

Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de
inyección continua de vapor

Luis Miguel Salas Chía, Keyner Steven Núñez Méndez

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Paola Andrea León Naranjo

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A mi madre Rosmira 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.

A Paola León por ser mi mentora durante todo el proceso de investigación y por creer en mí y darme la oportunidad de poder mostrar lo que soy capaz de hacer.

A Keyner por ser un gran amigo y compañero de tesis y seguirme la cuerda en las locuras que se nos ocurrían a través del pregrado.

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

A mis compañeros Camila Geraldine Laura Jennifer William Edward Camilo y Felipe por hacer de mi pregrado una experiencia agradable. También a la Combi por estar juntos desde primer semestre y hacer de Bucaramanga un segundo hogar.

A Paola D, Maria I, Cate, Norita y Ana P por el soporte durante mi trabajo en el grupo.

Al Grupo de Investigación de Recobro Mejorado y todo su equipo por ser un soporte vital y una guía en mi crecimiento personal, académico e investigativo.

A SPWLA UIS por ser el equipo que me permitió retarme y poder potencializar las habilidades de trabajar en equipo.

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 Maxi por alegrarme todos los días con sus ocurrencias y acompañarme en mis trasnochos.

Luis Miguel Salas Chia

Dedicatoria

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

A mis papás y mi hermana Natha, por su amor, comprensión, apoyo y sabiduría

A mis nonos, tíos, primos y demás familiares, por su respaldo lleno de cariño

A mi novia Karen y su familia, por su amor, lealtad y paciencia en cada paso

Al doctor Adan y su familia, por su cariño y profesionalismo con sus estudiantes

A los docentes y funcionarios de la escuela, por una guía tan profesional y dedicada

A mis amigos de la vida, por representar ese soporte e impulso necesario en cada reto

A mis compañeros de la selección de fútbol UIS, por permitirnos soñar y crear historia

A la familia ICT por acompañarme fielmente en el proceso de formación de principios sólidos.

Keyner Núñez Méndez

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- 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 de Reología y el profesor Arlex Chavez
- El Laboratorio Experimental de Análisis Químico
- El Instituto Colombiano del Petróleo.
- El doctor Adan Yovani León Bermúdez y la magister Paola Andrea León Naranjo, por su incondicional apoyo, amistad y orientación.

Tabla de contenido

Introducción.....	19
1. Uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor	22
1.1. Generalidades de la inyección de vapor	22
1.1.1. Inyección cíclica de vapor (CSS)	23
1.1.2. Inyección continua de vapor (SD).....	24
1.2. Reacciones de acuatermólisis	25
1.2.1. Acuatermólisis catalítica.....	28
2. Metodología experimental.....	34
2.1. Diseño experimental	34
2.2. Equipos de Laboratorio	36
2.2.1. Reactor tipo <i>Batch</i>	36
2.2.2. Baño térmico	36
2.2.3. Centrífuga	38
2.3. Protocolo experimental.....	38
2.4. Técnicas de caracterización de muestras	40
2.4.1. Densidad	40
2.4.2. Viscosidad	40
2.4.3. Curva de destilación simulada.....	41
2.4.4. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR ATR	43
2.4.4.1. Aromaticidad	46
2.4.4.2. Oxidación	46

2.4.4.3. Ramificación.....	46
2.4.4.4. Parafinicidad.....	47
2.4.4.5. Sulfuración	47
2.4.4.6. Grado de condensación.....	47
2.4.4.7. Longitud de cadenas alifáticas.....	47
2.4.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	48
2.4.6. Modelo PCA (Principal Components Analysis).....	50
2.4.6.1. Modelo PCA para la determinación de densidad	50
2.4.6.2. Modelo PCA para la determinación de curvas de destilación simulada.....	51
2.4.7. Análisis composicional.....	52
3. Evaluación técnico-financiera del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor .	53
3.1. Modelo estático	53
3.2. Modelo de fluidos.....	55
3.3. Evaluación variación de catalizador y su concentración.....	58
3.4. Esquemas de producción del modelo de simulación.....	59
3.4.1. Primer esquema de producción.....	59
3.4.3. Segundo esquema de producción	60
3.5. Metodología de evaluación financiera de los esquemas.....	61
3.5.1. Estimación de Ingresos.....	62
3.5.1. Estimación de Egresos.....	63
3.5.1.1. Costos de inyección de vapor	63
3.5.1.2. Costos de inyección de catalizador.....	65
3.5.1.3. Costos de producción y transporte de crudo.....	66

4. Resultados.....	67
4.1. Caracterización fisicoquímica del crudo base	67
4.2. Caracterización fisicoquímica de los crudos mejorados	69
4.2.1. Generación de gases	69
4.2.2. Gravedad API	70
4.2.3. Viscosidad	71
4.2.4. Curva de destilación	73
4.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	76
4.2.6. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR ATR	79
4.2.6.1. Aromaticidad	79
4.2.6.2. Oxidación	80
4.2.6.3. Ramificación.....	80
4.2.6.4. Parafinicidad	80
4.2.6.5. Sulfuración	81
4.2.6.6. Grado de condensación.....	81
4.2.6.7. Longitud de cadenas alquílicas.....	82
4.2.7. Caracterización de productos usando análisis estadístico	85
4.3. Resultados de los esquemas de inyección de vapor	90
4.3.1. Resultados de producción primaria	90
4.3.2. Resultados de esquema 1: inyección cíclica.....	91
4.3.3. Resultados de esquema 2: inyección continua	94
4.4. Análisis financiero del mejor escenario por esquema	97
4.4.1. Análisis financiero Esquema 1	97

4.4.2. Análisis financiero Esquema 2	99
5. Conclusiones.....	103
6. Recomendaciones	105
B.1. Desarrollo del modelo PCA para densidad.....	112
B.2. Elección de la función de probabilidad para modelo pca de curvas de destilación.....	113
B.3. Desarrollo del modelo PCA para curvas de destilación.....	116
Referencias bibliográficas	120

Lista de figuras

<i>Figura 1 Mecanismos físicos de recuperación en procesos de inyección de vapor en crudos pesados en función de la temperatura y la gravedad API.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2 Esquema Proceso de Inyección Cíclica de Vapor.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3 Esquema Proceso de Inyección Continua de Vapor.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4 Grado de reacción de acuerdo a la temperatura de yacimiento.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 5 Proporción de conversión de la fase líquida de acuerdo a la temperatura de operación.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 6 Efecto del catalizador sobre los radicales libres.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 7 Comportamiento de la viscosidad obtenido por pruebas de acuatermolisis catalítica a 240°C en dos crudos pesados.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8 Comportamiento de la viscosidad al variar la concentración de un catalizador.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9 Diseño experimental planteado para el presente trabajo.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 10 Representación gráfica del baño térmico ubicado en el laboratorio Grupo de Investigación de Corrosión (GIC) en las instalaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11 Espectro crudo de estudio e identificación de picos</i>	<i>45</i>
<i>Figura 12 Representación de un espectro de infrarrojo característico.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13 Modelo Estático empleado en la simulación del proceso.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 14 Comportamiento de las propiedades del crudo muerto simulado a) factor volumétrico del aceite, b) densidad del aceite, c) viscosidad del aceite en relación a la presión y d) viscosidad del aceite en relación a la temperatura.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 15 Comportamiento de las propiedades del crudo vivo simulado a) factor volumétrico del aceite, b) densidad del aceite, c) viscosidad del aceite en relación a la presión y d) viscosidad del aceite en relación a la temperatura..</i>	<i>57</i>
<i>Figura 16 Curvas de permeabilidad relativa a) sistema agua-aceite y b) sistema gas-líquido.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 17 Esquema 1 del plan de explotación empleado en el modelo de simulación numérica.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 19 Esquema 2 del plan de explotación empleado en el modelo de simulación numérica.</i>	<i>61</i>

<i>Figura 19</i> Histórico de precios de Crudo Brent referencia para un campo colombiano.	62
<i>Figura 20</i> Esquema del porcentaje de regalías aplicado en Colombia.	63
<i>Figura 21</i> Medición de propiedades del crudo base	68
<i>Figura 22</i> Generación de gas durante las pruebas en el empleo de dos tipos de catalizadores a) hierro y b) molibdeno.	69
<i>Figura 23</i> Gravedades API de los crudos mejorados.....	70
<i>Figura 24</i> Comportamiento de viscosidades de crudos resultantes de la adición de hierro.	72
<i>Figura 25</i> Comportamiento de viscosidades de crudos resultantes de la adición de molibdeno.....	72
<i>Figura 26</i> Porcentaje de reducción de viscosidad en las pruebas.	73
<i>Figura 27</i> Curvas de destilación simulada para las muestras con naftenato de hierro	74
<i>Figura 28</i> Curvas de destilación simulada para las muestras con naftenato de molibdeno.....	75
<i>Figura 29</i> Porcentaje de conversión a 300 °C a partir de curvas de destilación	76
<i>Figura 30</i> Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de hierro	77
<i>Figura 31</i> Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de molibdeno	78
<i>Figura 32</i> Parámetro de aromaticidad en crudos resultantes	82
<i>Figura 33</i> Parámetro de oxidación en crudos resultantes	83
<i>Figura 34</i> Parámetro de ramificación en crudos resultantes.....	83
<i>Figura 35</i> Parámetro de parafinicidad en crudos resultantes	83
<i>Figura 36</i> Parámetro de sulfuración en crudos resultantes.....	84
<i>Figura 37</i> Parámetro de grado de condensación en crudos resultantes.....	84
<i>Figura 38</i> Parámetro de aromaticidad en crudos resultantes	84
<i>Figura 39</i> Matriz de dispersión de parámetros UUVIS: a) Densidad, b) Viscosidad.....	86
<i>Figura 40</i> Matriz de dispersión de parámetros FTIR-ATR: a) Densidad, b) Viscosidad	87
<i>Figura 41</i> Comparación de valores experimentales vs calculados de propiedades físicas de los productos obtenidos en acuatermolisis catalítica usando espectrometría UUVIS: a- Densidad, y b- Viscosidad.....	88

<i>Figura 42 Comparación de valores experimentales vs calculados de propiedades físicas de los productos obtenidos en acuatermolisis catalítica usando espectroscopia FTIR-ATR: a- Densidad, y b- Viscosidad.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 43 Comportamiento de la tasa de producción simulando un desarrollo del campo únicamente bajo producción primaria con un crudo muerto.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 44 Comportamiento de la tasa de producción simulando un desarrollo del campo únicamente bajo producción primaria con un crudo vivo.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 45 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro para el caso base del Esquema 1.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 46 Comportamiento del SOR en el Esquema 1.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 47 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 48 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 49 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 50 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 51 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro para el caso base del Esquema 2.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 52 Comportamiento de la relación vapor aceite para el caso base del Esquema 2.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 53 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 54 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 55 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 56 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 57 Producciones acumuladas para tres escenarios en el Esquema 1.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 58 Rentabilidad acumulada Esquema 1 bajo inyección de vapor.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 59 Rentabilidad acumulada Esquema 1 bajo inyección de vapor con catalizador.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 60 Producciones acumuladas para tres escenarios en el Esquema 2.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 61 Rentabilidad acumulada en la inyección cíclica del Esquema 2.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 62 Rentabilidad acumulada de la inyección continua de vapor en el Esquema 2.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 63 Rentabilidad acumulada Esquema 2 bajo inyección continua de vapor con catalizador.</i>	<i>102</i>

<i>Figura B.1 Comparación de densidades medidas y calculadas.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura B.2 Cálculo del parámetro AIC para las funciones de probabilidad.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura B.3 Cálculo del parámetro AIC para las funciones de probabilidad.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura B.4 Comparación de valores T_0 medidos y calculados</i>	<i>117</i>
<i>Figura B.5 Comparación de valores A medidos y calculados</i>	<i>117</i>
<i>Figura B.6 Comparación de valores B medidos y calculados</i>	<i>118</i>
<i>Figura B.7 Curva de validación del PCA generado para curvas de destilación simulada</i>	<i>118</i>

Lista de tablas

<i>Tabla 1 Propiedades de los catalizadores empleados</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 2 Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación simulada.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3 Descripción de los picos encontrados en los espectros de infrarrojo</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4 Longitudes de ondas características para la caracterización de crudos</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 5 Parámetros de roca y yacimientos empleados en el modelo estático</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 6 Datos de entrada para la generación del PVT sintético.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 7 Barriles equivalentes de agua por año para cada uno de los esquemas propuestos</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 8 Costos de generación de vapor para cada uno de los esquemas planteados.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 9 Factor de conversión para determinar la cantidad de gramos de catalizador</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 10 Componentes de Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de hierro.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 11 Componentes de Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de molibdeno</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 12 Correlaciones obtenidas mediante espectrometría UVVIS.</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 13 Correlaciones obtenidas mediante espectroscopia FTIR-ATR.</i>	<i>87</i>
<i>Tabla A.1 Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermólisis catalítica</i>	<i>106</i>
<i>Tabla A.2 Cantidades de fluidos agregados a las pruebas</i>	<i>110</i>
<i>Tabla A.3 Compilación de las propiedades medidas a través de pruebas de laboratorio y correlaciones</i>	<i>110</i>
<i>Tabla B.1 Matriz PCA modelo de densidad.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabla B.2 Evaluación parámetros AIC y BIC para funciones de probabilidad</i>	<i>115</i>
<i>Tabla B. 3 Matriz PCA modelo curvas de destilación simulada</i>	<i>119</i>

Resumen

Título: Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor *

Autor: Keyner Steven Núñez Méndez, Luis Miguel Salas Chia **

Palabras Clave: acuatermólisis catalítica, recobro mejorado, simulación numérica, catálisis, concentración

Descripción: La producción de petróleo pesado en Colombia ha aumentado y representa importantes desafíos para la industria debido a su alta viscosidad. Una de las soluciones que se utiliza actualmente para explotar estos yacimientos es el proceso de inyección de vapor, el cual ayuda a aumentar la gravedad API utilizando la energía transferida por el vapor, generando así un incremento en el factor de recobro. El efecto químico de este método involucra las reacciones de acuatermólisis, las cuales permiten la ruptura de cadenas de hidrocarburos, como resultado de la temperatura del yacimiento, los minerales de la matriz y la presencia de iones en el agua, el petróleo y la formación. La adición de catalizador al proceso permite inhibir la polimerización ácida, aumentando la velocidad de reacción y estabilizando los radicales libres. Este efecto genera el mejoramiento in situ del crudo, siendo este un potencial mecanismo de recuperación adicional. Este estudio planteó un diseño experimental para evaluar el efecto de la concentración y la variación del catalizador sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo colombiano. Las pruebas se realizaron en un reactor discontinuo a 270°C, 798 psi y 65 horas como condiciones de operación. Las concentraciones utilizadas fueron 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 300 ppm evaluando dos catalizadores, naftenato de hierro y molibdeno. Los crudos obtenidos se caracterizaron mediante pruebas de viscosidad, UV-VIS y FTIR; y se predijeron los valores de densidad y las curvas de destilación utilizando los espectros UV-VIS. Adicionalmente, se construyó un modelo de simulación numérica que permitió representar una prueba piloto de la tecnología. El mejor escenario se obtuvo con la adición de naftenato de hierro a 100 ppm, una reducción en la viscosidad, con incremento en el factor de recobro de 2% y 5% en cíclica y continua. A su vez, en el estudio financiero se obtuvo rentabilidades positivas en su implementación. El cambio en las propiedades muestra que bajas concentraciones tienen mejores resultados que altas concentraciones, aunque la cantidad a emplear tiene que ser evaluada por una prueba de interacción previa.

* Trabajo de Grado

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

Abstract

Title: Catalyst concentration effect over catalytic aquathermolysis in steam injection process *

Author: Keyner Steven Núñez Méndez, Luis Miguel Salas Chia **

Key Words: catalytic aquathermolysis, enhanced oil recovery, numerical simulation, catalyst

Description: Heavy oil production in Colombia has increased and represents important challenges for the industry due to its high viscosity. One of the solutions currently used to exploit these deposits is the process of steam injection. This process helps to increase the API gravity using the energy transferred by the steam, thus generating an increase in the recovery factor. The chemical effect of this method involves aquathermolysis reactions, which allow the breaking of hydrocarbon chains, as a result of the temperature of the reservoir, the matrix minerals and the presence of ions in the water, oil and formation. The addition of catalyst to the process allows for inhibiting acid polymerization, increasing the reaction speed and stabilizing free radicals. This effect generates the improvement in situ of the crude oil, being this a potential additional recovery mechanism. This study proposed an experimental design to evaluate the effect of the concentration and variation of the catalyst on the physicochemical properties of a Colombian crude. The tests were carried out in a discontinuous reactor at 270°C, 798 psi and 65 hours as operating conditions. The concentrations used were 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm and 300 ppm evaluating two catalysts, iron naphthenate and molybdenum. The crudes obtained were characterized by viscosity, UV-VIS and FTIR tests; and density values and distillation curves were predicted using UV-VIS spectra. Additionally, a numerical simulation model was built to represent a pilot test of the technology. The best scenario was obtained with the addition of iron naphthenate at 100 ppm, a reduction in viscosity, with an increase in the recovery factor of 2% and 5% in cyclic and continuous. At the same time, the financial study obtained positive returns on its implementation. The change in properties shows that low concentrations have better results than high concentrations, although the amount to be used has to be evaluated by a previous interaction test.

* Thesis study

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

Introducción

Actualmente, las reservas mundiales de petróleo presentan una distribución de un 30% de recursos convencionales y un 70% de no convencionales, donde el 25 % corresponde a crudos pesados y el 45 % restante a crudos extrapesados y bitumen (Peñuela-Muñoz, 2017). Con esta panorámica internacional, sumada a la creciente demanda energética mundial, se hace necesario la optimización de tecnologías y métodos de producción para el incremento en la obtención de crudo pesado. Hacia el año 2018, Colombia presentó una producción de crudos pesados de alrededor del 42% de la tasa diaria, lo que representa una cantidad significativa de la canasta nacional de hidrocarburos (Semana, 2018).

Este tipo de crudos tiene como característica exhibir bajos valores de relación de movilidad y gravedades API, así como altos valores de viscosidad y contenido de heteroátomos, metales pesados y asfáltenos (Castañeda, Muñoz, & Ancheyta, 2012; Larter & Head, 2014; Wiehe & Liang, 1996). A causa de estas propiedades, los métodos de producción primaria y secundaria tienen una baja eficiencia durante su implementación en este tipo de crudos. Por esta razón los métodos de recobro mejorado son empleados ya a que permiten generar mecanismos de recuperación que incrementan el factor de recobro de estos yacimientos. El uso de técnicas térmicas como lo son la inyección de vapor, en modalidad cíclica, continua y SAGD; y la combustión in-situ favorecen el incremento de la temperatura en yacimiento, logrando así una reducción en la viscosidad reflejado en el mejoramiento del crudo y su movilidad en fondo, logrando principalmente reducir la viscosidad del crudo.

Estos procesos han sido eficientes en el desarrollo de los campos, pero se ha propuesto diferentes alternativas para mitigar los problemas asociados a la producción de estos crudos debido

a su alta viscosidad y baja movilidad en tuberías y facilidades de superficie. De igual manera se busca incrementar su eficiencia, disminuyendo los altos requerimientos energéticos necesarios llevar a cabo su implementación por medio del avance de las tecnologías y la creciente necesidad de mejora de los procesos. Entre ellos, los métodos de recobro han ido progresando permitiendo la inclusión de técnicas híbridas como lo son la adición de solvente, gases y catalizadores a los procesos.

Hyne (1986) identificó la ocurrencia de una serie de subprocesos químicos conocidos como reacciones de acuatermólisis, los cuales se presentan durante las interacciones entre el crudo pesado y el vapor. Aunque en los inicios de la inyección de vapor se percibía que esta traía consigo efectos negativos, debido a la producción de gases ácidos, a través de las investigaciones se ha observado un cambio en esta percepción sobre las reacciones, generando interés en su investigación.

Como resultado surge la acuatermólisis catalítica, la cual es una técnica que emplea la adición de un compuesto químico al proceso. Esta tecnología híbrida de inyección de vapor produce una disminución en la energía de activación de las reacciones, ocasionado cambios fisicoquímicos y logrando una producción de hidrocarburos con menor peso molecular. Aunque se han realizado estudios en relación a esta temática, se presenta un grado de incertidumbre en parámetros de la técnica como lo son la concentración de catalizador a emplear durante los procesos, esto se debe a la poca profundización en el tema.

La presente investigación se enfoca en analizar el efecto de la acuatermólisis catalítica sobre la recuperación mejorada de crudos pesados, evaluando dos tipos de catalizadores y su variación en la concentración. Su ejecución se desarrolló en dos fases: la primera enfocada en un procedimiento experimental a través del uso de un reactor tipo *batch* para la realización de las pruebas y su

posterior caracterización; y la segunda una representación del proceso a escala conceptual mediante simulación numérica y el respectivo análisis financiero de su implementación.

En el capítulo 1 se presenta una revisión de las generalidades de la inyección de vapor y la acuatermolisis catalítica en pruebas experimentales. De igual manera se pueden encontrar los estudios más representativos enfocados en la variación del tipo de catalizador y su concentración. Con base en la información recopilada de esta revisión se desarrolla la metodología experimental y numérica para la evaluación de la técnica, presentada en los capítulos 2 y 3. Asimismo, se presentan las técnicas de caracterización empleadas en la evaluación de los cambios fisicoquímicos del crudo y las herramientas de simulación numérica empleadas para analizar la viabilidad técnica y financiera en la implementación de una prueba piloto. En el capítulo 4, se muestran y analizan los resultados obtenidos de la metodología empleada, procediendo luego con las conclusiones de la investigación y las recomendaciones a tener en cuenta en futuros estudios.

1. Uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor

1.1. Generalidades de la inyección de vapor

La inyección de fluidos calientes como agua y vapor ha sido una técnica ampliamente implementada en los campos petroleros a nivel mundial desde los años 30 (Bernal Correa, León Naranjo, Muñoz Navarro, Ordoñez Rodríguez, & Rincón Cañas, 2015), estableciendo un escenario de reducción de la viscosidad y consecuente incremento de la movilidad del crudo. Cuando el fluido inyectado alcanza la formación de interés existe una transmisión de energía hacia la matriz y el aceite presente en el yacimiento, calentándolos y favoreciendo la aparición de mecanismos físicos en el proceso. Estos permiten obtener un incremento en el porcentaje del recobro de aceite dependiendo de aspectos como la temperatura del proceso y el tipo de crudo presente en el yacimiento, como se aprecia en la Figura 1. Las dos modalidades principales de los métodos de recobro térmico son la Inyección Continua de Vapor (SD) y la Inyección Cíclica de Vapor (CSS).

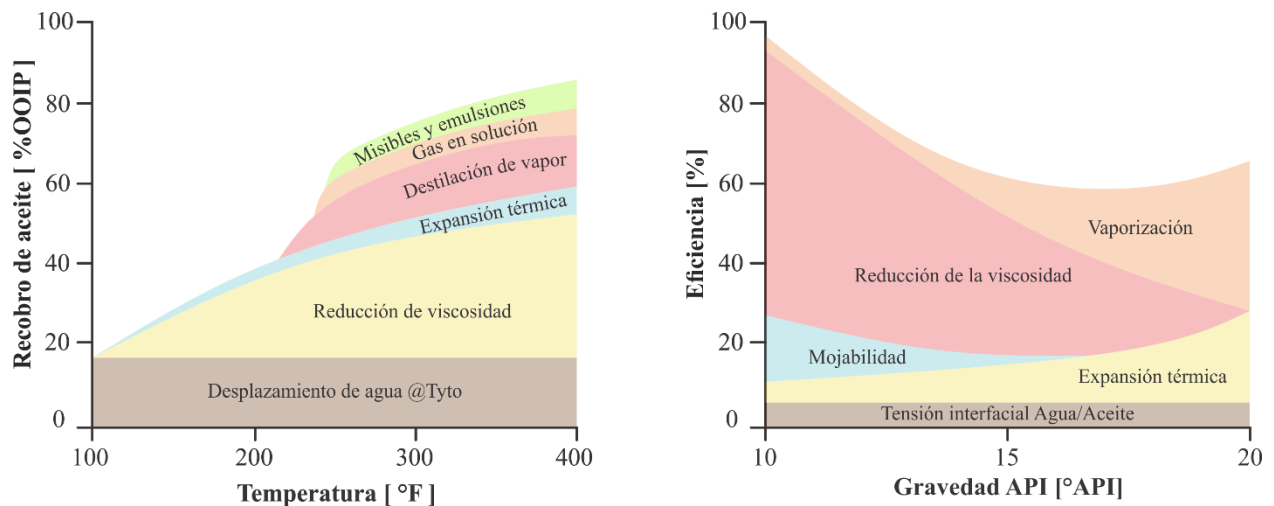


Figura 1 Mecanismos físicos de recuperación en procesos de inyección de vapor en crudos pesados en función de la temperatura y la gravedad API. Adaptado de: Suhag et al., 2017 Optimization of Steamflooding Heavy Oil Reservoirs.

1.1.1. Inyección cíclica de vapor (CSS). Esta técnica de recobro mejorado es caracterizada por operar un mismo pozo con dos funciones diferentes: inyectar vapor a la formación y luego producir el aceite contactado. Este método genera una interacción con el crudo presente en las zonas cercanas y adyacentes al pozo, obteniendo un alto recobro de aceite adyacente. Como se aprecia en la Figura 2, el proceso se caracteriza por tener tres etapas diferenciadas: inyección, remojo y producción. En la primera, el vapor es inyectado dentro de la formación garantizando el contacto con el aceite cercano al pozo. En el segundo paso, el pozo es cerrado permitiendo la transferencia de energía en forma de calor desde el vapor hacia el petróleo. Debido a la interacción con el fluido inyectado, el hidrocarburo en el yacimiento y la matriz de la formación, se generan cambios de las propiedades fisicoquímicas del crudo original. En la etapa final, el pozo es abierto a flujo produciendo el aceite alterado.

Los tiempos de las etapas varían en cada proyecto y son calculados tomando en cuenta las propiedades del crudo y del yacimiento, aunque en la literatura se encuentran registrados valores típicos de las mismas. La etapa de inyección puede tomar días o algunas semanas y se debe considerar la inyectividad de la formación y el caudal empleado. El tiempo de remojo puede durar desde unos pocos días a algunas semanas basándose en el tiempo necesario para que la energía del vapor sea capaz de generar cambios en el crudo. La fase de producción tiene meses de duración generalmente hasta que se alcance los niveles de recobro o en frío (Colonos, 1994; Goyal y Kumar, 1989; Pascual, 2001), o en otros proyectos hasta que sea rentable financieramente. Este proceso es repetido ciclo por ciclo sucesivamente (inyección/remojo/producción) hasta que el caudal disminuya a los valores obtenidos antes de empezar su implementación y la viabilidad técnica y financiera sean adecuadas. El número de ciclos realizados comúnmente está entre 6 y 7

y no mayor de 10, aunque estos valores se modifican en cada proyecto debido a la heterogeneidad del yacimiento y la reactividad del crudo (Sheng, 2013).

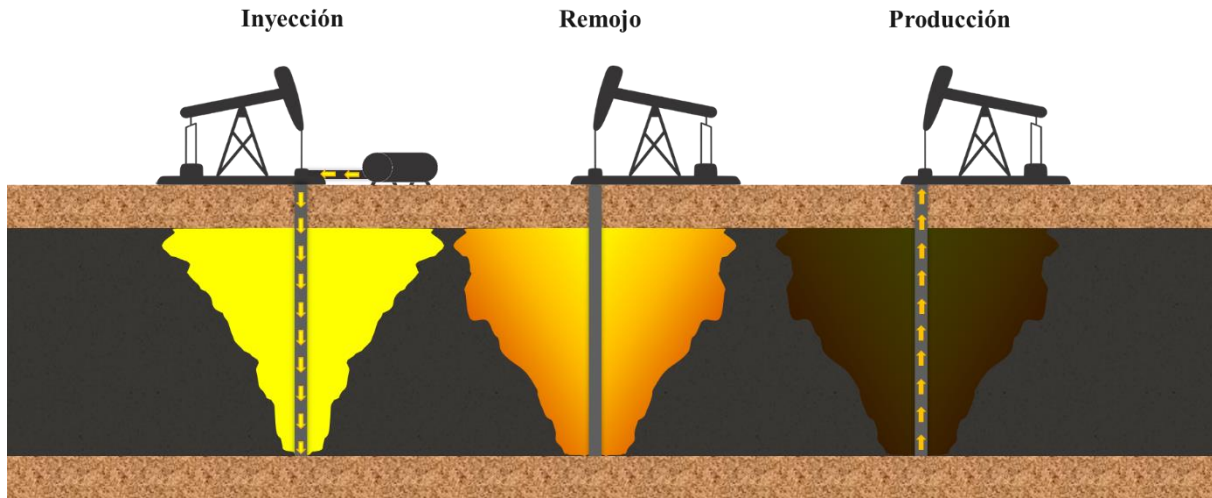


Figura 2 Esquema Proceso de Inyección Cíclica de Vapor. Adaptado de: Alvarado & Banzér, (2002) Recuperación Térmica del Petróleo. (A. Rincón Mora, Ed.). Caracas.

1.1.2. Inyección continua de vapor (SD). Este método se implementa mediante un arreglo de pozos inyectoros y productores, donde el vapor húmedo generado en superficie es inyectado de forma continua a la formación. Durante su paso por el yacimiento, el vapor genera un contacto con los fluidos presentes ocasionando un incremento de los caudales de producción y también la aparición de diferentes zonas en el yacimiento, como se evidencia en la Figura 3. En cercanías del pozo inyector, se evidencia la primera sección la cual es el frente de vapor. La zona siguiente es la de volátiles, donde las fracciones livianas del crudo son destiladas como respuesta a los cambios de temperatura.

Posterior a esta región se encuentra la zona de condensados la cual es caracterizada por ser una región de transición de temperatura, donde los volátiles se condensan por el diferencial de temperatura.

La última zona es la parte inalterada del yacimiento, la cual no ha sido afectada por la inyección de vapor y se encuentra cercana al pozo productor. El incremento en la producción de aceite ocurre por el efecto de los mecanismos de recuperación y el cambio en las propiedades del petróleo a través del yacimiento.

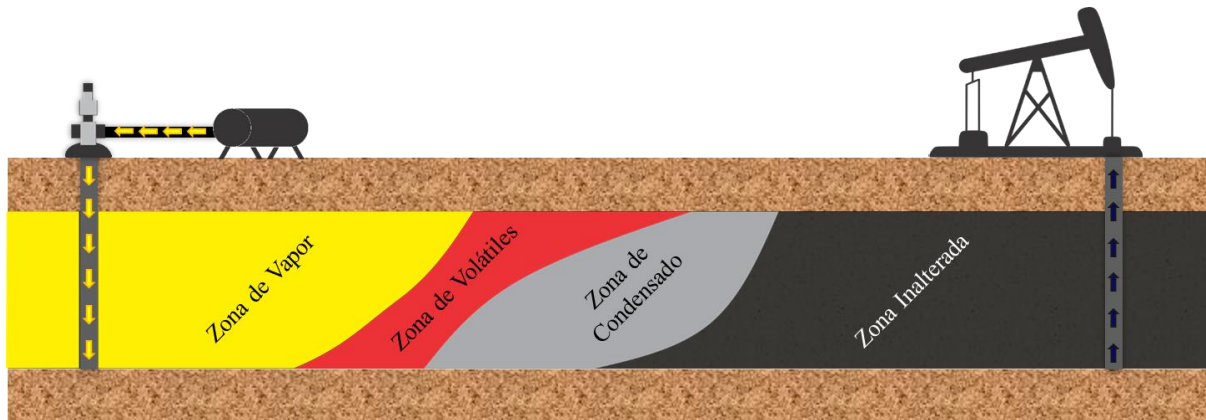


Figura 3 Esquema Proceso de Inyección Continua de Vapor. Adaptado de: Alikhlalov & Dindoruk, (2011) Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection, 1–16. <https://doi.org/10.2118/146612-ms>

1.2. Reacciones de acuatermolisis

La producción de algunos gases ácidos asociados a la implementación de la inyección de vapor planteó la posibilidad de la ocurrencia de reacciones químicas en el yacimiento, las cuales han sido investigadas durante los últimos años. De acuerdo a la etapa de explotación del yacimiento y la temperatura característica de cada proceso, se pueden encontrar diferentes regiones donde ocurren reacciones, como se muestra Figura 4. La región de maduración está asociada a una formación donde únicamente los procesos de sedimentación y depositación se han presentado, aquella en la cual no se ha empleado un método de recobro térmico. La ventana de Acuatermolisis es un término relacionado al conjunto de reacciones químicas que pueden ocurrir durante la aplicación en un proceso de inyección de vapor (Hyne, 1986). Finalmente, la región de craqueo térmico se

caracteriza por alcanzar altas temperaturas relacionadas a la inyección de aire al yacimiento en un proceso de combustión in-situ.

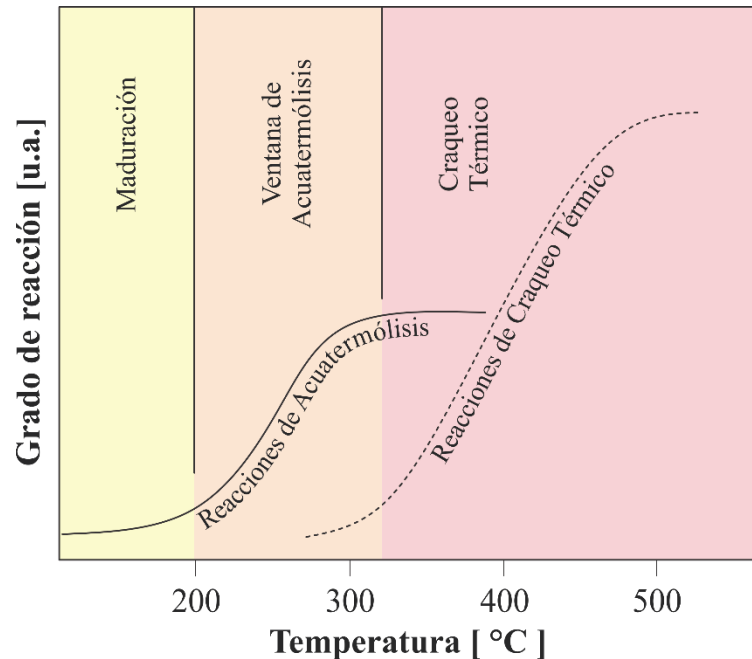


Figura 4 Grado de reacción de acuerdo a la temperatura de yacimiento. Adaptado de: Hyne, 1986
 Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

Tomando en consideración los rangos de temperatura operados en un proceso de inyección de vapor, se observa que la ventana de acuatermolisis es la zona que se encuentra en el intervalo de temperatura entre 200°C a 325°C (Hyne, 1986), por lo cual se toma como base para la presente investigación. Las reacciones de acuatermolisis son producto de un proceso químico resultante del contacto del aceite pesado y el vapor en el rango de temperatura anteriormente mencionado. El petróleo en yacimiento sufre una transformación, consecuencia de la energía suministrada por el vapor y la mineralogía presente en la matriz, generando productos como 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 (HCS) como se aprecia en la ecuación 1.



