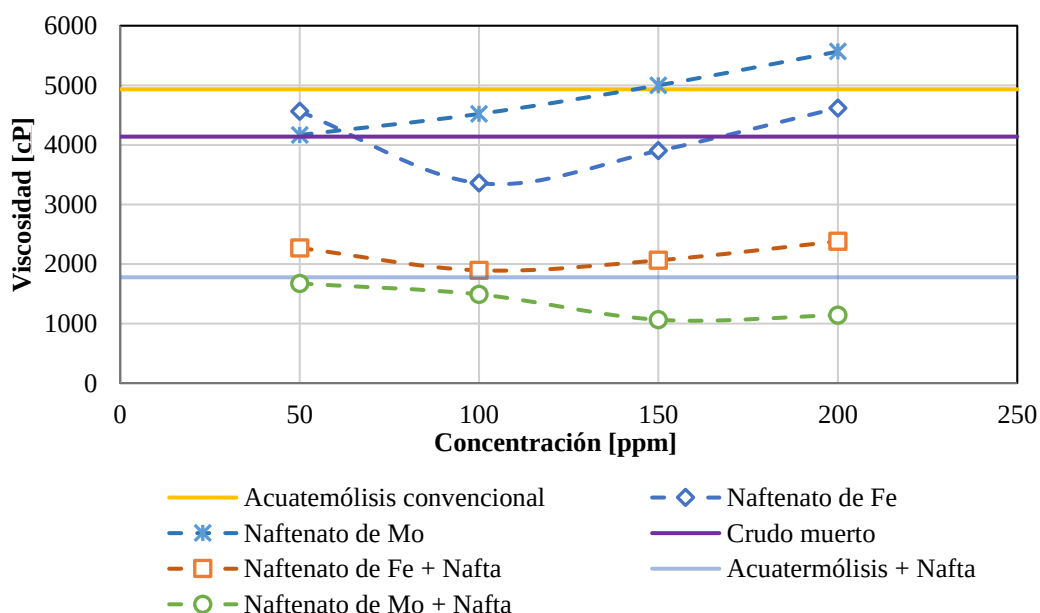
4.4.2. Viscosidad: En la presente investigación se empleó el viscosímetro rotativo sin resorte con pantalla táctil de 7", *first pro plus* de la empresa *Lamy Rheology Instruments*, está equipado con un sensor PT100 que indica la temperatura de -50 °C a + 300 °C y cuenta con 6 diferentes husillos rotatorios. Este equipo permite ajustar múltiples parámetros tales como la velocidad de rotación, el tiempo y el sistema de unidades empleado, entre otros. Dentro de la información que puede proporcionar este equipo se encuentra la viscosidad en unidades de cP – Poise - mPa.s - Pa.s, la velocidad, el gradiente de cizallamiento, el torque, estrés, tiempo y temperatura. En el Apéndice M, Apéndice N y el Apéndice O se pueden apreciar el equipo, el protocolo utilizado para la medición y las medidas obtenidas.

En la Figura 8 se observa un aumento aproximado de 794 Cp equivalentes a un incremento del 6,11 % en la viscosidad reportada para la acuatermólisis convencional con respecto al crudo base. Ovalles y colaboradores en el 2002 expusieron que los crudos pesados sometidos a inyección de vapor experimentan transformaciones químicas competitivas que afectan a la viscosidad de forma negativa durante la acuatermólisis. Los fragmentos reactivos formados por la ruptura de

estructuras sensibles como los enlaces C-S se pueden polimerizar, como resultado genera un aumento en la viscosidad del crudo, o por el contrario se forma una serie de reacciones que pueden reducir la viscosidad, incluso en cantidades relativamente pequeñas (Ovalles et al., 2002). Realizando una comparación entre la literatura y la práctica, se ratifica que existe una disminución en la viscosidad a pesar de no aplicar alguna clase de catalizador, pero este cambio se genera cuando el crudo se somete a inyección de vapor con nafta, reflejando un porcentaje de disminución en la viscosidad del 57%.

Figura 8

Variación en la viscosidad en función de la concentración para los diferentes métodos de estudio



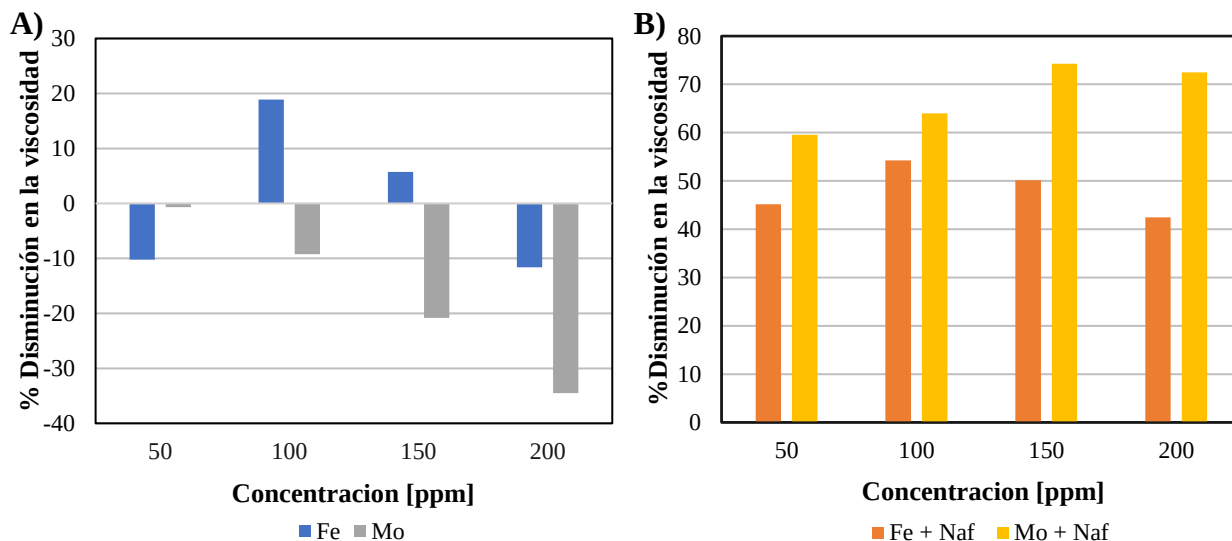
En la Figura 9 se expone el efecto en la viscosidad generado por los catalizadores a diferentes concentraciones y para cada uno de los mecanismos de colocación, el contraste se realiza respecto al crudo base. En la sección A, se pudo apreciar que, utilizar directamente naftenate de molibdeno a diferentes concentraciones, 50, 100, 150 y 200 ppm genera un incremento en la viscosidad del 0.67%, 9.22%, 20.83% y 34.49%, respectivamente. (Salas Chia et al., 2020) en su

