

Caracterización fisicoquímica de un crudo pesado sometido a acuatermolisis catalítica
mediante métodos convencionales y técnicas analíticas

Julián Ernesto Sanabria Becerra

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Paola Andrea León Naranjo

Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Emiliano Ariza León

Doctor en Ingeniería Química

Daniel Ricardo Molina Velasco

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mis padres, por su incondicional apoyo durante toda mi carrera

A mi hermana Camila, por ser mi amiga y confidente

A Mauro, una de las mejores personas que he conocido en mi vida

A mi familia que de una u otra forma me ayudaron en todo este proceso

Julián Sanabria

Agradecimientos

El autor de este trabajo expresa agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander.
- La Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- Grupo de Investigación de Recobro Mejorado.
- Grupo de Investigación de Corrosión.
- Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.
- El doctor Adan León, la magister Paola León y Andrey Jiménez por su colaboración y apoyo en este proyecto.

Tabla de contenido

Introducción	11
1 Objetivos	15
1.1 Objetivo general.....	15
1.2 Objetivos específicos	15
2 Estado del arte.....	16
2.1 Generalidades.....	16
2.1.1 Crudos pesados y extrapesados	17
2.2 Recobro mejorado.....	17
2.2.1 Recobro térmico	19
2.2.2 Inyección de vapor	20
2.3 Acuatermolisis	24
2.4 Acuatermolisis catalítica.....	29
2.5 Resonancia Magnética Nuclear.....	37
3 Metodología experimental	42
3.1 Equipos de laboratorio.....	42
3.1.1 Reactor Batch	42
3.1.2 Baño térmico	42
3.1.3 Centrífuga.....	43

3.1.4	Picnómetro	43
3.1.5	Viscosímetro Rotacional	43
3.1.6	Espectrometroscopia de RMN 1H.....	44
3.2	Procedimiento experimental	44
3.2.1	Montaje para la prueba de acuatermólisis	45
3.2.2	Caracterización fisicoquímica	46
3.2.2.1	Determinación de la densidad.....	46
3.2.2.2	Determinación de la viscosidad.....	48
3.2.2.3	Determinación de la composición química con RMN.....	48
3.2.2.4	Determinación del contenido asfaltenos y maltenos	48
4	Resultados.....	49
4.1	Densidad	49
4.2	Viscosidad.....	50
4.3	Contenido de Asfaltenos y Maltenos	53
4.4	Espectroscopia de RMN	56
5	Análisis de resultados	62
6	Conclusiones.....	64
7	Recomendaciones	66
8	Referencias Bibliográficas	67

Lista de Figuras

Figura 1 <i>Compilación de los métodos de recobro que existen</i>	19
Figura 2 <i>Representación del proceso de inyección de vapor</i>	21
Figura 3 <i>Esquema representativo de la inyección continua de vapor</i>	23
Figura 4 <i>Ventana de acuatermólisis</i>	25
Figura 5 <i>Gráfica de viscosidad en función de días a tres temperaturas diferentes</i>	26
Figura 6 <i>Ilustración de los subprocesos que ocurren durante la acuatermólisis</i>	28
Figura 7 <i>Principales gases producidos durante la acuatermólisis</i>	29
Figura 8 <i>Procesos de reacción de la estructura molecular en fracciones pesadas sometidas a acuatermólisis catalítica</i>	32
Figura 9 <i>Viscosidad en función del tiempo a temperaturas de 225 y 245 °C y presiones de 750 y 1000 psi</i>	37
Figura 10 <i>Metodología experimental de investigación</i>	45
Figura 11. <i>Comparativa de los valores de °API de las pruebas a 220 y 270°C</i>	49
Figura 12. <i>Comparativa de reducción de gravedad API de las pruebas realizadas a 220°C y 270°C</i>	50
Figura 13. <i>Comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de crudos sometidos a acuatermólisis a 220°C</i>	51

Figura 14. <i>Comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de crudos sometidos a acuatermolisis a 220°C.</i>	52
Figura 15 <i>Comparativa de reducción de viscosidad de las pruebas realizadas a 220°C y 270°C.</i>	53
Figura 16 <i>Contenido de asfaltenos en pruebas a 220°C</i>	54
Figura 17 <i>Contenido de asfaltenos de pruebas a 270°C</i>	55
Figura 18. <i>Comparativa en la reducción del contenido de asfaltenos entre las pruebas realizadas a 220°C y 270°C.</i>	55
Figura 19. <i>Espectro típico de RMN 1H para el crudo base.</i>	56
Figura 20. <i>Parámetros moleculares promedio en crudos mejorados a 220°C.</i>	57
Figura 21. <i>Parámetros moleculares promedio en crudos mejorados a 270°C.</i>	57
Figura 22. <i>Correlación entre los valores calculados y medidos: A. Viscosidades, B. °API, C. Contenido de asfaltenos.</i>	60

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Clasificación de crudos respecto a su densidad y gravedad API</i>	17
Tabla 2 <i>Resultados de procesos de acuatermolisis en el Campo Shengli (China)</i>	34
Tabla 3 <i>Regiones y desplazamiento de los tipos de átomos de hidrógeno</i>	39
Tabla 4. <i>Distribución de regiones del espectro RMN 1H por tipo de hidrógeno.</i>	41
Tabla 5. <i>Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos mejorados.</i>	58

Resumen

Título: Caracterización fisicoquímica de un crudo pesado sometido a acuatermolisis catalítica mediante métodos convencionales y técnicas analíticas*

Autor: Julian Ernesto Sanabria Becerra**

Palabras Clave: acuatermolisis catalítica, recobro mejorado, RMN H1, recobro térmico.