En las reacciones de acuatermólisis existen reacciones intermedias las cuales están relacionadas a subprocesos de hidrólisis, pirólisis, reacciones de *Water Gas Shift* e hidrodesulfuración (Muraza & Galadima, 2015). En el proceso de *Water Gas Shift* se genera una reacción de tipo reversible donde el monóxido de carbono (CO) y el ácido sulfhídrico (H₂S) son transformados en dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂); y de manera inversa como se observa en la ecuación 2



En la región de transición entre la ventana de acuatermólisis y la zona de craqueo térmico se puede reconocer el esquema de reacción principal teniendo en cuenta el tipo de división de enlaces y la proporción de la transformación de la fase líquida a otras fases. En el proceso de inyección de vapor se alcanzan temperaturas donde la reactividad del aceite permite el rompimiento de las cadenas C-S-C y C-N-C, a diferencia de un proceso de combustión in-situ donde las cadenas que se destruyen son C-O-C y C-C. En cuanto a la transformación de la fase líquida, en la Figura 5 se representa su proporción de acuerdo a la temperatura del medio. En la región de la ventana de acuatermólisis existe una muy baja conversión líquido-líquido, así como una mínima conversión a la fase gaseosa resultado de la baja reactividad del aceite. En cambio, en la región de craqueo térmico se evidencia una mayor conversión a la fase gaseosa y a su vez la aparición de una fase sólida, que corresponde a la generación de coque. A condiciones normales, las reacciones de acuatermólisis producen cantidades considerables de ácido sulfhídrico, lo que se constituye un problema en la integridad de los pozos de producción, el manejo del crudo y las condiciones de seguridad y salud de los operarios (Violaine Lamoureux-Var & Barroux, 2013).

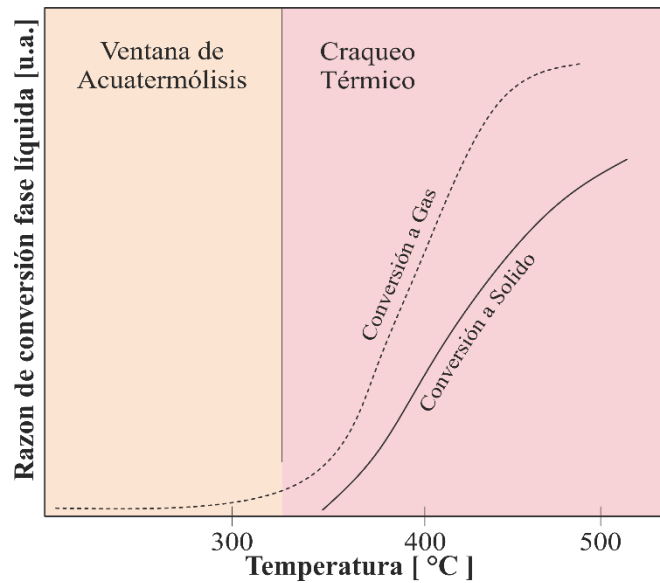


Figura 5 Proporción de conversión de la fase líquida de acuerdo a la temperatura de operación. Adaptado de: Hyne, 1986 Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

1.2.1. Acuatermolisis catalítica. El uso de un catalizador en un proceso de inyección de vapor ha sido estudiado en diversas investigaciones apreciadas de forma resumida en el Tabla A.1. La adición del catalizador al proceso permite disminuir la energía de activación necesaria para la ocurrencia total de la reacción, en un menor tiempo y con menos requerimientos energéticos. La acuatermolisis catalítica es el proceso que representa la adición de un catalizador dentro de un proceso de inyección de vapor, permitiendo obtener efectos adicionales como: pirólisis, isomerización, apertura de anillos, oxigenación, alcoholización, esterificación y despolimerización (Wang, Chen, He, Li, & Yang, 2010).

El efecto generado en la adición de una sal metálica al yacimiento se evidencia en la generación de los naftenatos metálicos, así como en la variación de la velocidad de rompimiento de estructuras C-S-C (Hyne, 1986). En estos enlaces, los átomos de carbono pueden ser estructuras aromáticas complejas y/o estructuras alifáticas, y su rompimiento se genera principalmente en el enlace azufre

con la estructura alifática, debido a la baja energía de requerida en su rompimiento. De este proceso de división se obtiene sulfuro metálico, por medio de la liberación del azufre; estructuras aromáticas estabilizadas, por medio del hidrógeno formado durante las reacciones de *water gas shift*; y estructuras alifáticas libres, como se observa en la Figura 6 (a). En este escenario se destaca el desempeño del naftenato metálico para formar catalizador in situ (sulfuro metálico) así como la disminución de la aromaticidad y la ganancia de estructuras alifáticas, que representa la ganancia de componentes livianos. Si la presencia de hidrógeno no es suficiente para generar la estabilización de los radicales libres, estos pueden agruparse entre sí generando policondensación de anillos aromáticos ocasionando un efecto adverso al proceso esperado, como se evidencia en la Figura 6 (b). Si el azufre se encuentra enlazado a dos estructuras alifáticas el rompimiento de las cadenas será menos complejo, dando lugar a una mayor generación de sulfuro metálico y estabilización de estructuras, como se muestra en la Figura 6 (c).

Los cambios en la estructura química del hidrocarburo son conocidos como *upgrading* o mejoramiento in situ, análogo a una refinería en yacimiento. Estos cambios en las propiedades fisicoquímicas del crudo podrían generar un efecto positivo sobre el factor de recobro del campo y una disminución en la cantidad de tratamientos necesarios en superficie.

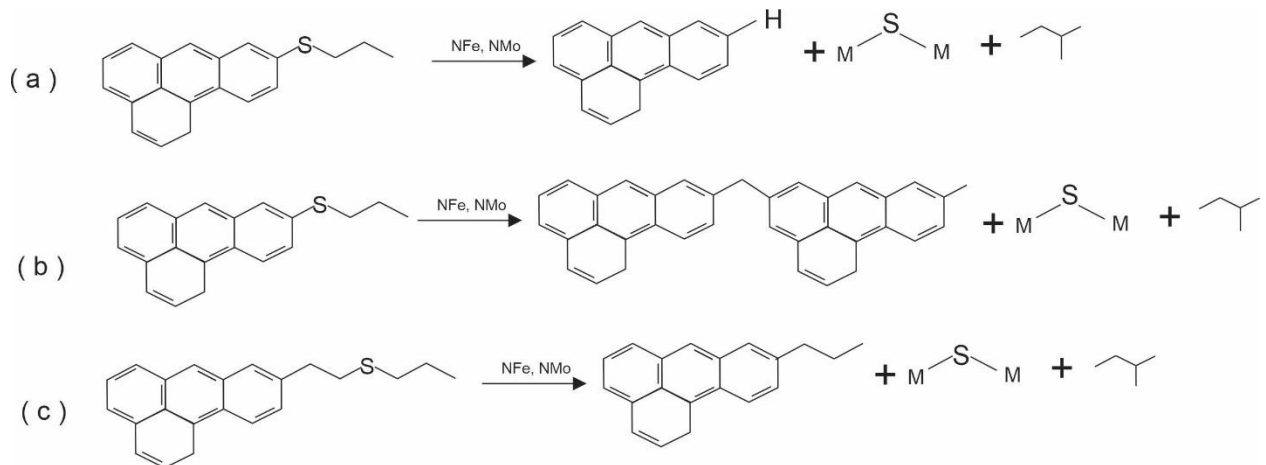


Figura 6 Efecto del catalizador sobre los radicales libres. Adaptado de: Hyne, 1986 Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

Debido a la posibilidad de implementar este proceso en yacimiento y consolidarlo como una tecnología híbrida surgen interrogantes sobre el tipo de catalizador que debe ser empleado, su concentración óptima y bajo qué tipo de esquema será inyectado. Diversos autores han estudiado el tipo de ion metálico a emplear como catalizador destacando: aluminio, carbono, cobalto, cobre, cromo, fósforo, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, sílice, titanio, tungsteno, vanadio y zinc. (Chavez-Morales & Pereira-Almao, 2016; Chen, He, Wang, & Li, 2010; Foss, Petrukhina, Kayukova, Amerkhanov, & Romanov, 2018; Hao, Su, Chen, Zhao, & Hong, 2015; Hassanzadeh et al., 2009; Hendraningrat, Souraki, & Torsater, 2014; Hyne, 1986; Jiang, Liu, Y, & Zhong, 2005; Kudryashov et al., 2017; Olvera et al., 2014; Shuwa, Al-Hajri, Mohsenzadeh, Al-Waheibi, & Jibril, 2016; Sitnov, Mukhamatdinov, Vakhin, Ivanova, & Voronina, 2018; Wang et al., 2010; Wu, Lei, Yao, & Jia, 2010). Chao, Chen, Li, Zhang, y Dong (2012) expresan que los catalizadores pueden ser agrupados de manera general en cuatro categorías: minerales, solubles en agua, solubles en aceite y dispersos.

Un ejemplo de este tipo de estudios fue el realizado por Hyne (1986) quien llevó a cabo pruebas de acuatermolisis a dos tipos de crudos diferentes provenientes de Venezuela y Canadá. Hyne analizó el comportamiento y reactividad que presentaba el crudo a través de reactores de cuarzo, acero y aleaciones Hastelloy C276. Las condiciones operacionales empleadas fueron temperaturas con rango de 200°C a 300°C, tiempos de residencia de 0h a 84h y empleó iones metálicos como agentes catalizadores en las reacciones. Como se aprecia en la Figura 7, la adición de un catalizador permite obtener una mejora en el crudo resultante, como se evidencia en la reducción de la viscosidad de la muestra canadiense. De igual manera, se evidenció de importancia realizar una prueba de compatibilidad con el catalizador a emplear ya que dependiendo la reactividad del crudo se pueden obtener resultados no deseados como se observó en el caso del crudo venezolano. De acuerdo a esto, cada ion metálico empleado desarrolla una eficiencia diferente, asociado a su vez a la reactividad del crudo presenten el yacimiento.

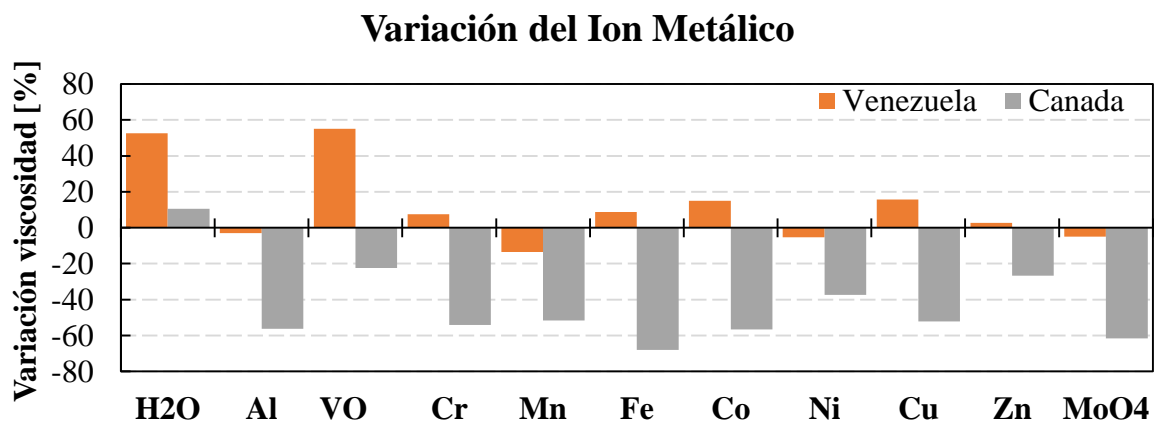


Figura 7 Comportamiento de la viscosidad obtenido por pruebas de acuatermolisis catalítica a 240°C en dos crudos pesados. Adaptado de: Hyne, (1986) Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.

La variación en la concentración de los catalizadores empleados en diversos estudios es un aspecto de interés en la presente investigación. Entre las pruebas que se encuentran en la literatura se destacan valores entre 0 wt% hasta 1 wt% respecto al crudo, con una mayor tendencia de empleo en valores dentro del rango de 0 wt% a 0,004 wt%. (Chao et al., 2012; Hamed Shokrlu & Babadagli, 2013; Hashemi & Pereira, 2011; León Naranjo, Muñoz Navarro, León Bermudez, & Bottia, 2018; Liu et al., 2015; Mohammad & Mamora, 2008; Nares, Schacht-Hernandez, Ramirez-Garnica, & Cabrera-Reyes, 2007; Rivas, Campos, & Borges, 1988a; Yi, Babadagli, & Li, 2018; Yusuf, Al-Hajri, Al-Waheibi, & Jibril, 2016b).

Dentro de los estudios encontrados en la literatura, se destaca el realizado por Zhong, Liu, Fan, y Jiang (2003), quienes trabajaron con una muestra de crudo procedente del Campo Liaohe con rangos de temperatura entre 160°C a 260°C y tiempos de residencia de 24 horas a 240 horas. El hidrocarburo presentaba una viscosidad inicial de 220000 cP y una composición SARA de 17.4% Saturados, 19.2% Aromáticos, 43.9% Resinas y 19.5% Asfaltenos. Antes de realizar la evaluación del comportamiento de la concentración, seleccionaron el catalizador a evaluar. Los catalizadores empleados fueron iones metálicos de hierro (Fe), cobalto (Co), molibdeno (Mo) y níquel (Ni), donde fue seleccionado el hierro como compuesto químico a evaluar considerando el rendimiento alcanzado y su valor comercial. En la Figura 8 se observa el comportamiento de los valores de viscosidad con respecto a la variación en la concentración del catalizador. Se aprecia que a bajas concentraciones la disminución de viscosidad se da en gran magnitud, pero a medida que se incrementa la concentración, se observa una estabilización en la reducción de la viscosidad. A su vez se observa que a altas concentraciones se aprecia un aumento en los valores de viscosidad, concluyendo que a la concentración no es proporcional a la reducción de viscosidad todo el tiempo.

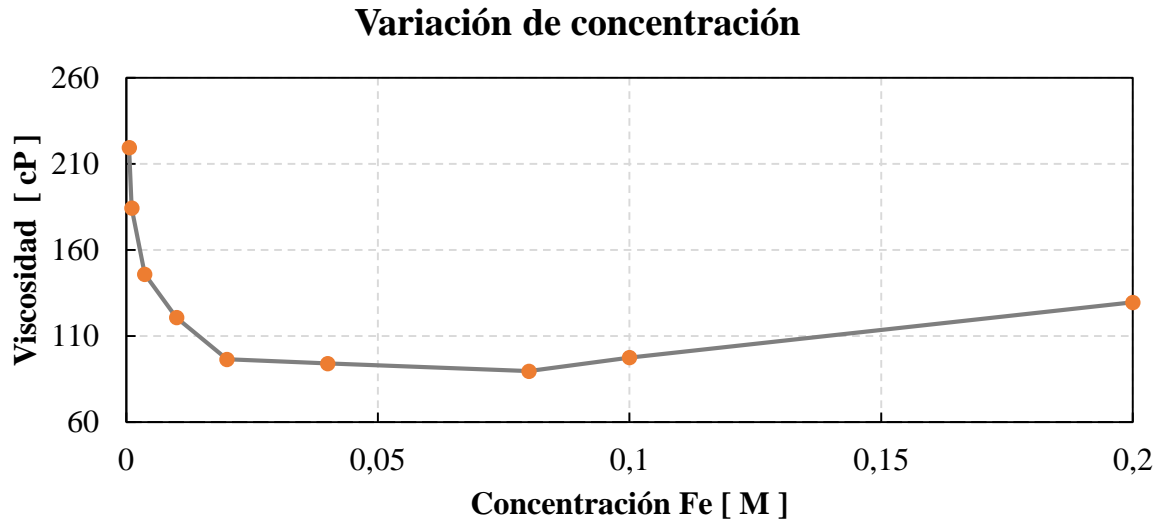


Figura 8 Comportamiento de la viscosidad al variar la concentración de un catalizador. Adaptado de de: Zhong et al. (2003) Liaohe Extra-Heavy Crude Oil Underground Aquathermolytic Treatments Using Catalyst and Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions

2. Metodología experimental

La presente investigación se enfocó en evaluar el efecto de la concentración de catalizador sobre la eficiencia de las reacciones de acuatermolisis. Para esto, se planteó un montaje experimental con pruebas estáticas de interacción fluido-fluido, donde se simulaban físicamente las reacciones de acuatermolisis catalítica a condiciones de un proceso de inyección de vapor.

2.1. Diseño experimental

La evaluación experimental de un fenómeno es una etapa necesaria que debe ser realizada antes de la implementación de una tecnología a gran escala, evaluando y optimizando la influencia de diferentes parámetros sobre el proceso. El diseño experimental es un esquema planteado para el desarrollo de la investigación, donde se seleccionan los factores variables y fijos, definiendo así la profundidad de indagación deseada. En el desarrollo y fortalecimiento de una nueva tecnología como respuesta a las necesidades actuales de la industria, debe contarse con un diseño robusto, adecuado y objetivo.

A través del presente trabajo de investigación se busca evaluar el efecto de la concentración y del tipo de catalizador sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo. Para ello, se desarrolló un diseño mixto 2^k representado en la Figura 9 donde se analizaron todas las posibles combinaciones de los niveles de factores (k) con dos variables diferentes en ensayos completos. El diseño experimental fue desarrollado tomando los valores de los parámetros operacionales con base a la revisión literaria realizada, mostrada en el capítulo 1 y tabulada en la Tabla A.1 como se describió anteriormente. En esta investigación se manejaron como constante las variables de temperatura, con un valor de 270°C ; la presurización del sistema, con una presión de 798 psia a condiciones de vapor saturado; y el tiempo de residencia, con un lapso de 65 horas.

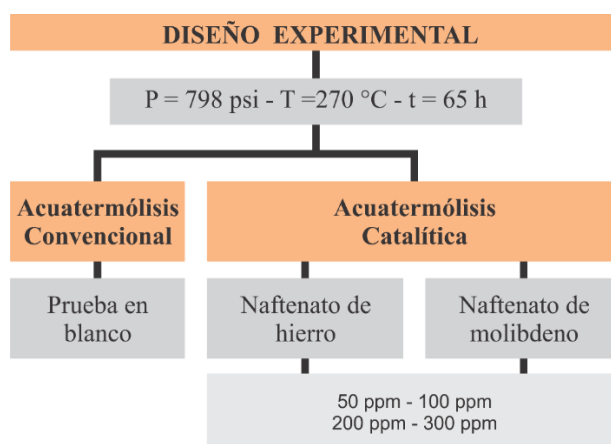


Figura 9 Diseño experimental planteado para el presente trabajo.

El diseño mixto 2*5 seleccionado evaluó el uso de dos (2) catalizadores, con la variación en cinco (5) concentraciones de ion metálico del catalizador empleado: 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 300 ppm. Los compuestos químicos empleados como catalizadores en las reacciones fueron naftenatos con diferente base de ion metálico: hierro y molibdeno. A través de la revisión en las fichas técnicas de los mismos se recopilaron las propiedades mostradas en la Tabla 1. Estos catalizadores fueron seleccionados con base en el rendimiento y los resultados obtenidos en estudios previos (Hyne, 1986; Nares et al., 2007; Zhong et al., 2003). Adicionalmente se planteó la realización de una prueba de acuatermólisis convencional en ausencia de catalizador. Estas pruebas fueron aplicadas a un muestra de crudo de un campo colombiano, donde actualmente se está implementando las técnicas de inyección cíclica y continua de vapor de manera convencional (Becerra O, 2019). En la Tabla A.2 se encuentra reportada la cantidad de fluidos cargada en el reactor en cada una de las pruebas realizadas.

Tabla 1 *Propiedades de los catalizadores empleados*

Propiedad	Naftenato de hierro	Naftenato de molibdeno
Densidad [g/ml]	1. 4464	1. 4464
Ion metálico [%]	6	6

2.2. Equipos de Laboratorio

2.2.1. Reactor tipo *Batch*. El reactor tipo *batch* marca AISI 316 (Swagelok) utilizado en el laboratorio es un sistema cerrado, el cual presenta un volumen interno de aproximadamente 168 cm³ con un diámetro interno de 3,8 cm. El equipo está compuesto por un recipiente cilíndrico de 1278.65 g y una tapa con roscado interior de 697.04 g para un peso total del reactor de 1975.69 g. La unión debe ser lubricada previa al inicio de la prueba para garantizar el mantenimiento del sello ante las altas presiones y temperaturas a la que es sometido. El reactor cuenta con una válvula en la parte superior para el acople con otros sistemas del equipo: agitación mecánica y presurización.

2.2.2. Baño térmico.

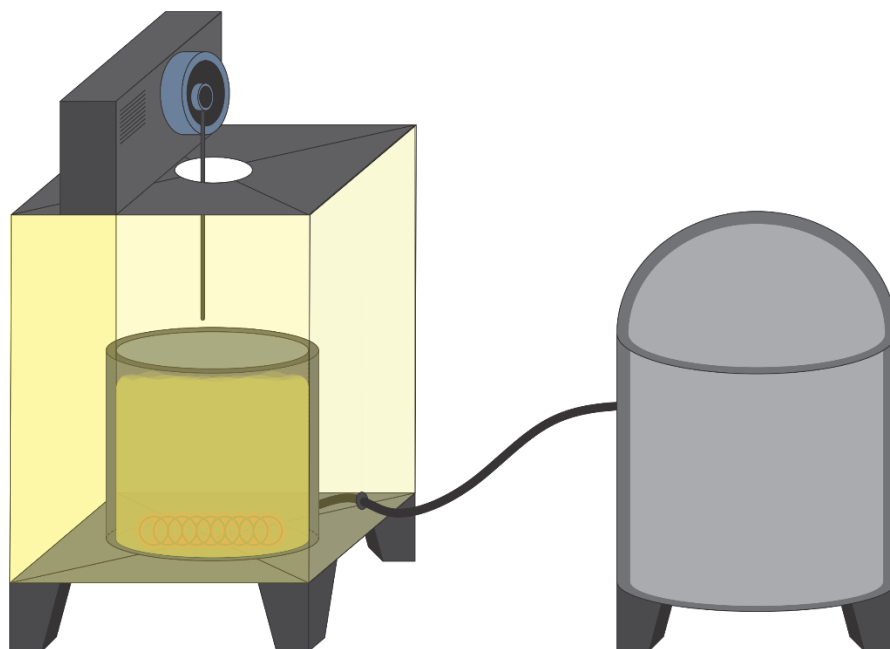


Figura 10 Representación gráfica del baño térmico ubicado en el laboratorio Grupo de Investigación de Corrosión (GIC) en las instalaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará.

El baño térmico de marca Techne-calibration es un sistema que permite al reactor alcanzar las condiciones operacionales adecuadas para la ocurrencia de las reacciones durante el desarrollo de

la prueba. Como se observa en la Figura 10 el sistema consta de tres secciones principales: el sistema térmico, el sistema mecánico y el sistema de suministro de aire.

- Sistema térmico: compuesto por un recipiente con aislante térmico relleno de óxido de aluminio, que cumple la función de medio transmisor de la energía. En el fondo del recipiente se cuenta con resistencias eléctricas que calientan el óxido de aluminio hasta alcanzar la temperatura ajustada en los controles. A su vez, cuenta con un conducto por el cual es suministrado el aire en el fondo del recipiente para generar fluidez del óxido.
- Sistema mecánico: compuesto por una biela la cual suministra la agitación mecánica al reactor a través de un brazo conectado a la válvula del mismo. El movimiento del mecanismo se encuentra impartido a través de un tablero de control, donde se fija las revoluciones por minuto a las cuales gira.
- Sistema de suministro de aire: conformado por un compresor que se encarga del suministrar una corriente de aire al sistema térmico con el objetivo de generar movimiento del óxido de aluminio.

Todos los sistemas son automatizados a través de un tablero de control del equipo donde se pueden ajustar los valores de temperatura del sistema, las revoluciones de agitación y el flujo del suministro de aire. El sistema puede ser operado por hasta cinco (5) días continuos, pero se recomienda que un tiempo adecuado es de tres (3) días. El sistema a su vez es asistido con un ventilador para evitar su recalentamiento, diversas válvulas para su manipulación y tuberías de conexión.

2.2.3. Centrífuga . Una vez la prueba finaliza es necesario separar las fases agua aceite para su posterior caracterización. Para cumplir con este objetivo se emplea un equipo de centrifuga Hettich Universal 320 R utiliza el principio de centrifugación: aceleración de las fuerzas gravitacionales, donde se usa el diferencial de densidades de dos sustancias bien definidas y que se encuentran en emulsión, para por medio de fuerzas rotacionales, generar expulsión de las partículas de líquido de mayor densidad, en este caso es el agua, y permitir la caída por las paredes del tubo y deposición en el fondo; el fluido de menor densidad, en este caso el crudo, queda flotando en la parte superior del tubo bien cerrado, creando una eficiencia notable de separación con respecto a la sedimentación por fuerzas gravitacionales. Es un equipo de mesa con dimensiones: 257 mm de alto, 366 mm de ancho y 430 mm de fondo, un peso de 25 Kg, alcanza una velocidad máxima de 15000 revoluciones por minuto y cuenta con una capacidad máxima de 4 tubos de 100 ml c/u.

2.3. Protocolo experimental

El desarrollo de cada una de las pruebas planteadas se ejecutó por medio de un protocolo experimental que garantizó el cumplimiento de todas las condiciones contempladas en el diseño. Este fue seleccionado por medio de revisión literaria, con el objetivo de generar la obtención de resultados típicos de procesos de la acuatermólisis catalítica. Las pruebas experimentales fueron realizadas siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Inicialmente, se procede a realizar la verificación y limpieza del reactor, para continuar con la medición del peso del reactor vacío en una balanza antes de someterlo a las pruebas.
2. Una vez se tenga tarada la balanza, se continua con la adición de la muestra de crudo, catalizador y un agitador magnético al reactor que permitirá mantener la agitación. Las cantidades de masa cargadas pueden apreciarse en la Tabla A.2.

3. Continuando, se sitúa el reactor sobre una plancha de calentamiento con agitador magnético a 60°C a 400 revoluciones por minuto por 2 horas, con el objetivo de homogeneizar la muestra.
4. Posteriormente, se adiciona una cantidad de agua desionizada y un número de balines de agitación con la finalidad de garantizar el movimiento interno durante las pruebas.
5. Se procede a lubricar las roscas de la tapa y el reactor con el fin de garantizar hermeticidad y sellado a las condiciones de la prueba.
6. Siguiendo el proceso, se cierra el reactor con la ayuda de una prensa mecánica, y se posiciona la tapa sobre el reactor de manera ajustada garantizando el aislamiento del sistema.
7. Para garantizar la presurización del sistema, se le adiciona el gas confinante al reactor hasta alcanzar la presión de prueba deseada. En este caso, el gas inerte seleccionado fue nitrógeno.
8. Se procede a comprobar que se cuenta con sello adecuado del reactor a través de prueba de fugas, sumergiendo en un recipiente con agua y evidenciando la ausencia de burbujas.
9. A continuación, se instala el reactor dentro del baño térmico, el cual debe ser verificado periódicamente cada 19 horas para evidenciar un correcto funcionamiento del sistema.
10. Una vez finalizada la prueba, se desmonta el reactor y se le permite enfriar. Posterior a esto, se envasan los fluidos resultantes y se centrifuga por 30 min a 70 °C con 300 rpm, tiempo recomendado por los laboratoristas del grupo de investigación.
11. Completa la separación de la muestra, se envasa el crudo objetivo en viales para su posterior análisis en las respectivas pruebas de caracterización.

2.4. Técnicas de caracterización de muestras

2.4.1. Densidad. Después del desarrollo de la prueba, se espera que la densidad de las muestras disminuya en consecuencia con la adición de catalizador. Esta propiedad se encuentra directamente relacionada con la gravedad específica del fluido, la cual contempla la densidad de referencia de fluidos estándar tal como el agua (1 g/cm^3) y el aire (0.0012 g/cm^3) como se muestra en la ecuación 3. A su vez, es posible relacionar la gravedad específica con la gravedad API de un crudo a través de la ecuación 4.

$$SG_{fluido@SC} = \frac{\rho_{fluido}}{\rho_{referencia}} \quad (3)$$

$$^{\circ}API_{fluido} = \frac{141.5}{SG_{fluido@SC}} - 131.5 \quad (4)$$

La densidad es una propiedad bastante sensible a mediciones directas y más aún cuando se mide en crudos pesados. Teniendo en cuenta esto, la medición de la densidad de las diferentes muestras fue realizada de la función de probabilidad como se explica en la sección 2.4.6. *Modelo PCA (Principal Components Analysis)*.

2.4.2. Viscosidad. La viscosidad es una propiedad física fundamental para la caracterización de un crudo mejorado, especialmente para la evaluación de proyectos EOR térmicos híbridos. Las muestras fueron evaluadas por medio de un reómetro Anton Paar, el cual cuantifica el esfuerzo cortante (τ_{xy}) que la muestra les proporciona a dos platos paralelos con un espaciamiento controlado determinando la rapidez de deformación (du/dy) normalizada.

Un Reómetro Anton-Paar puede caracterizar muestras en una celda integrada que tolera variaciones de temperaturas en un rango entre -60°C y 135°C , a través de un control de temperatura Peltier para altas velocidades de calentamiento y enfriamiento generando cálculos automáticos de corrección de grados API, índice de viscosidad, entre otros. Este equipo no requiere

baños ni capilares y permite determinar la viscosidad cinemática (ASTM D7042), la viscosidad dinámica (ASTM D2270), la densidad (ASTM D4052), la gravedad API (API 2540 y ASTM D1250) y el índice de viscosidad (ASTM D2270). Para la medición de la viscosidad se cargó en los platos paralelos una muestra representativa de cada crudo a evaluar, se estabilizó la temperatura inicial y se ajustó el equipo para la medición a temperaturas entre 20°C y 50°C.

2.4.3. Curva de destilación simulada. La destilación simulada es una técnica empleada en la evaluación de la eficiencia de un proceso de conversión, analizando la ganancia o pérdida de compuestos livianos de la muestra, aplicada en gran medida en procesos de refinería y tratamiento (Riaño Navarro, León Bermudez, & Laverde Cataño, 2015). Su curva característica describe la temperatura que se requiere para destilar cada fracción del crudo, desde el *Initial Boiling Point* (IBP) de aproximadamente 0.5% hasta el *Final Boiling Point* (FBP). Este último parámetro varía dependiendo el tipo de crudo, con valores característicos para crudos pesados entre 60% y 70%, mientras que en crudos livianos puede alcanzar hasta un 85% o 90%.

El equipo empleado para realizar la medición de las curvas de destilación es un cromatógrafo de gases HP 6890, el cual emplea aproximadamente 0.2 gr de muestra. En esta técnica de separación las moléculas de una mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y la fase móvil gaseosa como helio, hidrogeno, argón, nitrógeno, entre otros. Los compuestos se desplazan en un equilibrio de fases a lo largo de una columna permitiendo que se presenten diferentes tiempos de retención dependiendo de la afinidad de los compuestos con la fase y la temperatura de vaporización. Según Wauquier (2004), el tiempo de retención es correlacionado por medio de una curva de calibración obtenida en una corrida bajo las mismas condiciones para una mezcla de hidrocarburos conocida como lo son los n-alcános. La destilación simulada se realiza siguiendo la norma ASTM D7169 para muestras con puntos de ebullición de hasta 720° C. Los datos obtenidos

pueden ser agrupados en pseudocomponentes por intervalos de temperatura, permitiendo observar cambios como la ganancia de componentes más livianos evidenciada en un aumento del porcentaje en peso destilado a temperaturas medias como lo son 100°C a 250 °C. En general, este análisis permite obtener la distribución de puntos de ebullición de diferentes pseudocomponentes hidrocarburos, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 *Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación simulada.*

Pseudocomponente identificado	Intervalo de temperatura [°C]
Nafta 1	IBP (<i>Initial Boiling Point</i>) - 60
Nafta 2	60 - 107
Nafta 3	107 - 152
Nafta 4	152 - 199
Kerógeno	199 - 249
ACPM liviano	249 - 315
ACPM pesado	315 - 371
Destilados livianos	371 - 427
Destilados medianos	427 - 482
Destilados pesados	482 - 565
Fondos de vacío	> 565

Para la evaluación de los datos obtenidos con las curvas de destilación simulada, se procedió a comparar el porcentaje de conversión obtenido para cada una de las pruebas a 300°C a través de la ecuación 5. Para calcular este valor es necesario conocer la fracción del componente gaseoso (X_{gas}) que fue generado durante cada prueba, la cual debe ser añadida a la fracción líquida destilada a 300°C. También se debe conocer el porcentaje en peso destilado a esta temperatura para el crudo base ($Wt_{@300^{\circ}C}$ base) y cada muestra ($Wt_{@300^{\circ}C}$ muestra) obtenidos por medio de las curvas de destilación simulada.

$$X_{muestra} = \frac{(Wt_{@300^{\circ}C} \text{ base} - Wt_{@300^{\circ}C} \text{ muestra} - X_{gas} \text{ muestra})}{Wt_{@300^{\circ}C} \text{ base}} * 100 \quad (5)$$

2.4.4. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR ATR. A través del análisis de los espectros obtenidos por medio del FTIR es posible analizar y observar la existencia de las fracciones S.A.R.A. como se ha determinado en diversos estudios (A. V. Vakhin, Mukhamatdinov, et al., 2018; A. V. Vakhin, Aliev, et al., 2018a, 2018b). Estas fracciones hacen referencia a la división generada al crudo en cuatro componentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los saturados son compuestos hidrocarburos principalmente alcanos, los cuales tienen arreglos de carbono e hidrógeno donde las moléculas se encuentran saturadas de hidrógeno. Los aromáticos están compuestos por lo menos un anillo de benceno de seis carbonos, los cuales debido a su estabilidad pueden ser tóxicos al ambiente. Las resinas y asfaltenos son compuestos polares resultados de su enlace con átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno, ocasionando que su comportamiento sea diferente a los otros compuestos. Estos compuestos polares pueden ser pequeños como lo son las resinas, responsables de la adhesión del hidrocarburo, o grandes como los asfaltenos. (Fingas, 2011).

La espectroscopia por infrarrojo representa la cantidad de energía absorbida por los grupos funcionales presentes en la muestra y puede ser representada en función de la absorbancia o la transmitancia. Estas mediciones fueron adquiridas en un equipo FTIR Tensor II Bruker, en el rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , correspondiente al rango espectral de infrarrojo medio. El equipo cuenta con una celda ATR equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con un ángulo de incidencia constante de 45 grados. Se empleó el software OMNIC para adquisición del espectro en formato de texto (.txt) el cual viene licenciado con la adquisición del equipo por parte del grupo de investigación. Se empleó un valor de barrido de 32 scans, intentando obtener la mayor calidad en la relación señal-ruido para obtener un resultado representativo. Para la toma de cada una de las pruebas se colocó una muestra representativa de crudo de cada corrida sobre el cristal de diamante,

se ajustó el equipo y la medición fue estructurada por medio de transformadas de Fourier en un espectro.

Esta técnica permite la identificación y concentración de grupos funcionales presentes en las muestras, como lo representa Alhumaidan, Hauser, Rana, & Lababidi, (2016) en su investigación. La presencia de grupos funcionales es asociada a la existencia e intensidad de picos características de cada grupo sobre las señales reportadas (cm^{-1}). Debido a la gran cantidad de grupos funcionales y su complejo entendimiento, se han desarrollado análisis cualitativos y cuantitativos de los cambios en los grupos funcionales que sufre el crudo después de ser sometido a procesos de acuatermolisis catalítica, por medio de parámetros moleculares, como se observa en estudios encontrados en literatura (Douda, Alvarez, & Bolaños, 2008; A. V. Vakhin, Mukhamatdinov, et al., 2018; A. V. Vakhin, Sitnov, et al., 2018; A. V. Vakhin, Aliev, et al., 2018b). El análisis cuantitativo es desarrollado por medio de parámetros moleculares como: aromaticidad, longitud de cadenas alquílicas, aromaticidad, oxidación, sulfuración, grado de condensación y ramificación de la muestra asociado a las señales características. En la Figura 11 se muestra un espectro del crudo base tomado en esta investigación, donde se identifican los picos correspondientes a señales características reportadas en la Tabla 3, a partir de los trabajos presentados por Douda et al. (2008) y A. V. Vakhin et al. (2018).