investigación menciona que este aumento de viscosidad se debe a que el naftenato de molibdeno aplicado directamente presenta afectos favorables en la reducción de viscosidad para temperaturas superiores. También se pudo observar que para algunas concentraciones el naftenato de hierro disminuye la viscosidad del crudo, al aplicar 100 ppm del catalizador se obtuvo una disminución del 18,87%, a los 150 se redujo la viscosidad en un 5.75% mientras que para las concentraciones de 50 y 200 ppm generó un aumento de 10.21% y 11.62% respectivamente. En la sección B se puede apreciar el comportamiento de la viscosidad del crudo cuando es sometido a inyección de vapor catalítica y nafta. En el caso del naftenato de hierro disuelto en la sustancia transportadora se obtuvo una reducción de 45.16%, 54.23%, 50.16% y 42.48% para las concentraciones de 50, 100, 150, y 200 ppm respectivamente, mostrando el mejor resultado a una contracción de 100 ppm. Cuando se aplicó el naftenato de molibdeno se pudo apreciar un efecto sinérgico entre la sustancia transportadora y la sal orgánica puesto que se obtuvieron los mejores resultados en la reducción de la viscosidad. Para 50 y 100 ppm el porcentaje de disminución fue de 59.58% y 63.95% mientras que para 150 y 200 ppm se redujo la viscosidad en mayor medida, 74.29% y 72.46% respectivamente.

La mayor reducción de viscosidad para el naftenato de hierro fue a una concentración de 100 ppm en ambos mecanismos de aplicación, en la Figura 8 se puede observar que el efecto de reducción de la viscosidad aumenta a medida que aumenta la concentración, hasta 100 ppm, después de esta reducción máxima el porcentaje de mejora empieza a disminuir, tal y como se aprecia en la Figura 9 sección A. Esta tendencia también está presente en los resultados de naftenato de molibdeno con nafta, pero desplazada hacia la derecha, con el mayor porcentaje de reducción en 150 ppm, como se puede apreciar en la Figura 9 sección B, siendo este el mejor resultado obtenido en la investigación.

Figura 9

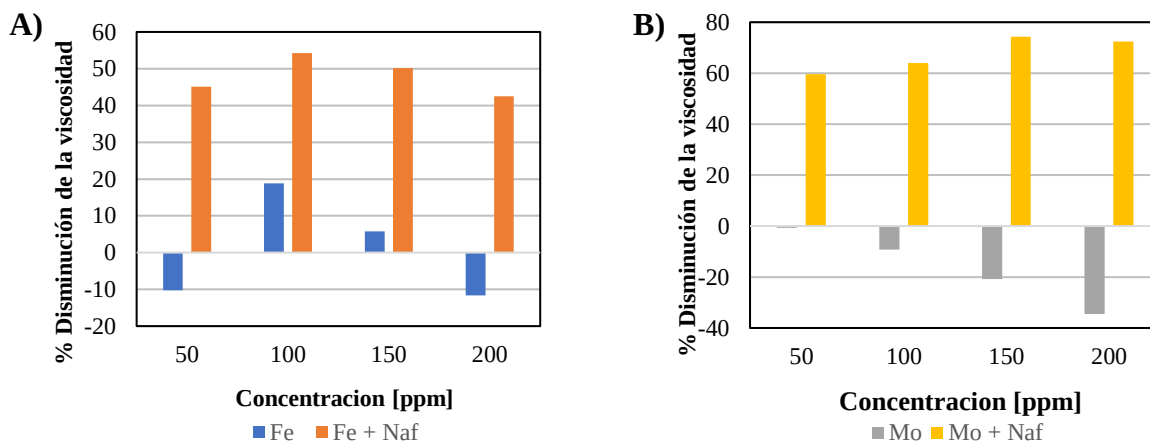
Reducción de la viscosidad en función del mecanismo de colocación: A) Acuatermolisis catalítica y B) Acuatermolisis catalítica con nafta.



En la Figura 10 se puede apreciar que, aplicar el catalizador mediante nafta como sustancia transportada supone una mejora significativa con respecto aplicación directa, si se compara la mejor concentración de naftenato de hierro, 100 ppm, en ambos mecanismos se obtiene que con aplicación directa la reducción en la viscosidad es de 18.87% mientras que con la sustancia transportadora es de 54.23% es decir un 35.63% por encima. Con el molibdeno la mejor concentración en cada método de aplicación es diferente, para el directo es 50 ppm, ya que posterior a este valor no existe disminución, como se explicó previamente. Para la aplicación con sustancia transportadora el mejor resultado es a 150 ppm con una viscosidad de 1064 cP, es decir la viscosidad se redujo 74.29%, mientras que para la aplicación directa la viscosidad fue de 4569 cP, esto representa un aumento en la viscosidad del 20,83%. Evidenciando que la mayor reducción en la viscosidad se obtiene empleando la sustancia transportadora.

Figura 10

Reducción de la viscosidad en función del catalizador



La caracterización física, viscosidad y densidad, se realizó para todos los crudos resultantes, puesto que se tenía disponibilidad de los equipos, por el contrario, la cantidad de muestras que se podían caracterizar químicamente, era limitada, razón por la que se escogieron los mejores resultados con base al porcentaje de disminución de la viscosidad, escogiendo la mejor concentración para cada catalizador y comparándola en los dos mecanismos, adicionalmente se escogió el crudo base, el crudo sometido a acuatermolisis convencional y el crudo que se trató con acuatermolisis más nafta como blancos para poder evaluar el efecto que tiene emplear una posibilidad u otra. Con el naftenato de hierro se obtuvo que la mejor concentración para ambos mecanismos fue de 100 ppm, mientras que para el naftenato de molibdeno fue de 150 ppm mediante sustancia transportadora, teniendo en cuenta que la variación entre el porcentaje de disminución de viscosidad entre 150 y 100 ppm para este catalizador y mecanismo es menor al 10 % se decide escoger la concentración de 100 ppm para poder centralizar y comparar los datos.

4.4.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS): Es una técnica de emisión de fotones, que analiza la región cercana a las longitudes de onda entre 380 nm y 780 nm, parte visible del espectro de radiación electromagnética. Permite la identificación de sustancias por grupos funcionales mediante la radiación absorbida por las moléculas, al absorber esta radiación se

inducen transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Siguiendo este concepto se puede establecer la capacidad de adsorción de un adsorbato en presencia de un material usado como absorbente (Ardila Suárez & Carreño Jerez, 2011).