Descripción: Iniciando por la premisa de que la mayoría de las reservas de hidrocarburos a nivel mundial corresponden a crudos pesados y extrapesados, por lo tanto, se hace una tarea necesaria el optimizar los procesos de la industria, en los cuales el principal inconveniente que se tiene al manejar este tipo de hidrocarburos es su elevada viscosidad. Existen numerosas técnicas y herramientas para mejorar las condiciones del petróleo, entre las cuales la acuatermolisis catalítica como método térmico de recuperación mejorada de crudo juega un papel importante. Esta técnica mejora las propiedades fisicoquímicas, reduciendo la viscosidad del crudo y transforma fracciones pesadas en fracciones de menor peso molecular. En esta investigación se evaluó el efecto de tres catalizadores solubles en aceite diferentes FeN, NiN y NMo a una concentración de 100 mg/L en un crudo pesado colombiano de 11.6 °API. Las pruebas experimentales se realizaron en un reactor discontinuo durante 66 horas a 450 psi como presión inicial y dos temperaturas 220 y 270°C. Se realizó una caracterización fisicoquímica del crudo mejorado, en donde se analiza su densidad, viscosidad, el contenido de Maltenos y Asfaltenos y su estructura molecular mediante resonancia magnética nuclear. Los resultados mostraron un comportamiento positivo en las pruebas a 270°C en las cuales se concluye que el orden de los catalizadores que realizan un mayor efecto positivo al momento de mejorar el crudo es NFe>NNi>NMo. La presencia de naftenato de hierro redujo la viscosidad del crudo en un 50 – 60%, se obtuvo una disminución de 1 °API y una reducción 10 – 15% del contenido de asfaltenos. Además, al realizar las pruebas a 220°C los resultados muestran un desmejoramiento en las propiedades del aceite, aumentando significativamente la viscosidad en los crudos sometidos a acuatermolisis catalítica. Finalmente, la investigación indica que el método de acuatermolisis catalítica mejora las propiedades fisicoquímicas del crudo en el yacimiento, facilitando así su extracción y logrando aumentar el factor de recobro de un campo petrolero.

* 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., Emiliano Ariza León Doctor en Ingeniería Química., Daniel Ricardo Molina Velasco Doctor en Química.

Abstract

Title: Physicochemical characterization of a heavy crude subjected to catalytic aquathermolysis using conventional methods and analytical techniques*

Author: Julian Ernesto Sanabria Becerra**

Key Words: catalytic aquathermolysis, enhanced oil recovery, RMN H1, thermal recovery.

Description: Starting from the premise that most of the world's hydrocarbon reserves correspond to heavy and extra-heavy crudes. It is, therefore, necessary to evaluate the optimization of the exploitation, transport, and refining of this type of unconventional crude, whose main drawbacks are high viscosities and high densities. There are numerous techniques and tools to improve crude oil conditions, among which catalytic aquathermolysis as a method of enhanced thermal oil recovery plays a key role. This technique improves the physicochemical properties, reduces the viscosity of the crude oil, and transforms heavy fractions such as resins and asphaltenes into fractions with lower molecular weight. In this research, the effect of three different oil soluble catalysts FeN (Iron Naphthenate) and NiN (Nickel Naphthenate) and NMo (Molybdenum Naphthenate), at a concentration of 100 mg/L on a 11.6 °API Colombian heavy crude oil was evaluated. The experimental tests were conducted in a batch reactor for 66 hours at 450 psi as an initial pressure and two temperatures 220 and 270°C. Physicochemical characterization of the upgraded crude oil was also conducted, analyzing density, viscosity, RMN, maltene and asphaltene content. The results showed an appropriate performance in the tests at 270°C organizing the catalyst from the best to worst as NFe>NNi>NMo. The presence of iron naphthenate, crude oil viscosity was reduced by 50 – 60%, a decrease of 1 °API and a reduction of 10 – 15% was obtained. In addition, performing the tests at 220°C t results show a deterioration in the properties of the oil, increasing the viscosity significantly in the crudes subjected to catalytic aquathermolysis. Finally, the research indicates that the catalytic aquathermolysis method improves the physicochemical properties of the crude oil in the reservoir, thus facilitating its extraction and managing to increase the recovery factor of an oil field.

* 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., Emiliano Ariza León Ph.D. Chemical Engineering., Daniel Ricardo Molina Velasco Ph.D. in Chemistry.

Introducción

“No hay nada permanente, excepto el cambio” Heráclito de Éfeso (540 a. C), el mundo y la vida que lo habita están sometidos al constante cambio y evolución, es por esto, que como el ser humano se ha vuelto versátil e indiferentemente de la situación o contratiempo que se presente se adapta ante cualquier panorama y lo soluciona. La industria de los hidrocarburos no es ajena a esta premisa, a lo largo de su historia ha evolucionado y desarrollado nuevas tecnologías, convirtiéndose así en una de las industrias más influyentes y dominantes de la economía mundial desde inicios del siglo XX hasta la actualidad. Actualmente, se dice que el petróleo es el medio energético más importante de toda la historia de la humanidad. Un recurso no renovable que aporta el 40% de la energía utilizada en el mundo, siendo la materia prima con la que se construyen la mayor cantidad de productos hoy en día, posiblemente un 50% de los productos que nos rodean, tengan que ver con el petróleo (Sastoque, 2015).

Debido a la gran demanda energética mundial que aumenta año a año y a la disminución de reservas en yacimientos convencionales, ha surgido la necesidad de aumentar el factor de recobro en los campos productores y explotar de manera rápida y eficaz los crudos no convencionales, ya que del 100% de reservas que existen en el mundo (las cuales varían entre 9 - 13 trillones de barriles), el 30% de estas corresponde a crudo convencional (2.7 – 3.9 trillones de barriles de aceite) y 70% a crudo no convencional (6.3 - 9.1 trillones de barriles). De éste 70%, el 25% corresponde a crudos pesados (1.6 – 2.3 trillones de barriles) y el 45% restante a crudos extrapesados (2.8 – 4 trillones de barriles) (Benavides & Pinilla, 2017); Además, al enfocarse en el panorama Colombiano, más de la mitad de la producción de petróleo proviene de crudos pesados y extrapesados. Por otra parte, se estima que para 2025 la producción colombiana de este tipo de crudos abarque el 69%, esto ratifica que el futuro de la industria petrolera en Colombia y en el

mundo se moverá en el desarrollo de nuevas técnicas y tecnologías para explotar estos crudos no convencionales (Arboleda et al. 2018). Ecopetrol S.A dentro de su plan estratégico busca contar con nuevas tecnologías para el tratamiento de crudos pesados, ya que la autosuficiencia del país depende en gran parte de este recurso, el cual comprende la tercera parte del total del hidrocarburo líquido descubierto en Colombia, por lo que es una necesidad contar con nuevas técnicas y procesos para afrontar el reto inevitable de producir, transportar y refinar grandes volúmenes de crudo pesado como fuente de energía. (Acevedo, 2010).