Tabla 3 Descripción de los picos encontrados en los espectros de infrarrojo

Pico	Longitud de onda cm^{-1}	Estructura encontrada
1	747	Enlaces aromáticos CH lineales a la molécula
2	812	Enlaces aromáticos CH perpendiculares a la molécula
3	870	Condensación angular de los anillo aromáticos
4	1033	Grupos sulfóxidos
5	1375	Grupo metil CH_3
6	1455	Grupo metileno CH_2CH_3
7	1607	Estructuras aromáticas $\text{C}=\text{C}$

8	1707	Grupos carbonilo en los ácidos
9	2921	Grupos CH ₂
10	2960	Grupos CH ₃

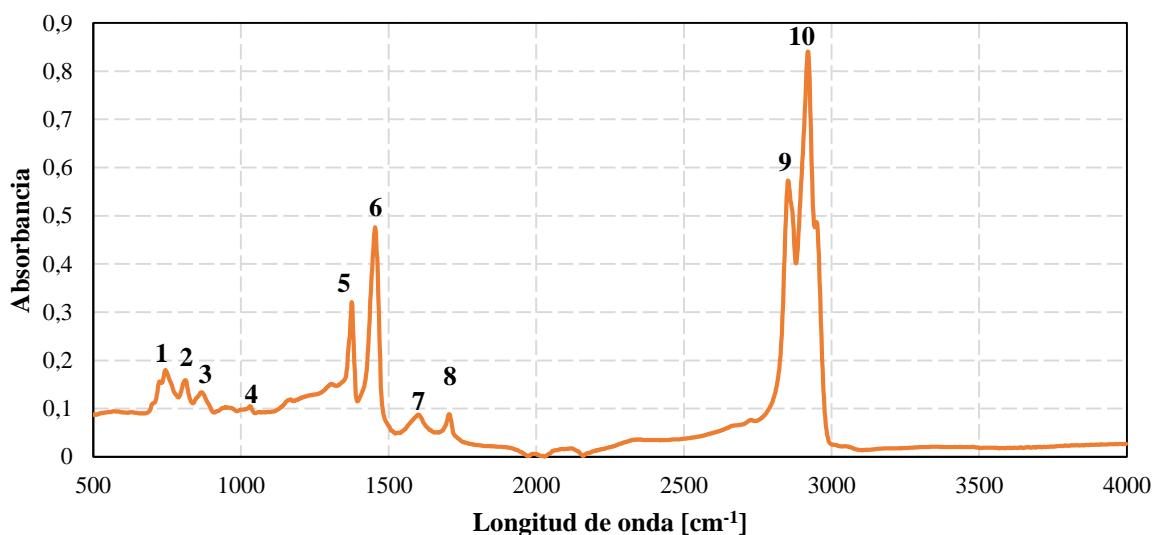


Figura 11 Espectro crudo de estudio e identificación de picos

A partir de estas señales típicas se pueden obtener 7 parámetros moleculares diferentes: del C1 a C6, que se obtienen mediante las ecuaciones 6-11, como lo fue presentado en el estudio de A. V. Vakhin, Aliev, et al. (2018b); y el C7, representado por la ecuación 12, analizado por Douda et al. (2008).

Aromaticidad
$$C1 = \frac{I_{1600}}{I_{720}} \tag{6}$$

Oxidación
$$C2 = \frac{I_{1710}}{I_{1455}} \tag{7}$$

Branching
$$C3 = \frac{I_{1375}}{I_{1455}} \tag{8}$$

Parafinicidad
$$C4 = \frac{(I_{747} + I_{1735})}{I_{1600}} \tag{9}$$

$$\text{Sulfuración} \quad C5 = \frac{I_{1030}}{I_{1465}} \quad (10)$$

$$\text{Grado de Condensación} \quad C6 = \frac{I_{870}}{(I_{747} + I_{812})} \quad (11)$$

$$\text{Longitud de cadenas alquílicas} \quad C7 = \frac{I_{2927}}{I_{2957}} \quad (12)$$

A partir de estos parámetros se puede realizar un análisis composicional químico completo, permitiendo observar los efectos que tienen la ocurrencia de las reacciones en el crudo.

2.4.4.1. Aromaticidad. Es la cuantificación de la cantidad de estructuras aromáticas o bencénicas presentes en el crudo. Está directamente asociado a la estabilización que proporcionan las resinas, y su magnitud no se relaciona directamente con alguna propiedad fisicoquímica del crudo, debido a que pueden existir mayor cantidad de estructuras aromáticas en una muestra con respecto a un crudo base, pero que estas sean estructuras bencénicas de menor complejidad.

2.4.4.2. Oxidación. Este parámetro está asociado a la presencia de oxígenos y aromáticos desprendidos después del rompimiento de las resinas. También está asociado al contenido de grupos carboxílicos (C=O) formados en los fragmentos del crudo mejorado. Se esperan cambios proporcionales al parámetro de aromaticidad.

2.4.4.3. Ramificación. Este parámetro cuantifica que tan ramificadas son las estructuras alifáticas y bencénicas después del rompimiento de otras estructuras más complejas. Un incremento en la cantidad de radicales libres de hidrógeno, puede formar estructuras más ramificadas.

2.4.4.4. Parafinicidad. Son generadas a partir de los componentes polares de las resinas, y cuantifican la cantidad de estructuras alifáticas presentes en una muestra. Este parámetro está relacionado directamente con la longitud de cadenas alquílicas y la ramificación. Si las cadenas alquílicas se rompen pueden formar parafinas, pero si se ramifican y no existe hidrógeno pueden formar isoparafinas.

2.4.4.5. Sulfuración. Este parámetro es esencial en la presente investigación, debido a que mide la cantidad de sulfóxidos y sulfonas que se están formando producto de las reacciones. Cuando este parámetro es bajo representa que una gran parte del azufre que es separado de las cadenas de hidrocarburos no se está convirtiendo en sulfóxidos o sulfonas, sino que está formando el sulfuro metálico, catalizador in situ que optimiza la calidad de las propiedades fisicoquímicas del crudo.

2.4.4.6. Grado de condensación. Este parámetro está directamente relacionado con las reacciones de policondensación. Un valor alto en este parámetro representaría la carencia de hidrógeno para estabilizar las moléculas complejas que se han roto.

2.4.4.7. Longitud de cadenas alifáticas. Este parámetro mide la extensión que tienen las cadenas alifáticas. Está directamente relacionado con todos los parámetros y una mayor longitud en las cadenas puede representar mejores propiedades fisicoquímicas.

2.4.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible. La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) es una técnica de emisión de fotones, en la que se analiza la región visible del espectro de radiación electromagnética cercana a las longitudes de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro induce transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas, permitiendo la identificación de sustancias por grupos funcionales. Es así como en las pruebas de espectrofotometría UV-VIS, se puede determinar la capacidad de adsorción de un adsorbato en presencia de un material usado como absorbente (Ardila Suarez, Carreño Jeréz, Ramirez Garcia, & Mendoza, 2011; Ou et al., 2007). Según la patente US2015/0106034 (2012), el espectro UV-VIS provee información única en la región de 200 nm a 400 nm acerca de indicadores claros que son usados en correlaciones predictivas de propiedades fisicoquímicas: densidad, gravedad API, contenido de sulfuro, entre otros. Inicialmente se debe identificar la concentración apropiada de crudo a diluir, teniendo en cuenta que el hidrocarburo es una mezcla compleja de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. En un estudio presentado por Banda-Cruz et al. (2017), se reporta que a concentraciones menores a 10 ppm se generan picos imperceptibles, mientras que a concentraciones mayores a 100 ppm se presenta ruido en el espectro y la señal no se puede reconocer.

Con base a esta información, se decidió evaluar diluciones con concentraciones en el rango de 10 ppm a 100 ppm, con un paso de 10 ppm, encontrando que el espectro de 60 ppm de crudo disueltos en cloroformo mostró el mejor resultado. Con el porcentaje de dilución necesario conocido se procedieron a depositar las mezclas a analizar en una celda de cuarzo, la cual tiene una sección transparente que está calibrada para despreciar la reflexión generada por el material. Esta celda es puesta en un espectrofotómetro V-530 Jasco con doble rayo, el cual midió la intensidad que refleja la mezcla puesta en la celda. De acuerdo a Banda-Cruz et al. (2017), los

espectros obtenidos de cada muestra son analizados por medio de longitudes de onda características, mostradas en la Tabla 4 y representados en la Figura 12, donde se señala la presencia de componentes bencénicos, nafténicos y porfirínicos. Los compuestos bencénicos están asociados a las estructuras aromáticas que pueden ser sencillas o complejas, los compuestos nafténicos asociados a la presencia de compuestos alquílicos y los componentes porfirínicos asociados a la presencia de vanadio o níquel, posterior al rompimiento de los enlaces N-Ni o N-V.

Tabla 4 *Longitudes de ondas características para la caracterización de crudos*

Pico	Longitud de onda [nm]	Estructura encontrada
1	242	Bencénicos
2	262	Nafténicos
3	412	Porfirínicos

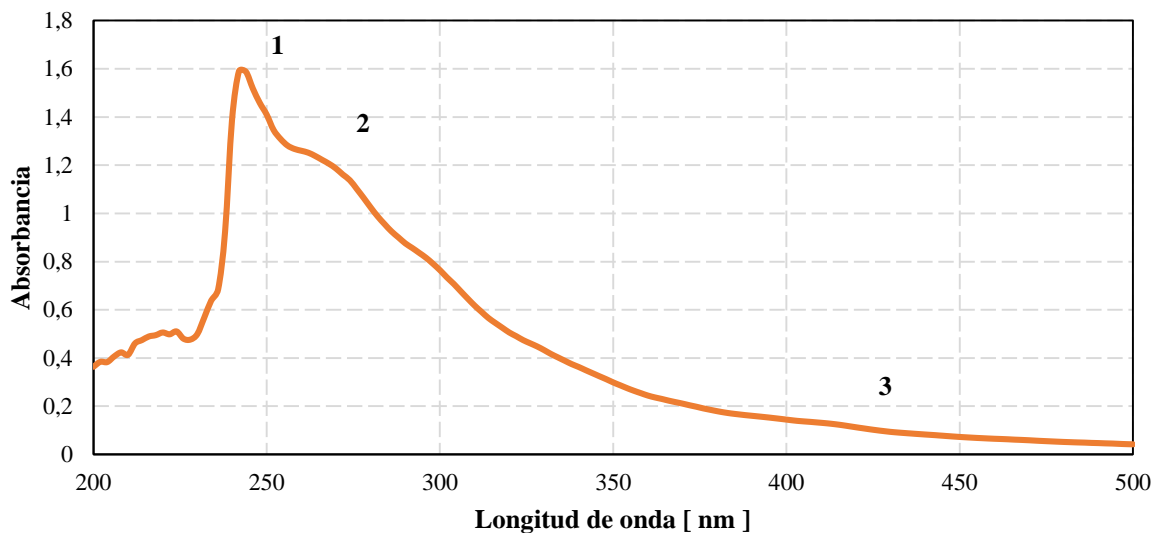


Figura 12 Representación de un espectro de infrarrojo característico.

2.4.6. Modelo PCA (Principal Components Analysis). A partir de los espectros obtenidos de la medición UV-VIS se desarrolló un modelo predictivo de caracterizaciones fisicoquímicas, como lo son pruebas de densidad y curvas de destilación simulada, en base a estos datos. Estos modelos fueron desarrollados por medio de un análisis por componentes principales, fundamentado en modelos multivariados y funciones de probabilidad, con el objetivo de obtener mediciones de las propiedades. El software empleado fue Statgraphics Centurion XVII en su versión DEMO la cual operara con todas sus funciones y fue descargada de manera gratuita con una licencia temporal de 30 días (STATGRAPHICS, 2020). Esta propuesta es el resultado de la baja disponibilidad de equipos, para obtener las mediciones de manera directa, y la necesidad de poderlas realizar a través de mecanismos de medición más sencillos y económicos.

2.4.6.1. Modelo PCA para la determinación de densidad. Con el objetivo de realizar las mediciones de la densidad de los crudos resultantes, se desarrolló un modelo matemático que predice una aproximación al valor de este parámetro. El modelo representado en la ecuación 13 fue desarrollado por medio de un proceso detallado en la sección B.1. Desarrollo del modelo PCA para densidad del Apéndice B. Este proceso presentó un R ajustado del 98,6% a los valores de la propiedad.

$$\begin{aligned} \rho = & 0.8391 + 0.010 * C1 + 0.058 * C2 + 0.295 * C3 - 0.019 * C4 + 0.250 * C5 \\ & + 0.896 * C6 + 0.972 * C7 - 1.299 * C8 - 0.233 * C9 - 0.121 * C10 \end{aligned} \quad (13)$$

2.4.6.2. Modelo PCA para la determinación de curvas de destilación simulada. Con base en que solo fue posible realizar la medición de las curvas de destilación simulada en laboratorio para 4 de las 9 muestras obtenidas, se desarrolló un modelo por componentes principales (PCA) para predecir el comportamiento de la curva de destilación por medio de una correlación para las muestras faltantes. Este modelo se basó en el empleo de una función de probabilidad, el cual se basa en curvas de destilación medidas en laboratorio puede obtener los parámetros de la función. Para la elección de la función de probabilidad a emplear se basó en los resultados obtenidos de los parámetros AIC y BIC, así como el número de parámetros presente en la función como se especifica en la sección B.2. Elección de la función de probabilidad para modelo PCA de curvas de destilación del Apéndice B. La función de probabilidad seleccionada fue la de Riazi al necesitarse 3 parámetros para su cálculo y contar con los parámetros promedios de AIC y BIC más bajos. La función de probabilidad de Riazi con los parámetros T_o , A y B se encuentra representada en la ecuación 14.

$$\frac{T - T_o}{T_o} = \left[\frac{A}{B} * \ln \left(\frac{1}{1 - x} \right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad (14)$$

Por medio del desarrollo del modelo, descrito en la sección

B.3. Desarrollo del modelo PCA para curvas de destilación del Apéndice B, se pudieron obtener las correlaciones necesarias para predecir los parámetros T_o , A y B, por medio de las ecuaciones 15-17. Estos parámetros permitieron a su vez, por medio de la función de probabilidad de Riazi, predecir curvas de destilación de muestras de crudo relacionadas a métodos de inyección de vapor.

$$\begin{aligned} T_o = & 155.217 - 145.955 * C1 - 394.174 * C2 + 311.458 * C3 - 507.069 * C4 \\ & + 545.496 * C5 + 836.427 * C6 - 606.971 * C7 - 1032.7 * C8 \\ & - 2092.65 * C9 - 946.716 * C10 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} A = & 4.89808 + 2.59742 * C1 + 6.8758 * C2 - 4.29829 * C3 + 6.34472 * C4 \\ & - 13.2091 * C5 - 6.59602 * C6 + 8.30427 * C7 + 45.5663 * C8 \\ & + 23.5506 * C9 - 1.6977 * C10 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} B = & 1.65439 + 0.65614 * C1 + 1.62439 * C2 - 1.1882 * C3 + 1.29299 * C4 \\ & - 2.84768 * C5 + 2.19226 * C6 + 1.93021 * C7 + 20.3668 * C8 \\ & - 1.16906 * C9 + 12.469 * C10 \end{aligned} \quad (17)$$

Estas técnicas de caracterización brindan resultados relevantes acerca de las propiedades fisicoquímicas del crudo, pero por medio de un análisis composicional planteado a continuación, se pueden cohesionar estos resultados y consolidar conclusiones concretas.

2.4.7. Análisis composicional. Se realizó un estudio sobre la relación de las propiedades físicas de densidad y viscosidad con la variación composicional en los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermólisis en presencia de naftenato de hierro y molibdeno, mediante el uso de parámetros moleculares promedio obtenidos con la información de las técnicas de espectroscopia FTIR y espectrometría UVVIS. Por tanto, para establecer la relación entre las propiedades físicas correlaciones usando análisis estadístico multivariable, se usó la herramienta Statgraphics Centurion XVII (Versión DEMO).

3. Evaluación técnico-financiera del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor

Una vez realizadas las pruebas de laboratorio, así como la caracterización de las muestras obtenidas, se prosigue con la representación a escala de un modelo conceptual sectorial del proceso de adición de catalizadores al yacimiento. Mediante esta simulación se cuantificó la diferencia en la producción incremental obtenida, permitiendo conocer la eficiencia técnica de la adición de catalizador en un proceso de inyección de vapor. El software comercial empleado en la presente investigación fue el simulador de procesos térmicos STARS (Thermal & Advanced Processes Simulator) de la compañía canadiense CMG (Computer Modelling Group) el cual se encuentra licenciado en la Escuela de Ingeniería de Petróleos (UIS). Este software permite la representación de procesos de recobro térmico como inyección de vapor, inyección de aire, solventes y químicos. A continuación, se detalla el desarrollo del modelo estático de fluidos empleados en la presente investigación.

3.1. Modelo estático

Para la evaluación en escala de un modelo conceptual de los procesos llevados a cabo en el laboratorio se tuvo en cuenta el modelo estático planteado por Leon Naranjo, Muñoz Navarro, León Bermudez, & Bottia Ramirez, (2019) observado en la Figura 13. El modelo tiene una malla de tipo cartesiana con una extensión de 10 acres y un patrón de cinco puntos invertido de 5 acres, construido para la representación de la inyección continua. El tamaño de celda fue de 5 ft y fue empleada una malla de dimensiones 132*132*23 para un total de 400752 celdas. El modelo representa un yacimiento estratificado compuesto de intercalaciones de arcilla y arenas, representativo de un campo de crudo pesado colombiano. Las propiedades petrofísicas de los tipos de roca y parámetros de yacimiento se presentan en la Tabla 5.

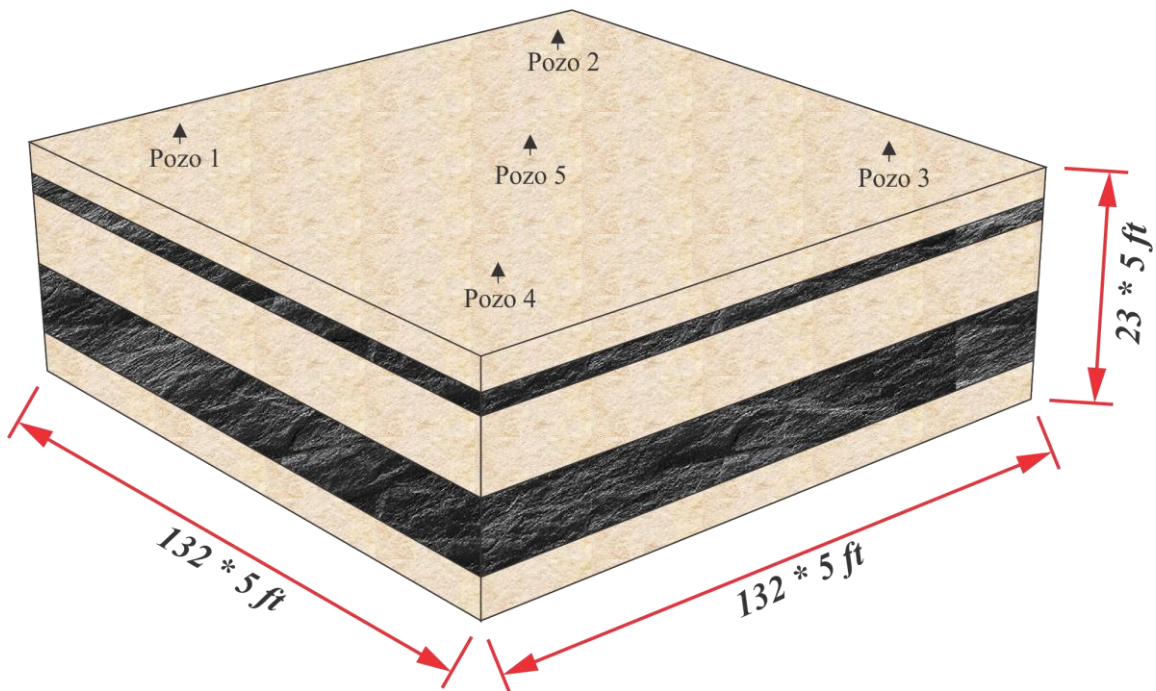


Figura 13 Modelo Estático empleado en la simulación del proceso. Adaptado de: Leon Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermudez, A. Y., y Bottia Ramirez, H. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial de Santander.

Tabla 5 *Parámetros de roca y yacimientos empleados en el modelo estático*

Parámetros	Valor	
Porosidad [%]	Arena	26
	Arcilla	0,000001
Permeabilidad [mD]	Arena 1	920
	Arena 2	1225
	Arena 3	1015
	Arcilla	0.0001
	Conductividad térmica [BTU/ft ³ *dia*°F]	Arena
Capacidad volumétrica de calentamiento [BTU/ft ³ *°F]	Arcilla	30
	Arena	30
	Arcilla	40
	Crudo	1.6
	Agua	12.6
	Gas	0.25
Temperatura [°F]	112	
Presión de referencia [psi]	950	
Presión de fondo pozos productores [psi]	500	

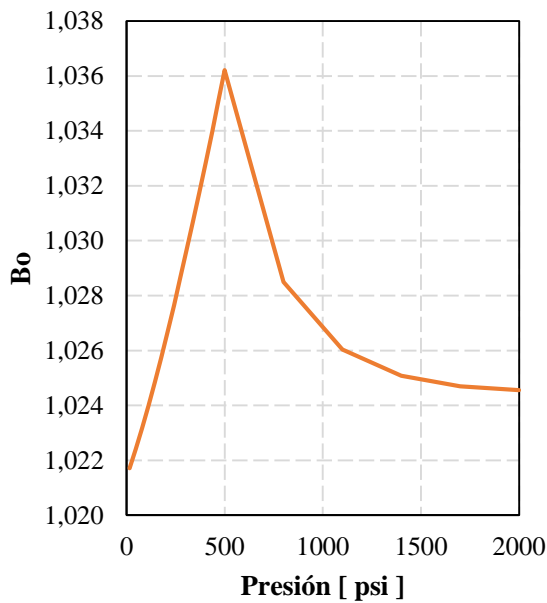
Nota: Estos datos fueron tomados del modelo realizado por Leon Naranjo et al. (2019)

3.2. Modelo de fluidos

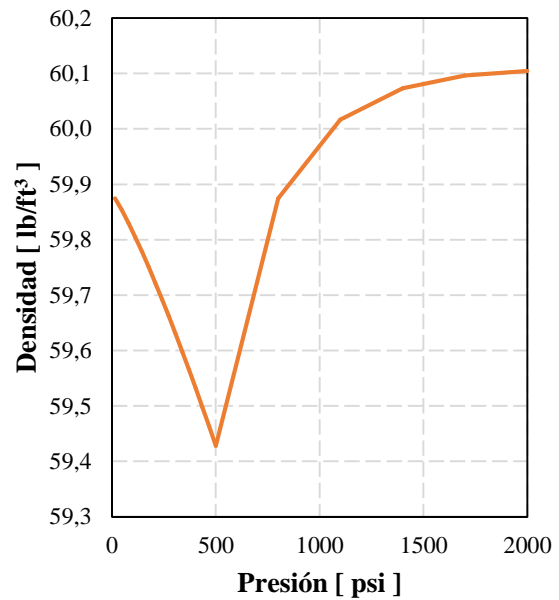
Para establecer el modelo de fluidos se empleó el uso de correlaciones integradas en el software, realizando una corrección a la viscosidad a partir de los resultados obtenidos experimentalmente para esta propiedad (Tabla A.3). Se establecieron dos modelos de fluidos diferentes, uno para el proceso de inyección cíclica y uno para la inyección continua. La decisión de realizar dos modelos de fluidos se fundamenta teniendo en cuenta la ventana operativa de los procesos, donde la inyección cíclica permite valores de viscosidad más elevados a diferencia de la inyección continua (Dickson, Leahy-Dios, & Wylie, 2011). Por esta razón el proceso de inyección cíclica presenta el valor de viscosidad medido al crudo muerto del campo en estudio, mientras el valor seleccionado para la inyección continua corresponde al crudo vivo. Los datos de entrada utilizados en el programa se describen en la Tabla 6. En la Figura 14 y la Figura 15 se observa el comportamiento del factor volumétrico, densidad del crudo y viscosidad obtenido de las correlaciones del módulo PVT para el crudo muerto y vivo respectivamente.

Tabla 6 *Datos de entrada para la generación del PVT sintético*

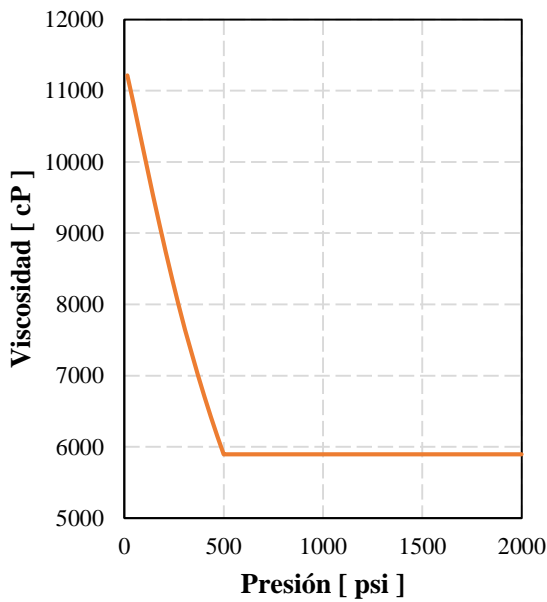
Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura yacimiento	112	°F
Presión referencia	950	psi
Presión máxima	2000	psi
Cálculo de presión de burbuja	500	psi
Densidad aceite	12.8	°API
Densidad gas	0.68	-
Densidad agua	62.4	lb/ft ³
Viscosidad @ Tyto	5895.26 (Cíclica)	cP
	1000 (Continua)	cP



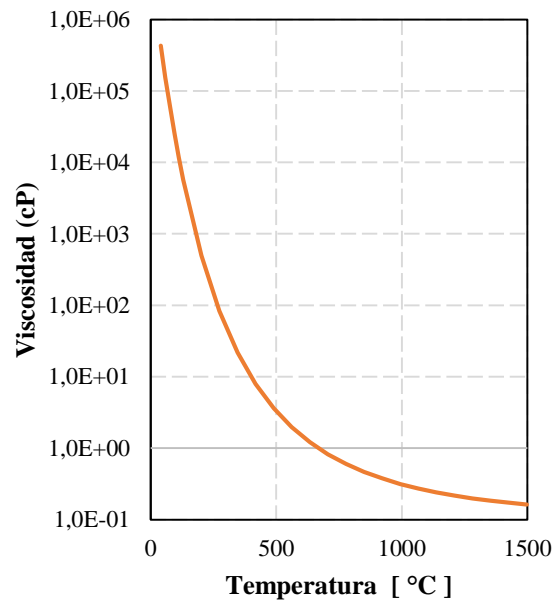
a) Factor volumétrico del aceite
Bo vs. P



b) Densidad del aceite
Do vs. P

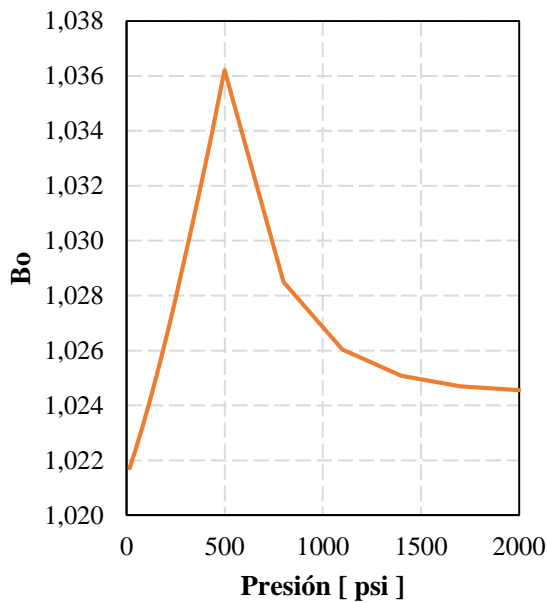


c) Viscosidad del aceite
Vo vs. P

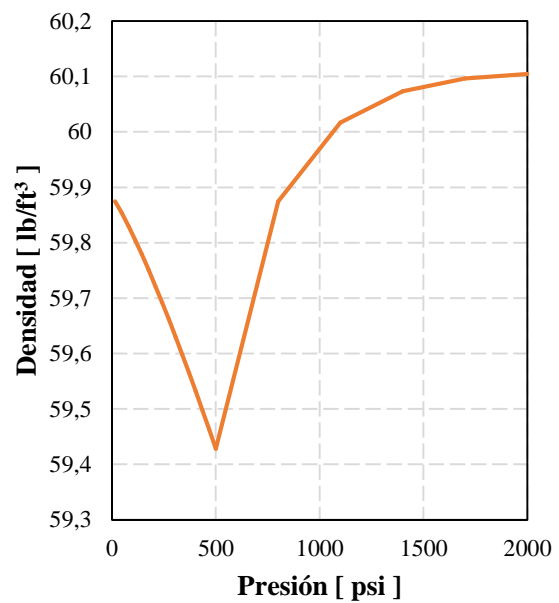


d) Viscosidad del aceite
Vo vs. T

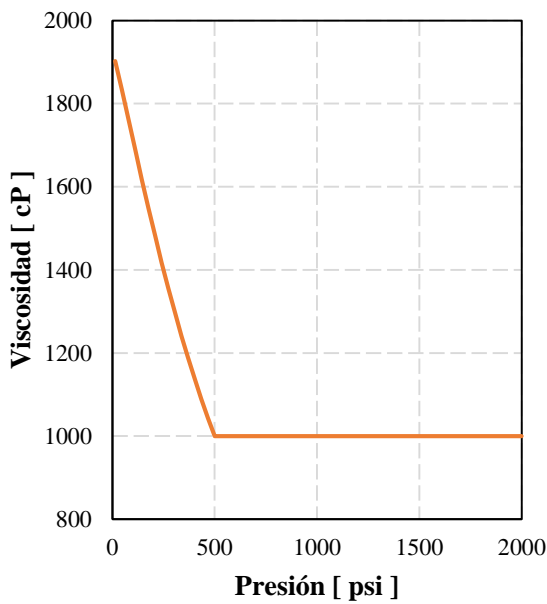
Figura 14 Comportamiento de las propiedades del crudo muerto simulado a) factor volumétrico del aceite, b) densidad del aceite, c) viscosidad del aceite en relación a la presión y d) viscosidad del aceite en relación a la temperatura. Adaptada de: BUILDER CMG



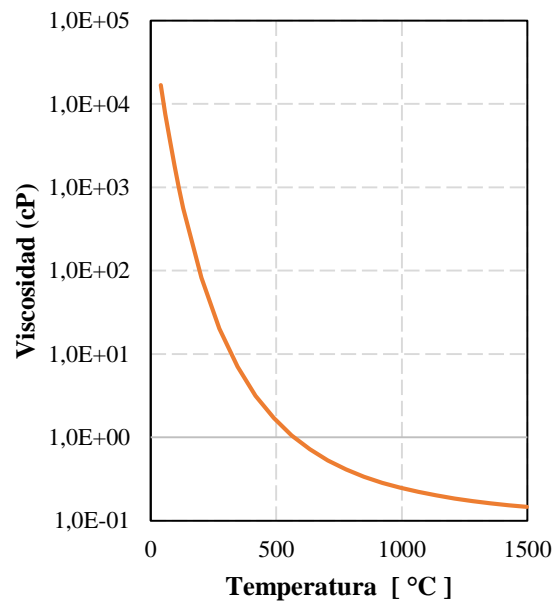
- Factor volumétrico del aceite
Bo vs. P



- Densidad del aceite
Do vs. P



- Viscosidad del aceite
Vo vs. P



- Viscosidad del aceite
Vo vs. T

Figura 15 Comportamiento de las propiedades del crudo vivo simulado a) factor volumétrico del aceite, b) densidad del aceite, c) viscosidad del aceite en relación a la presión y d) viscosidad del aceite en relación a la temperatura. Adaptada de: BUILDER CMG

Finalmente, se ingresaron las curvas de permeabilidades relativas, representando la interacción de las fases caracterizadas en el modelo de fluidos. La Figura 16 corresponden a las interacciones de un sistema agua-aceite, y liquido-gas, respectivamente. Analizando las curvas ingresadas, el modelo tiene tendencia a ser mojado por agua.

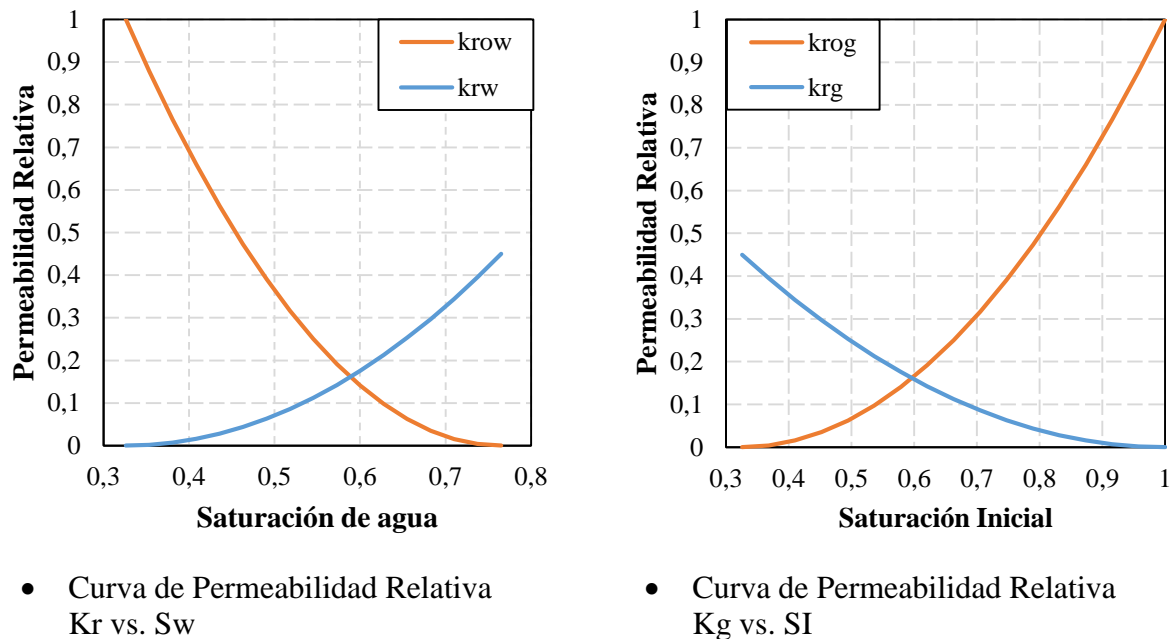


Figura 16 Curvas de permeabilidad relativa a) sistema agua-aceite y b) sistema gas-liquido
Adaptada de: BUILDER CMG

3.3. Evaluación variación de catalizador y su concentración

Para realizar la evaluación del efecto que tiene la variación de catalizador y su cambio en la concentración sobre el factor de recobro, es necesario conocer la viscosidad de cada una de las muestras caracterizadas en el capítulo anterior a condiciones de temperatura de yacimiento. Siguiendo la misma metodología del modelo inicial de fluidos, se realizan los PVT generando un ajuste del mismo a través de la validación de las viscosidades obtenidas con cada prueba a la temperatura de yacimiento. A través del planteamiento de los nuevos modelos de simulación, se

puede estimar los barriles incrementales generados por la inyección del catalizador al yacimiento permitiendo recolectar datos para el posterior análisis financiero del proceso.

3.4. Esquemas de producción del modelo de simulación

El tiempo de simulación en todos los casos fue de 10 años. Este se estableció con base en los resultados evidenciados por otros autores como León Naranjo et al., (2019) , donde se visualiza que es un tiempo suficiente para evidenciar la maduración del proceso y la estabilización del factor de recobro. Para desarrollar las simulaciones se plantearon los siguientes dos esquemas de producción.