Considerando que el hidrocarburo es una mezcla compleja de asfáltenos, resinas, aromáticos y saturados es necesario identificar una apropiada concentración del crudo para obtener espectros con información relevante. Por ejemplo, se ha reportado que para muestras de hidrocarburos con concentraciones superiores a 100 ppm se genera ruido en el espectro, provocando que la señal sea irreconocible, mientras que a concentraciones inferiores a 10 ppm se generan picos imperceptibles (Banda et al., 2017),. Teniendo en cuenta lo mencionado, en la presente investigación se evaluaron los espectros obtenidos en el rango de 10 a 100 ppm, con un diferencial de 10 ppm, encontrando que el mejor resultado se reflejó diluyendo la muestra de crudo en cloroformo a una concentración de 60 ppm.

Conociendo el porcentaje de dilución necesario para alcanzar la concentración mencionada, se depositaron cada una de las mezclas en una celda de cuarzo, posteriormente es ubicada en un espectrofotómetro. Generalmente para los crudos es posible identificar compuestos bencénicos, nafténicos y porfirícos, cuyas longitudes de onda son; 242 nm (pico 1), 262 nm (pico 2) y 412 nm (pico 3) respectivamente. Los bencénicos corresponden a las estructuras aromáticas complejas o sencillas, los componentes nafténicos se asocian a la presencia de compuestos alquílicos y los porfirícos se relacionan con la presencia de vanadio o níquel, esto se genera por la ruptura de los enlaces N-Ni o N-V.

En la Figura 11 se pueden observar los espectros resultantes para cada una de las muestras seleccionadas y en el Apéndice P se encuentran listados los valores de absorbancia relacionado a

los picos de interés mencionados previamente y un porcentaje de aumento con respecto al crudo base para cada muestra.

Figura 11

Espectro UV-VIS para las muestras de crudo seleccionadas

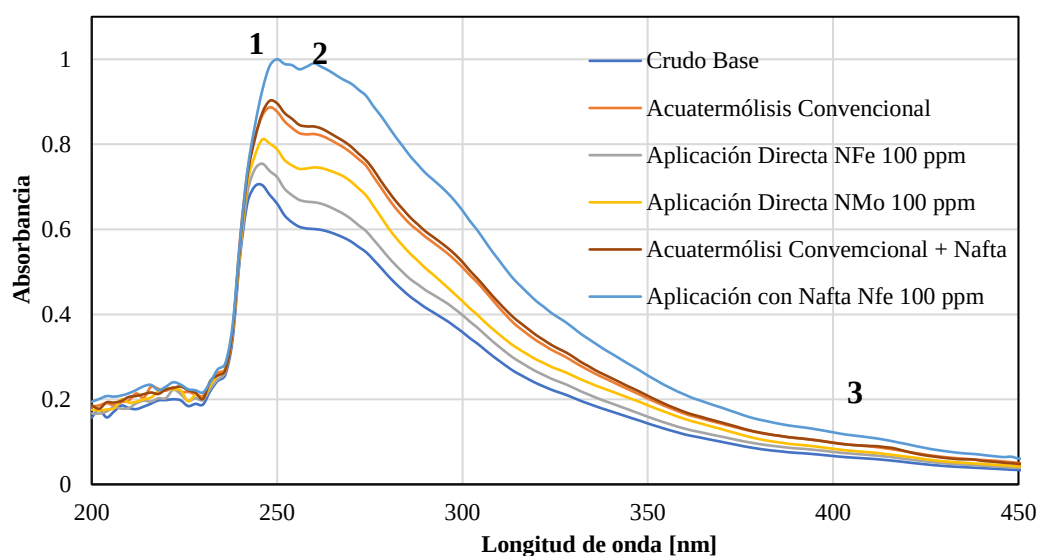
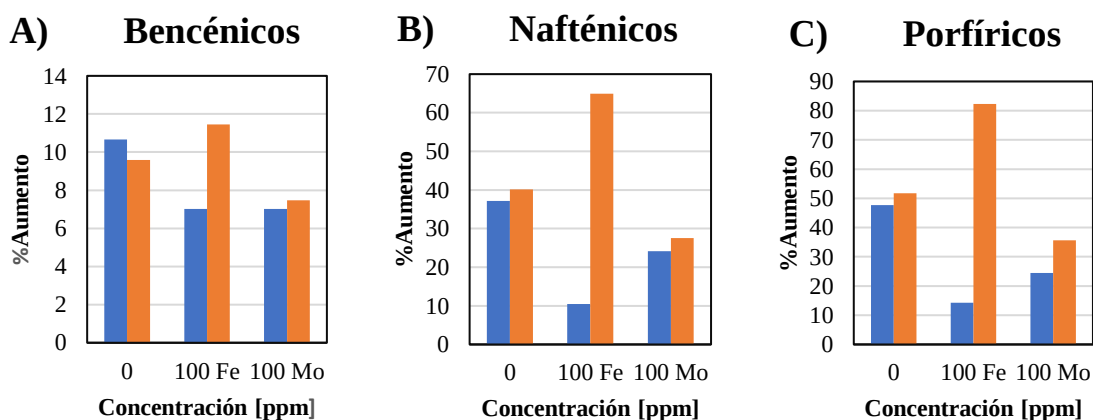


Figura 12

Porcentaje de aumento de los compuestos, bencénicos, nafténicos y porfirícos con respecto al crudo base



Los cambios que tuvo cada muestra respecto al crudo base para cada pico de interés se pueden apreciar en la Figura 12, destacando el naftenato de hierro aplicado mediante sustancia transportadora, por tener un incremento de 11.46%, 64.89% y 82.31% para bencénicos, nafténicos

y porfirícos respectivamente. En este rango de concentración, el contenido de compuestos aromáticos y nafténicos es mayor con hierro que con molibdeno, lo que permite la formación de especies de menor peso molecular a partir de estructuras con un mayor grado de complejidad.

4.4.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear: Para obtener los espectros de RMN ^1H se realizó una solución de 5% p/p de cloroformo deuterado (CDCl_3) y fueron medidos mediante el espectrómetro Bruker ACP a una frecuencia de resonancia de 300 MHz con un campo magnético de 9,4 T. Los espectros obtenidos se recopilaron mediante el programa MestReNova V. 14.1.2.

El análisis de los espectros derivados del RMN ^1H se realiza dividiendo los espectros en segmentos de frecuencia con el fin de reducir la cantidad de datos de entrada (Daniel Molina et al., 2007)(Guerrero Gómez et al., 2021). El espectro se divide en doce fracciones y se muestran en el Apéndice Q. Estos segmentos se subdividieron en cuatro grupos principales, en función del hidrogeno alifático y aromático, los picos alifáticos se dividen en tres tipos de protones $\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$ y $\text{H}\gamma$. En la Tabla 4 se exponen los máximos y mínimos de los espectros correspondientes a los crudos resultantes, también se puede apreciar la dispersión mediante el coeficiente de variación.