De esta manera, es de alto interés estudiar los métodos de recobro mejorado, puesto que su principal función es la de aumentar el factor de recobro de un yacimiento y facilitar la extracción de crudos pesados y extrapesados que, debido a sus propiedades reológicas requieren de mayor esfuerzo y dinero para su producción; Teniendo en cuenta que en los yacimientos de este tipo de crudos, los métodos de recuperación primaria y secundaria comúnmente dan valores muy bajos en el aumento de la producción, lo más acertado y lo que presenta un gran potencial para mejorar las propiedades fisicoquímicas del petróleo in situ mediante la aplicación del recobro térmico, ya que el uso de técnicas térmicas como la inyección de vapor, en modalidad cíclica, continua y SAGD (Drenaje gravitacional asistido por vapor), 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 (Salas & Núñez, 2020). La viscosidad es una de las propiedades físicas más importantes que controla e incide directamente en el flujo de fluidos a través del medio poroso y tuberías de producción, ya que esta se define como la resistencia interna que ofrece el fluido al flujo o movimiento. En el caso de los crudos pesados y extrapesados, los órdenes de magnitud pueden variar desde 1000 cP hasta más de 100.000 cP (Rodríguez et al., 2020).

Aparte de los cambios físicos que se generan en el petróleo con la inyección de vapor, también se han encontrado e investigado una serie de procesos que afectan la estructura molecular de los compuestos orgánicos del crudo. Entre estos procesos se encuentra la acuatermólisis, la cual Castillo (2017) define como la interacción química del vapor de agua y compuestos orgánicos del petróleo crudo en presencia de calor y ausencia de oxígeno. Durante este proceso, ocurren las siguientes reacciones: pirólisis, hidrólisis, reacción del gas al agua (W.G.S) y la hidrodesulfuración (HDS) (Murazan & Galadima, 2015), produciendo varios gases como metano, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno, entre otros, cuya concentración depende de condiciones como la temperatura y tiempo de duración del proceso.

Se han hecho diversas investigaciones en las que descubrieron que el uso de varios catalizadores dentro de los métodos de inyección de vapor aumenta aún más el factor de recuperación de petróleo y el uso de estos estimulan las reacciones de hidrogenación, pirólisis, hidrólisis y craqueo, que mejoran las propiedades fisicoquímicas y reológicas del crudo. Wu et al. (2013) afirma que la aplicación de catalizadores aumenta el contenido de fracciones saturadas y aromáticas en el crudo recuperado. Además, disminuye la cantidad de componentes de resinas y asfaltenos (Vakhin et al., 2018). En cuanto al uso de catalizadores en la inyección de vapor, surge la necesidad de investigar a profundidad qué cambios se generan a nivel fisicoquímico en los crudos mejorados, analizando valores como viscosidad, densidad, índice de refracción, entre otros, para así determinar que influencia y relación tiene la naturaleza de los compuestos orgánicos del petróleo con los resultados que se obtienen luego del proceso de acuatermólisis catalítica. Logrando de esta manera, determinar los tipos de yacimientos en los cuales habría mejores resultados o conocer las mejores condiciones para realizar un proyecto piloto de inyección de

vapor, obteniendo de esta manera un punto de referencia teórico-práctico aplicable a la industria de los hidrocarburos.

Debido a esto, el enfoque principal de esta investigación es analizar la acuatermólisis catalítica en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano, evaluando de esta manera la interacción fluido-fluido de tres catalizadores liposolubles de naturaleza metálica con el hidrocarburo, variando la temperatura a la cual se realizan las experiencias, analizando que efecto tiene cada catalizador y la temperatura sobre el crudo. Las pruebas se realizaron en un reactor tipo Batch, y el componente experimental para realizar el análisis y las comparaciones se hizo evaluando la densidad, viscosidad, contenido de asfaltenos y maltenos, y la composición estructural química mediante RMN ¹H. El presente trabajo será dividido en tres partes principales, la primera de estas está en el capítulo 2, en el cual se encuentra toda la revisión bibliográfica de la cual se soporta la investigación, como lo son la ventana de trabajo y las condiciones en las cuales se realizarán las experiencias. La segunda parte es el capítulo 3, en donde está descrito todo los procesos y el desarrollo experimental de las pruebas realizadas. Finalmente, la tercera y última parte del trabajo está compuesta por los capítulos 4 y 5, en donde se encuentran todos los resultados obtenidos de las experiencias y su respectivo análisis, de los cuales están sus pertinentes conclusiones y sugerencias para futuras investigaciones relacionadas con la temática de este trabajo.

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Determinar las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano sometido con diferentes catalizadores en procesos de acuatermólisis mediante métodos convencionales y técnicas analíticas.

1.2 Objetivos específicos

Evaluar experimentalmente la acuatermólisis catalítica en un crudo pesado colombiano con tres catalizadores liposolubles mediante pruebas de interacción fluido-fluido en un reactor batch.

Determinar el cambio en las características físicas de los crudos mejorados mediante la medición de propiedades contempladas como densidad, viscosidad y la variación composicional de asfaltenos y maltenos

Identificar los cambios a nivel molecular en los crudos mejorados mediante la determinación de parámetros moleculares promedio aplicando espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Establecer la relación entre la reactividad y los cambios de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con catalizadores.

2 Estado del arte

2.1 Generalidades

En general, los yacimientos de hidrocarburos se pueden clasificar en dos categorías, yacimientos convencionales y no convencionales, cuya diferencia se debe principalmente a las propiedades fisicoquímicas del crudo y las características y/o condiciones en las que se encuentre el yacimiento.

En los yacimientos convencionales, el tipo de roca que almacena el hidrocarburo se caracteriza por tener buena/alta permeabilidad y porosidad, facilitando de esta manera la explotación y refinación del petróleo ya que no hay mayor complicación para hacer que el crudo migre a través de la roca y ascienda a la superficie. Por el contrario, en los yacimientos no convencionales, el crudo se encuentra almacenado en la roca madre/generadora o en una roca almacén que tiene baja permeabilidad y porosidad, lo que influye directamente en una baja movilidad del crudo, conjuntamente los crudos que están almacenados son pesados y extrapesados, debido a la composición química que este tipo de crudo requiere métodos más difíciles para su tratamiento y, por lo tanto, más costosos para llevar a cabo los mismos procesos (Benavides Nieves & Pinilla Najjar, 2017).

Existen distintos tipos de hidrocarburos, los cuales se clasifican de acuerdo con su gravedad API, propiedad que es dependiente de la densidad que éstos posean, así como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1.

Clasificación de crudos respecto a su densidad y gravedad API.