3.4.1. Primer esquema de producción. Este esquema presenta un plan de explotación basado en producción primaria e inyección cíclica. La primera etapa consiste en un año de producción primaria a través de los pozos periféricos (Pozo 1, Pozo 2, Pozo 3, Pozo 4) y el central (Pozo 10). Este año es empleado para generar una depleción en la presión del yacimiento y un desplazamiento de los fluidos circundantes a los pozos. Posteriormente, se procede con la aplicación de un proceso de inyección cíclica de vapor. El diseño consta de diez (10) ciclos (Figura 17), compuestos de 4 días de inyección, 8 días de remojo y 180 días de producción, con una tasa de inyección de 1000 bpd, con una calidad del 65%, a una presión de 1200 psi (Leon Naranjo et al., 2019). Debido a que en el software STARS no es posible que un pozo tenga dos funciones al tiempo, se procede a crear dos pozos para la inyección cíclica en cada ubicación, y para poder representar el ciclo se procede a realizar un Cycling Group en donde se agrupa pozo inyector y pozo. Los ciclos fueron realizados tanto en el pozo central (Pozo 5 y Pozo 15) como en los pozos externos (Pozo 6 y Pozo 11, Pozo 7 y Pozo 12, Pozo 8 y Pozo 13, Pozo 9 y Pozo 14).

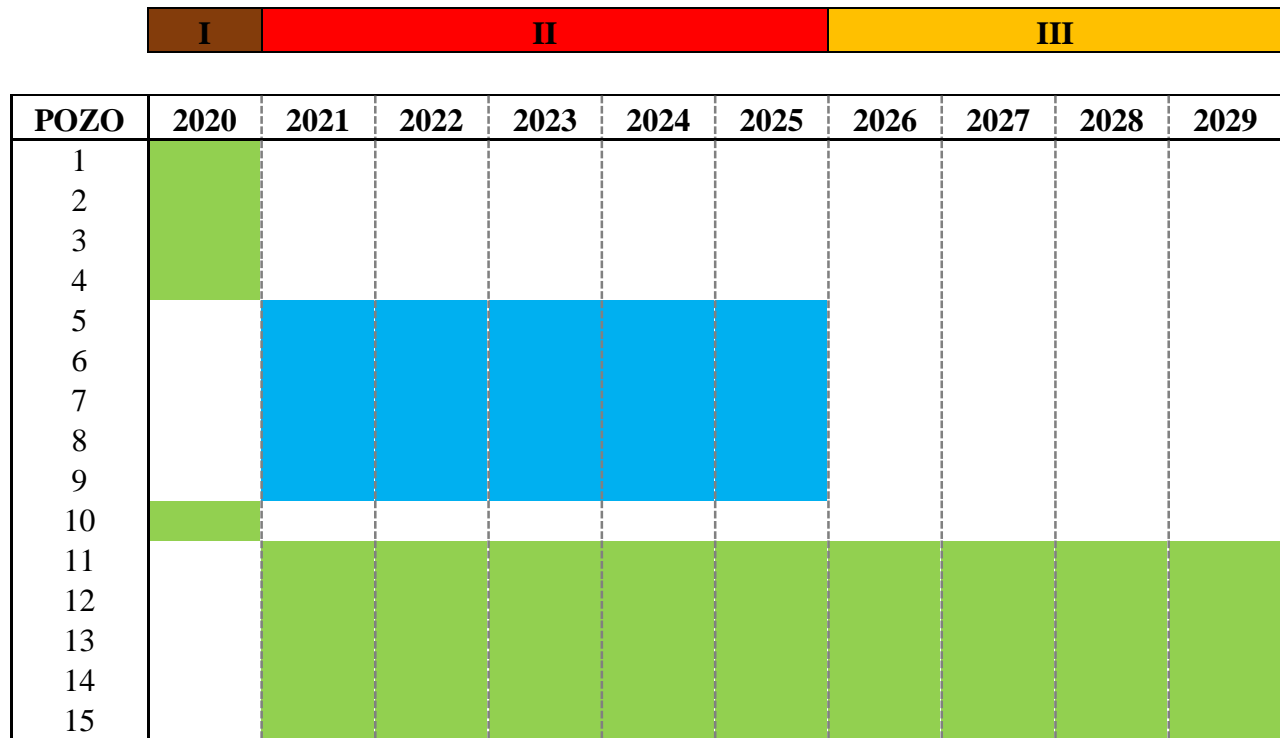


Figura 17 Esquema 1 del plan de explotación empleado en el modelo de simulación numérica.

3.4.2. Segundo esquema de producción. Este esquema presenta un plan de explotación basado en producción primaria, inyección cíclica e inyección continua como se evidencia en la Figura 18. Luego del proceso de inyección cíclica, el yacimiento en cercanías a los pozos va a presentar mayor inyectabilidad y producción de estas zonas, siendo el momento adecuado para iniciar el proceso de inyección continua de vapor. En esta última etapa se establece la inyección continua, con una tasa de inyección de 700 bpd a 1200 psi, a través del pozo central (Pozo 20) y se abren a producción los pozos periféricos (Pozo 16, Pozo 17, Pozo 18, Pozo 19).

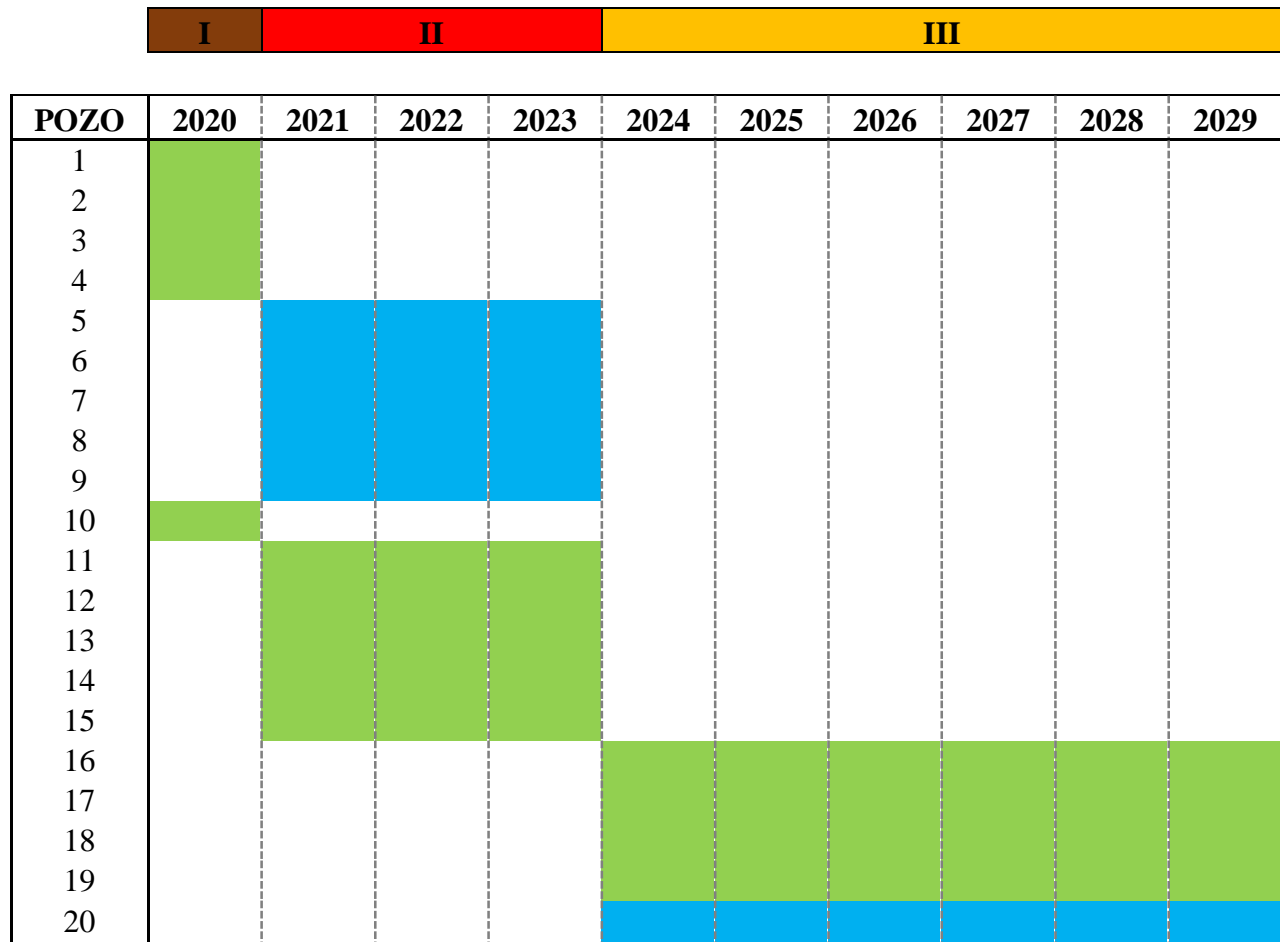


Figura 18 Esquema 2 del plan de explotación empleado en el modelo de simulación numérica.

3.5. Metodología de evaluación financiera de los esquemas

Para el presente trabajo se realizará la evaluación de los proyectos generados siguiendo la metodología planteada por (León Torrado, Padilla Azaín, Muñoz Navarro, & Villaquirán Vargas, 2019). Esta valoración será realizada teniendo en cuenta tres escenarios de venta del crudo en el mercado tomadas de las tendencias presentadas en los históricos del precio, apreciadas en la Figura 19. Para el presente trabajo se seleccionaron los valores de 16 USD/bbl, 50 USD/bbl y 82 USD/bbl como precios de venta del crudo en el mercado para realizar la evaluación.

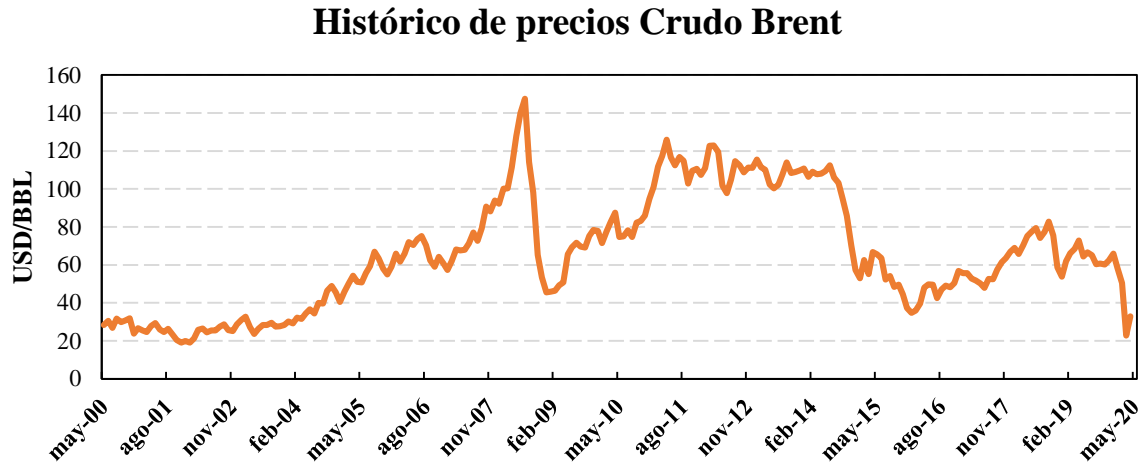


Figura 19 Histórico de precios de Crudo Brent referencia para un campo colombiano. Adaptado de: Brent Oil Historical Data, Commodities, Investing.com <https://es.investing.com/commodities/brent-oil-historical-data>

3.5.1. Estimación de Ingresos. Los ingresos serán aquellos recursos obtenidos de la venta del hidrocarburo incremental acumulado de manera anual, teniendo en cuenta un precio del crudo dependiendo del escenario de mercado evaluado. A la producción de crudo en Colombia se le causa un impuesto el cual se define como regalías, el cual es pago que hacen las compañías de la industria de hidrocarburos para la explotación de yacimientos de un recurso no renovable de tipo natural. Estas son calculadas siguiendo lo establecido en el artículo 16 de la Ley 756 de 2002, observado en la Figura 20.

Teniendo en cuenta que las regalías deben ser restadas de los ingresos generados por la producción de crudo, los ingresos finales serán calculados a partir de la ecuación 18 como se muestra a continuación.

$$\text{Ingresos} = \text{Petróleo producido (bbl)} * \text{Precio petróleo (usd/bbl)} - \text{Regalías} \quad (18)$$

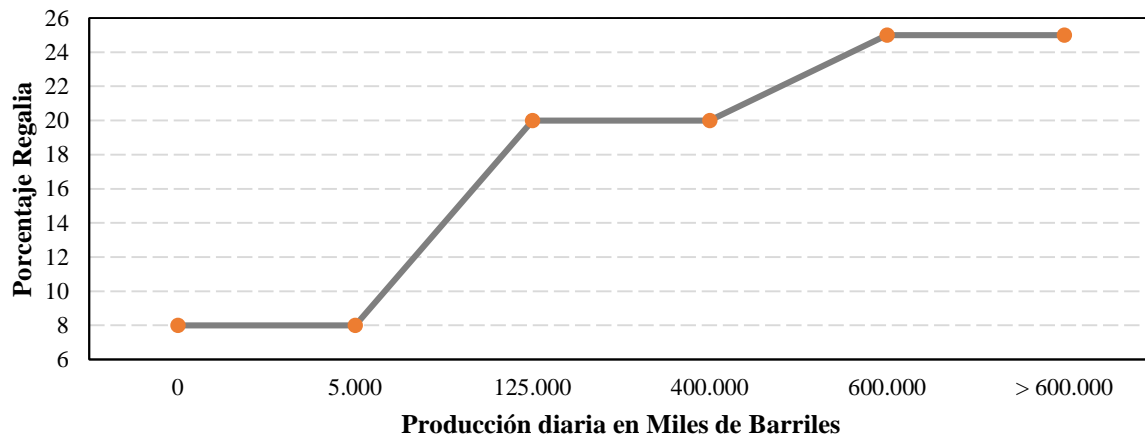


Figura 20 Esquema del porcentaje de regalías aplicado en Colombia. Adaptado de: Ley 756 de 2002 Congreso de Colombia.

3.5.1. Estimación de Egresos. Para el cálculo de los egresos en el presente proyecto se tendrá en cuenta aquellos valores generados por los costos de inyección de vapor y catalizador; el precio de extracción (*lifting cost*) y transporte de hidrocarburo; y las regalías aplicadas a la producción de petróleo en Colombia. Todos los costos asociados a la adecuación del campo no fueron tenidos en cuenta.

3.5.1.1. Costos de inyección de vapor. Siguiendo la metodología de León Torrado et al., (2019), es necesario conocer la cantidad de barriles equivalentes anuales de agua inyectada (BWE). Este cálculo depende de la suma de la inyección cíclica y continua teniendo en cuenta la tasa de inyección en estudio (Q), el número de ciclos (C) y días de inyección (I), el número de pozos involucrados (P) y las fechas de inicio de cada evento. En ese sentido, se procede a calcular la cantidad de barriles equivalentes de agua siguiendo la ecuación 19 para inyección cíclica y la ecuación 20 para inyección continua. En la Tabla 7 se observa los resultados para cada uno de los esquemas de producción planteados.

$$BWE = C * P * I * Q \quad (19)$$

$$BWE = P * I * Q \quad (20)$$

Tabla 7 Barriles equivalentes de agua por año para cada uno de los esquemas propuestos

Año	Esquema 1	Esquema 2
2020	-	-
2021	80.000	80.000
2022	80.000	80.000
2023	80.000	134.500
2024	80.000	255.500
2025	80.000	255.500
2026	-	255.500
2027	-	255.500
2028	-	255.500
2029	-	255.500

Luego de contar con el número de barriles equivalentes de agua inyectados en el año, es necesario conocer la energía total inyectada para lo cual es necesario conocer la entalpía de vapor húmedo (Hvh). Este parámetro es calculado teniendo en cuenta el calor sensible del agua (Hw), la entalpía del vapor seco (Hs), el calor latente de vaporización (Lv) y la calidad de vapor a obtener (x) (León Torrado et al., 2019). En las ecuaciones 21-25, se aprecia el procedimiento realizado para el cálculo de la energía total inyectada a una presión de inyección de 1200 psi.

$$Hw = 77.036(P^{0.28302}) \quad (21)$$

$$Hs = 1204.8 - (0.000197697 * (P - 453.23)^{1.73808}) \quad (22)$$

$$Lv = Hs - Hw \quad (23)$$

$$Hvh = Hw + x(Lv) \quad (24)$$

$$EI = \frac{BWE * Hvh * 350}{1\ 000\ 000} \quad (25)$$

Una vez conocida la cantidad de energía inyectada se procede a calcular los costos de esta energía tomando como tasa de conversión 9,08 USD/MMBTU (León Torrado et al., 2019), obteniendo los costos como se aprecia en la Tabla 8.

Tabla 8 *Costos de generación de vapor para cada uno de los esquemas planteados*

Año	Esquema 1	Esquema 2
2020	\$ 0	\$ 0
2021	\$ 423.899	\$ 423.899
2022	\$ 423.899	\$ 423.899
2023	\$ 423.899	\$ 712.681
2024	\$ 423.899	\$ 1.353.828
2025	\$ 423.899	\$ 1.353.828
2026	\$ 0	\$ 1.353.828
2027	\$ 0	\$ 1.353.828
2028	\$ 0	\$ 1.353.828
2029	\$ 0	\$ 1.353.828

3.5.1.2. Costos de inyección de catalizador.

Tabla 9 *Factor de conversión para determinar la cantidad de gramos de catalizador*

Caso	Factor de conversión Gramos Catalizador/Barril crudo
Base	0,00
Hierro 50 ppm	128,28
Hierro 100 ppm	264,94
Hierro 200 ppm	543,61
Hierro 300 ppm	765,81
Molibdeno 50 ppm	182,26
Molibdeno 100 ppm	283,38
Molibdeno 200 ppm	578,55
Molibdeno 300 ppm	860,44

Para obtener el valor asociado al costo de la inyección de catalizador, es necesario conocer cuál es la cantidad de químico inyectado a través del proceso. Para realizar este cálculo se tiene en cuenta los BWE calculados, esta cantidad debe ser multiplicada por dos (2) manteniendo la relación másica 2:1 de crudo y agua utilizada en el laboratorio. Una vez se conoce la cantidad de

barriles de aceite afectados, se emplea un factor de conversión para calcular la cantidad de catalizador necesario como se aprecia en Tabla 9. De igual manera se tiene en cuenta que un gramo de catalizador tiene un precio aproximado de 0,01 USD (Medichem, n.d.).

3.5.1.3. Costos de producción y transporte de crudo. La asociación Colombiana del Petróleo en su Informe Económico No. 1 del año 2018 (ACP, 2018), presenta los precios promedios en los cuales se incurre al momento de extraer un barril de crudo y su posterior transporte. Según este informe, en 7,7 USD/bbl se establece el costo de extracción en el cual se incluye levantamiento (lifting cost), gastos de administración y otros asociados con el procesamiento del crudo. En cuanto a los gastos de transporte estos se han estipulado en 8,6 USD/bbl donde se contemplan los costos generados desde el campo hasta el punto de exportación o refinación. Para el cálculo de estos costos se emplean las ecuaciones 26 y 27 respectivamente.

$$\text{Costo de explotación} = \text{Producción (bbl)} * 7,7 \text{ (usd/bbl)} \quad (26)$$

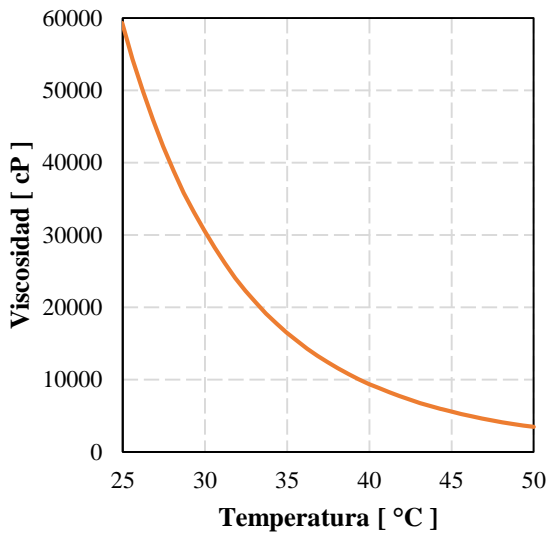
$$\text{Costo de Transporte} = \text{Producción (bbl)} * 8,6 \text{ (usd/bbl)} \quad (27)$$

4. Resultados

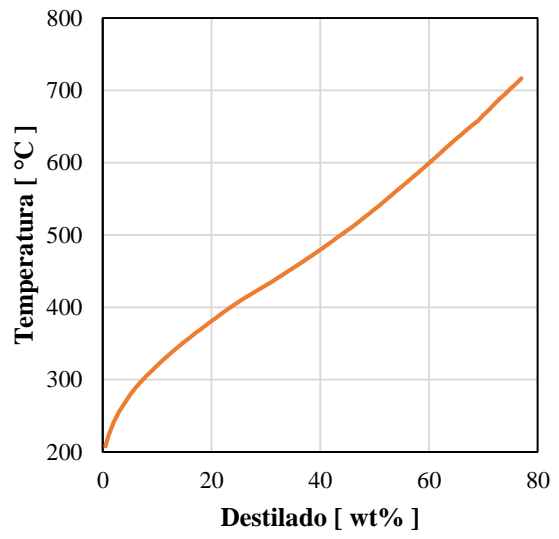
En el presente capítulo se encuentran los resultados obtenidos durante la caracterización fisicoquímica del crudo inicial y crudos producto de los procesos de mejoramiento catalítico. De igual manera, se presentan los resultados logrados mediante el simulador numérico, con los cuales se alimentó el análisis financiero y se analizó el comportamiento en los balances de flujo de caja.

4.1. Caracterización fisicoquímica del crudo base

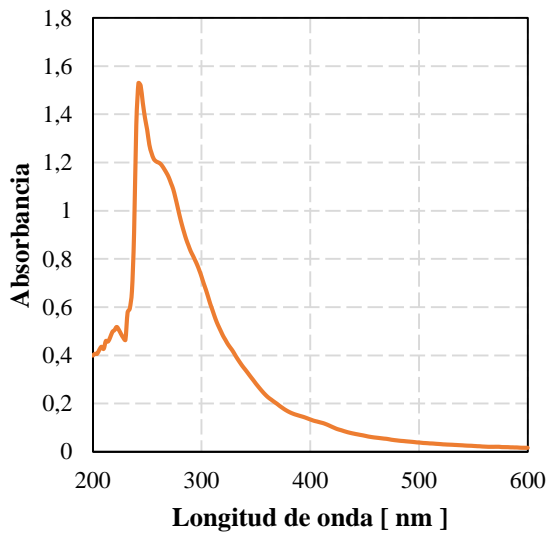
El crudo colombiano empleado para la investigación fue caracterizado tanto de forma física como química a través de las técnicas descritas en el capítulo 2. El crudo muerto base presenta una gravedad API de 12,8 °API y el comportamiento de la curva de viscosidad se puede observar en la Figura 21 a. Teniendo en cuenta la naturaleza del crudo pesado en estudio, la curva de destilación simulada presenta altos puntos de ebullición, con un *Initial Boiling Point* de 207.7°C, como se observa en la Figura 21 b. En los espectros UV-VIS y FTIR ATR, observados en la Figura 21 c y Figura 21 d respectivamente, se evidencia una gran presencia de componentes aromáticos, baja existencia de componentes alifáticos y una ligera aparición de estructuras complejas y ramificadas, las cuales son características normales de los crudos pesados.



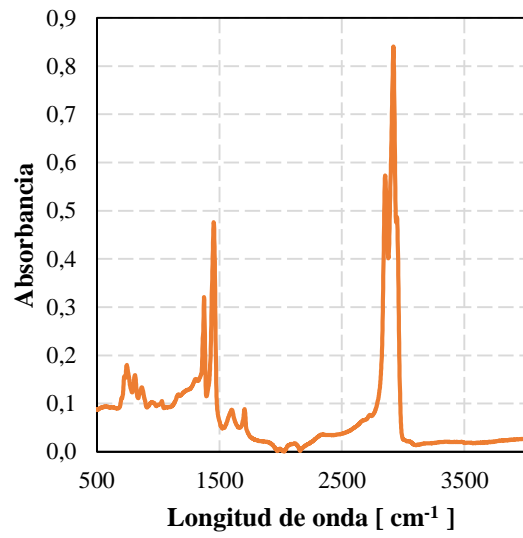
- Comportamiento de la viscosidad



- Curva de destilación simulada



- Espectro de UV-VIS

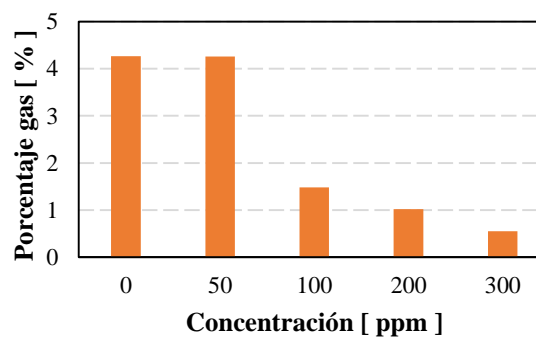
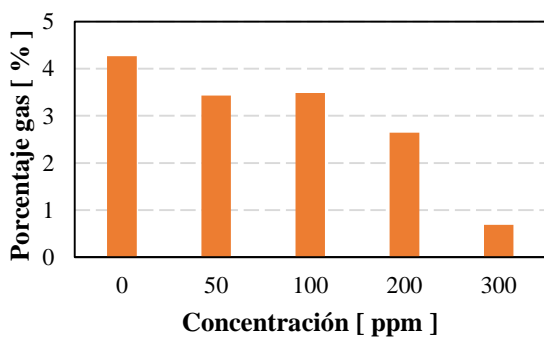


- Espectro de FTIR ATR

Figura 21 Medición de propiedades del crudo base

4.2. Caracterización fisicoquímica de los crudos mejorados

4.2.1. Generación de gases. A través de la medición de los efluentes de las pruebas, se pueden obtener indicios de la intensidad de ocurrencia de las reacciones a partir del balance de masa que permite cuantificar la conversión de la fase líquido en gas. En la Figura 22 se representa el porcentaje de gas obtenido en cada una de las pruebas, evidenciando una disminución en la producción de gas a medida que se incrementa la concentración de ambos catalizadores. En la Figura 22 a y Figura 22 b, se observa la generación de gas para cada catalizador. La prueba en ausencia de catalizador generó una conversión a gas de 4,267 % siendo este el mayor porcentaje registrado. Para el caso del naftenato de hierro se observa una fracción de gas similar para las concentraciones de 50 y 100 ppm, de 3.432 y 3.484 %, respectivamente, mientras que para las pruebas de 200 y 300 ppm se apreció una disminución en la producción de gas con 2.644 y 0.689 % de gas, respectivamente. Para el naftenato de molibdeno a 50 ppm se obtuvo una fracción de gas similar a la obtenida en ausencia de catalizador con 4.261 %, mientras las pruebas de 100 ppm, 200 ppm y 300 ppm se evidenció una generación gradualmente menor de 1.478, 1.019 y 0.550 % respectivamente. Esta tendencia permite observar que se genera una estabilización de componentes complejos y ramificados en la fase líquida del crudo.

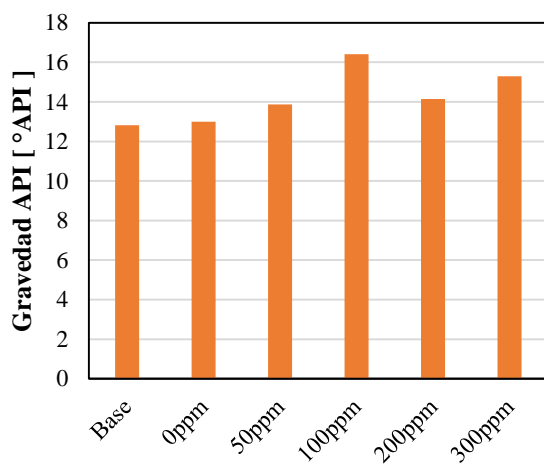


a) Pruebas con catalizador de hierro

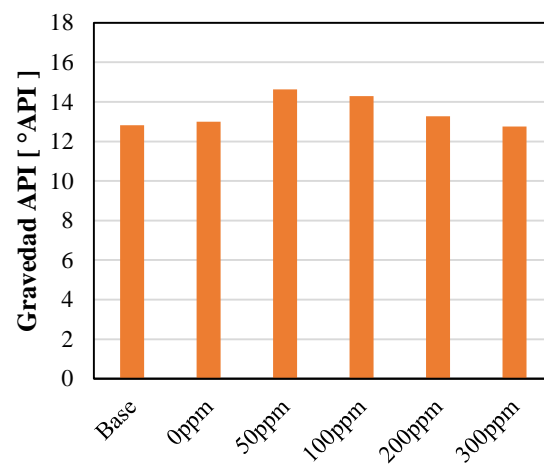
b) Pruebas con catalizador de molibdeno

Figura 22 Generación de gas durante las pruebas en el empleo de dos tipos de catalizadores a) hierro y b) molibdeno.

4.2.2. Gravedad API. A través de la cuantificación de la densidad fue posible obtener de forma indirecta los cambios presentados en la gravedad API de los crudos mejorados. La Figura 23 muestra gráficamente esta propiedad para los diferentes escenarios contemplados en el diseño experimental. Se puede observar que inicialmente existe un leve incremento de la gravedad API en la prueba realizadas a 0 ppm con respecto al caso base. Esto puede ser resultado del efecto de la polimerización ácida, donde existe un rompimiento de las cadenas complejas a causa de la temperatura del vapor, pero se genera un entrelazamiento posterior de estas estructuras formando moléculas más complejas. Con respecto al naftenato de hierro, la concentración de 100 ppm obtuvo el mayor incremento en la gravedad API, mientras para las otras concentraciones se presentaron incrementos de menor magnitud sobre la gravedad API inicial. Respecto al naftenato de molibdeno, se evidenció el mayor incremento en la gravedad API a una concentración de 50 ppm, incluso mayor que el de 100 ppm. La prueba a 200 ppm tuvo un ligero incremento, mientras que la prueba a 300 ppm tuvo una disminución leve en relación al crudo base.



A) Gravedad API obtenida en las pruebas con catalizador de hierro



B) Gravedad API obtenida en las pruebas con catalizador de molibdeno

Figura 23 Gravedades API de los crudos mejorados

4.2.3. Viscosidad. El comportamiento de la viscosidad con los crudos mejorados con respecto a cambios en la temperatura es mostrado en la Figura 24 y Figura 25. Adicionalmente los porcentajes de reducción de esta propiedad con respecto al crudo base se muestra en la Figura 26. La prueba en ausencia de catalizador presentó mayores valores de viscosidad, con un porcentaje de incremento del 7.46%, debido al efecto de polimerización ácida, lo que es coherente con los valores de gravedad API.

En la figura que representa el naftenato de hierro, se observa este efecto en menor magnitud sobre la viscosidad de la prueba a 50ppm con un porcentaje de incremento de 1.52%. Contrariamente, el crudo mejorado a 100 ppm evidencia la mayor disminución en la viscosidad con una reducción del 52.3%. Para el caso de 200 y 300 ppm se evidenció un porcentaje de reducción de 14% y 10.14%, respectivamente. En el catalizador con base metálica de molibdeno se evidencia una tendencia similar. En las pruebas de 50, 100, 200 y 300 se observaron porcentajes de reducción de 11.56%, 31.37%, 24.26% y 17.64%, respectivamente, debido a que la activación total del molibdeno se da a temperaturas superiores a los 400°C. Se debe resaltar que en las pruebas con mayor concentración de catalizador la disminución de la viscosidad no siempre es mayor, debido a la carencia de hidrógeno en el medio. Esta idea será detallada en la caracterización química.

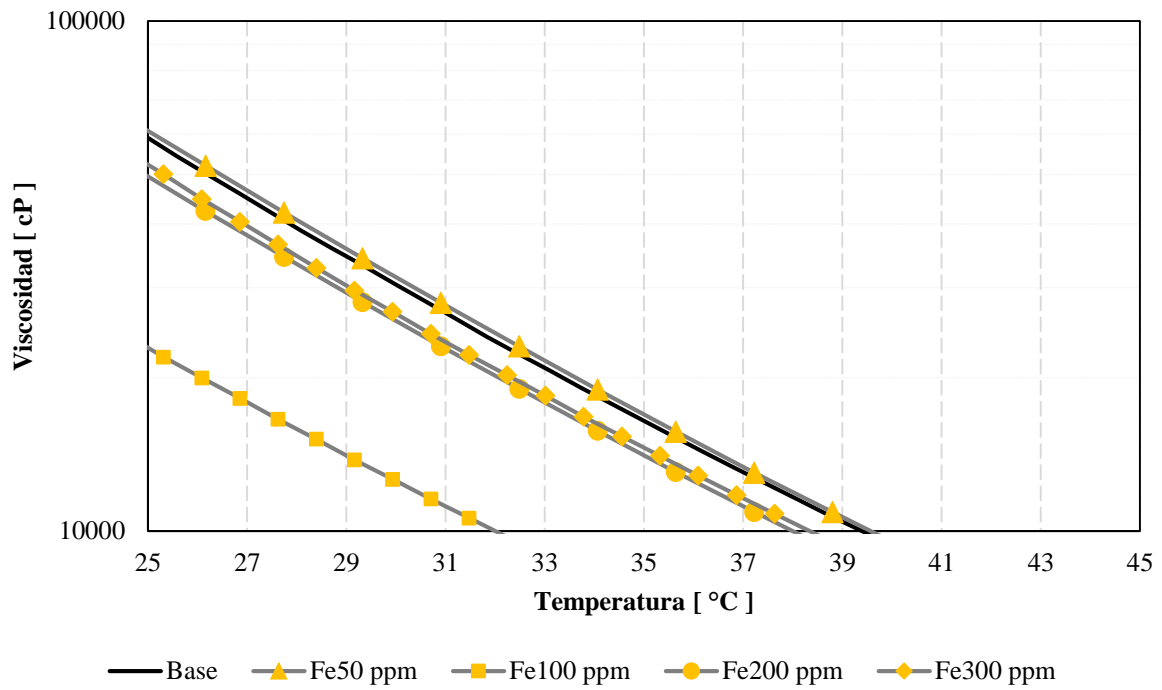


Figura 24 Comportamiento de viscosidades de crudos resultantes de la adición de hierro.