Tabla 4

Coeficiente de variación en función del hidrógeno alifático y aromático

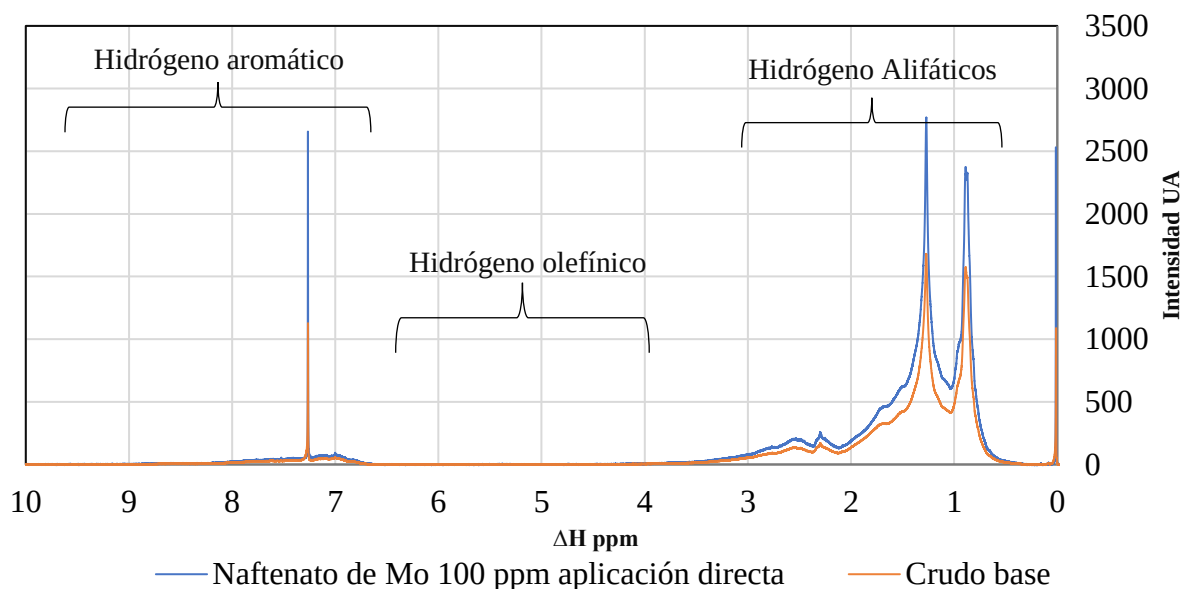
Parámetros moleculares promedio	Min	Max	Coeficiente variación
$\text{H}\alpha$	16,04	17,29	0,45
$\text{H}\beta$	51,86	54,79	1,03
$\text{H}\gamma$	22,90	25,38	1,04
Har	5,63	6,12	0,17

Los parámetros moleculares promedio presentaron un grado de dispersión, teniendo en cuenta el coeficiente de variación hubo una mayor dispersión en los hidrógenos alifáticos en

comparación de los aromáticos, esta variación es debido a que las cadenas alquílicas presentaron mayor reactividad durante la acuatermólisis (León et al., 2022).

Figura 13

Espectro RMN ^1H del crudo base y naftenato de molibdeno



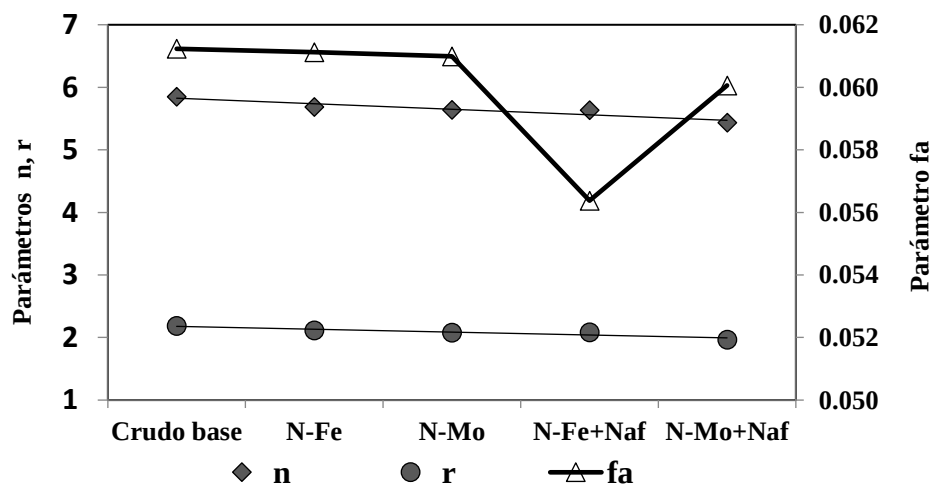
En la Figura 13 se expone los espectros RMN ^1H del crudo base y naftenato de molibdeno en aplicación directa. El contraste se realizó teniendo en cuenta el espectro con mayor variación respecto al crudo base. En el desplazamiento químico se destacan tres picos debido a su gran incremento en la intensidad, el primero es correspondiente al parámetro H10, es decir anillos mono-aromáticos, tri y tetra aromáticos. Los dos picos restantes se asocian con hidrógenos parafínicos que se relacionan a H2- H1. Este incremento de la intensidad no es exclusivo a un punto sino a la región circundante a estos, lo que se traduce en un incremento de área bajo la curva, es decir un incremento en la cantidad de compuestos aromáticos y/o parafínicos al emplear este catalizador. De forma general, la espectroscopia RMN ^1H se ha aplicado para estimar la distribución de hidrógenos en la región alifática (0 a 4.5 ppm) y aromática (6 a 9 ppm) sobre los crudos mejorados. Así mismo, el tratamiento de la información contribuye al análisis del cambio

de las características estructurales de los crudos debido a los efectos de los procesos de recobro mejorado.

Para facilitar el análisis estructural de los crudos obtenidos en las condiciones establecidas de los procesos de recobro mejorado, fue necesario determinar parámetros estructurales promedio a partir de la información de los espectros. Los parámetros estructurales seleccionados fueron los factores de aromaticidad del hidrogeno (fa), la longitud de cadena alquílica (n) y número de anillos sustituidos (r), los cuales fueron calculados siguiendo la metodología descrita por varios autores (Guerrero Gómez et al., 2021; León et al., 2022; Silva et al., 2011). Para analizar los cambios estructurales, se realizó una comparación entre el crudo base y los catalizadores aplicados con diferente mecanismo, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 14 se puede observar que en el crudo resultante el factor aromático presenta un cambio abrupto cuando se aplica naftenato de hierro con nafta, disminuyendo el contenido de especies poliaromáticas y aumentando las especies aromáticas de menor tamaño.