Aceite crudo	Densidad (g/cm³)	Gravedad API (°)
Extrapesado	>1.0	<10
Pesado	1,0 – 0,92	10,0 – 22,3
Mediano	0,92 – 0,87	22,3 – 31,1
Ligero	0,87 – 0,83	31,1 – 39
Súper ligero	<0,83	>39

Nota: Adaptado de Cárdenas, B. (2015). *Análisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad API y sus fracciones típicas* [Trabajo de grado]. Instituto Politécnico Nacional.

2.1.1 Crudos pesados y extrapesados

En cuanto a las propiedades petrofísicas de este tipo de crudos es que poseen viscosidades muy altas, las cuales varían en la escala de 1.200 a 95.000 cP, con gravedades API inferiores a 22.3°, tienen un alto contenido porcentual de azufre (1 a 8 %). También, pueden tener un contenido apreciable de sales (100 a 500 mg/L). Además, estos crudos y contienen metales y componentes químicos que le dan un alto poder corrosivo, tales como níquel, vanadio, sulfuro de hidrógeno, ácido sulfhídrico, entre otros (Aragón Rivera, 2017).

2.2 Recobro mejorado

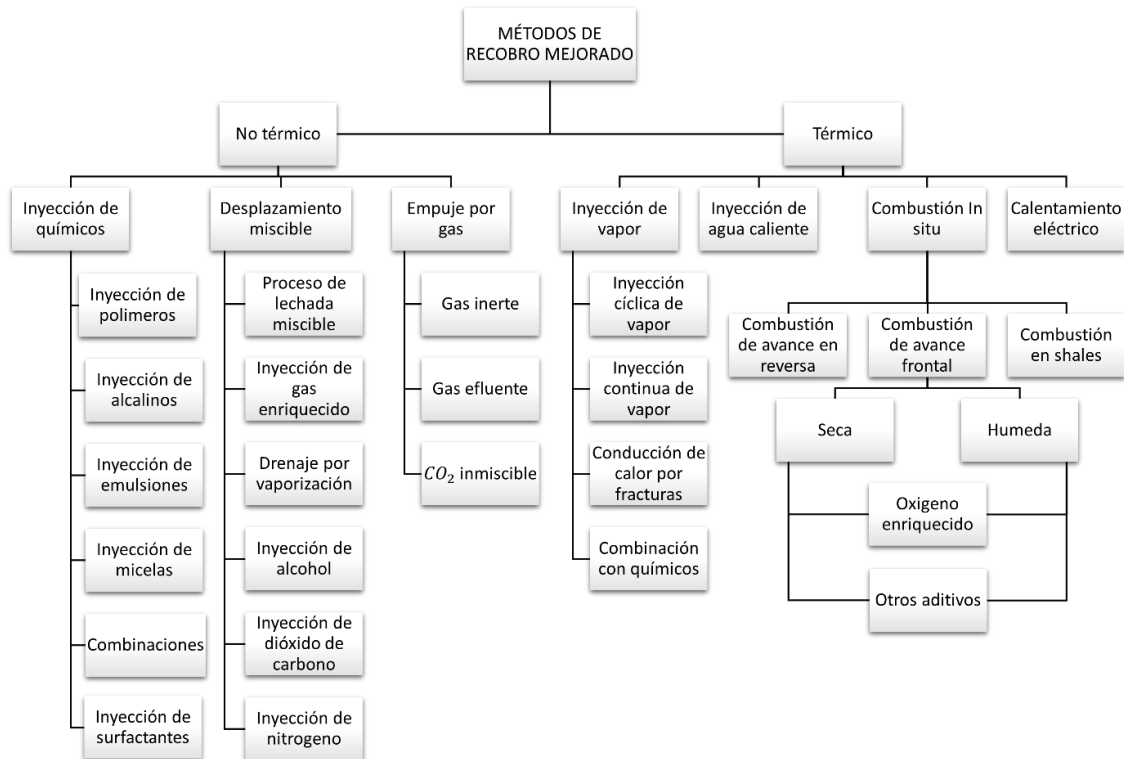
El aumento continuo de la demanda energética a nivel mundial y el amplio porcentaje de yacimientos de crudo no convencional, hace necesario el estudio e investigación en los métodos de recobro mejorado, debido a que éstos mejoran el desplazamiento del crudo mediante una

reducción en la viscosidad del aceite (métodos térmicos), incrementan la eficiencia de barrido volumétrico por medio de un cambio directo en la movilidad (métodos químicos o procesos alternantes de agua y gas) y una reducción de las fuerzas capilares o la tensión interfacial (métodos miscibles) (Ballesteros Avellaneda & Torres Restrepo, 2017). A causa de lo anterior, se consigue aumentar el factor de recobro del yacimiento que, por condiciones del petróleo o propiedades de la roca, no era posible realizar una buena explotación y refinación de este.

Existen diversos métodos de recobro empleados en la actualidad que, de acuerdo con Farouq Ali & Thomas (1996) se clasifican en dos grandes grupos: térmicos y no térmicos, y cuya subclasificación se muestra en la Figura 1.

Figura 1.

Compilación de los métodos de recobro que existen.



Nota: Adaptado de Farouq, A. (1996). The promise and Problems of Enhanced Oil Recovery Methods. The Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 35, No. 7. University of Alberta.

2.2.1 Recobro térmico

Este método se refiere al uso intencional de calor dentro del yacimiento, con el objetivo de incrementar la producción. Los métodos térmicos se han experimentado desde 1950, donde su mecanismo principal es la temperatura del fluido que se está inyectado y su capacidad de transferir la energía para lograr un intercambio de calor efectivo. El principal cambio que ocurre en el yacimiento como resultado de añadir calor, especialmente en yacimientos de crudo pesado, es la reducción de la viscosidad del petróleo, la alteración de la mojabilidad de la roca y la expansión

térmica del petróleo, haciendo del recobro térmico la técnica más usada en crudos pesados para crear caudales y factores de recobro económicos. Los procesos de recobro térmico se pueden dividir de acuerdo con los que utilizan un fluido desde superficie para transferir la energía o los que generan el calor en el propio yacimiento. Entre estos procesos están la inyección de agua caliente, el calentamiento eléctrico inductivo, la inyección de vapor asistida por gravedad SAGD y la combustión in-situ (Benavides L. & Pinilla L, 2017).

Algo muy importante y que se debe tener en consideración, es que la aplicación de los métodos de recobro térmico es muy invasiva y generan cambios irreversibles en el yacimiento. Por ello, es de suma importancia antes de iniciar cualquier proyecto de esta índole, realizar un correcto, adecuado y extensivo análisis de los comportamientos roca-fluido y fluido-fluido, tanto a escala laboratorio como en simulación numérica, con el fin de conocer o tener idea de cómo se comportaría el yacimiento al momento de realizar el método, evitando ocasionar daños graves e irreversibles en el hidrocarburo y en la formación.