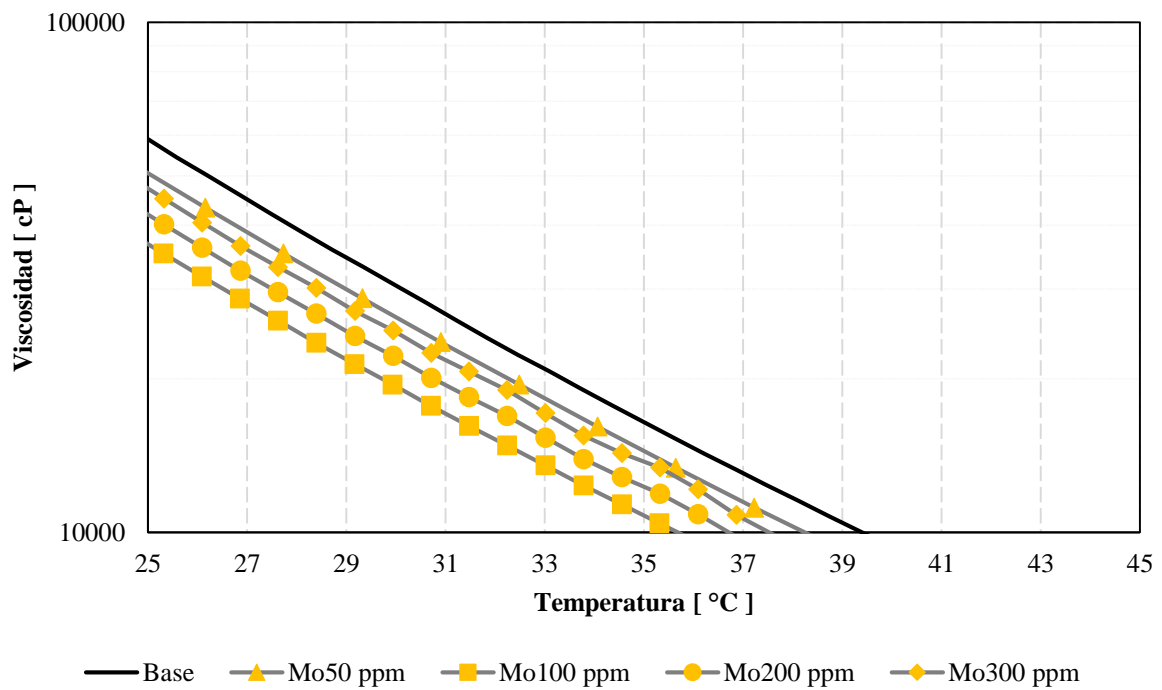
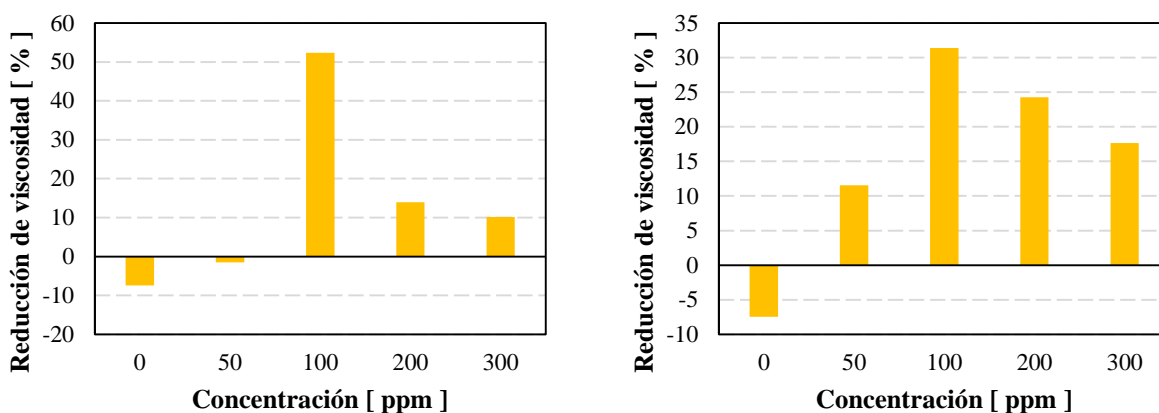


Figura 25 Comportamiento de viscosidades de crudos resultantes de la adición de molibdeno.



A) Porcentajes de variación de viscosidad en pruebas con catalizador de hierro

B) Porcentajes de variación de viscosidad en pruebas con catalizador de molibdeno

Figura 26 Porcentaje de reducción de viscosidad en las pruebas.

4.2.4. Curva de destilación. De las muestras obtenidas, solo cuatro (4) se les obtuvo curvas de destilación simulada de manera directa mediante la cromatografía de gases (Crudo base, Hierro 100 ppm y 300 ppm, y 300 ppm de Molibdeno). Para el restante de muestras, esta curva fue obtenida mediante el modelo PCA para curvas de destilación descrito en el capítulo 2.

En la Figura 27 se encuentran las curvas de destilación simulada para las muestras que emplearon como catalizador el naftenato de hierro. La prueba en ausencia de catalizador muestra un ligero aumento en la temperatura requerida para la destilación, comportamiento que es una respuesta a las reacciones de polimerización ácida por ausencia de estabilización de los radicales libres que se han roto. Se observa que, para las curvas con concentraciones de 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm se requiere una menor temperatura para destilar el mismo porcentaje de masa en comparación con el crudo base, lo que es evidencia de la ganancia de componentes livianos, producto de la adición del catalizador a las reacciones. Finalmente, la prueba de 300 ppm se observa una diferencia notable la temperatura requerida, tendencia que se atribuye a las reacciones de policondensación. Estas reacciones ocurren como resultado de la ausencia de hidrógeno

suficiente para la estabilización las cadenas complejas que han sido rotas por el catalizador presente, trayendo como consecuencia la generación de estructuras más complejas.

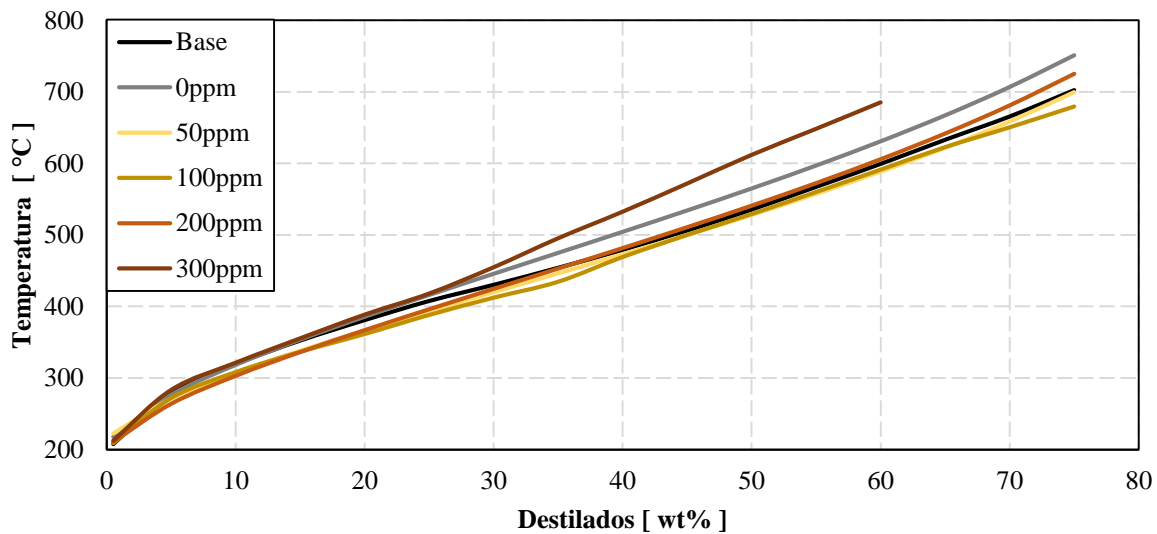


Figura 27 Curvas de destilación simulada para las muestras con naftenato de hierro

En la Figura 28 se encuentran las curvas de destilación simulada para las muestras que emplearon como catalizador el naftenato de molibdeno. A diferencia del caso con la adición de naftenato de hierro, todas las curvas presentan una disminución en la temperatura necesaria para obtener los destilados a la misma proporción. Se observa que la concentración con mayores ganancias de destilados a menores requerimientos es la de 100 ppm, seguida por la de 200 ppm. De igual manera se evidencia que las condiciones generadas por 50 ppm y 300 ppm son similares debido a las curvas obtenidas.

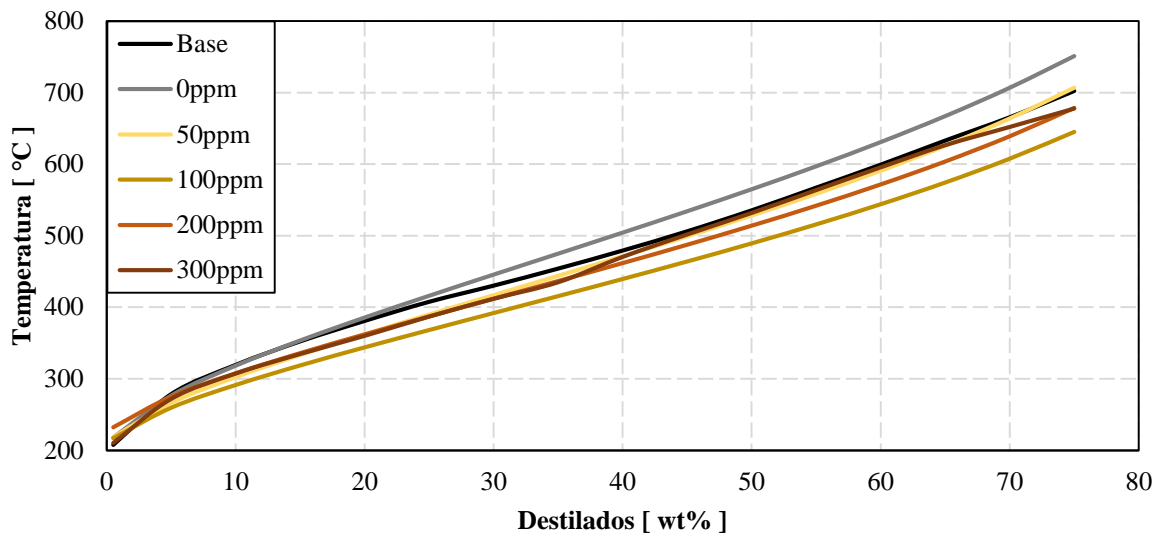
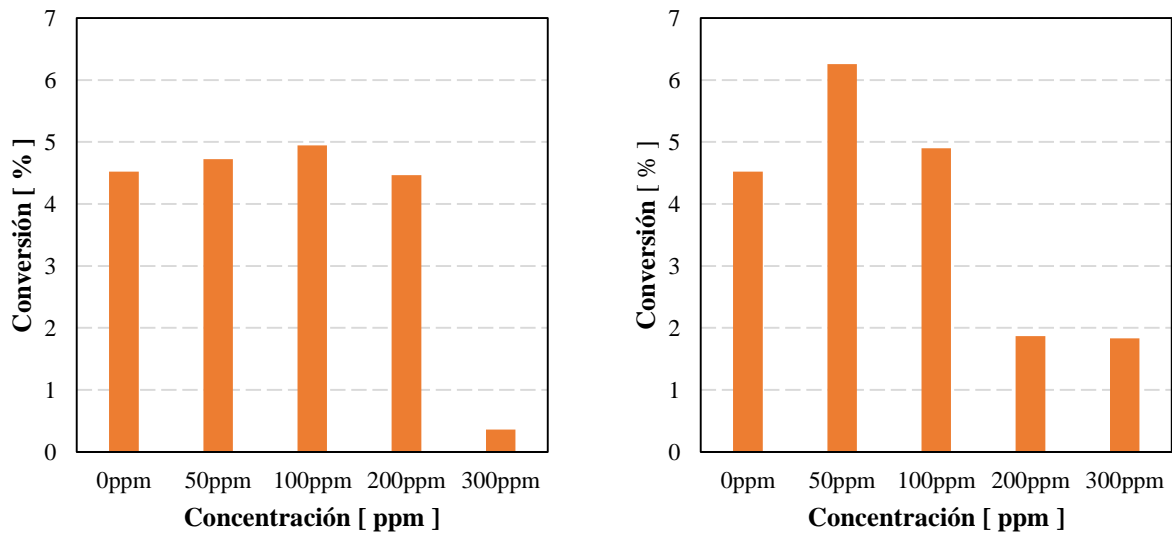


Figura 28 Curvas de destilación simulada para las muestras con naftenato de molibdeno

A través del análisis de porcentaje de conversión de las fracciones a 300 °C, se evidencia de manera precisa el comportamiento de las muestras. Esta medición debe a su vez tener en cuenta la fracción gaseosa calculada a través del análisis de gases por medio del balance de materia. La Figura 29 muestra la conversión obtenida en cada prueba. Con el uso de naftenato de hierro, dispuesto en la Figura 29a, se aprecia que la mayor conversión a fracciones livianas y componentes gaseosos se obtiene a 100 ppm, mientras que la a 300 ppm el desempeño observado es muy bajo, obteniendo menores cantidades que en ausencia de catalizador.

En cuanto al uso de naftenato de molibdeno dispuesto en la Figura 29b, se evidencia una mayor conversión a fracciones gaseosas y livianas a una concentración de 50 ppm, seguido por la de 100 ppm. Pero con 200 ppm y 300 ppm los valores alcanzados son inferiores a los de 0 ppm. De igual manera, un mayor rendimiento en el porcentaje de conversión no es un indicador directo de mejores propiedades fisicoquímicas, debido a que no se conoce la composición real de los gases en los efluentes.



A) Porcentaje de conversión en pruebas con catalizador de hierro

B) Porcentajes de conversión en pruebas con catalizador de molibdeno

Figura 29 Porcentaje de conversión a 300 °C a partir de curvas de destilación

4.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible. Los espectros UV-VIS de las muestras resultantes de la adición de naftenato de hierro son representados en la Figura 30. Se realizó un análisis de los componentes bencénicos, nafténicos y porfíricos para cada una de las muestras obtenidas, encontrando un valor de absorbancia medida a las longitudes de onda características.

Con esa información, se evidencia en la Tabla 10 una mayor presencia de componentes bencénicos y nafténicos a concentraciones de 100 ppm, seguido por las pruebas de 300 y 50 ppm. En las pruebas de 100 ppm, 200 ppm y 0 ppm se observa un leve aumento de los componentes bencénicos y nafténicos con respecto al crudo base. En cuanto a los componentes porfíricos, estos aumentaron en la misma proporción para todas las muestras analizadas respecto al crudo base.

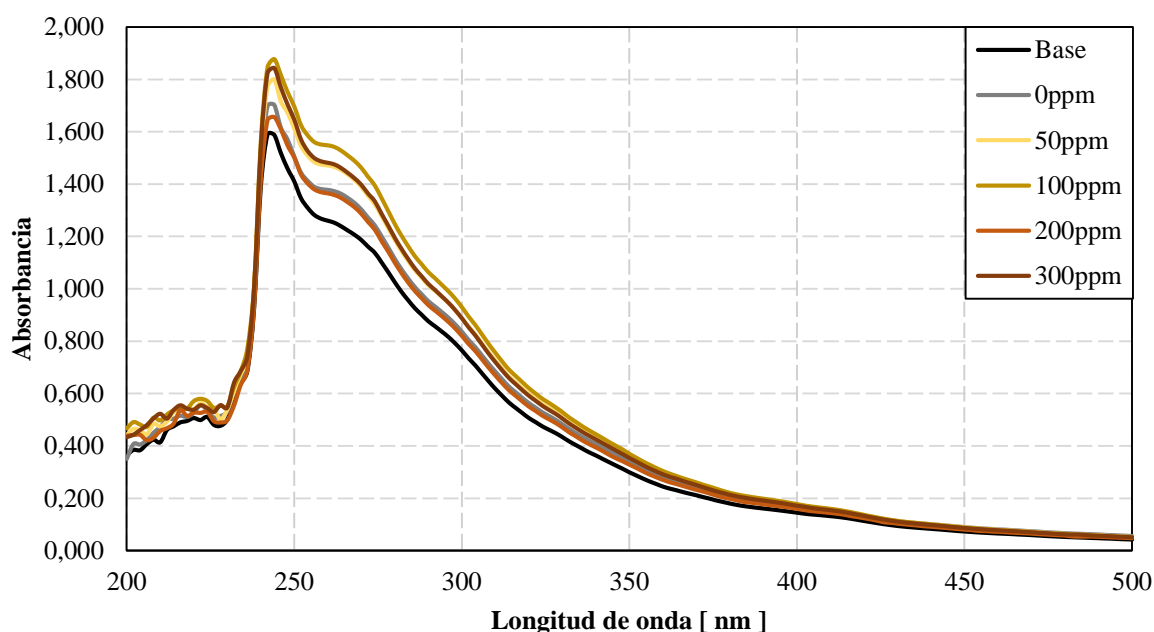


Figura 30 Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de hierro

Tabla 10 Componentes de Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de hierro

Longitud de onda [nm]	Bencénicos	Nafténicos	Porfíricos
		242	262
Base	1,589	1,252	0,129
0ppm	1,699	1,373	0,151
50ppm	1,771	1,465	0,154
100ppm	1,844	1,542	0,156
200ppm	1,643	1,358	0,141
300ppm	1,822	1,475	0,151

Para el naftenato de molibdeno se evidencia en la Figura 31, los espectros para cada una de las muestras. Adicionalmente, la Tabla 11 recopila las absorbancias para las diferentes especies químicas identificadas. A través de esta información, se puede evidenciar que la mayor cantidad de componentes nafténicos y bencénicos se da a una concentración de 100 ppm. En cuanto a la prueba con concentración de 300 ppm, esta presentó más componentes bencénicos que la prueba a 50 ppm. Con respecto a los componentes nafténicos, la tendencia fue opuesta. Todas las pruebas

tuvieron mayores cantidades de nafténicos, bencénicos y porfíricos en comparación con el crudo base.

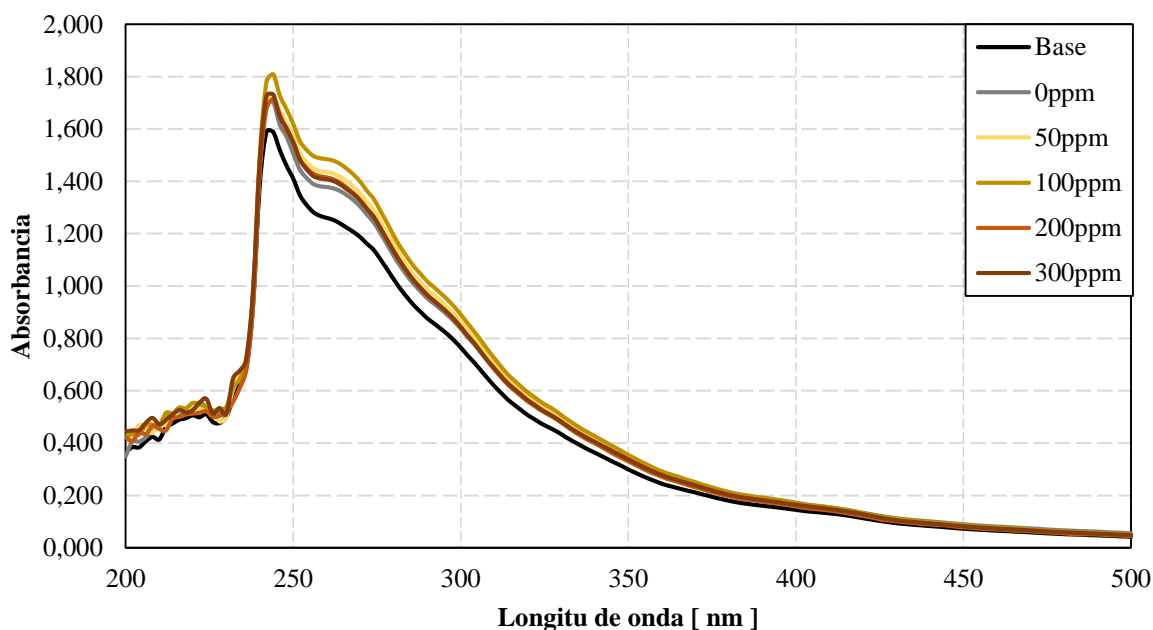


Figura 31 Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de molibdeno

Tabla 11 Componentes de Espectros UV-VIS de crudos con naftenato de molibdeno

Longitud de onda [nm]	Bencénicos	Nafténicos	Porfíricos
	242	262	412
Base	1,589	1,252	0,129
0ppm	1,699	1,373	0,151
50ppm	1,702	1,429	0,147
100ppm	1,780	1,479	0,151
200ppm	1,676	1,407	0,139
300ppm	1,726	1,400	0,145

La temperatura y la concentración de catalizador generan un rompimiento de las estructuras bencénicas y nafténicas, dando lugar a una mayor cantidad de estas como se aprecia en los resultados obtenidos. Con respecto a los componentes porfíricos, se evidencia una similitud, ya

que no se encuentra una relación entre la concentración y su generación, pues el rompimiento de los enlaces entre el metal y el nitrógeno se da a causa de la temperatura.

4.2.6. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR ATR. Los 7 parámetros moleculares seleccionados para el análisis a partir de los espectros infrarrojo de las muestras son presentados a continuación:

4.2.6.1. Aromaticidad. Por medio de la Figura 32, se evidencia menor aromaticidad en todas las muestras en comparación con el crudo base, lo que se debe al rompimiento por la temperatura de estructuras complejas que se convierten en estructuras alifáticas. La muestra en ausencia de catalizador disminuyó la aromaticidad de 0.47755 a 0.4673. Por su parte, para el naftenato de hierro, se evidenció una disminución de aromaticidad gradual, con factor de aromaticidad para 100 y 300 ppm de 0.4685 y 0.4661. Para el caso del naftenato de molibdeno se obtuvo una menor aromaticidad a 100 que, a 300 ppm, este resultado permitiría intuir la formación de productos livianos con mayor grado de aromaticidad. Adicionalmente, el crudo a 300 ppm de naftenato de molibdeno muestra una mayor facilidad de refinación debido a que tiene una gran cantidad de aromáticos asociados. En este parámetro no es preciso aseverar que una mayor cantidad de aromáticos representa una mejor movilidad del crudo, debido a que esta condición está asociada también a la ramificación y longitud de las cadenas alquílicas asociadas a estos aromáticos.

4.2.6.2. Oxidación. De acuerdo a la Figura 33, se puede observar una mayor oxidación en todas las pruebas con respecto al crudo base. Las pruebas de 100 y 300 ppm de hierro, y la prueba de 100 ppm de molibdeno tuvieron un resultado similar, levemente mayores que la prueba en ausencia de catalizador. Se evidencia la mayor presencia de grupos carboxilos para la prueba de 300 ppm de molibdeno, lo que puede estar asociado a mayor aromaticidad y mayor cantidad de alcoholes y ésteres.

4.2.6.3. Ramificación. Por medio de la Figura 34 se observa el comportamiento de este parámetro con las concentraciones y catalizadores empleados. Este parámetro no cambia para la prueba en ausencia de catalizador. En el caso de naftenato de hierro se observa un leve incremento a 100 ppm, mientras para 300 ppm se evidencia una notable disminución. Para el naftenato de molibdeno se observa a 100 ppm el menor valor de todas pruebas.

4.2.6.4. Parafinicidad. Por medio de la Figura 35, se puede observar un incremento en la parafinicidad de las muestras con respecto al crudo base a excepción de la prueba de molibdeno a 300 ppm. También se puede observar un incremento notable en la prueba de naftenato de hierro a 300 ppm y naftenato de molibdeno a 100 ppm. El crecimiento de este parámetro es proporcional a la longitud y estructura de las cadenas alifáticas, aumentando así la probabilidad de las reacciones de poli condensación, mientras un valor bajo de este parámetro puede representar ausencia de resinas en el crudo. De acuerdo a estos resultados, esta es la causa de la gran reducción de viscosidad a 100 ppm de naftenato de hierro y también es la causa de la gran cantidad de reacciones de policondensación, una mayor viscosidad y una mayor temperatura de destilación al 50% de la muestra de 300 ppm de hierro.

4.2.6.5. Sulfuración. En la Figura 36, se puede evidenciar el crecimiento de la sulfuración de todas las muestras con respecto al crudo base, a excepción de la prueba de molibdeno a 100 ppm. Se observa una mayor sulfuración por parte del naftenato de hierro que por parte del molibdeno. Esta relación permite ver que el naftenato de molibdeno genera una mayor cantidad de sulfuro metálico que el naftenato de hierro, lo cual resulta como un incremento en la calidad del crudo para procesos aguas abajo como las etapas de tratamiento y refinación. Si la sulfuración crece, se puede evidenciar que en el crudo están ocurriendo las reacciones de desulfuración y adicionalmente, pero que el elemento azufre se está transformando en sulfóxidos y sulfonas en lugar de formar un sulfuro metálico.

4.2.6.6. Grado de condensación. El grado de condensación disminuyó en la muestra de ausencia de catalizador. Para el naftenato de hierro se evidencia el mayor grado de condensación en la prueba de 100 ppm. Para el caso del naftenato molibdeno, se evidencia un menor grado de condensación para la prueba a 100 ppm que a 300 ppm, pero ambos tienen menor grado de condensación que el crudo base como se muestra en la Figura 37. Debido a estos resultados se evidencia el aumento de radicales libres de hidrógeno en la prueba de 100 ppm de hierro y, por ende, la posible formación de cadenas alquílicas cortas y ramificadas.

4.2.6.7. Longitud de cadenas alquílicas. Este parámetro muestra una disminución de la prueba en ausencia de catalizador. En el naftenato de hierro, se observó una disminución de igual magnitud para las pruebas a 100 y 300 ppm. En el naftenato de molibdeno no se evidenció un cambio significativo para la prueba a 100 ppm, mientras que la disminución más evidente se obtuvo a 300 ppm, como se muestra en la Figura 38. Este parámetro asociado al de aromaticidad, permiten concluir que los dos catalizadores tienen mecanismos, rangos y eficiencias diferentes sobre las propiedades del crudo, ya que la concentración de naftenato de molibdeno afecta la longitud de cadenas alquílicas mientras la concentración de naftenato de hierro no tiene mayor influencia sobre este parámetro.

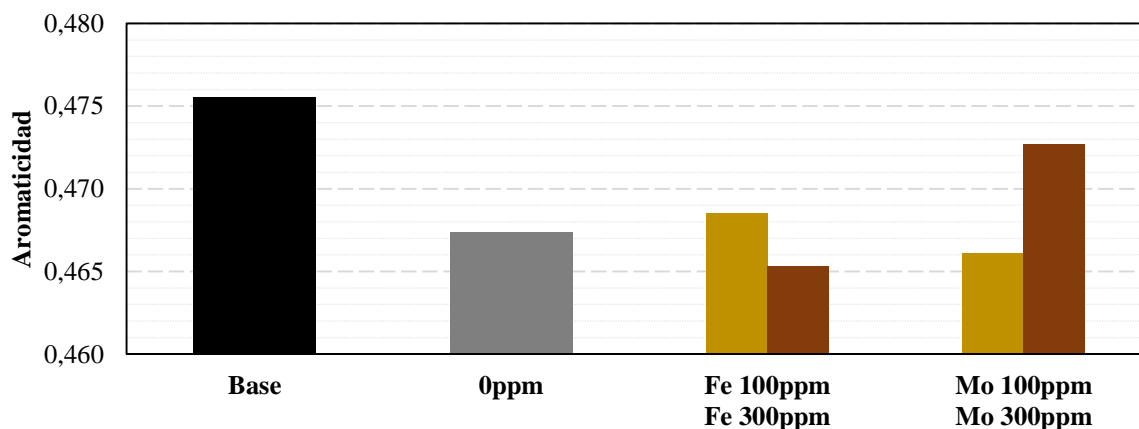


Figura 32 Parámetro de aromaticidad en crudos resultantes

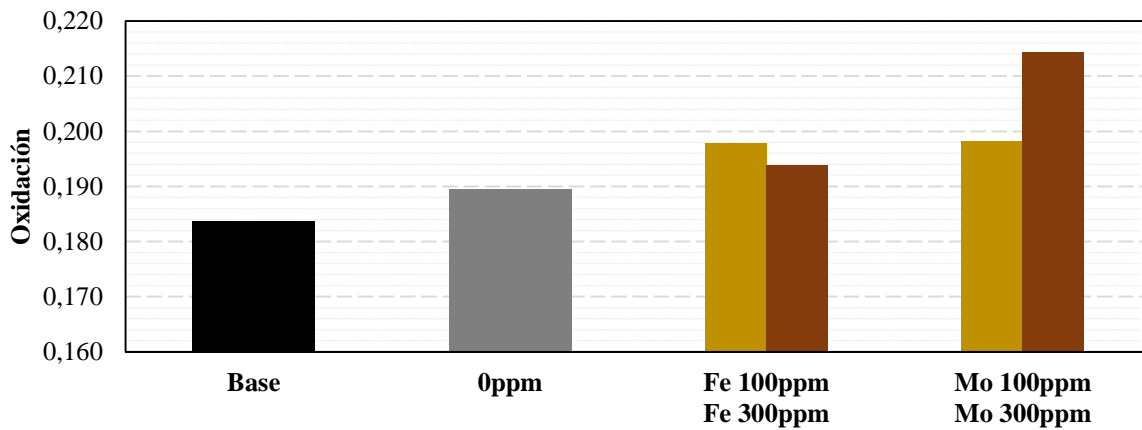


Figura 33 Parámetro de oxidación en crudos resultantes

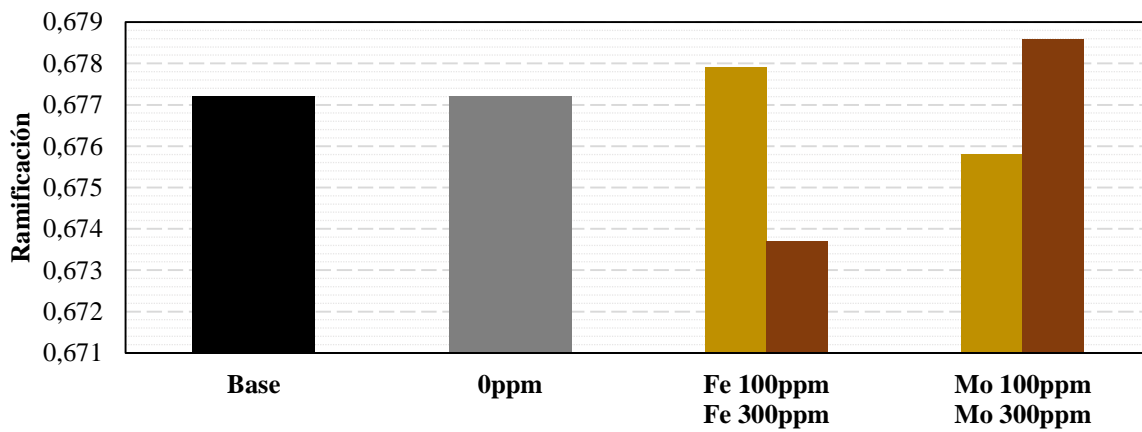


Figura 34 Parámetro de ramificación en crudos resultantes

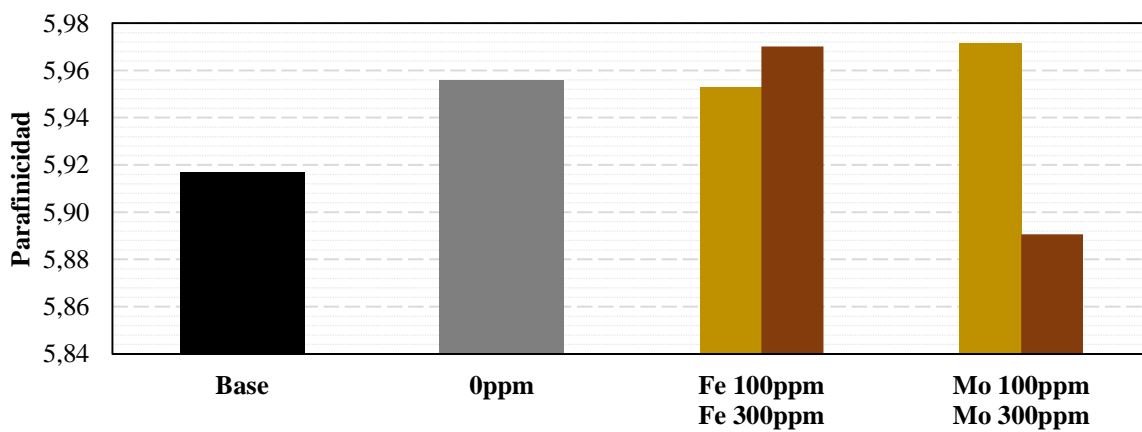


Figura 35 Parámetro de parafinicidad en crudos resultantes

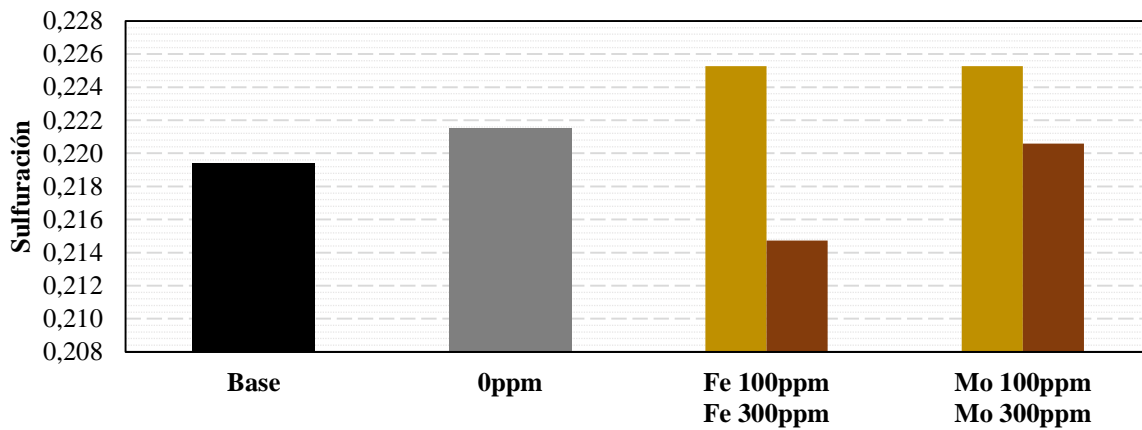


Figura 36 Parámetro de sulfuración en crudos resultantes

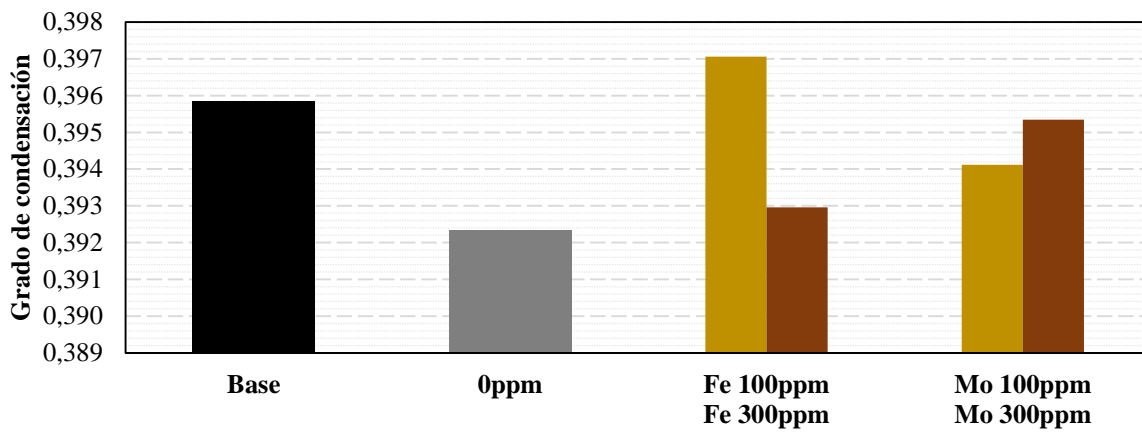


Figura 37 Parámetro de grado de condensación en crudos resultantes

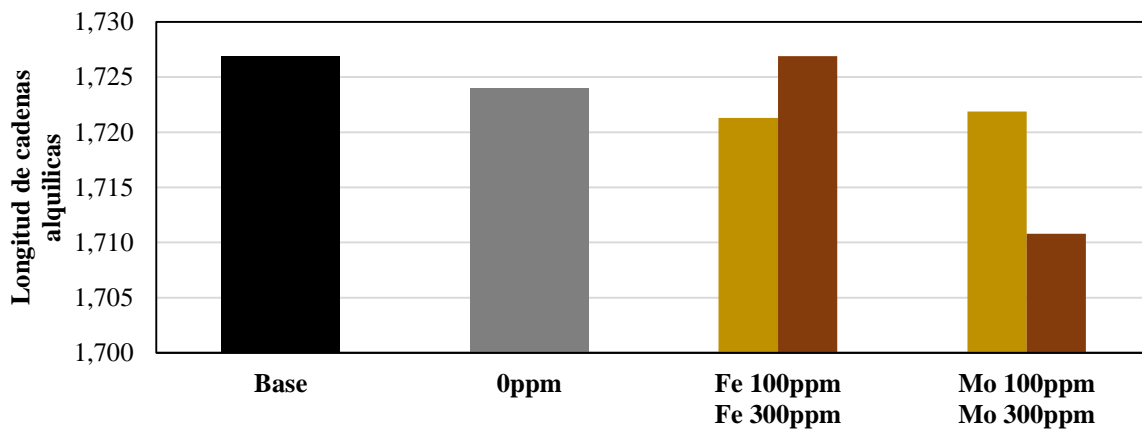


Figura 38 Parámetro de aromaticidad en crudos resultantes

4.2.7. Caracterización de productos usando análisis estadístico. Los resultados de las figuras Figura 39 y Figura 40 de las gráficas de matriz de dispersión muestran que la densidad y viscosidad de los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermolisis en presencia de naftenato de hierro y molibdeno presentan dispersiones significativas entre los parámetros moleculares promedio obtenidos por espectroscopia FTIR – ATR y espectrometría UVVIS.