Figura 14

Parámetros moleculares promedio del crudo base y los crudos mejorados obtenidos mediante los diferentes mecanismos de colocación



Asimismo, se puede apreciar un cambio poco significativo en cuanto a la longitud de las cadenas alquílicas (n) en los crudos mejorados. Sin embargo, cuando se aplica el naftenato de hierro con nafta se aprecia un cambio mayor en comparación a los otros puntos o casos, evidenciando que las reacciones en presencia de este catalizador permiten la formación de especies más livianas. Finalmente, con los resultados obtenidos en esta investigación en cuanto a la reducción de la viscosidad, el análisis de espectroscopía de RMN ^1H y UVVIS sobre los crudos mejorados, se puede observar que presentan propiedades fisicoquímicas diferentes debido a la composición química de sus fracciones, comportamiento asociado a la influencia de los métodos de colocación, los catalizadores y las condiciones de operación. Adicionalmente, el proceso de inyección de vapor en presencia de nafta es un método EOR que permite mejorar las propiedades de los crudos pesados y favorece la formación de mayores rendimientos de productos livianos. Lo anterior se debe a las múltiples reacciones que tienen lugar en la formación de una amplia variedad de compuestos en tamaño y peso molecular.

5. Conclusiones

A partir de la revisión de literatura se logró obtener información valiosa que permitió identificar una adecuada ruta de síntesis para el naftenato de molibdeno, ruta propuesta por Melvin Larson. De igual manera se encontró que los mecanismos de colocación más empleados para este tipo de pruebas son mediante, sustancia transportadora o aplicación directa. Adicionalmente para alcanzar condiciones representativas de inyección de vapor se encontró que era necesario emplear una relación entre el crudo y el agua de 2:1 p/p, temperatura de 270°C , presión de 440 psi y un tiempo de residencia de 66 horas por prueba.

Al observar los resultados de la caracterización física se pudo determinar que los cambios en la densidad son poco significativos, variando como máximo en un 1.2%. La viscosidad por otra parte

mostro que el usar nafta como sustancia transportadora genero una mejora significativa con respecto a la aplicación directa, ya que al compararlas con el crudo base el mayor porcentaje de reducción para la primera fue de 74% mientras que para la segunda fue de 19% aproximadamente. Al observar la aplicación directa el metal que mostro mejor desempeño fue el naftenato de hierro a 100 ppm, mientras que para la aplicación con sustancia transportadora fue el naftenato de molibdeno a 150 ppm presentando el mayor efecto sinérgico entre las sales orgánicas empleadas y el fluido portador.

La caracterización química mediante UVVIS mostro que todos los crudos analizados incrementaron los niveles de compuestos bencénicos, nafténicos y porfirícos destacando que el contenido de compuestos aromáticos y nafténicos es mayor con hierro que con molibdeno, permitiendo la formación de especies de menor peso molecular a partir de estructuras con un mayor grado de complejidad. Al analizar los cambios de las propiedades fisicoquímicas de los crudos resultantes, se puede apreciar una mejora en los crudos mejorados en el orden creciente de efectividad como crudos mejorados con nafta + catalizador > crudos mejorados con catalizador > crudos mejorados en condiciones de acuatermólisis. Por tanto, se puede concluir, que la técnica empleada en las pruebas de inyección de vapor con nafta en presencia de catalizadores influye significativamente sobre la estructura molecular de las fracciones constituyentes de los crudos.

6. Recomendaciones

- Comparar el naftenato de molibdeno sintetizado con uno comercial mediante pruebas de caracterización fisicoquímicas, asimismo, Realizar un estudio técnico-económico que permita determinar su viabilidad en la industria petroquímica.
- Realizar un mayor número de pruebas de caracterización química, con el fin de realizar una comparación en todos los escenarios planteados, adicionalmente, realizar otro tipo de caracterizaciones para analizar a profundidad el cambio estructural que sufre el crudo.
- Realizar un estudio técnico-económico para el uso de catalizadores con nafta que permita determinar su viabilidad en la industria petroquímicas.

7. Bibliografía

- A. Akah, M. Al-Ghrami, M. Saeed, M. A. B, Siddiqui. *Reactivity of naphtha fractions for light olefins production. International Journal of Industrial Chemistry* 8(2) (2016), 221–233.
- Ahmadi, M. (2008). Experimental Investigation of in Situ Upgrading of Heavy. *Measurement*, August.
- Ardila Suárez, C., & Carreño Jerez, S. C. (2011). *APROVECHAMIENTO DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO COMO ADSORBENTE CAROLINA*.
- Banda, E., Violeta, G. N., & Paramo-garcia, U. (2017). *Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes*. February.
- Daniel Molina, V., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial least-squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy and Fuels*, 21(3), 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/ef060335n>
- EITI Colombia. (2017). *Perfiles-Crudo*. EITI Colombia. <http://eiticolombia.gov.co/es/informes-eiti/informe-2077/perfiles-hidrocarburos/perfiles-crudo/>
- ELEMENTS, A. (n.d.). *Naftenato de molibdeno | ELEMENTOS AMERICANOS ®*. Retrieved March 15, 2021, from <https://www.americanelements.com/molybdenum-naphthenate-72379-29-4>
- Farouq Ali, S. M., & Snyder, S. G. (1973). Miscible Thermal Methods Applied To a Two-Dimensional, Vertical Tar Sand Pack, With Restricted Fluid Entry. *Journal of Canadian*

Petroleum Technology, 12(4), 20–26. <https://doi.org/10.2118/73-04-01>

Guerrero Gómez, N. A., León Bermúdez, A. Y., Sandoval Martínez, M. I., Muños Navarro, S. F., & Pérez Romero, R. A. (2021). *Efecto De La Nafta En Adición A Un Proceso De Inyección Cíclica De Vapor Sobre La Composición De Un Crudo Pesado*.

Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: A synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. In *AOSTRA Publication Series* (Vol. 50).