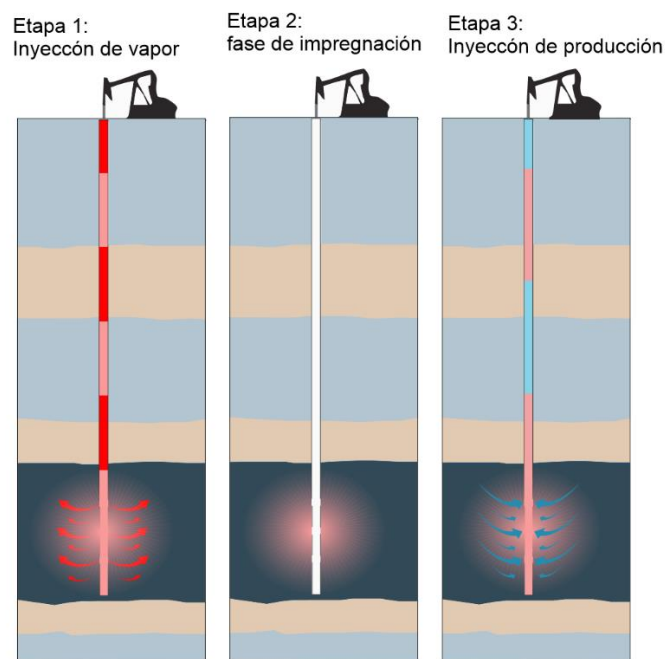
2.2.2 Inyección de vapor

Inyección cíclica: La estimulación cíclica por vapor de agua (CSS), también conocida como inyección intermitente de vapor, es un método consistente en un solo pozo que se aplica en etapas. Primero, se inyecta el vapor y se deja en espera durante un período de impregnación, con el objetivo de calentar el petróleo. Luego, se producen y separan el petróleo y el agua calentados y se realiza nuevamente el mismo proceso. Este método permite obtener factores de recuperación de hasta 30%, posee regímenes de producción iniciales altos y funciona bien en yacimientos apilados o estratificados (Felix et al., 2013). El tiempo de espera se debe determinar de forma que no se genere problemas como producción de vapor, calentamiento insuficiente del petróleo y baja

disminución de su viscosidad, lo cual se debe al poco tiempo de remojo. De igual manera, el tiempo de remojo no debe ser tan grande, ya que esto indicaría una reducción en la rentabilidad por la baja producción de crudo. Por último, se abre el pozo a producción que, en promedio, toma un tiempo de cuatro a cinco meses; período en el cual su producción aumentará y, posteriormente, declinará a la tasa de producción original. Cuando la producción declina a un punto que deja de ser rentable, se puede realizar un segundo ciclo, incrementando su producción que luego volverá a caer. De esta manera, se pueden realizar varios ciclos hasta llegar al punto en que no es rentable inyectar vapor para la producción (Benavides L. & Pinilla L, 2017).

Figura 2.

Representación del proceso de inyección de vapor.

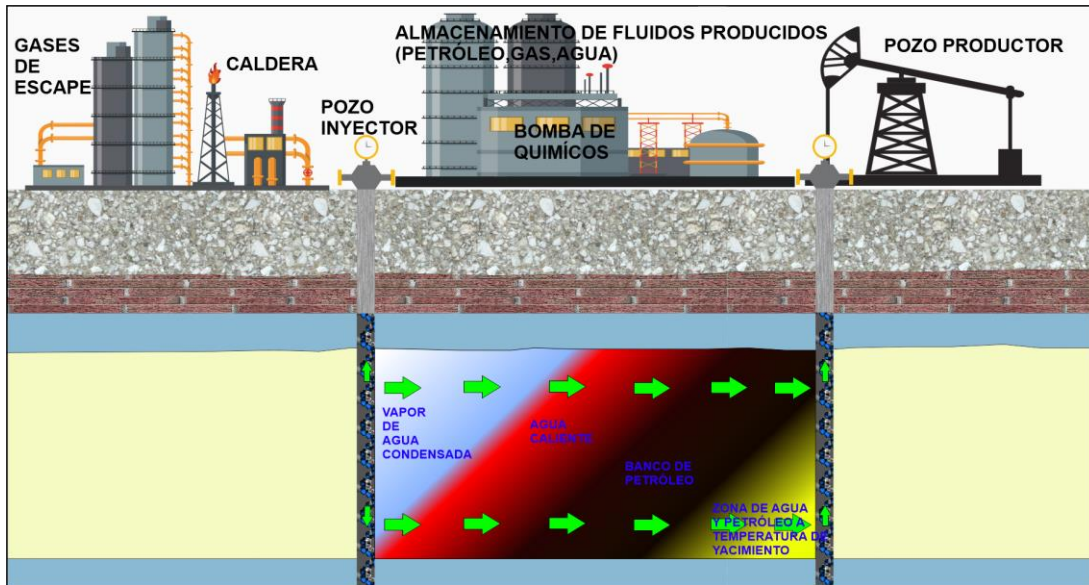


Nota: Adaptado de Felix et al. (2013). La importancia del petróleo pesado. Oil Field Review, 18(2), 38-58.

Inyección continua de vapor: El desplazamiento por vapor de agua o inyección continua de vapor es un proceso de pozos múltiples. El vapor es inyectado en los pozos inyectoros, en una diversidad de esquemas de espaciamiento y localización, y el petróleo es producido desde los pozos productores. El desplazamiento por vapor de agua permite lograr un factor de recuperación de hasta un 40%, pero requiere buena movilidad entre los pozos para inyectar el vapor a regímenes efectivos. Los desafíos que plantea este método son el sobre control del vapor de baja densidad por la gravedad, las heterogeneidades de los yacimientos y el monitoreo del frente de vapor (Felix et al., 2013). La inyección continua de vapor también tiene el mismo principio de desplazamiento como el de inyección de agua caliente, solo que, a diferencia de éste, el vapor tiene la capacidad de transferir mayor cantidad de energía y adicional a esto, luego de la transferencia de energía, se genera un banco de condensado a la misma temperatura del vapor, el cual también generará un proceso de barrido. El aumento de temperatura disminuye la viscosidad y mejora la movilidad del petróleo, además el vapor logra que las fracciones volátiles del crudo se destilen y se transporten por el vapor (Benavides L. & Pinilla L, 2017).