Como podría esperarse, la distribución de algunos parámetros sea por FTIR-ATR o por UVVIS tienden a correlacionarse, teniendo en cuenta que los parámetros seleccionados pueden ser complementarios. Teniendo en cuenta la variabilidad de los resultados, se puede indicar que los parámetros pueden ser aplicados como variables independientes útiles para la construcción de correlaciones de regresión lineal múltiple. Para la construcción de las correlaciones de densidad y viscosidad, los parámetros obtenidos por FTIR y UVVIS fueron seleccionados por separado mediante la opción de selección de modelos de regresión, apoyado con el software Statgraphics Centurion XVII (Versión DEMO).

En las Tabla 12 y

Tabla 13 se reportan los parámetros obtenidos para las correlaciones previamente seleccionadas, según la correlación generalizada, mostrada en la ecuación 28.

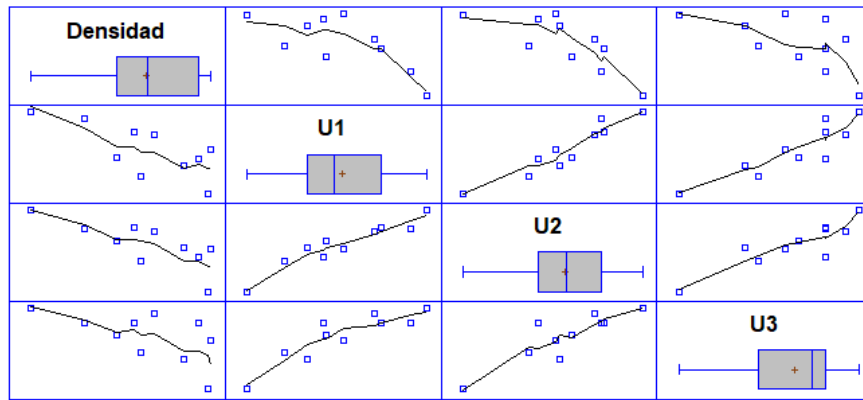
$$Propiedad_i = \alpha + \sum \beta_i \cdot PMP_i \quad (28)$$

Donde:

Propiedad = Densidad o viscosidad.

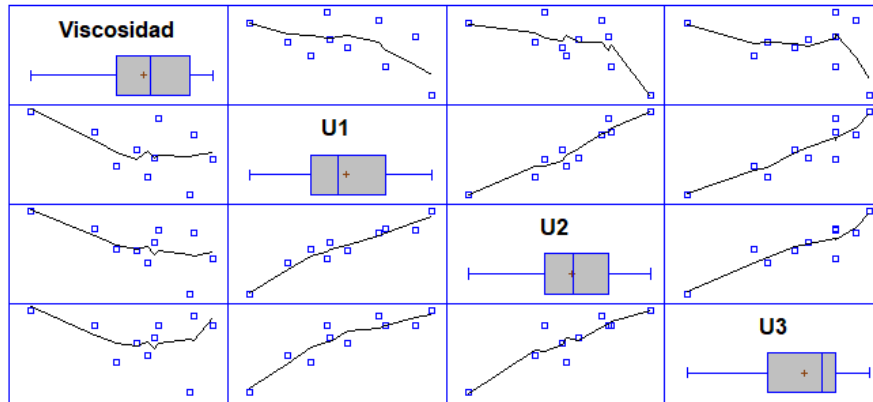
Bi = Coeficientes de las variables independientes.

PMPi = Parámetros de caracterización.



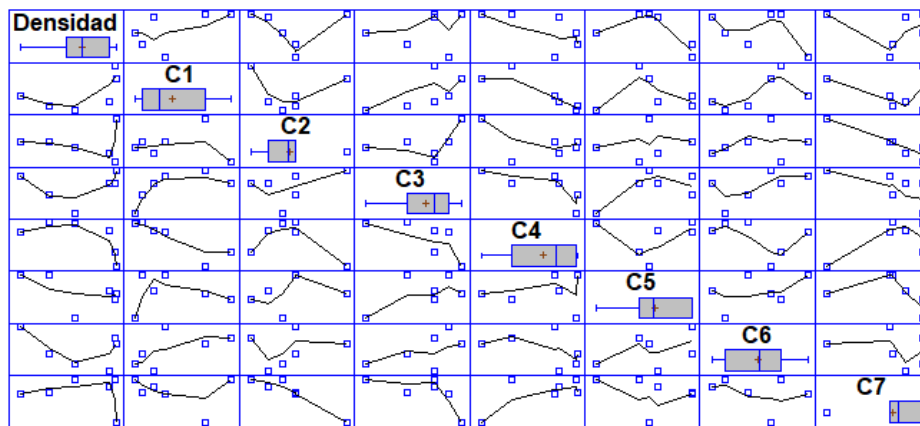
Señales UVVIS, U1: Compuestos aromáticos (240 nm), U2: Compuestos nafténicos (260 nm) y U3: compuestos con porfirinas (410 nm).

a



b

Figura 39 Matriz de dispersión de parámetros UVVIS: a) Densidad, b) Viscosidad.



a

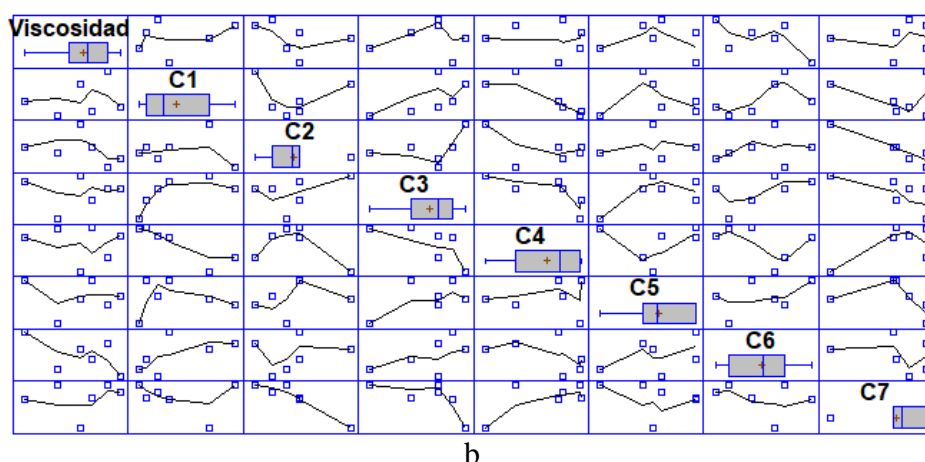


Figura 40 Matriz de dispersión de parámetros FTIR-ATR: a) Densidad, b) Viscosidad

Tabla 12 Correlaciones obtenidas mediante espectrometría UVVIS.

Propiedad	Correlación	Coeficiente α	Parámetro PMPi, β_i			R^2
			U1	U2	U3	
Densidad	Correlación 1 (NFe)	1.0580		-0.1637	0.9785	92.6
	Correlación 2 (NMo)	0.9193	0.2055	-0.2109		89.7
	Correlación 3 (NFe + NMo)	1.0852	-0.0513	-0.0605	0.4123	71.7
Viscosidad	Correlación 1 (NFe)	6972.9	15099.1	-	166750	75.3
	Correlación 2 (NMo)	22321.9	-14198.4	-	1512700	99.6
	Correlación 3 (NFe + NMo)	21686.4	-11244.2	-	144590	93.3

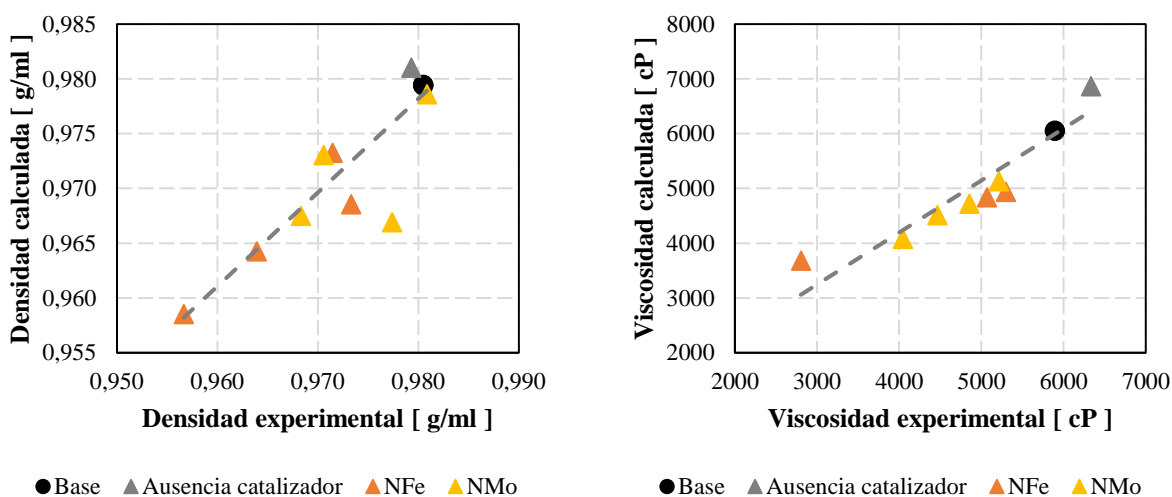
Tabla 13 Correlaciones obtenidas mediante espectroscopia FTIR-ATR.

Propiedad	Correlación	Coeficiente α	Parámetro PMPi, β_i					R^2
			C1	C3	C4	C6	C7	
Densidad	Correlación 1 (NFe)	-4.746				-2.5390	3.8980	98.34
	Correlación 2 (NMo)	-0.439	0.1861	1.9645				96.42
	Correlación 3 (NFe + NMo)	2.927	1.8473		-0.1233	-5.2933		99.34
Viscosidad	Correlación 1 (NFe)	-417342.0				-547472.0	370514	95.96

Correlación 2 (NMo)	-73570.8	166614				95.35
Correlación 3 (NFe + NMo)	-291924.0	441368	346141	32913.6	-862023	89.64

Los resultados muestran que la mayoría de correlaciones propuestas con los parámetros de espectroscopia FTIR – ATR presentan mayores valores en los coeficientes de correlación R^2 , en comparación a los resultados obtenidos con la técnica de espectrometría UVVIS. Una posible explicación puede atribuirse al mayor número de datos usados en la técnica de UVVIS, lo cual produce mayor variabilidad entre los datos experimentales y calculados.

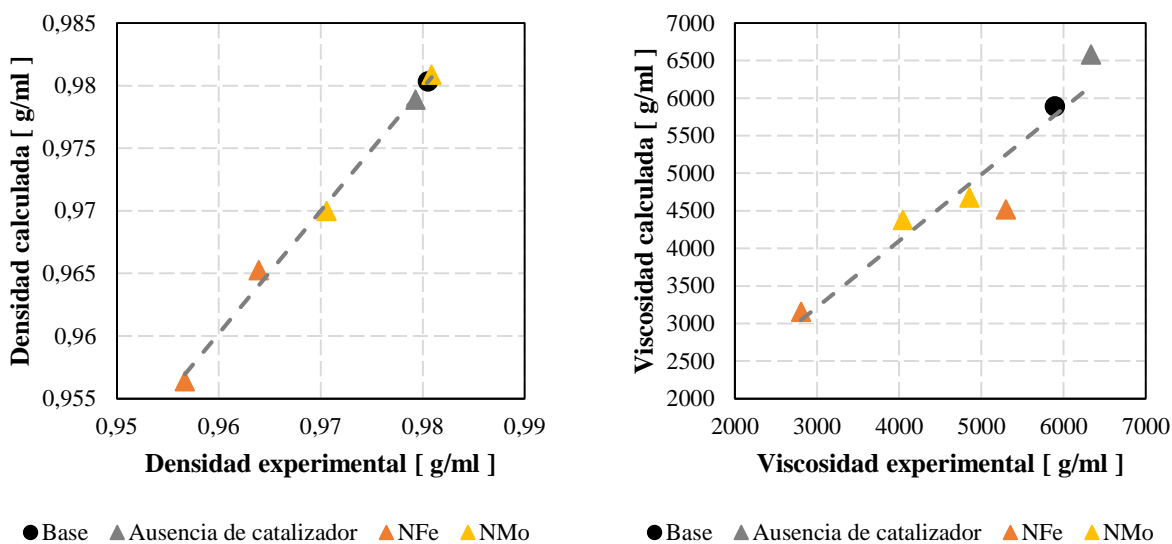
En las Figura 41 y Figura 42 se muestran las tendencias entre los valores experimentales y calculados, a partir de las correlaciones número 3, en la cual se utilizaron los valores de los crudos obtenidos con naftenato de hierro y naftenato de molibdeno. En este sentido, la Figura 41 y Figura 42 describen con tendencias satisfactorias entre los valores experimentales vs calculados, para las propiedades como densidad y viscosidad.



A) Comparación datos densidad

B) Comparación datos viscosidad

Figura 41 Comparación de valores experimentales vs calculados de propiedades físicas de los productos obtenidos en acuatermolisis catalítica usando espectrometría UVVIS: a- Densidad, y b- Viscosidad.



A) Comparación datos densidad

B) Comparación datos viscosidad

Figura 42 Comparación de valores experimentales vs calculados de propiedades físicas de los productos obtenidos en acuatermolisis catalítica usando espectroscopia FTIR-ATR: a- Densidad, y b- Viscosidad.

En términos generales, se puede indicar que la información adquirida con las técnicas de espectroscopia FTIR y espectrometría UVVIS, permiten corroborar que la calidad de los crudos mejorados está profundamente relacionada con la composición y estructura molecular, así como de las condiciones de severidad y selectividad que presenta cada catalizador formado in-situ sobre las reacciones generadas.

Es interesante observar, que las correlaciones obtenidas para predecir la densidad y viscosidad de los productos, a partir de la información de la técnica de FTIR-ATR y UVVIS son consistentes. Lo anterior indica que el tratamiento estadístico muestra credibilidad para la interpretación de la información adquirida con las técnicas, lo cual corrobora que los catalizadores presentan diferente selectividad, pero las propiedades de los crudos mejorados dependen principalmente de la estructura y composición química de sus constituyentes.

4.3. Resultados de los esquemas de inyección de vapor

4.3.1. Resultados de producción primaria. En la producción primaria del modelo de simulación planteado con crudo muerto se evidenció la existencia de un pico de producción inicial cercano a los 120 barriles por día, aunque se percibe a su vez que esta tasa no perdura por largo tiempo y en si la producción empieza en aproximadamente 40 barriles por día. Al finalizar la simulación se observó que se obtiene un factor de recobro de alrededor 8% del volumen inicial en sitio. En la Figura 43 se puede apreciar como es el comportamiento de la tasa de producción a través del tiempo.

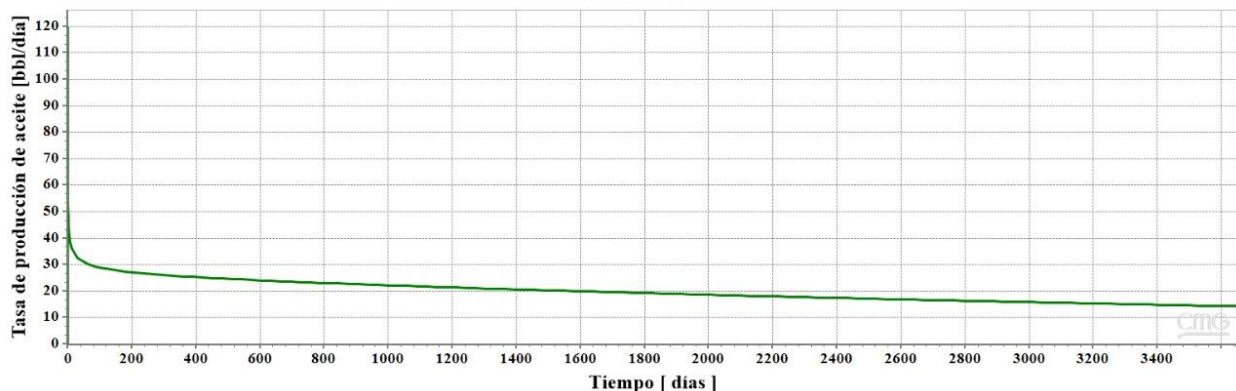


Figura 43 Comportamiento de la tasa de producción simulando un desarrollo del campo únicamente bajo producción primaria con un crudo muerto.

En la producción primaria del modelo de simulación planteado con crudo vivo se evidenció la existencia de un pico de producción inicial cercano a los 700 barriles por día, aunque se percibe a su vez que esta tasa no perdura por largo tiempo y en si la producción empieza en aproximadamente 200 barriles por día. Al finalizar la simulación se observó que se obtiene un factor de recobro de alrededor 18% del volumen inicial en sitio. En la Figura 44 se puede apreciar como es el comportamiento de la tasa de producción a través del tiempo.

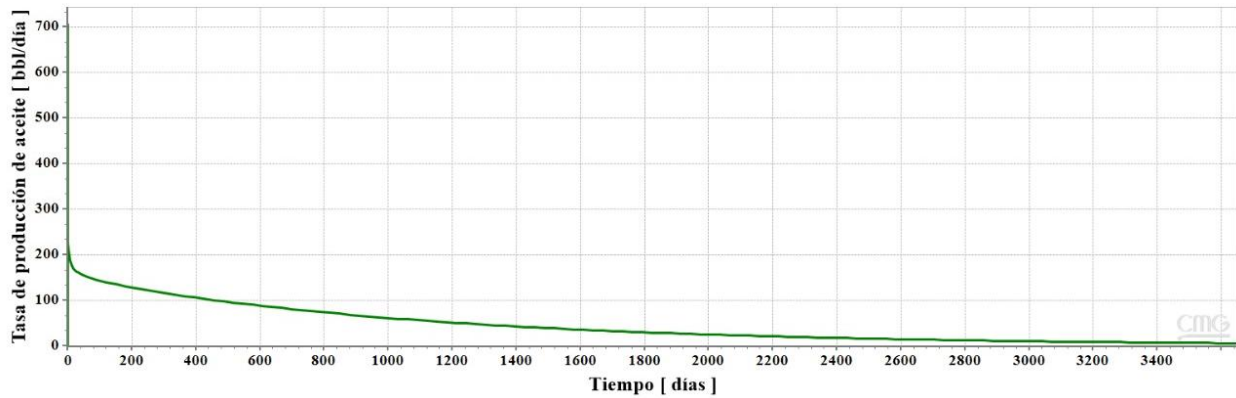


Figura 44 Comportamiento de la tasa de producción simulando un desarrollo del campo únicamente bajo producción primaria con un crudo vivo.

4.3.2. Resultados de esquema 1: inyección cíclica. En el Esquema 1 (producción primaria, diez ciclos de inyección) se obtuvieron los resultados observados en la Figura 45 y Figura 46. En este escenario se identificó un pico de tasa de producción de alrededor 3000 barriles por día, con un decremento en los picos de producción ciclo tras ciclo, describiendo un comportamiento típico de la técnica. Con este esquema se obtiene un factor de recobro alrededor del 18%, un incremento de 10% con respecto a la producción en frío. En cuanto a la relación vapor-aceite (SOR) se observa que una vez implementada la inyección cíclica se obtienen valores finales entre 2.2 y 2.4.

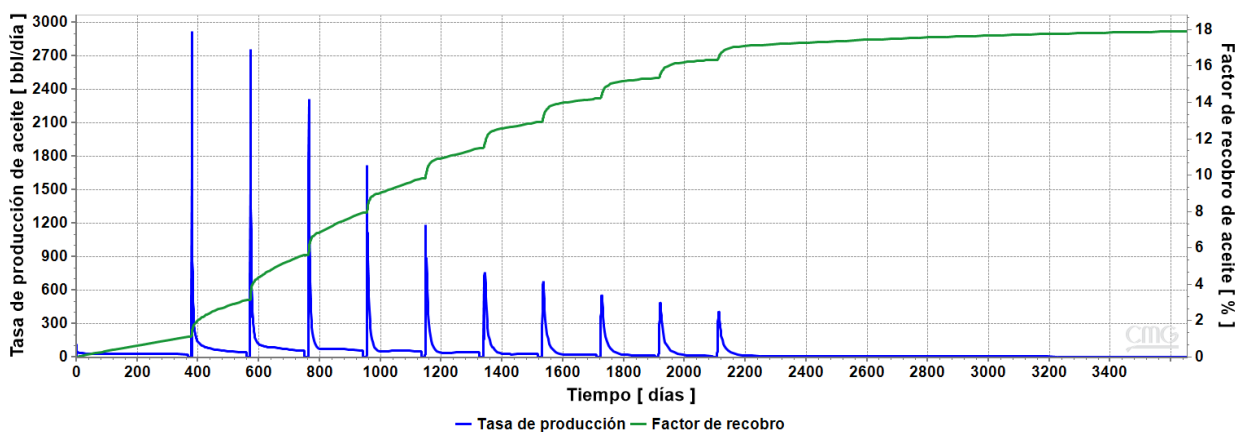


Figura 45 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro para el caso base del Esquema 1.

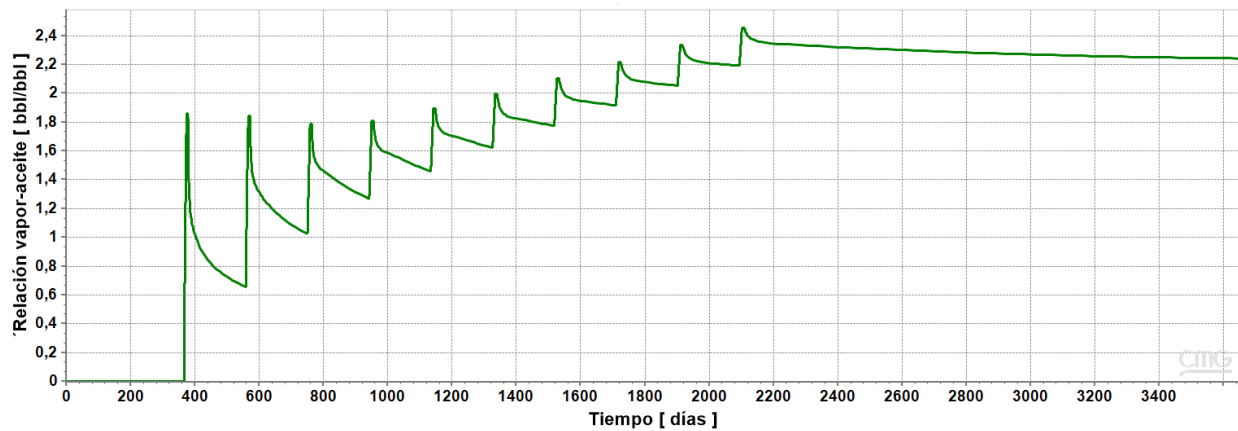


Figura 46 Comportamiento del SOR en el Esquema 1.

Analizando que los resultados del modelo de producción primaria y la implementación de inyección cíclica resultan acertados, se procedió a replicar la simulación de la adición de catalizador al proceso, teniendo en cuenta la reducción de viscosidad determinada a partir del componente experimental. Los parámetros analizados fueron factor de recobro y producción acumulada de cada uno de los escenarios planteados. Los resultados se encuentran graficados en la Figura 47, Figura 48, Figura 49 y Figura 50. Se observó que el mejor escenario es el uso de 100 ppm de cada catalizador, ya que se obtiene una mayor producción acumulada y por ende un mayor factor de recobro, en consecuencia, al cambio de las propiedades fisicoquímicas.

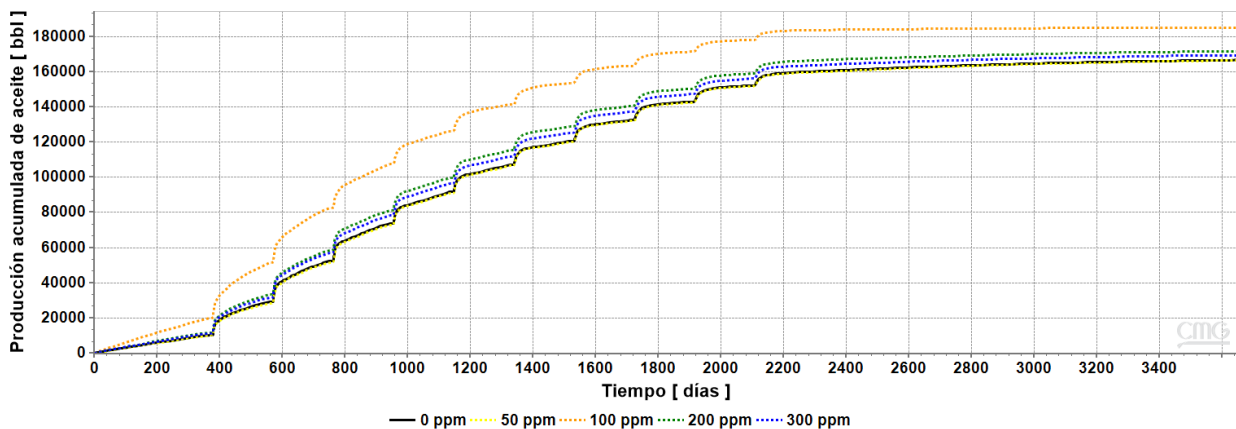


Figura 47 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.

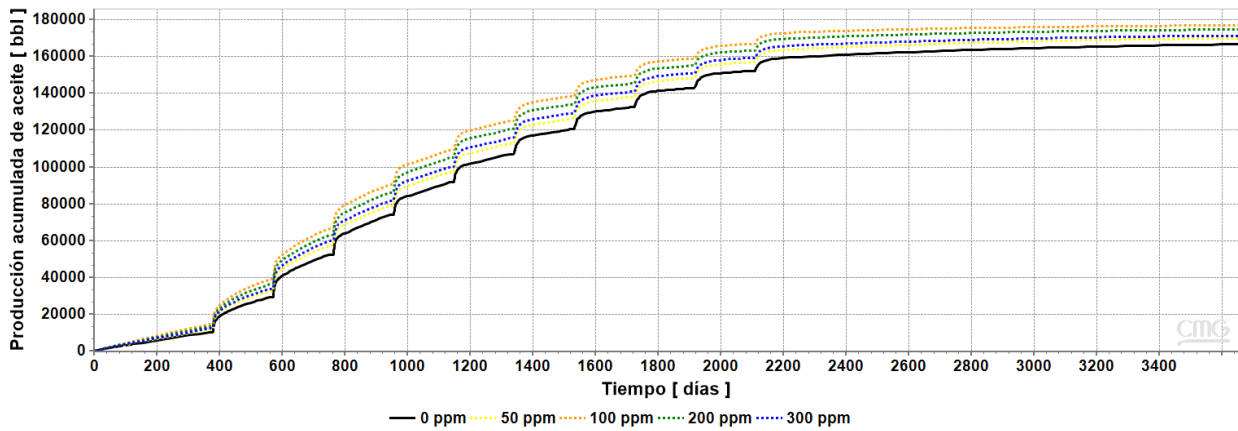


Figura 48 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.

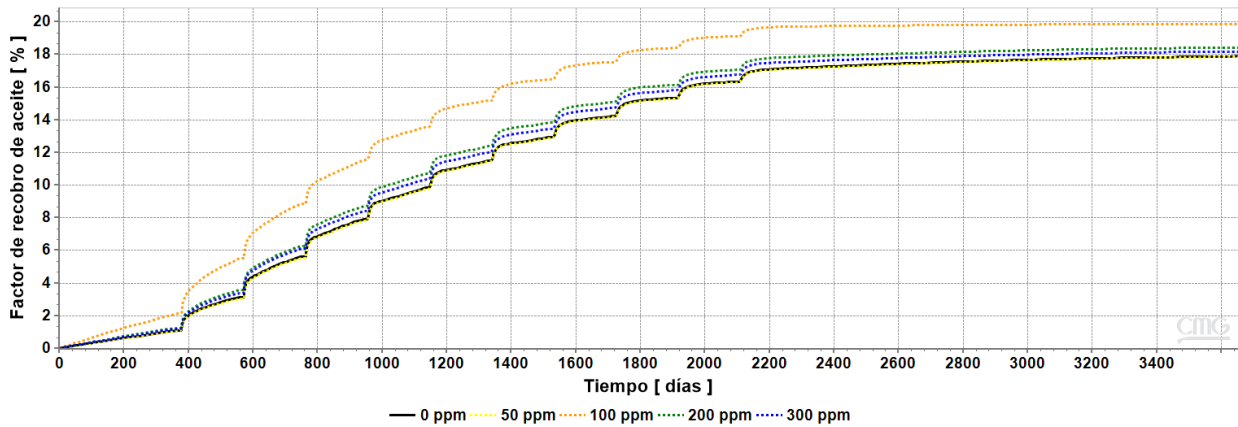


Figura 49 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.

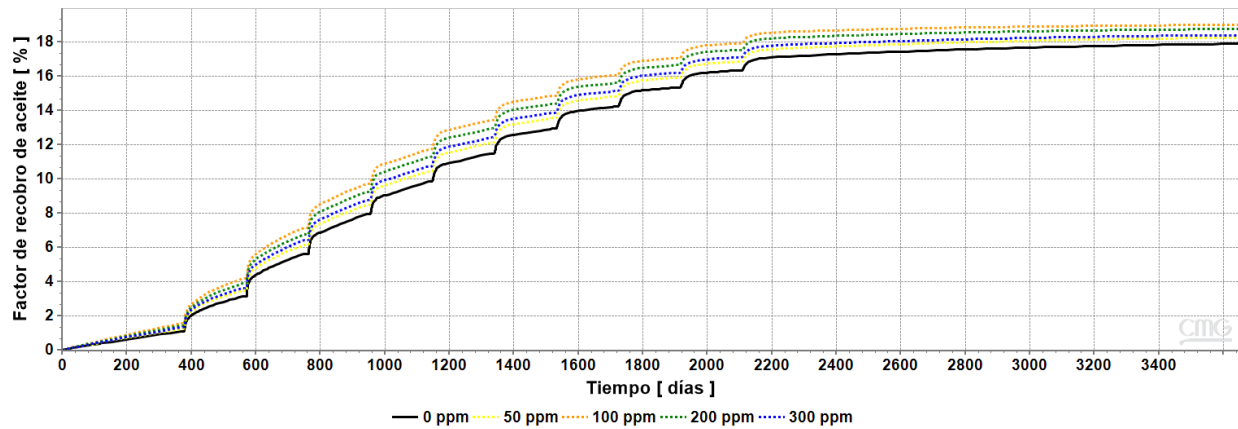


Figura 50 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.

4.3.3. Resultados de esquema 2: inyección continua. En el esquema 2 de producción (producción primaria, cinco ciclos de inyección e inyección continua) se obtuvieron los resultados observados en la Figura 51 y Figura 52. En este escenario se obtuvo un pico de tasa de producción de alrededor 2600 barriles por día, con un decremento gradual de producción en cada ciclo. Con este esquema se obtuvo un factor de recobro alrededor del 39% y un incremento de 21% con respecto a la producción en frío. En cuanto a la relación vapor-aceite se observó que una vez implementada la inyección continua se obtuvieron valores finales cercanos a 5, siendo estos valores típicos y normales del proceso. Hacia los 2200 días se observó un cambio en el comportamiento de las tendencias de las curvas, lo que corresponde al tiempo de ruptura donde el frente de vapor alcanza uno de los pozos.

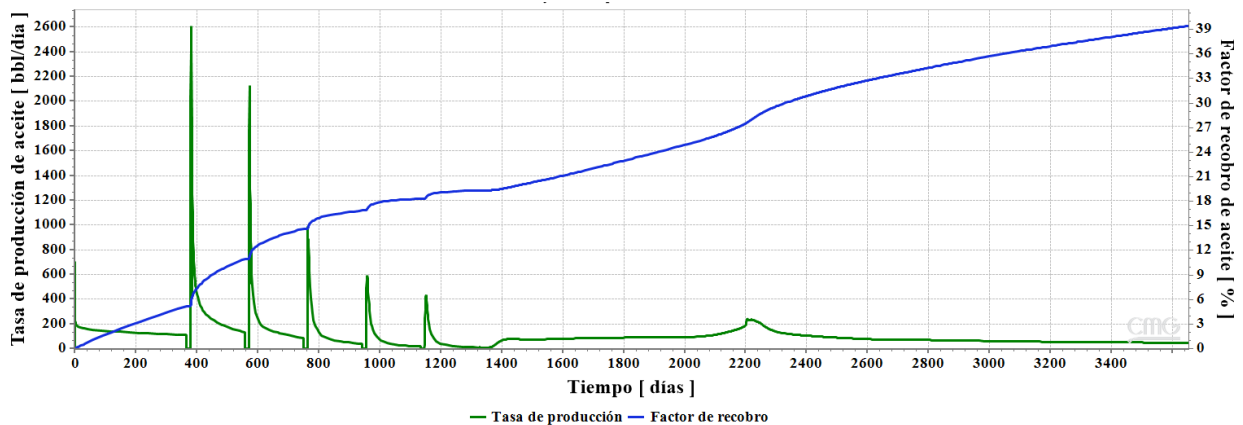


Figura 51 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro para el caso base del Esquema 2.

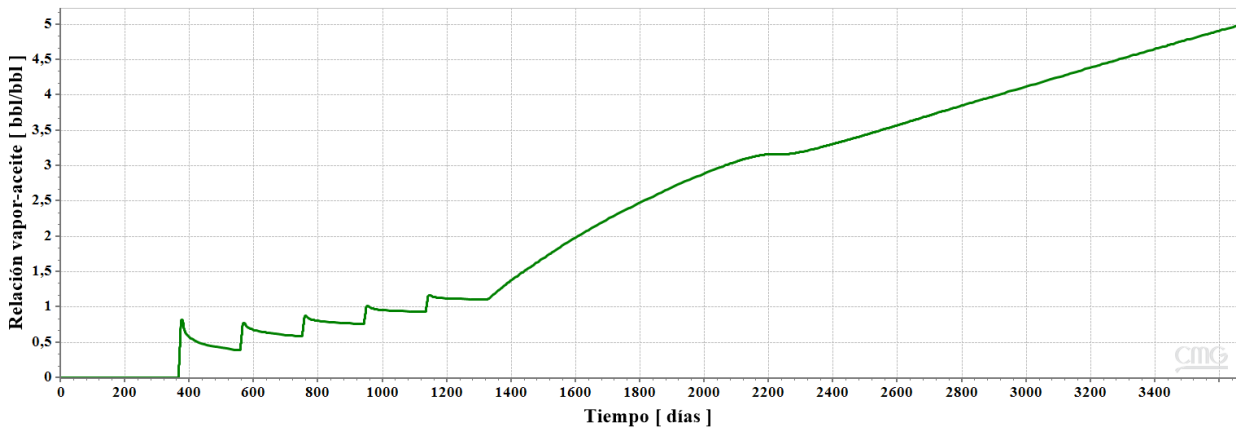


Figura 52 Comportamiento de la relación vapor aceite para el caso base del Esquema 2.