Kayukova, G. P., Mikhailova, A. N., Kosachev, I. P., Feoktistov, D. A., & Vakhin, A. V. (2018). Conversion of Heavy Oil with Different Chemical Compositions under Catalytic Aquathermolysis with an Amphiphilic Fe-Co-Cu Catalyst and Kaolin. *Kayukova, G. P., Mikhailova, A. N., Kosachev, I. P., Feoktistov, D. A., & Vakhin, A. V. (2018). Conversion of Heavy Oil with Different Chemical Compositions under Catalytic Aquathermolysis with an Amphiphilic Fe-Co-Cu Catalyst and Kaolin. Energy and Fuels*, 32(6), 6488–6497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00347>

Larson, M. L., Oak, R., & To, A. (1971). *Method for making molybdenum naphthenate product* (Patent No. 3,598,847). <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/6a/3f/74ecef230c8cb/US3598847.pdf>

Laurencio Alfonso, H., Gilbert Hernández, A., Rodríguez, S., & El Ejido Sector San Felipe Latacunga -Ecuador, B. (2017). Modelado de la viscosidad aparente de un petróleo crudo de 11°API con comportamiento no newtoniano Modeling of apparent viscosity of a 11° API crude oil with non-Newtonian behavior. In *Revista chilena de ingeniería* (Vol. 25, Issue 4).

Léauté, R. P. (2002). Liquid Addition to Steam for Enhancing Recovery (LASER) of Bitumen

with CSS: Evolution of Technology from Research Concept to a Field Pilot at Cold Lake. *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings*, 1, 1–11.
<https://doi.org/10.2118/79011-ms>

León Naranjo, P. A. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor*.

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

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*, 0(0), 1–18.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2025834>

Nares, H. R., Schacht-Hernández, P., Ramírez-Garnica, M. A., & Cabrera-Reyes, M. C. (2007). Upgrading heavy and extraheavy crude oil with ionic liquid. *Society of Petroleum Engineers - 2nd International Oil Conference and Exhibition in Mexico 2007*, 309–313.
<https://doi.org/10.2118/108676-ms>

Nares Ochoa, R., Schacht Hernández, P., & Cabrera Reyes, M. del C. (2009). *CATALIZADOR LÍQUIDO IÓNICO PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS*.

Núñez-Méndez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Muñoz, S. F., León, P. A., & León, A. Y. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy and Fuels*, 35(6), 5231–5240.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142>

Ovalles, C., Vallejos, C., Vásquez, T., Martinis, J., Perez-Perez, A., Cotte, E., Castellanos, L., & Rodriguez, H. (2002). Downhole upgrading of extra-heavy oil by use of hydrogen donors. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 53(6), 52.

Pérez, R., Sandoval, J., Barbosa, C., Delgadillo, C., Trujillo, M., Osma, L., Botett, J., García, L., & Rodríguez, H. (2018). Comparación de alternativas para mejora de la inyección cíclica de vapor mediante simulación numérica. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 16(2), 18. <https://doi.org/10.18273/revfue.v16n2-2018007>

Salas Chia, L. M., Nuñez Méndez, K. S., León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., & León Bermúdez, A. Y. (2020). *Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor*. Universidad Industrial de Santander.

Shu, W. R., & Hartman, K. J. (1988). Effect of Solvent on Steam Recovery of Heavy Oil. *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, 3(2), 457–465. <https://doi.org/10.2118/14223-PA>

Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. A., & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1–2), 18–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>

Sitnov, S. A., Mukhamatdinov, I. I., Vakhin, A. V., Ivanova, A. G., & Voronina, E. V. (2018). Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169(May), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.050>

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). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012012>

Van Wylen, G. J. (2002). *FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA*.

Viscometer first pro plus | Materials Testing | Geneq. (n.d.). Retrieved February 7, 2022, from <https://geneq.com/materials-testing/en/product/Lamy-rheology-Instruments/viscometer-first-pro-plus-12191>

Yeletsky, P. M., Zaikina, O. O., Sosnin, G. A., Kukushkin, R. G., & Yakovlev, V. A. (2020). Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals. *Fuel Processing Technology*, 199(October 2019), 106239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>

Zhang, Z., Barrufet, M., Lane, R., & Mamora, D. (2012). Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition. *Society of Petroleum Engineers - SPE Heavy Oil Conference Canada 2012*, 2, 1610–1616. <https://doi.org/10.2118/157981-ms>

Zhao, F., Wang, X., Wang, Y., & Shi, Y. (2014). The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(5), 2037–2041.

8. Apéndice

Apéndice A propiedades del naftenato de molibdeno y naftenato de hierro

Propiedades	Naftenato de hierro	Naftenato de molibdeno
Fórmula compuesta	C ₂₂ H ₁₄ O ₄ Fe	C ₂₂ H ₁₄ O ₄ Mo
Peso molecular [g/mol]	398.189	862.864
Punto de fusión [°C]	N. A	N. A
Punto de ebullición [°C]	N. A	>148.8
Densidad [g/ml]	0.9	1.03
Solubilidad en H ₂ O	Ligeramente soluble	Insoluble
Masa exacta [g/mol]	398.024	863.808
Apariencia	Líquido marrón	Pasta o líquido viscoso de color marrón oscuro a negro

Nota. Adaptado de: (ELEMENTS, n.d.) ELEMENTS, A. (n.d.-a). *Naftenato de hierro - Naftenato de hierro* |ELEMENTOS AMERICANOS®. Retrieved March 15, 2021, from <https://www.americanelements.com/iron-naphthenate-1338-14-3>

Apéndice B Cálculo del factor de compresibilidad Z

Para calcular el factor de compresibilidad del N₂ es necesario conocer la temperatura y presión reducida estos valores se calculan mediante las ecuaciones 2 y 3. Para la solución de las ecuaciones se requieren los valores de temperatura crítica (T_r) y presión crítica (P_c) del nitrógeno, los cuales fueron extraídos de la tabla de anexos del libro (Van Wylen, 2002).

$$P_r = \frac{P_{op}}{P_c} \quad (\text{Ec.1})$$

$$T_r = \frac{T_{op}}{T_c} \quad (\text{Ec.2})$$

T_r : Temperatura reducida

T_{op} : Temperatura de operación

T_c : Temperatura crítica

P_r : Presión reducida

P_{op} : Presión de operación

P_c : Presión crítica

De las ecuaciones anteriores se obtienen los siguientes resultados:

$$T_r = 2,3$$

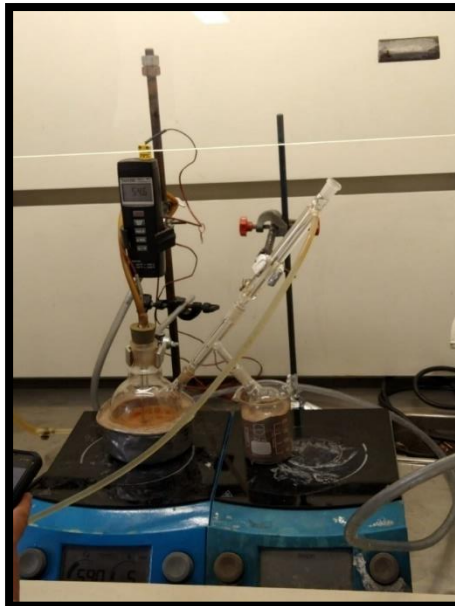
$$P_r = 1,3$$

Empleando estos valores de T_r y P_r , se posicionan en el diagrama generalizado de compresibilidad y se obtiene el valor de Z:

$$Z = 0,985$$

Al ser Z cercano a 1, el proceso se puede modelar como gas ideal, permitiendo el uso de la Ley de Gay-Lusacc.