Figura 3.

Esquema representativo de la inyección continua de vapor.



Nota: Adaptado de Alvarado, D. (2012). Recuperación térmica de petróleo. Caracas: Re-editado por Dr. Rincón, 2002, p. 232.

La inyección de vapor ha sido una de las mejores herramientas a la hora de recuperar crudo pesado en yacimientos y, en la mayoría de los casos que ha sido implementada, ha mostrado incremento en la producción, lo cual se ha reflejado en el factor de recobro. Esto genera rentabilidad tanto para un país como para una compañía y por supuesto, a nivel mundial, ya que facilita la extracción del petróleo no convencional. Para tener una inyección continua de vapor exitosa, es necesario tener en cuenta ciertos factores operacionales y del yacimiento. Por ejemplo, se debe considerar los parámetros propios del yacimiento como su presión, la viscosidad del crudo almacenado, la profundidad y el espesor de la arena. La presión del yacimiento debe ser lo más baja posible para inyección continua (Benavides L. & Pinilla L, 2017).

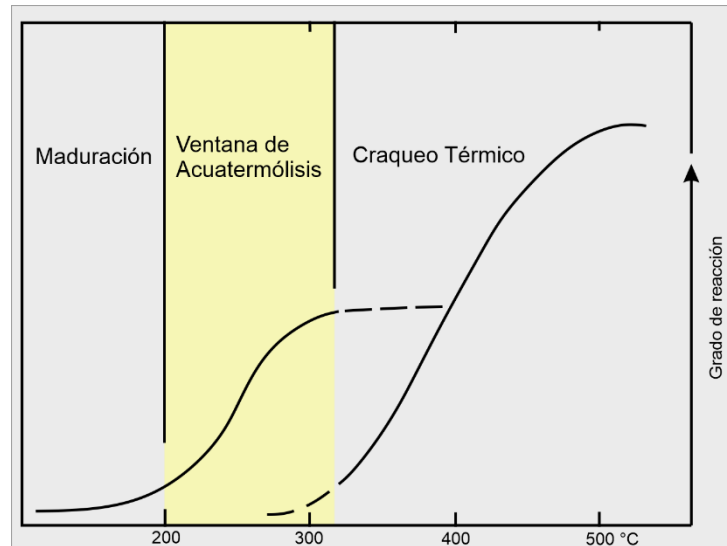
2.3 Acuatermólisis

La acuatermólisis es un proceso que ocurre al momento de entrar en contacto el agua caliente inyectada al yacimiento con el crudo. Hyne (1986) lo define como la ruptura de componentes de los crudos pesados a través de reacciones químicas provocadas por el contacto con el agua caliente, ya sea en fase de vapor o líquida o una combinación de ambas. Las reacciones químicas que componen el proceso de acuatermólisis son la pirolisis, hidrólisis, reacción del gas al agua (W.G.S) y la hidrodesulfuración (HDS) y están interrelacionadas de manera compleja, las cuales ocurren en una amplia gama de temperaturas dependiendo de la fuerza de los enlaces químicos que se rompen. Este rango de temperatura incluye otras reacciones químicas como el craqueo térmico, que pueden ocurrir cuando el petróleo y las arenas bituminosas están sujetos a estrés térmico, rango en el cual la reacción química primaria es la del agua es por esto por lo que se denomina como acuatermólisis.

Hyne (1986) realizó una serie de pruebas de acuatermólisis utilizando dos tipos de crudo diferentes, uno proveniente de Canadá y otro de Venezuela, en donde las variables independientes fueron la temperatura y la duración de estas pruebas, hallándose que la ventana de acuatermólisis se encuentra entre los 200°C y 325°C, tal como se visualiza en la Figura 4, rango de temperatura que por arriba de los 350°C ocurre el craqueo térmico del hidrocarburo, y por debajo de los 200°C se llevan a cabo reacciones químicas muy lentas que no son de gran interés, como las reacciones de la maduración térmica del yacimiento.

Figura 4.

Ventana de acuatermolisis.

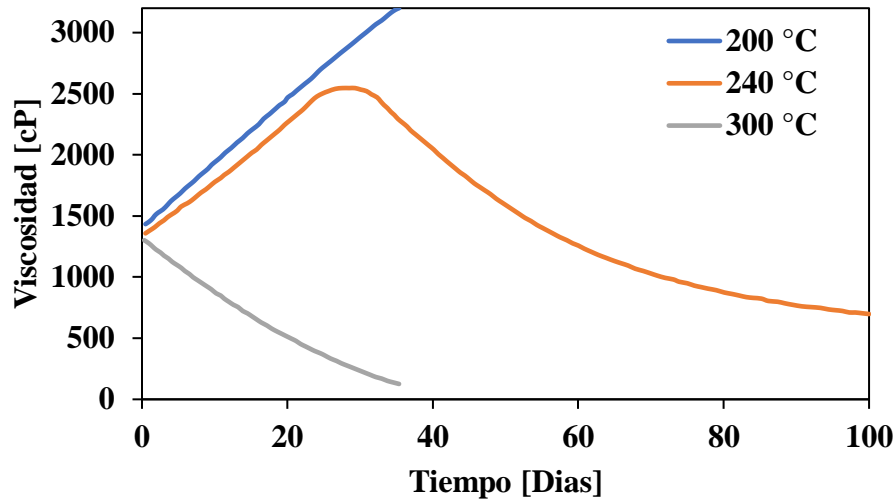


Nota: Adaptado de Hyne, J. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50).

De la misma forma, sabiendo que la viscosidad juega un papel fundamental en el estudio de los crudos no convencionales, Hyne (1986) analizó la reducción de la viscosidad en función de la temperatura y el tiempo de duración de la prueba de acuatermolisis, determinando de esta manera, que la temperatura y el tiempo de duración de la prueba son variables fundamentales al momento de obtener una reducción de la viscosidad, ya que si se usa una temperatura incorrecta o la prueba tiene baja duración, se puede conseguir un aumento de esta propiedad. Por lo anteriormente mencionado, se evidencia en la Figura 5 que, a baja temperatura (200°C), los valores que obtuvo de viscosidad aumentan con respecto al tiempo de duración de las pruebas y a altas temperaturas (~300°C), esta propiedad disminuye significativamente con el pasar del tiempo.

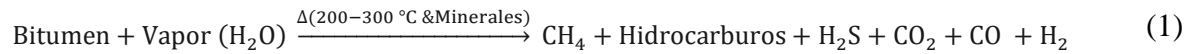
Figura 5.