En cuanto a los resultados del Esquema 2 de la simulación con la adición del catalizador se pueden observar en la Figura 53, Figura 54, Figura 55 y Figura 56. Se evidenció que el mejor escenario es el uso de 100 ppm de cada catalizador, siendo este el caso con mayor reducción de viscosidad.

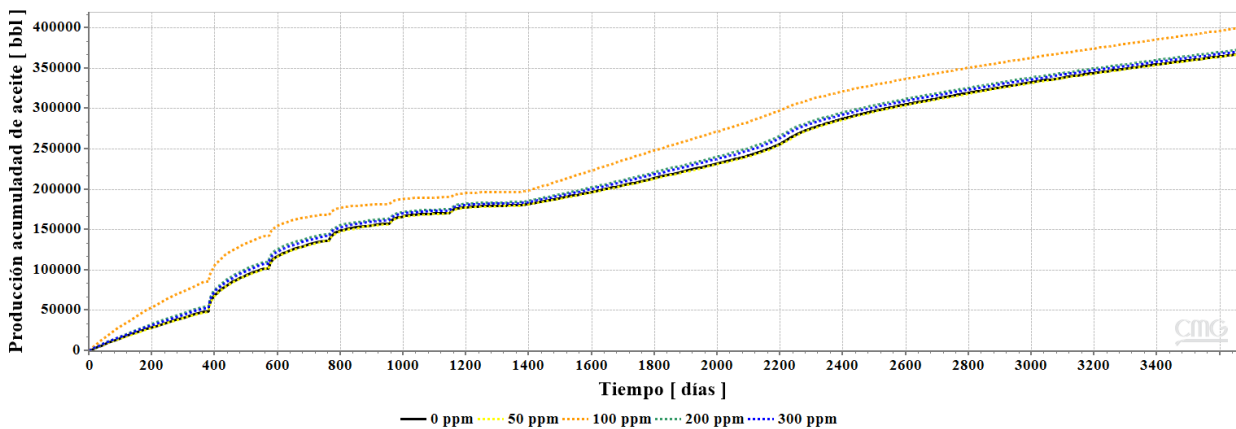


Figura 53 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.

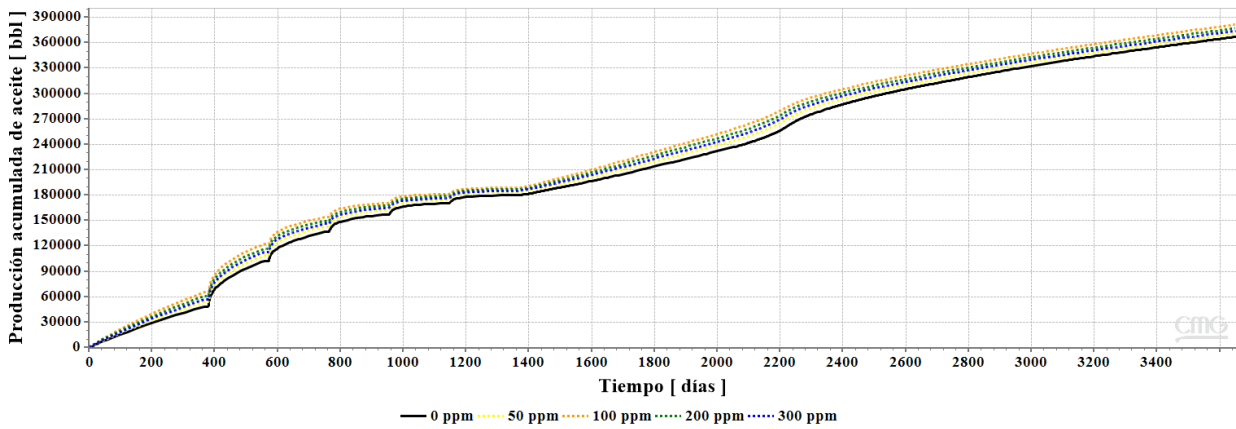


Figura 54 Producción acumulada de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.

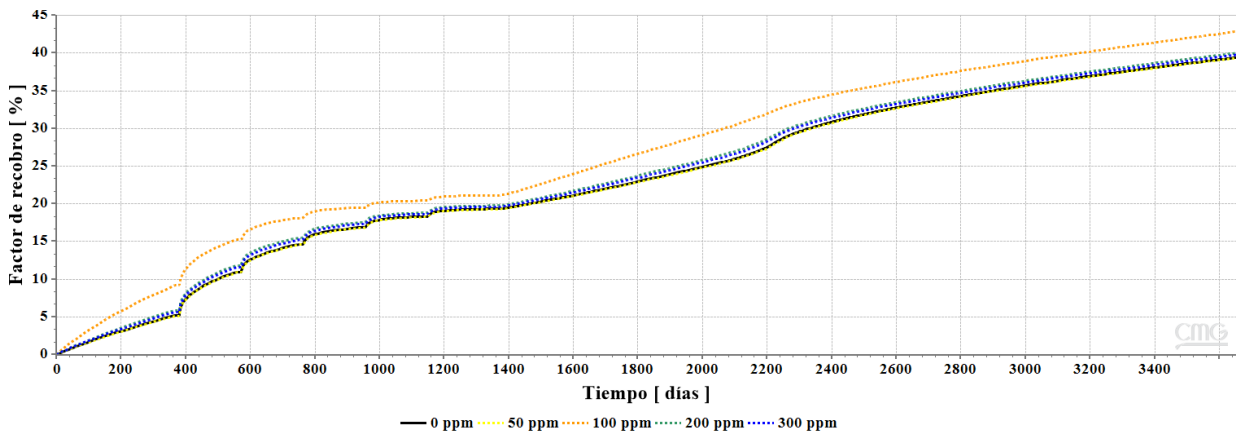


Figura 55 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de hierro.

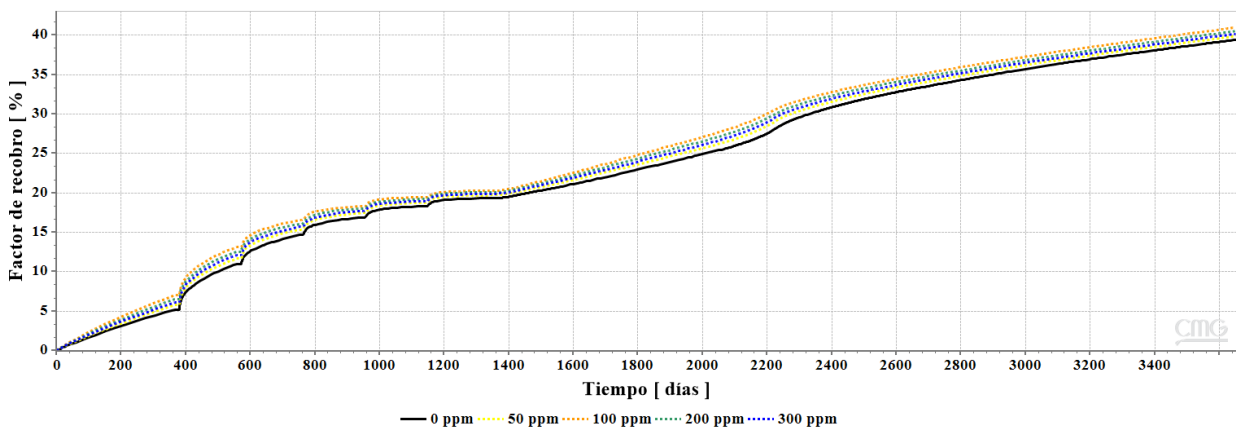


Figura 56 Factor de recobro de aceite de las pruebas con catalizador de molibdeno.

4.4. Análisis financiero del mejor escenario por esquema

Con base en los resultados obtenidos de las simulaciones y observando que el mejor comportamiento de producción y factor de recobro se presentó con la adición de 100 ppm de hierro, se procedió a realizar un análisis financiero con los ingresos y egresos estipulados en el capítulo 3. Los cálculos se generaron teniendo en cuenta la producción incremental y los costos necesarios para obtener esta producción. Analizando los resultados obtenidos mediante la simulación, se observa que la tasa de producción diaria no sobrepasa los 5.000 barriles por día razón por la cual se causó el porcentaje de regalías en un 8%. La fórmula empleada para el cálculo de las rentabilidades/pérdidas es la descrita mediante las ecuaciones 29 y 30.

$$\text{Flujo de caja} = \text{Ingresos} - \text{Egresos} \quad (29)$$

$$FC = [P * PB * (1 - R)] - [(P * (CE * CT)) + CI + CC] \quad (30)$$

Donde:

FC = Flujo de caja	VB = Precio del barril	CT = Costo de transporte
P = Producción	CC = Costo de catalizador	CI = Costo de inyección de vapor
R = Regalías	CE = Costo de extracción	

4.4.1. Análisis financiero Esquema 1. En la Figura 57 se observa la producción primaria, así como las producciones incrementales obtenidas con la inyección de vapor y con la inyección de vapor adicionando un catalizador. Con base a estos barriles producidos se calculó el balance de ingresos/egresos bajo dos situaciones: uno en donde se inyecta solamente vapor y otro en donde se inyecta vapor con catalizador de hierro a una concentración de 100 ppm.

En la Figura 58 y Figura 59 se reportan las rentabilidades/pérdidas acumuladas generadas por el Esquema 1 bajo los dos situaciones planteados. Con base en los escenarios de mercado planteados en el capítulo 3, se evidenció en ambas situaciones que, con un precio de barril de 16

USD no es rentable la aplicación de la inyección de vapor ni la adición de un catalizador al proceso ya que representa pérdidas en todos los años. Con los escenarios de mercado de 50 USD/bbl y 82 USD/bbl se observa que se genera un diferencial de ganancias por la aplicación de la técnica híbrida, con respecto a la inyección de vapor convencional, de 6.864.727 USD y \$ 13.685.308 USD respectivamente.

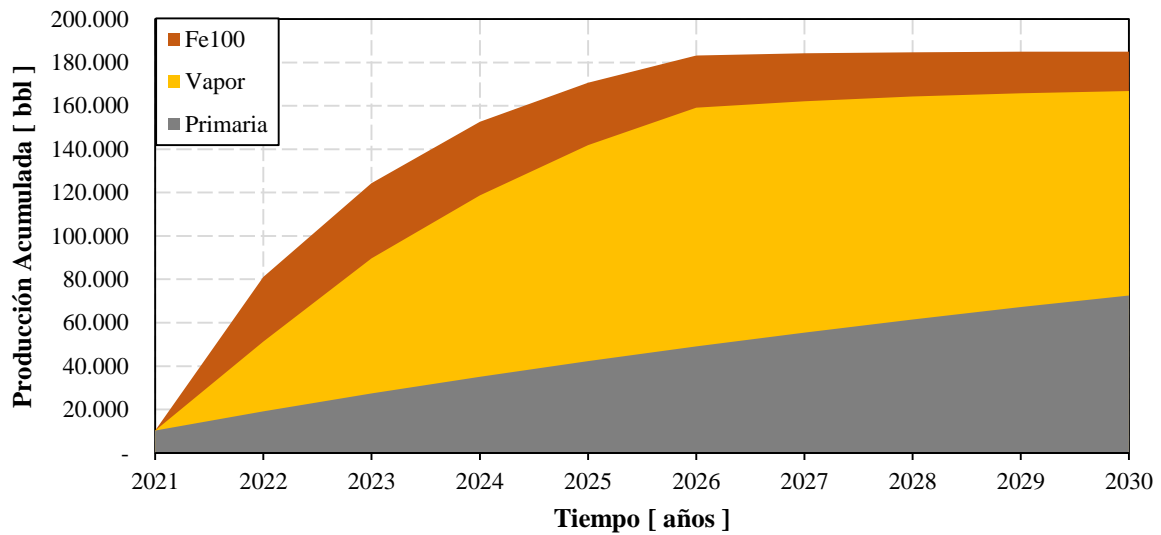


Figura 57 Producciones acumuladas para tres escenarios en el Esquema 1

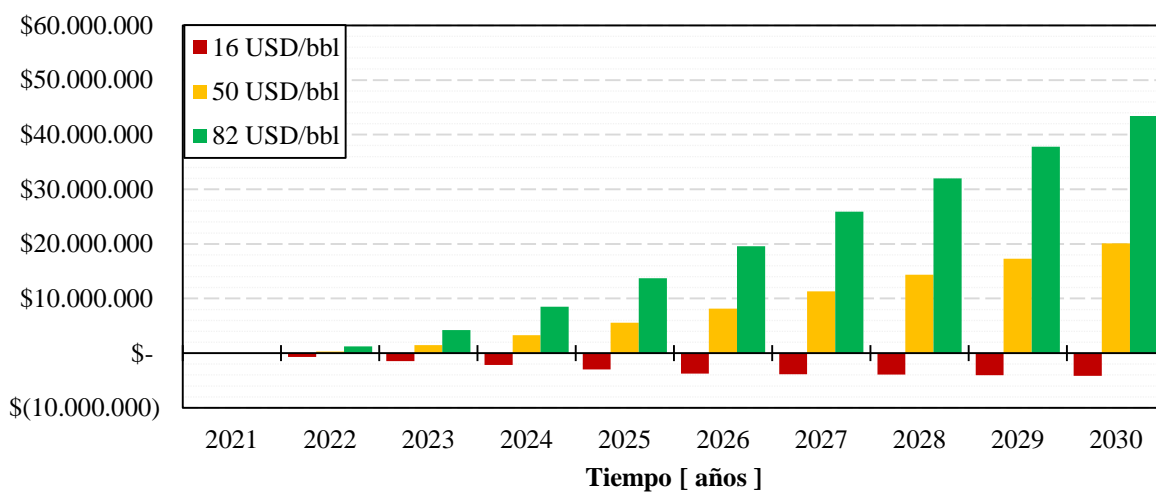


Figura 58 Rentabilidad acumulada Esquema 1 bajo inyección de vapor.

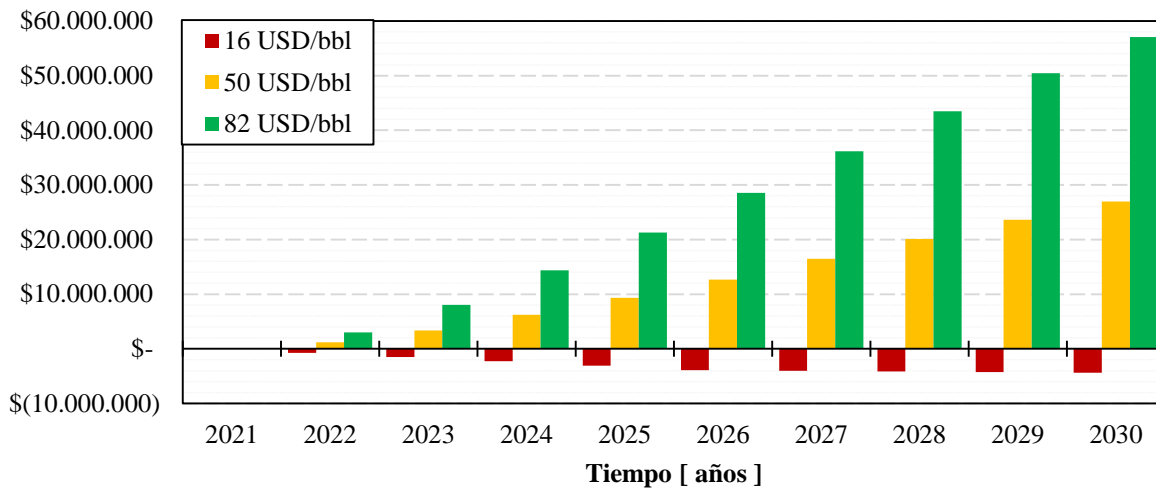


Figura 59 Rentabilidad acumulada Esquema 1 bajo inyección de vapor con catalizador.

4.4.2. Análisis financiero Esquema 2. En la Figura 60 se observa la producción primaria, así como las producciones incrementales obtenidas con la inyección de vapor y con la inyección de vapor adicionando un catalizador. En esta sección se manejaron también las dos situaciones del análisis financiero anterior, inyección de vapor convencional y técnica híbrida con adición de 100 ppm de hierro como catalizador. Con el objetivo de realizar un análisis financiero de manera más detallada, se procedió a separar las modalidades de inyección.

A través de esto se pretendió observar si la implementación de la inyección cíclica en primera medida era rentable, y proceder así con la ejecución de la inyección continua. Empleando las ecuaciones 29 y 30 se obtuvo la Figura 61 donde se evidencia las pérdidas y rentabilidades acumuladas bajo los escenarios de mercado planteados. Se observa que el proceso presenta una inviabilidad financiera bajo un mercado con un precio de venta de crudo de 16 USD/bbl, ya que los flujos de caja acumulados obtenidos son negativos y aumentan con el pasar del tiempo. Mientras que para mercados con precios de barril del 50 USD/bbl y 82 USD/bbl aplicar el proceso de inyección continua es viable financieramente. El diferencial de rentabilidad entre la inyección

convencional y la adición de catalizador al proceso, son de 1.479.646 USD y 4.002.710 USD bajo escenarios de mercado de 50 USD/bbl y 82 USD/bbl respectivamente.

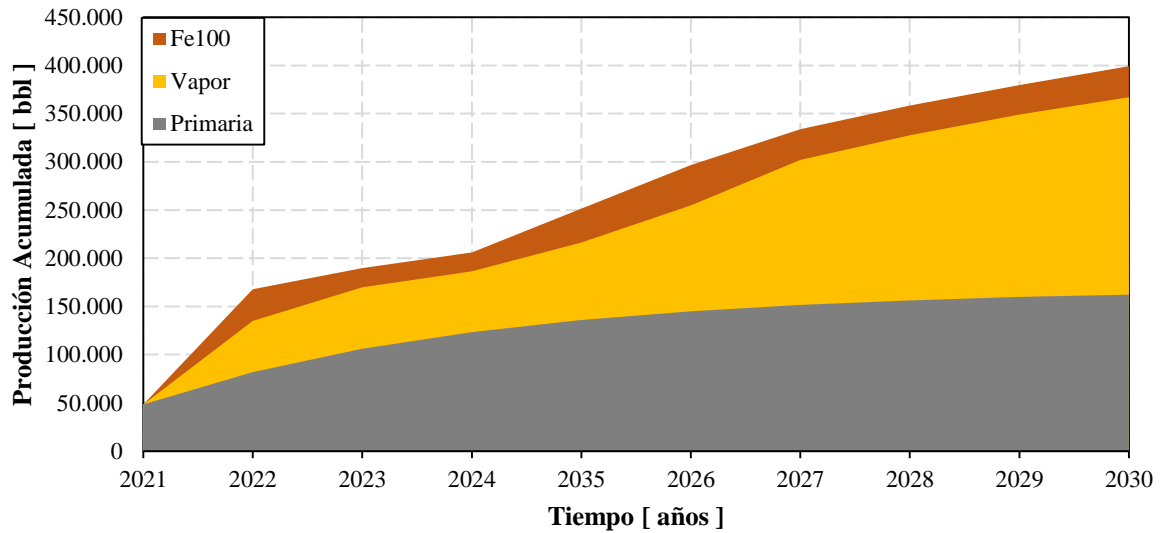
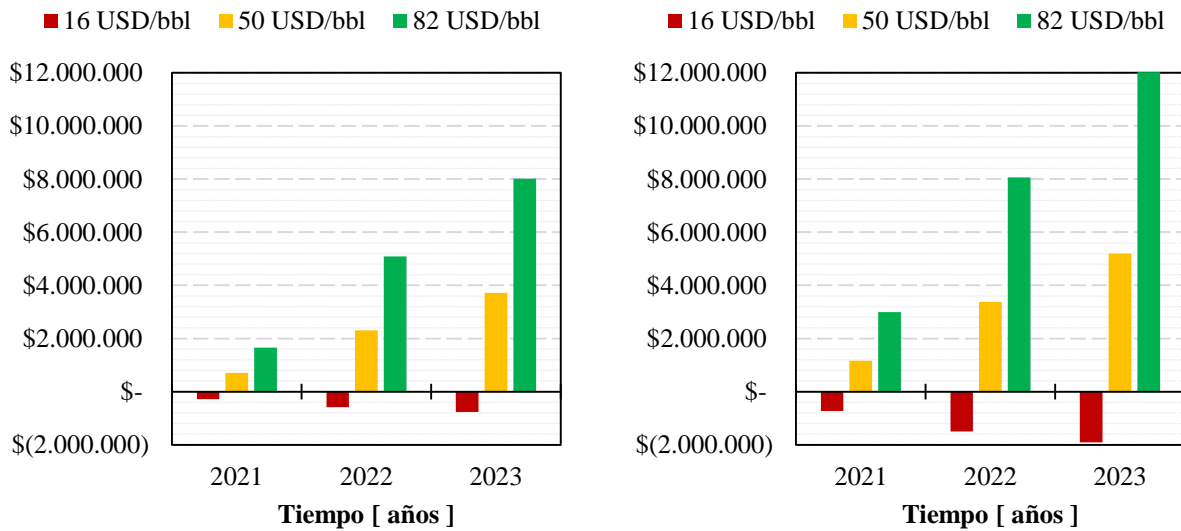


Figura 60 Producciones acumuladas para tres escenarios en el Esquema 2



A) Inyección cíclica de vapor convencional

B) Inyección cíclica de vapor con catalizador

Figura 61 Rentabilidad acumulada en la inyección cíclica del Esquema 2

Una vez fue analizada la viabilidad financiera de la modalidad de inyección cíclica, se procedió a realizar el análisis para la inyección continua en el Esquema 2. Para esto también fue empleada las ecuaciones 29 y 30 obteniendo la Figura 62 y Figura 63, donde se observan las rentabilidades de la inyección continua de vapor convencional y con adición de catalizador respectivamente.

Al igual que en la implementación de inyección cíclica, un escenario de mercado de 16 USD/bbl no representa una rentabilidad en el proceso, debido a las pérdidas que año por año van aumentando en el acumulado. En cuanto a escenarios de mercado con un precio de barril de 50 USD/bbl y 82 USD/bbl se encontró que se generan rentabilidades durante su implementación. El diferencial de rentabilidad entre la inyección convencional y la adición de catalizador al proceso, son de -\$ 2.386.844 y \$ 3.809.902 bajo escenarios de mercado de 50 USD/bbl y 82 USD/bbl respectivamente. Esto quiere decir que, aunque la implementación tanto de a forma convencional como de la forma híbrida generar rentabilidades en su proceso, bajo un mercado de 50 USD/bbl es más rentable generar una producción sin adición de catalizador.

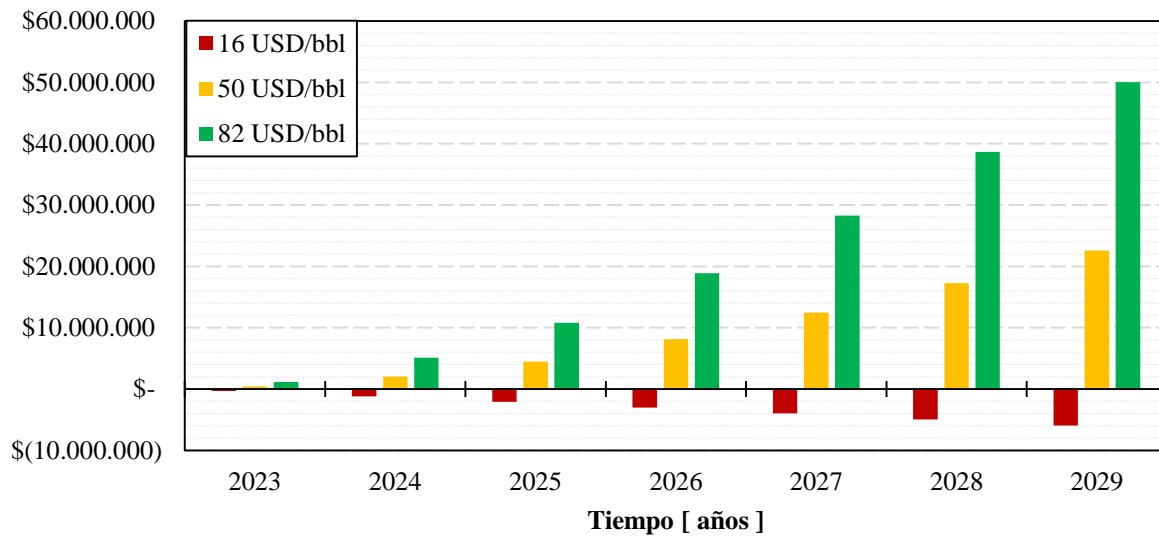


Figura 62 Rentabilidad acumulada de la inyección continua de vapor en el Esquema 2.

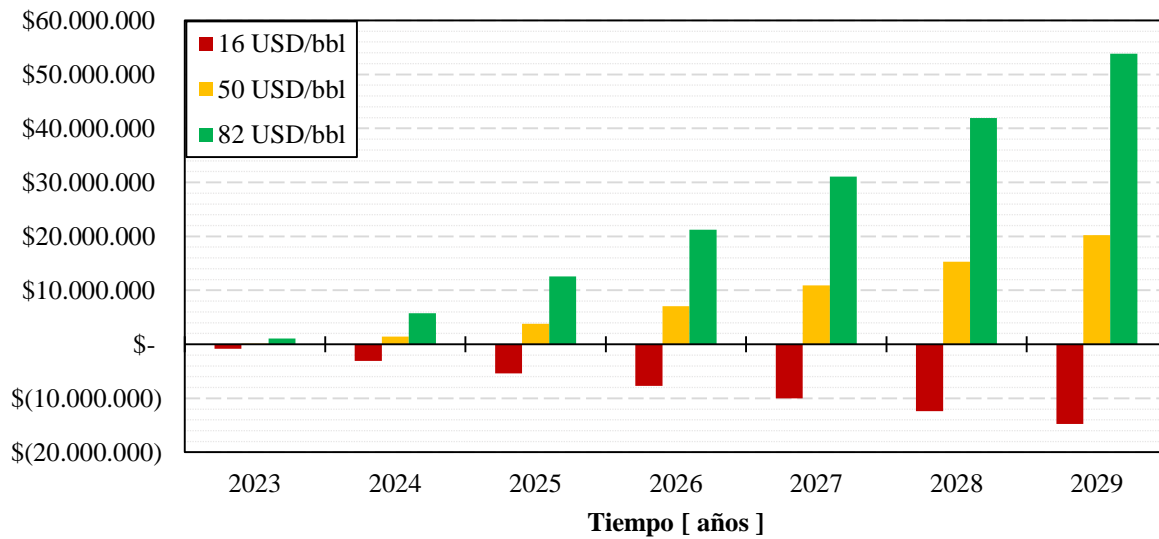


Figura 63 Rentabilidad acumulada Esquema 2 bajo inyección continua de vapor con catalizador.

5. Conclusiones

El proceso de inyección de vapor en presencia de naftenato de hierro con concentración de 100 ppm del metal presentó mejores resultados tanto del punto de vista técnico como financiero. Esto se observa con una reducción de la viscosidad alcanzada del 53% y un factor de recobro último de 40%, asociado a un incremento del factor de recobro del 2 % al 5 % por el efecto del catalizador. A su vez, se evidenció que la implementación de la técnica de acuatermolisis catalítica permite un aumento de la rentabilidad entre el 23% al 35%.

No existe una relación directa entre la concentración de catalizador y el mejoramiento in situ del crudo bajo las reacciones de acuatermolisis catalítica. Por tanto, un incremento en la concentración de catalizador no siempre genera una mayor reducción de la viscosidad o mejora de las propiedades fisicoquímicas del hidrocarburo. Aunque el proceso de reactividad por efecto térmico está gobernado por reacciones de radicales libres, no existe producción suficiente de hidrógeno para estabilizar los radicales derivados de los hidrocarburos, dando paso a la ocurrencia de múltiples reacciones que disminuyen la calidad del crudo.

Las condiciones de reactividad y la naturaleza de cada catalizador presentan una selectividad diferente, según se evidencia en la tendencia de los parámetros moleculares promedio y el contenido de especies como aromáticos y nafténicos obtenidos con las técnicas de espectroscopía FT-IR ATR y espectrometría UV-VIS. Por lo tanto, se puede indicar que la composición química del crudo tiene una influencia directa sobre sus propiedades fisicoquímicas.

Los resultados permitieron evidenciar que el uso de catalizadores en el proceso de inyección de vapor sobre un crudo con gravedad API de 12.8 puede producir incrementos en el factor de recobro con incrementos en el factor de recobro de 2 a 5%. Sin embargo, estos valores varían de acuerdo a la modalidad de inyección implementada, la concentración y tipo de catalizador y las condiciones operacionales del proceso. Aunque las propiedades del crudo mejorado dependen de la selectividad del catalizador, es importante realizar estudios previos que tengan en cuenta estas variables, antes de implementar la tecnología a escala piloto.

La implementación de un modelo piloto de la tecnología de inyección de vapor con adición de catalizadores puede ser un proyecto rentable si se tiene un precio superior a los 16 USD/bbl para que sea auto-sostenible. Bajo estos escenarios es posible obtener una tasa de retorno dos años después de la implementación del proceso.

6. Recomendaciones

Con el objetivo de ampliar las investigaciones relacionadas a esta tecnología híbrida y poder generar un mayor desarrollo de la misma, los autores recomiendan indagar y tener en cuenta los siguientes aspectos:

Investigar en técnicas relacionadas con la representación de cambios composicionales a través de los simuladores existentes, con el objetivo de obtener una representación más real de los resultados a través de la simulación numérica.

Realizar pruebas de interacción fluido-fluido en medios porosos para evaluar el efecto de los minerales y los medios porosos sobre las reacciones de acuatermólisis catalítica en muestras de crudo de campos colombianos.

Desarrollar un análisis financiero más detallado teniendo en cuenta otros aspectos que pueden influir sobre la rentabilidad del proceso, como lo son la adquisición de equipos, disposición y mantenimiento de facilidades y fluctuación de precios de venta de crudo durante la implementación del proceso.

APENDICE A: Tablas

Tabla A.1 Recopilación de los trabajos de investigación de pruebas de acuatermolisis catalítica

Autor	Crudo	Condiciones Operacionales				
		Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Catalizador	Concentración [wt%]	Equipo
(Hyne, 1986)	Athabasca (CA), Lagunillas (VE)	200 – 300	0 - 840	Aluminio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,1	Recipiente
(Rivas, Campos, & Borges, 1988b)	Cerro Negro (VE), Hamaca (VE)	240	72 - 480	Níquel	0,0012 – 0,015	Recipiente, Desplazamiento
(Hoffmann, Steinfatt, & Strohschein, 1995)	-	250 - 320	70 - 530	-	-	Recipiente
(Belgrave, Moore, & Ursenbach, 1997)	Athabasca (CA), North Bodo (CA), Frisco Countess (CA)	360 - 420	1 - 48	-	-	Recipiente
(Thimm, 2000)	Athabasca (CA)	-	-	-	-	Recipiente
(Zhong et al., 2003)	Liaohe (CN)	160 – 260	24 - 240	Hierro, Cobalto, Molibdeno, Zinc, Níquel, Aluminio, Manganeso, Cobre	0,001 – 0,2	Recipiente
(Fan, 2003)	Shuguang (CN), Huanxiling (CN)	240	24	Minerales	0,1	Recipiente

(Fan, Zhang, & Lin, 2004)	Liaohe (CN)	160 – 280	12 – 48	Minerales	0,1	Recipiente
(V. Lamoureux-Var & Lorant, 2005)	Athabasca (CA)	240 – 320	24 – 203	-	-	Recipiente
(Jiang et al., 2005)	Liaohe (CN), Shengli (CN)	160 – 260	24 – 240	Zinc, Cobre, Hierro, Cobalto, Molibdeno, Niquel	0,02	Recipiente
(Wen, Zhao, Liu, & Hu, 2007)	Liaohe (CN)	240	24	Molibdeno	0,5	Recipiente
(Bennion, Ma, Thomas, & Romanova, 2007)	-	200 – 350	72 – 720	-	-	Recipiente, Desplazamiento
(Nares et al., 2007)	Golfo de México (MX)	350	24 – 72	Hierro, Molibdeno, Tungsteno, Fosforo	0,01 – 0,12	Recipiente, Desplazamiento
(Mohammad & Mamora, 2008)	Jobo (VE)	273	-	Hierro	0,05 – 0,15	Desplazamiento
(Hassanzadeh et al., 2009)	Alberta (CA)	320 – 380	3 – 70	Niquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Recipiente
(Barrios Goicetty, 2010)	Faja Orinoco (VE)	225 – 275	6	-	-	Recipiente
(Wu et al., 2010)	Shengli (CN)	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(Wang et al., 2010)	DF32005	200	24	Molibdeno, Hierro	0,002	Recipiente
(XU & PU, 2011)	Shengli (CN)	200	24	XDAG-2	-	Recipiente, Desplazamiento

(Hashemi & Pereira, 2011)	Athabasca (CA)	245 - 350	24 – 120	Molibdeno, Tungsteno, Níquel	0,072 – 0,408	Desplazamiento
(Zhang, Barrufet, Lane, & Mamora, 2012)	Jobo (VE)	250 – 300	24 – 72	Hierro	0,009	Recipiente
(Chao et al., 2012)	Shengli (CN)	200 – 280	6 - 72	Cobre	0,001 – 0,003	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2013)	-	300	6 - 36	Níquel	0,0088 – 0,01	Recipiente, Desplazamiento
(Zeng et al., 2013)	Canadá	150 – 325	24	-	-	Recipiente
(Violaine Lamoureux-Var & Barroux, 2013)	Athabasca (CA)	240 – 320	24 - 203	-	-	Recipiente
(Lizcano, 2014)	-	242 – 246	-	-	-	Recipiente
(Hendraningrat et al., 2014)	Athabasca (CA)	160 – 240	4 – 12	Cobre, Hierro, Zinc, Níquel	0,008	Recipiente
(Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2014)	-	240 – 300	24 – 120	Níquel	-	Recipiente, Desplazamiento
(Montgomery, Sephton, Watson, & Zeng, 2014)	Alaska (US)	225 – 275	24	-	-	Recipiente
(Olvera et al., 2014)	UTSIL (MX)	200	24	Níquel, Molibdeno, Tungsteno, Hierro, Cromo, Carbono	0,009	Recipiente
(Farooqui, Babadagli, & Li, 2015)	Alberta (CA)	200	-	Níquel	0,01	Desplazamiento

(Galukhin, Erokhin, Gerasimov, Eskin, & Nurgaliev, 2015)	Ashal'cha (RU)	200	6	Hierro	0,004	Recipiente
(Butron, Bryan, Yu, & Kantzas, 2015)	Grand Rapids (CA), McMurray (CA), Grosmont (CA)	180 – 240	137 – 400	-	-	Desplazamiento
(Hao et al., 2015)	Yumen (CN)	180	24	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc	0,005	Recipiente
(Liu et al., 2015)	Shengli (CN)	120 – 180	12 – 72	Sílice	0,005	Recipiente
(Chavez-Morales & Pereira-Almao, 2016)	Golfo de México (MX)	180 – 320	24	Níquel, Tungsteno, Molibdeno	-	Desplazamiento
(Shuwa et al., 2016)	Omani (OM)	280 – 300	24	Níquel, Cobalto, Molibdeno	0,01 – 0,2	Recipiente
(Li, Chen, An, & Chen, 2016)	Shengli (CN)	240	24	Cobre	0,002	Recipiente
(Yusuf, Al-Hajri, Al-Waheibi, & Jibril, 2016a)	Omani (OM)	212 – 304	39 – 50	Níquel, Molibdeno	0 -0,01	Recipiente
(Kudryashov et al., 2017)	JSC Zarubezhneft (RU)	160 – 250	6	Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre	0,002	Recipiente
(Liang et al., 2017)	Athabasca (CA)	212 – 350	24 – 240	-	-	Recipiente
(Hou et al., 2017)	Liaohe (CN)	240	24	Níquel	0,002	Recipiente
(Xu, Ayala-Orozco, & Wong, 2018)	Peace River (US)	280	36	Hierro	-	Recipiente

Destilación Simulada	E	PCA	PCA	E	PCA	E	PCA	PCA	PCA	E
Espectroscopia UV-VIS	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Espectroscopia FTIR ATR	E	E	-	E	-	E	-	E	-	E

Nota: Experimental (E), Análisis por Componentes Principales (PCA), No medida (-)

APENDICE B: Desarrollo del modelo PCA

B.1. Desarrollo del modelo PCA para densidad

Para desarrollar este modelo se tomaron 26 muestras de diferentes crudos que contaban previamente con una medición de laboratorio de propiedades como densidad y un espectro UV-VIS con longitudes de onda entre los 244 nm y 400 nm. El espectro UV-VIS fue organizado horizontalmente en una matriz denominada U (79X26). Posteriormente, por medio del software Statgraphics Centurion XVII (Versión Demo) se desarrolló un análisis por componentes principales (PCA) para obtener una matriz de 10 pesos llamada W (10*79). Posterior a este paso, se realizó una multiplicación entre las matrices U y W, dando como resultado la matriz de componentes principales llamada matriz PCA (26x10) tabulada en la Tabla B.1. Con base en la matriz PCA y las densidades obtenidas de manera experimentales para cada muestra, se desarrolló una regresión lineal múltiple con el módulo *Improve* del software empleado. Esta herramienta permitió establecer el modelo para densidad por medio de componentes principales, el cual resultó en un ajuste bastante acertado como se muestra en la Figura B.1.