Apéndice C Montaje final para la síntesis del naftenato de molibdeno



Apéndice D Variación y tasa de calentamiento

Rampas de calentamiento [°C]	Tasa de calentamiento [°C/min]
25 - 191	1,38
191 - 196	0,06
196	-
196 - 207	0,28
207 - 202	0,25
202	-

Apéndice E Parámetros operacionales pruebas fluido-fluido

Parámetros operacionales	
Temperatura [°C]	270
Presión [psi]	440
Tiempo de reacción [h]	66

Apéndice F Datos de las pruebas fluido-fluido

Prueba	Crudo [g]	Catalizador [g]	Nafta [g]	Agua [g]	Base reactor [g]	Tapa reactor [g]	Reactor completo [g]
Blanco 1	25,00	0,000	0,000	12,50	1375,58	703,84	2116,92
Blanco 2	25,01	0,000	1,125	12,54	1276,02	782,81	2096,38
Naf. Fe 50 ppm - directo	25,01	0,030	0,000	12,50	1275,90	782,29	2095,73
Naf. Fe 100 ppm - directo	25,00	0,050	0,000	14,55	1357,57	705,10	2102,27
Naf. Fe 150 ppm - directo	25,02	0,080	0,000	12,50	1357,67	703,99	2099,26
Naf. Fe 200 ppm - directo	25,00	0,110	0,000	12,50	1275,94	781,98	2095,53
Naf. Fe 50 ppm - con nafta	25,00	0,023	1,125	12,49	1275,94	783,21	2097,79
Naf. Fe 100 ppm - con nafta	25,04	0,043	1,125	12,51	1275,91	782,30	2096,93
Naf. Fe 150 ppm - con nafta	25,07	0,065	1,126	12,88	1275,98	782,87	2097,99
Naf. Fe 200 ppm - con nafta	25,00	0,087	1,125	12,49	1357,62	704,75	2101,07
Naf. Mo 50 ppm - directo	25,01	0,021	0,000	12,51	1358,29	706,38	2102,21
Naf. Mo 100 ppm - directo	25,01	0,046	0,000	12,37	1358,30	704,83	2100,56
Naf. Mo 150 ppm - directo	24,99	0,064	0,000	12,50	1275,99	783,03	2096,57
Naf. Mo 200 ppm - directo	25,00	0,086	0,000	12,50	1276,55	783,40	2097,54
Naf. Mo 50 ppm - con nafta	25,04	0,022	1,124	12,53	1358,23	705,73	2102,68
Naf. Mo 100 ppm - con nafta	25,03	0,043	1,250	12,50	1276,57	783,43	2098,82
Naf. Mo 150 ppm - con nafta	25,25	0,066	1,125	12,58	1357,61	704,31	2100,94
Naf. Mo 200 ppm - con nafta	24,98	0,087	1,125	12,62	1276,51	784,55	2099,87

Apéndice G Sistema térmico, sistema mecánico y sistema de suministro de aire para las pruebas fluido-fluido.

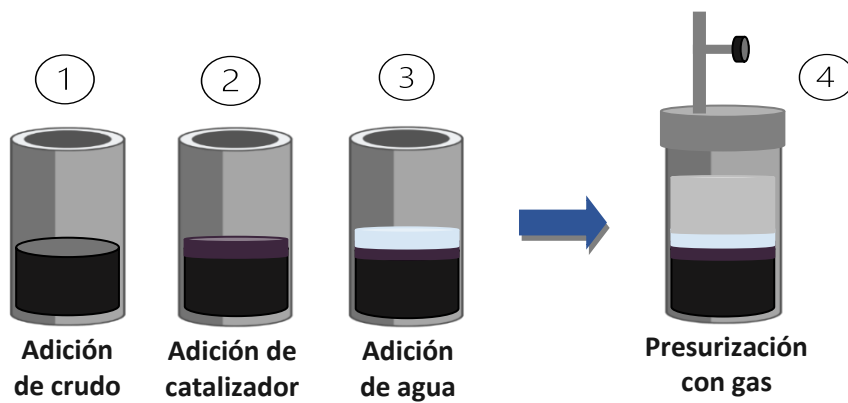
Sistema térmico y mecánico



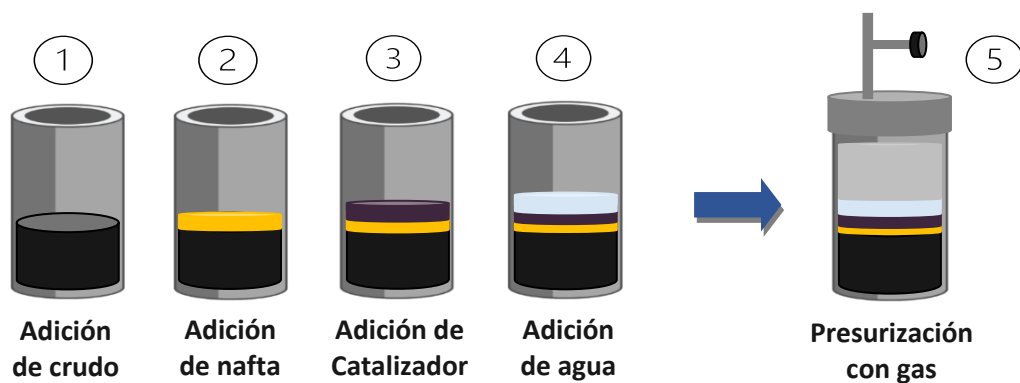
Suministro de aire



Apéndice H Representación gráfica del proceso de adición directa del catalizador



Apéndice I Representación gráfica del proceso de adición con sustancia transportadora del catalizador



Apéndice J Sistema de distribución de gases



Apéndice K características de los picnómetros

PICNOMETRO	
Volumen 1 [ml]	4,925
Volumen 2 [ml]	5,013
Peso 1 [g]	10,5474
Peso 2 [g]	5,013
Tipo	Gay Lussac
Imagen	

Apéndice L Datos experimentales de la densidad

Prueba	Densidad [cP] 50°C
Crudo muerto	0,9781
Blanco 1	0,9731
Blanco 2	0,9683
Naf. Fe 50 ppm - directo	0,9714
Naf. Fe 100 ppm - directo	0,9773
Naf. Fe 150 ppm - directo	0,9860
Naf. Fe 200 ppm - directo	0,9840
Naf. Fe 50 ppm - con nafta	0,9699
Naf. Fe 100 ppm - con nafta	0,9706
Naf. Fe 150 ppm - con nafta	0,9671
Naf. Fe 200 ppm - con nafta	0,9719

Naf. Mo 50 ppm - directo	0,9680
Naf. Mo 100 ppm - directo	0,9803
Naf. Mo 150 ppm - directo	0,9803
Naf. Mo 200 ppm - directo	0,9814
Naf. Mo 50 ppm - con nafta	0,9697
Naf. Mo 100 ppm - con nafta	0,9686
Naf. Mo 150 ppm - con nafta	0,9724
Naf. Mo 200 ppm - con nafta	0,9665

Apéndice M Viscosímetro First pro plus



Nota. Adaptado de (Viscometer First pro plus | Materials Testing | Geneq, n.d.)