Gráfica de viscosidad en función de días a tres temperaturas diferentes.



Nota: Adaptado de Hyne, J. (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).

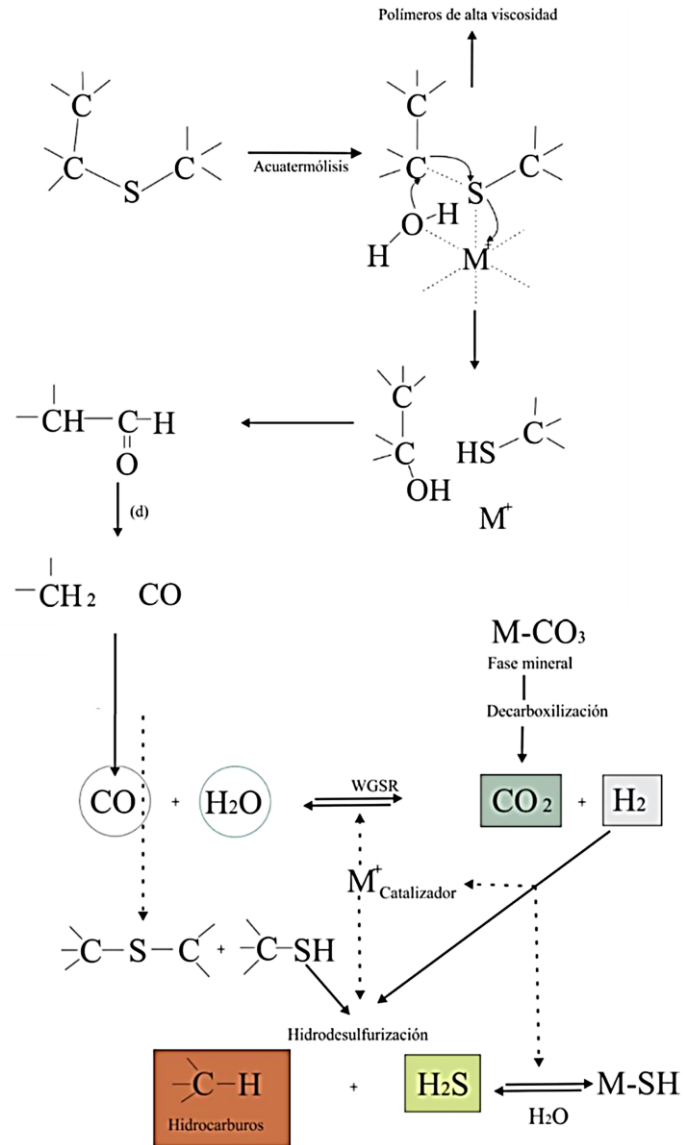
Durante el proceso de acuatermolisis y las reacciones mencionadas anteriormente, se descompone el hidrocarburo en compuestos de menor peso molecular como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2) y metano (CH_4). Hyne (1986) propone la Ecuación 1, la cual describe la reacción general de la acuatermolisis. Además, en dichos experimentos se encuentra que la concentración de estos gases está plenamente relacionada con la temperatura a la cual se realiza la acuatermolisis y el tiempo de duración de dicho proceso.



En la Figura 6, se puede observar gráficamente toda la reacción de acuatermólisis y como se van ejecutando todos los subprocesos que ésta conlleva. Para que la reacción de acuatermólisis pueda llevarse a cabo, el hidrocarburo debe tener su composición química y estructural compuesta por una base de componentes órganosulfurosos y estructuras tipo tiol o $\text{R}^* - \text{S} - \text{R}$, las cuales poseen una baja energía de activación, permitiendo que estos enlaces se puedan romper con mayor facilidad y se efectúen todos los subprocesos de la acuatermólisis. He de aquí una de las principales razones para realizar pruebas de interacción fluido-fluido en el laboratorio, ya que se debe analizar si determinado crudo contiene estas características que permitan que las reacciones de acuatermólisis se realicen y de esta forma, saber la compatibilidad de cierto campo a futuros proyectos de inyección de vapor.

Figura 6.

Ilustración de los subprocesos que ocurren durante la acuatermolisis.



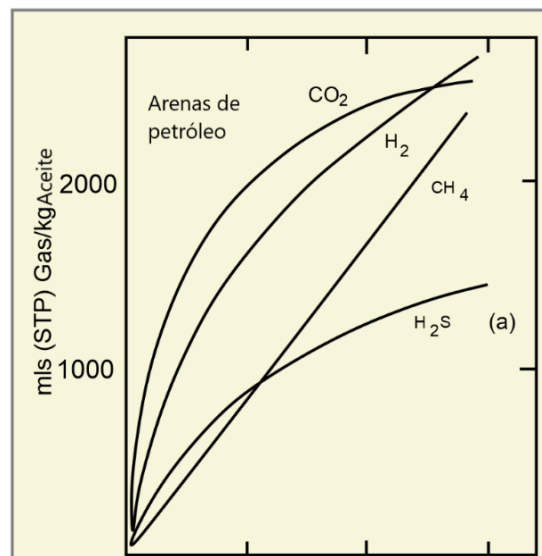
Nota: Tomado de León, P. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesado en procesos de inyección de vapor. [Trabajo de grado]. Universidad Industrial de Santander.

2.4 Acuatermolisis catalítica

Como se puede observar en la Figura 7, entre mayor es el número de días que dure el proceso de acuatermolisis, mayor es la cantidad de gases que se producen, siendo el dióxido de carbono e hidrógeno los gases de mayor concentración. Hyne (1986) analiza la relación existente entre la temperatura y las condiciones en las que se realiza la acuatermolisis (catalizadores, presión) estudiando la estructura composicional de los gases producidos (CO_2 y H_2S) y de esta manera, determinó que el uso de catalizadores mejora el proceso de acuatermolisis y lo hace más eficiente. Mediante este punto de vista, la selección del catalizador adecuado es el determinante para evitar que ocurra la polimerización y la polimerización ácida de los radicales libres de las moléculas livianas formadas, resultando en un incremento de viscosidad, condición que se trata en evitar en todo momento, ya que no es favorable para su producción.

Figura 7.

Principales gases producidos durante la acuatermolisis.



Nota: Adaptado de Hyne, J. (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).