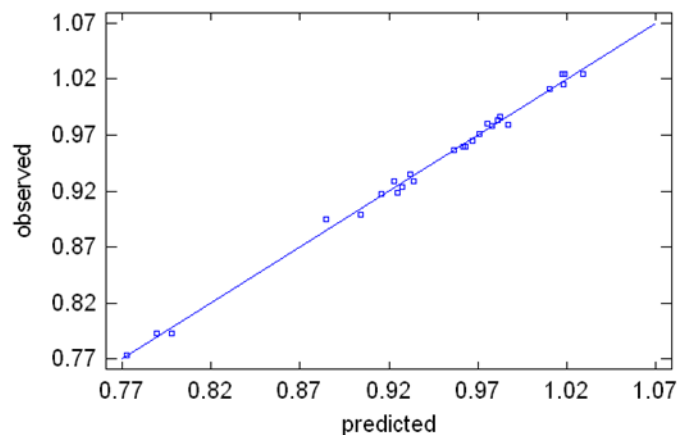


Figura B.1 Comparación de densidades medidas y calculadas

Tabla B.1 *Matriz PCA modelo de densidad*

# Crudo	C1	C2	C3	C4	...	C10
1	4,87	-2,89	-0,24	0,41	...	-0,01
2	6,81	-4,50	-0,25			
3	1,70	-1,54				
4	5,29					
...	...					
26	10.84					

B.2. Elección de la función de probabilidad para modelo PCA de curvas de destilación

Las funciones de probabilidad a analizar son la de Kumaraswamy y Weibull Extreme con 4 parámetros, y Riazi y Weibull con 3 parámetros del trabajo de Sánchez, Ancheyta, & McCaffrey, (2007). La selección de la función de probabilidad fue realizada por medio de dos parámetros, AIC (*Akaike Information Criterion*) y BIC (*Bayesian Information Criterion*), estudiados por Montesinos López, Abelardo, Villa Diharce, Enrique Raúl (2011) y Sánchez et al. (2007). Estos parámetros dependen la suma de errores cuadrados medios (RSS) entre las curvas de destilación experimental y las replicadas por medio de la herramienta *Solver*, del software Microsoft Excel, con licencias obtenidas por la Universidad Industrial de Santander. A su vez, es necesario conocer el número de puntos de predicción (n) y de parámetros para cada función de probabilidad (k), observadas en las ecuaciones B1 y B2.

$$AIC = 2k + n * \ln\left(\frac{RSS}{n}\right) \quad (B1)$$

$$BIC = k * \ln(n) + n * \ln\left(\frac{RSS}{n}\right) \quad (B2)$$

En la Tabla B.2 se observa algunos de los resultados de los parámetros AIC y BIC para las 4 funciones de probabilidad. En esta tabla se evidencia que el promedio de los parámetros

correspondientes a la función de probabilidad de Riazi es la que obtiene valores más bajos a las demás. En la Figura B.2 y Figura B.3 se graficaron los parámetros AIC y BIC para todas las muestras de crudo. Con estas gráficas se puede observar en ambos casos que los valores con tendencia a ser los menores son los obtenidos a través de la función de probabilidad de Riazi. Con base al comportamiento de los parámetros AIC y BIC, y el número de parámetros necesarios para su cálculo, se elige la función de probabilidad de Riazi como la más apropiada y la que tiene mejor ajuste en la predicación.

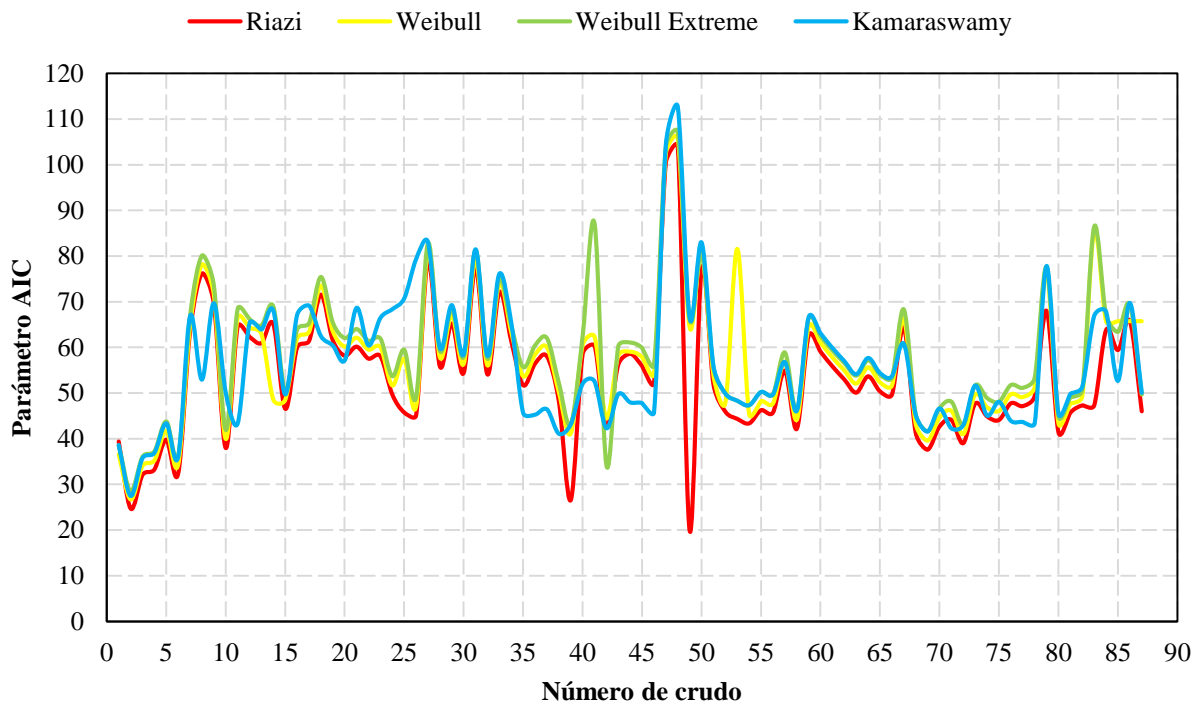


Figura B.2 Cálculo del parámetro AIC para las funciones de probabilidad



Figura B.3 Cálculo del parámetro AIC para las funciones de probabilidad

Tabla B.2 Evaluación parámetros AIC y BIC para funciones de probabilidad

# Crudo	Riazi		Weibull		Weibull Extreme		Kamaraswamy	
	AIC	BIC	AIC	BIC	AIC	BIC	AIC	BIC
4	33,28	34,69	35,28	37,40	37,22	40,05	36,93	39,76
15	46,56	47,69	48,56	50,26	50,42	52,68	49,72	51,98
18	71,55	73,09	73,55	75,87	75,43	78,52	62,49	65,36
23	58,08	59,50	60,08	62,21	61,93	64,76	66,49	69,48
39	26,58	27,55	41,18	42,64	43,17	45,11	43,18	45,12
48	103,96	105,63	105,96	108,46	107,24	110,57	112,70	116,03
56	45,74	46,87	47,74	49,44	49,71	51,97	49,74	52,00
63	50,11	51,39	52,11	54,02	53,82	56,37	54,15	56,71
72	39,05	40,33	41,05	42,97	43,05	45,61	43,03	45,58
82	47,31	48,85	49,31	51,62	50,61	53,70	51,43	54,52
86	65,72	67,27	65,78	68,09	69,32	72,41	69,77	72,86
87	46,03	47,31	65,78	68,09	49,68	52,23	50,09	52,64
Promedio	53,65	55,03	57,26	59,34	58,71	61,49	56,52	58,37

B.3. Desarrollo del modelo PCA para curvas de destilación

Para la obtención del modelo PCA capaz de predecir una curva de destilación se desarrollaron una serie de pasos descritos a continuación:

- Inicialmente fueron tomadas las curvas de destilación por cromatografía de gases de diferentes muestras, las cuales a su vez contaban con la medición del espectro UV-VIS en las longitudes de onda entre 244nm a 400 nm.
- De las curvas de destilación seleccionadas se procedió a calcular los datos T_0 , A y B para cada una a través de la herramienta *Solver*, manteniendo un ajuste del factor R superior al 95% y una sumatoria de errores cuadrados medios menor a 50.
- Posteriormente, se evaluó los tres parámetros de la función (T_0 , A o B) y se observó cuál de ellos tenía menor influencia sobre la predicción de la curva. De este análisis se concluyó que ninguno de los tres valores se pudo fijar como una constante.
- Los espectros obtenidos fueron organizados horizontalmente en una matriz denominada U con una dimensión de 53X79. A partir de esta matriz y por medio del software Statgraphics Centurion XVII (Versión DEMO) se desarrolló un análisis por componentes principales. Como resultado se obtuvo la matriz W (10X79) la cual cuenta con un número de 10 pesos para cada longitud de onda entre 244 nm y 400 nm.
- Se procedió a realizar la multiplicación entre las matrices U y W obteniendo la matriz de componentes principales denominada matriz PCA (53*10) mostrada en la Tabla B. 3. En esta matriz se asignó 10 componentes principales, de los cuales el primero y el segundo fueron los de mayor importancia y los restantes útiles en el aporte de exactitud al modelo.

- Se tomaron los valores obtenidos en la matriz PCA y los cálculos de los parámetros T_o , A y B para cada muestra y se organizaron en el software Statgraphics Centurion XVII (Versión DEMO) nuevamente. Empleando la herramienta *Improve* se desarrolló la regresión lineal múltiple optimizada.

En la Figura B.4, Figura B.5 y Figura B.6 se puede observar el ajuste obtenido los valores medidos y calculados de T_o , A y B respectivamente. De estos arreglos se obtuvo valores de R de 79%, 77% y 74% para los parámetros T_o , A y B respectivamente.

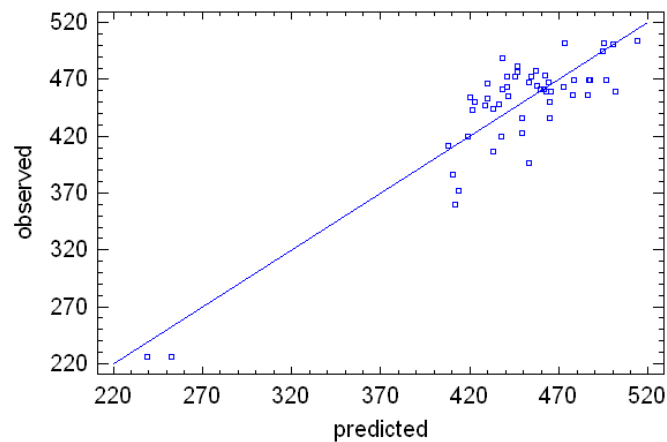


Figura B.4 Comparación de valores T_o medidos y calculados

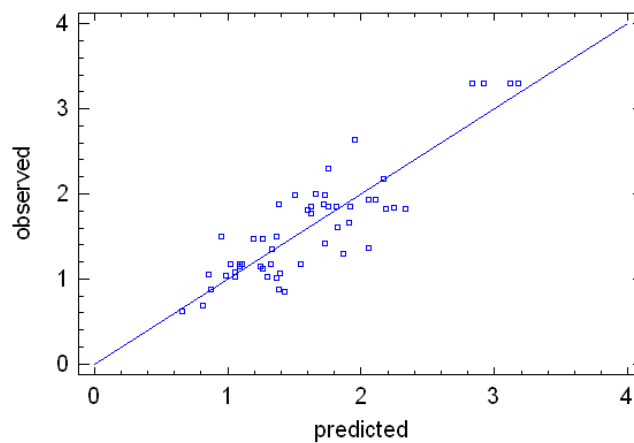


Figura B.5 Comparación de valores A medidos y calculados

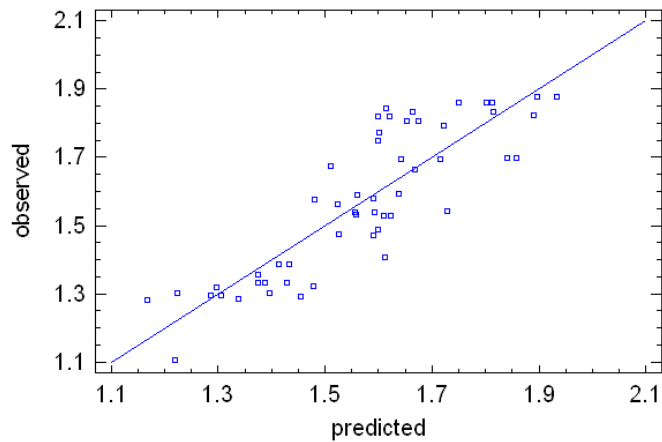


Figura B.6 Comparación de valores B medidos y calculados

El modelo obtenido fue validado con 5 curvas que fueron excluidas de la muestra empleada para la construcción del mismo. En la Figura B.7 se observa la validación de la curva generada por el modelo PCA junto con la curva medida en laboratorio, observando que se obtiene un buen ajuste. Una vez validado el modelo, se procedió a generar un modelo para la predicción de los parámetros T_0 , A y B el cual es mostrado en las ecuaciones B3, B4 y B5.

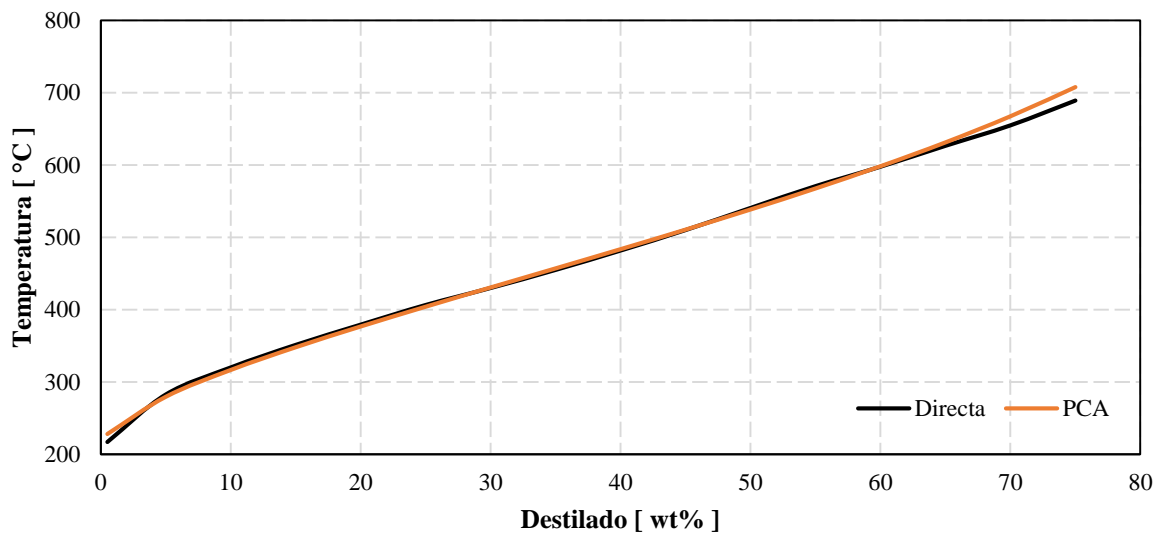


Figura B.7 Curva de validación del PCA generado para curvas de destilación simulada

$$\begin{aligned}
 T_o = & 155.217 - 145.955 * C1 - 394.174 * C2 + 311.458 * C3 - 507..069 * C4 \\
 & + 545.496 * C5 + 836.427 * C6 - 606.971 * C7 - 1032.7 * C8 \quad (B3) \\
 & - 2092.65 * C9 - 946.716 * C10
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A = & 4.89808 + 2.59742 * C1 + 6.8758 * C2 - 4.29829 * C3 + 6.34472 * C4 \\
 & - 13.2091 * C5 - 6.59602 * C6 + 8.30427 * C7 + 45.5663 * C8 \quad (B4) \\
 & + 23.5506 * C9 - 1.6977 * C10
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B = & 1.65439 + 0.65614 * C1 + 1.62439 * C2 - 1.1882 * C3 + 1.29299 * C4 \\
 & - 2.84768 * C5 + 2.19226 * C6 + 1.93021 * C7 + 20.3668 * C8 \quad (B5) \\
 & - 1.16906 * C9 + 12.469 * C10
 \end{aligned}$$

Tabla B. 3 *Matriz PCA modelo curvas de destilación simulada*

# Crudo	C1	C2	C3	C4	...	C10
1	8,15	-4,39	-0,17	0,37	...	-0,01
2	8,56	-4,72	-0,09			
3	9,15	-4,98				
4	8,96	-5,05				
5	4,05					
...	...					
58	10.83					

Referencias Bibliográficas

- ACP. (2018). *INFORME ECONÓMICO No.1. Costos de operación del sector petrolero en Colombia en 2017*. Retrieved from <https://acp.com.co/web2017/es/asustos/economicos/199-costos-de-operacion-del-sector-petrolero-en-colombia-en-2017?path=file.html>
- Alhumaidan, F. S., Hauser, A., Rana, M. S., & Lababidi, H. M. S. (2016). Impact of Thermal Treatment on Asphaltene Functional Groups. *Energy and Fuels*, 30(4), 2892–2903. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00261>
- Alikhlalov, K., & Dindoruk, B. (2011). Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection, 1–16. <https://doi.org/10.2118/146612-ms>
- Alvarado, D., & Banzér, C. (2002). *Recuperación Térmica del Petróleo*. (A. Rincón Mora, Ed.). Caracas.
- Ardila Suarez, C., Carreño Jeréz, S. C., Ramirez Garcia, A., & Mendoza, J. M. (2011). *APROVECHAMIENTO DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO COMO ADSORBENTE CAROLINA*. Universidad Industrial de Santander.
- Banda-Cruz, E., Padrón-Ortega, S., Gallardo-Rivas, N., Páramo-García, U., Díaz-Zavala, N., & Melo-Banda, A. (2017). Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Journal of Engineering Technology*, 6(1), 49–58.
- Barrios Goicetty, L. J. (2010). Estimation of the H₂S Formation Under Steam Injection Conditions for the Orinoco Oil Belt. *Proceedings SPE ATCE*, (September), 19–22. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2118/141128-STU>
- Becerra O, A. (2019, November 24). Campo petrolero de la región tuvo un récord de producción.

Vanguardia. Retrieved from
<https://www.vanguardia.com/santander/barrancabermeja/campo-petrolero-de-la-region-tuvo-un-record-de-produccion-KY1706480>

Belgrave, J. D. ., Moore, R. ., & Ursenbach, M. . (1997). Comprehensive Kinetic Models For the Aquathermolysis of Heavy Oils. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 8. <https://doi.org/10.1007/BF00158526>

Bennion, D. B., Ma, T., Thomas, F. B., & Romanova, U. G. (2007). Laboratory Procedures for Optimizing the Recovery from High Temperature Thermal Heavy Oil and Bitumen Recovery Operations. *Proceedings of Canadian International Petroleum Conference*, 14. <https://doi.org/10.2118/2007-206>

Bernal Correa, D. L., León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., Ordoñez Rodríguez, A., & Rincón Cañas, M. M. (2015). *Evaluación técnico financiera de la implementación de un proceso de inyección continua de vapor en un yacimiento de crudo medio-caso colombiano*. Universidad Industrial de Santander.

Butron, J., Bryan, J., Yu, X., & Kantzas, A. (2015). Production of Gases During Thermal Displacement Tests. *SPE Heavy Oil Conference - Canada 2015*, 1–20.

Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2012). Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*, 100, 110–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.022>

Chao, K., Chen, Y., Li, J., Zhang, X., & Dong, B. (2012). Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. *Fuel Processing Technology*, 104, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010>

Chavez-Morales, S., & Pereira-Almao, P. (2016). Experimental and Numerical Simulation of

- Combined Enhanced Oil Recovery with In Situ Upgrading in a Naturally Fractured Reservoir. In *SPE Latin America and Caribbean Heavy and Extra Heavy Oil Conference*. <https://doi.org/10.2118/181207-MS>
- Chen, Y., He, J., Wang, Y., & Li, P. (2010). GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic H3PMo12O40. *Energy*, 35(8), 3454–3460. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.04.041>
- Colonomos, P. (1994). A Feasibility Study of Cyclic Steam Injection in a Deep Heavy Oil Reservoir in Western Venezuela, *I*(1990), 142–151.
- Dickson, J. L., Leahy-Dios, A., & Wylie, P. L. (2011). Development of improved-hydrocarbon-recovery-screening methods. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 63(1), 43–44. <https://doi.org/10.2118/0111-0043-jpt>
- Douda, J., Alvarez, R., & Bolaños, J. N. (2008). Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application. *Energy and Fuels*, 22(4), 2619–2628. <https://doi.org/10.1021/ef800024p>
- Fan, H. (2003). The effects of reservoir minerals on the composition changes of heavy oil during steam stimulation. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 42(3), 11–14. <https://doi.org/10.2118/03-03-TN1>
- Fan, H., Zhang, Y., & Lin, Y. (2004). The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel*, 83(14-15 SPEC. ISS.), 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.010>
- Farooqui, J., Babadagli, T., & Li, H. A. (2015). Improvement of the Recovery Factor Using Nano-Metal Particles at the Late Stages of Cyclic Steam Stimulation. *SPE Canada Heavy Oil Technical Conference*. <https://doi.org/10.2118/174478-MS>

- Fingas, M. (2011). Introduction to Oil Chemistry and Properties. *Oil Spill Science and Technology*, 51–59. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-943-0.10003-6>
- Foss, L., Petrukhina, N., Kayukova, G., Amerkhanov, M., & Romanov, G. (2018). Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.061>
- Galukhin, A. V., Erokhin, A. A., Gerasimov, A. V., Eskin, A. A., & Nurgaliev, D. K. (2015). Influence of iron pentacarbonyl on catalytic aquathermolysis of heavy oil: Changes of oil's parameters and formation of magnetic nanoparticles. *Society of Petroleum Engineers - SPE Russian Petroleum Technology Conference*. <https://doi.org/10.2118/176547-MS>
- Goyal, K. L., & Kumar, S. (1989). Steamflooding for Enhanced Oil Recovery. *Developments in Petroleum Science*, 17(PB), 317–349. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(08\)70463-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(08)70463-1)
- Hamedi Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2013). In-Situ Upgrading of Heavy Oil/Bitumen During Steam Injection by Use of Metal Nanoparticles: A Study on In-Situ Catalysis and Catalyst Transportation. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 16(03), 333–344. <https://doi.org/10.2118/146661-PA>
- Hamedi Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2014). Kinetics of the In-Situ Upgrading of Heavy Oil by Nickel Nanoparticle Catalysts and Its Effect on Cyclic-Steam-Stimulation Recovery Factor. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 17(03), 355–364. <https://doi.org/10.2118/170250-PA>
- Hao, H., Su, H., Chen, G., Zhao, J., & Hong, L. (2015). Viscosity Reduction of Heavy Oil by Aquathermolysis with Coordination Complex at Low Temperature. *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 8(1), 93–98. <https://doi.org/10.2174/1876973x01508010093>

- Hashemi, R., & Pereira, P. (2011). Experimental Study of Simultaneous Athabasca Bitumen Recovery and Upgrading Using Ultradispersed Catalysts Injection. *SPE The Canadian Unconventional Resources Conference, 2011*, (November), 1–13.
- Hassanzadeh, H., Galarraga, C. E., Abedi, J., Scott, C. E., Chen, Z., & Pereira-Almao, P. (2009). Modelling of Bitumen Ultradispersed Catalytic Upgrading Experiments in a Batch Reactor, (1), 1–5. <https://doi.org/10.2118/2009-158>
- Hendraningrat, L., Souraki, Y., & Torsater, O. (2014). Experimental Investigation of Decalin and Metal Nanoparticles-Assisted Bitumen Upgrading During Catalytic Aquathermolysis. *SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/167807-MS>
- Hoffmann, G. G., Steinfatt, I., & Strohschein, A. (1995). Thermal Recovery Processes and Hydrogen Sulfide Formation. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 745–759. <https://doi.org/10.2118/29016-MS>
- Hou, J., Li, C., Gao, H., Chen, M., Huang, W., Chen, Y., & Zhou, C. (2017). Recyclable oleic acid modified magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy oil. *Fuel*, 200, 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.005>
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. *AOSTRA Publication Series*, (no 50), 55, [27] leaves.
- Jiang, S., Liu, X., Y, L., & Zhong, L. (2005). In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions.
- KOSEOGLU, O. R., Al-Hajji, A., & Jamieson, G. (2012). *US2015/0106034*. United States of America.

- Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Vakhin, A. V., Sitnov, S. A., Akhmadiyrov, A. A., ... Nurgaliev, D. K. (2017). Catalytic heavy oil upgrading by steam injection with using of transition metals catalysts. *Neftyanoe Khozyaystvo - Oil Industry*, (8), 30–34. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-8-30-34>
- Lamoureux-Var, V., & Lorant, F. (2005). H₂S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach. *SPE/PS-CIM/CHOA International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, 1–4. <https://doi.org/10.2118/97810-MS>
- Lamoureux-Var, Violaine, & Barroux, C. (2013). Using Geochemistry to Address H₂S Production Risk due to Steam Injection in Oil Sands. *SPE Heavy Oil Conference - Canada, 2013*, (June), 1–12.
- Larter, S. R., & Head, I. M. (2014). Oil sands and heavy oil: Origin and exploitation. *Elements*, 10(4), 277–283. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.277>
- León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermudez, A. Y., & Bottia, H. (2018). *EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ACUTERMÓLISIS CATALÍTICA : UNA NUEVA PERSPECTIVA PARA LA INYECCIÓN DE VAPOR* Introducción (Vol. 2018).
- 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 Torrado, A. T., Padilla Azaín, P. M., Muñoz Navarro, S. F., & Villaquirán Vargas, A. P. (2019). *Desarrollo de una Herramienta Software para la Evaluación Financiera de Proyectos de Inyección de Vapor*. *Journal of Chemical Information and Modeling*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Li, G. R., Chen, Y., An, Y., & Chen, Y. L. (2016). Catalytic aquathermolysis of super-heavy oil:

- Cleavage of [Formula presented] bonds and separation of light organosulfurs. *Fuel Processing Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.007>
- Liang, G., Liu, S., Liu, Y., Luo, Y., Han, B., & Huang, J. (2017). The Potential Evaluation of Superheated Steam with High Degree Assisted Gravity Drainage Process in Oil Sands Project. *SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. <https://doi.org/10.2118/188771-MS>
- Liu, X., Li, Y., Zhang, Z., Li, X., Zhao, M., & Su, C. (2015). Synthesis of silica / metatitanic acid nanocomposite and evaluation of its catalytic performance for aquathermolysis reaction of extra-heavy crude oil. *Journal of Energy Chemistry*, 24(4), 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.06.005>
- Lizcano, C. (2014). Acid Gas Prediction Methodology, Result of Steam Injection Implementation in Heavy Oil Reservoirs. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 27-29 October, Amsterdam, The Netherlands*. <https://doi.org/10.1002/cncr.31142>
- Medichem, S. D. (n.d.). Naftenatos de alta calidad. Retrieved from <http://www.dideu.cn/en/col.jsp?id=118>
- Mohammad, A. A. A., & Mamora, D. D. (2008). Insitu Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection With Tetralin and Catalyst. <https://doi.org/10.2118/117604-ms>
- Montesinos López, Abelardo, Villa Diharce, Enrique Raúl, E. R. L. A. (2011). Estudio Del Aic Y Bic En La Selección De Modelos De Vida Con Datos Censurados. *Centro de Investigación En Matemáticas, A.C.*
- Montgomery, W., Sephton, M. A., Watson, J. S., & Zeng, H. (2014). The effects of minerals on heavy-oil and bitumen chemistry when recovered by steam-assisted methods. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 54(1), 15–17. <https://doi.org/10.2118/170035-MS>

- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
- Nares, R., Schacht-Hernandez, P., Ramirez-Garnica, M., & Cabrera-Reyes, M. (2007). Upgrading Heavy and Extraheavy Crude Oil With Ionic Liquid. *Proceedings of International Oil Conference and Exhibition in Mexico*. <https://doi.org/10.2118/108676-MS>
- Olvera, J. N. R., Gutiérrez, G. J., Serrano, J. A. R., Ovando, A. M., Febles, V. G., & Arceo, L. D. B. (2014). Use of unsupported, mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil. *Catalysis Communications*, 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.027>
- Ou, S., Luo, Y., Xue, F., Huang, C., Zhang, N., & Liu, Z. (2007). Separation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1298–1304. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.037>
- Pascual, M. R. (2001). SPE 69632 Cyclic Steam Injection Pilot , Yacimiento Los Perales. *Society of Petroleum Engineers Journal*.
- Peñuela-Muñoz, J. H. (2017). Crudos pesados Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia, (184), 3. Retrieved from <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>
- Riaño Navarro, P. A., León Bermudez, A. Y., & Laverde Cataño, D. A. (2015). *METODOLOGÍA PARA LA PREDICCIÓN Y EXTENSIÓN DE LAS CURVAS DE DESTILACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO USANDO FUNCIONES DE PROBABILIDAD PAOLA*. Universidad Industrial de Santander.
- Rivas, O. R., Campos, R. E., & Borges, L. G. (1988a). Experimental Evaluation of Transition

- Metals Salt Solutions as Additives in Steam Recovery Processes. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/18076-MS>
- Rivas, O. R., Campos, R. E., & Borges, L. G. (1988b). Experimental Evaluation of Transition Metals Salt Solutions as Additives in Steam Recovery Processes. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/18076-MS>
- Sánchez, S., Ancheyta, J., & McCaffrey, W. C. (2007). Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum. *Energy and Fuels*, 21(5), 2955–2963. <https://doi.org/10.1021/ef070003y>
- Semana, R. (2018). Colombia se adaptó al mercado de los crudos pesados. Retrieved from <https://www.semana.com/contenidos-editoriales/hidrocarburos-son-el-futuro/articulo/colombia-se-adapto-al-mercado-de-los-crudos-pesados/590038>
- Sheng, J. J. (2013). *Cyclic Steam Stimulation. Enhanced Oil Recovery Field Case Studies* (First Edit). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00016-6>
- Shuwa, S. M., Al-Hajri, R. S., Mohsenzadeh, A., Al-Waheibi, Y. M., & Jibril, B. Y. (2016). Heavy Crude Oil Recovery Enhancement and In-Situ Upgrading During Steam Injection Using Ni-Co-Mo Dispersed Catalyst. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*. <https://doi.org/10.2118/179766-MS>
- 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(October 2017), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.050>
- STATGRAPHICS. (2020). STATGRAPHICS Centurion XVII. Retrieved from <https://statgraphics.net/descargas-centurion-xvii/>

- Suhag, A., Ranjith, R., Balaji, K., Peksaglam, Z., Malik, V., Zhang, M., ... Aminzadeh, F. (2017). Optimization of Steamflooding Heavy Oil Reservoirs. <https://doi.org/10.2118/185653-ms>
- Thimm, H. F. (2000). A general theory of gas production in SAGD operations. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 40(11), 50–53. <https://doi.org/10.2118/01-11-03>
- Vakhin, A. V., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., ... Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part II—changes in composition of aromatic hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1850–1856. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>
- Vakhin, A. V., Sitnov, S. A., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., ... Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III—changes in composition resins and asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1857–1863. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514413>
- Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. A., ... Nurgaliev, D. K. (2018a). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(21), 1829–1836. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514411>
- Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. A., ... Nurgaliev, D. K. (2018b). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III – changes in composition resins and asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 36(21), 1829–1836.

<https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514411>

Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., & Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺. *Energy and Fuels*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>

Wauquier, J. P. (2004). *El refinado del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación*. Editorial Díaz de Santos S.A.

Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y., & Hu, S. (2007). A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation. *International Symposium on Oilfield Chemistry*, 3–7. <https://doi.org/10.2118/106180-MS>

Wiehe, I. A., & Liang, K. S. (1996). Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1–2), 201–210. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02954-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02954-0)

Wu, C., Lei, G., Yao, C., & Jia, X. (2010). In Situ Upgrading Extra-heavy Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Catalyst Based Anamphiphilic Molybdenum Chelate. *International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. <https://doi.org/10.2118/130333-MS>

XU, H., & PU, C. (2011). Experimental study of heavy oil underground aquathermolysis using catalyst and ultrasonic. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(8), 606–610. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60037-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60037-6)

Xu, Y., Ayala-Orozco, C., & Wong, M. S. (2018). Heavy Oil Viscosity Reduction Using Iron III para-Toluenesulfonate Hexahydrate. *SPE Western Regional Meeting*, 2011–2016. <https://doi.org/10.2118/190020-MS>

Yi, S., Babadagli, T., & Li, H. A. (2018). Use of Nickel Nanoparticles for Promoting Aquathermolysis Reaction During Cyclic Steam Stimulation. *International Petroleum*

- Technology Conference*, (November 2016), 14–16. <https://doi.org/10.2523/IPTC-18876-MS>
- Yusuf, A., Al-Hajri, R. S., Al-Waheibi, Y. M., & Jibril, B. Y. (2016a). In-situ upgrading of Omani heavy oil with catalyst and hydrogen donor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *121*, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.010>
- Yusuf, A., Al-Hajri, R. S., Al-Waheibi, Y. M., & Jibril, B. Y. (2016b). Upgrading of Omani heavy oil with bimetallic amphiphilic catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *67*, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.020>
- Zeng, H., Court, R. W., Sephton, M. A., Rees, A., Montgomery, W., & Watson, J. S. (2013). Quantitative Laboratory Assessment Of Aquathermolysis Chemistry During Steam-assisted Recovery Of Heavy Oils And Bitumen, With A Focus On Sulfur. *SPE Heavy Oil Conference-Canada*. <https://doi.org/10.2118/165404-MS>
- Zhang, Z., Barrufet, M. A., Lane, R. H., & Mamora, D. D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. *SPE Heavy Oil Conference Canada*. <https://doi.org/10.2118/157981-MS>
- Zhong, L. G., Liu, Y. J., Fan, H. F., & Jiang, S. J. (2003). Liaohe Extra-Heavy Crude Oil Underground Aquathermolytic Treatments Using Catalyst and Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions. *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*. <https://doi.org/10.2118/84863-MS>