Apéndice N protocolo para la medición de la viscosidad

Materiales					
Viscosímetro rotativo sin resorte, First Pro Plus de la empresa Lamy Rheology Instruments	Probeta recortada de 10 ml	Baño térmico	Muestras de Crudo	Solvente, Varsol	Papel

El equipo de trabajo decidió emplear como temperatura de operación 50 °C y para garantizar que esta se mantuviese constante se empleó un baño térmico con agua seteado a dicha temperatura, durante el periodo de calentamiento del agua se procedió ubicar el husillo número 7 en el viscosímetro y realizar las configuraciones pretines, que incluyen el ajuste del motor, el cambio del husillo en la configuraciones, el tiempo de medición que fue de 60 s y la velocidad a la que se realizaron las pruebas, 300 rpm. Posteriormente a la probeta se adicionaron 8 ml de crudo obtenido en la separación de fases realizada previamente, se registró a que corrida pertenecía, se ubicó el

viscosímetro en la posición de medida y se dejó estabilizar la temperatura por 15 minutos. Una vez pasado ese periodo de estabilización térmica se inició la medida de la viscosidad y se registró el dato, esta medida se hizo múltiples veces y cuando se observó que el valor de la viscosidad reportado por el equipo permanecía sin variaciones o con pocos cambios se registraron tres de estas mediadas para obtener un valor promedio de la viscosidad.



Finalmente se elevó el viscosímetro permitiendo retirar la probeta del baño térmico, en este punto se realizó el proceso de limpieza que consiste en retirar el husillo del motor, empleando el solvente y el papel de limpieza se retiran los residuos de crudo adheridos a este. Usando la espátula plana se retiró de forma mecánica el crudo al interior de la probeta logrando recuperar la mayoría de la muestra, el crudo recuperado fue devuelto al recipiente de donde fue tomado, para retirar los pocos residuos de crudo adheridos al interior del recipiente se emplea el solvente para finalizar la limpieza. Después de múltiples lavados con Varsol y limpieza con papel de limpieza se aplica aire comprimido para retirar las trazas de solventes presentes dejando el recipiente listo para la próxima medida. Este proceso se repitió en cada una de las corridas realizadas.

Apéndice O Datos experimentales de viscosidad

Prueba	Viscosidad [cP]	Temperatura [C°]
Crudo muerto	4138	50,1
Blanco 1	4933	50,4
Blanco 2	1777	50,8
Naf. Fe 50 ppm - directo	4561	50,0
Naf. Fe 100 ppm - directo	3357	50,7
Naf. Fe 150 ppm - directo	4304	50,6
Naf. Fe 200 ppm - directo	4619	50,5
Naf. Fe 50 ppm - con nafta	2269	50,4
Naf. Fe 100 ppm - con nafta	1894	50,3
Naf. Fe 150 ppm - con nafta	2062	50,5
Naf. Fe 200 ppm - con nafta	2380	49,8
Naf. Mo 50 ppm - directo	4166	49,5
Naf. Mo 100 ppm - directo	4519	50,6
Naf. Mo 150 ppm - directo	4569	51,0
Naf. Mo 200 ppm - directo	5565	50,7
Naf. Mo 50 ppm - con nafta	1673	50,6
Naf. Mo 100 ppm - con nafta	990	50,5
Naf. Mo 150 ppm - con nafta	1064	50,6
Naf. Mo 200 ppm - con nafta	1140	50,6

Apéndice P Componentes de espectros UV-VIS de los crudos seleccionados

Mecanismo de aplicación		% de aumento respecto al crudo base					
		Bencénicos	Nafténicos	Porfirícos	Bencénicos	Nafténicos	Porfirícos
Directo	0 ppm	1,7219	1,9358	0,2051	10,6610	37,1945	47,6825
	Naftenato de Fe a100 ppm	1,6652	1,5588	0,1586	7,0185	10,4719	14,2248
	Naftenato de Mo a100 ppm	1,6652	1,7513	0,1729	7,0185	24,1217	24,5072
Sustancia transportadora	0 ppm	1,7053	1,9774	0,2107	9,5911	40,1416	51,7315
	Naftenato de Fe a100 ppm	1,7343	2,3266	0,2532	11,4598	64,8925	82,3122
	Naftenato de Mo a100 ppm	1,6724	1,7991	0,1884	7,4798	27,5092	35,6420

Nota. El crudo base reportó 1,5560 nm, 1,4110 nm y 0,1389 nm para bencénicos, nafténicos y porfirícos respectivamente. La concentración de 0 ppm corresponde a acuatermólisis convencional y a acuatermólisis más nafta.

Apéndice Q División del espectro en función del tipo de hidrogeno.

Desplazamiento químico [ppm]	Nomenclatura	Tipo de hidrógeno
0,5-1,0	H1	CH3 de parafinas (n- y iso-); hidrógenos parafínicos y más sistemas aromaticos
1,0-1,7	H2	CH2 de parafinas (n- y iso-), CH de isoparafinas, CH y CH2 de naftenos; hidrógenos parafínicos β aromáticos

1,7-1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β -CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9-2,1	H4	α CH ₂ de olefinas
2,1-2,4	H5	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4-3,5	H6	α -CH y α -CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5-4,5	H7	Puente CH ₂ o CH
4,5-6,0	H8	CH y CH ₂ de oleofinas
6,0-7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2-8,3	H10	CH de anillos mono-aromáticos, tri y tetra aromáticos
8,3-8,9	H11	Algunos tri y tetra - aromaticos
8,9-9,3	H12	Algunos tetra- aromáticos

Nota: Adaptado de: Daniel Molina, V., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial least-squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy and Fuels*, 21(3), 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/ef060335n>