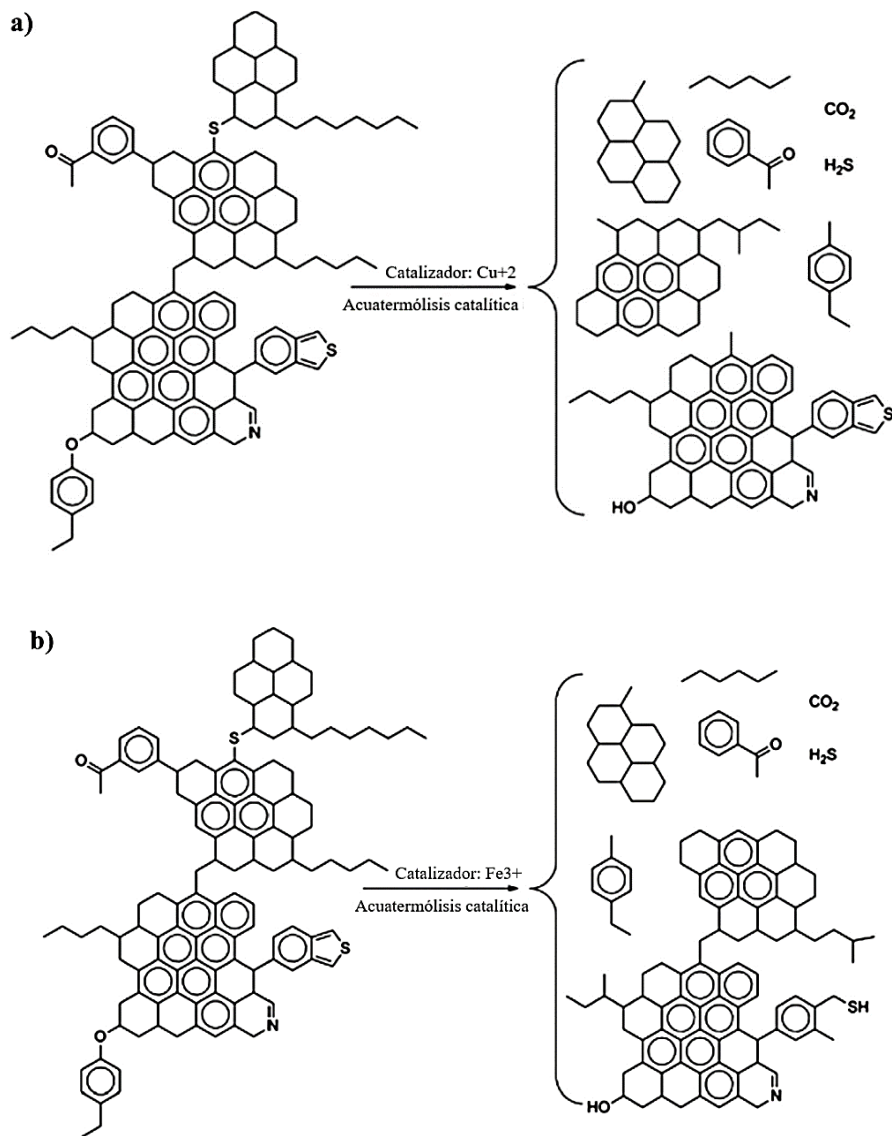
Una reacción química tiene lugar, una vez se alcance un valor mínimo de energía, denominado energía de activación. Entre más grande sea este requerimiento, significa que las fuerzas de traslación, repulsión y vibración son mayores entre los reactivos, conllevando en un mayor tiempo de reacción para lograr la formación de los productos. Para acelerar las reacciones, suelen usarse catalizadores, que permiten disminuir la energía de activación.

En forma general, se puede indicar que los catalizadores pueden ser catalogados en cuatro subgrupos, el primero de estos son los minerales presentes de forma natural en las rocas y yacimientos, los cuales pueden afectar positiva o negativamente la reacción de acuatermolisis. Clark et al. (1986) reporta que los minerales metálicos de las arenas del yacimiento tienen participación en las reacciones cuando se realiza la inyección de vapor; entre los componentes metálicos que influyen están el ion férrico, óxido de níquel, óxido de vanadio, los cuales al utilizarse por sí solo, su efecto en la reducción de la viscosidad no es tan grande. Sin embargo, las propiedades del crudo tienden a mejorar cuando se utilizan precursores formulados con metales de transición tipo Fe, Ni, Mo y Cu entre otros. De segundo están los catalizadores solubles en agua, tales como óxido de hierro, sulfato de hierro y sulfato de níquel. De tercero se encuentran los catalizadores solubles en aceite como el naftenato de hierro, naftenato de níquel y el naftenato de molibdeno. Finalmente, están los catalizadores dispersos, los cuales son mezclas entre catalizadores solubles en agua, en aceite y demás componentes que ayuden a las reacciones (Maity et al., 2010).

Continuando con lo anteriormente mencionado, el uso de catalizadores en la acuatermólisis mejora la selectividad de las reacciones en presencia del hidrogeno formado por las reacciones de Water Gas Shift. De esta manera, inhibe los radicales que se han liberado gracias a las reacciones, lo que evita que estas moléculas se repolimericen y se policondensen, para luego separarse, dando como resultado la formación de estructuras más simples con cadenas de longitudes alquílicas aceptables, ya que de una estructura larga y pesada se simplifica a estructuras mono y diaromáticas, traduciéndose en un aumento en el contenido de fracciones livianas en el hidrocarburo, tal como se observa en la Figura 8.

Figura 8

Procesos de reacción de la estructura molecular en fracciones pesadas sometidas a acuatermolisis catalítica.



Nota: Adaptado de Chen, L. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. Elsevier Ltd.

Chao et al. (2012) reportan que, así como hay catalizadores que influyen de forma positiva a los efectos de la acuatermólisis, hay otros que las altas viscosidades de los crudos pesados regresan rápidamente luego de la reacción. Esto se debe a que los radicales libres que fueron generados en la acuatermólisis se vuelven a policondensar, haciendo que las fracciones pesadas regresen e incluso, aumenten. Como solución a esto, se usan compuestos que sean donantes de hidrógeno a las reacciones que ocurren, para que así estos radicales libres queden inhibidos y no ocurra la polimerización. Además, al investigar la acuatermólisis sobre un crudo extrapesado proveniente del campo Shengli (China), utilizando varios catalizadores comerciales y uno que prepararon especialmente para que cumpla la función de donante de hidrógeno en las reacciones (catalizador disperso), el esteralquisulfonato de cobre, en donde encontraron los resultados exhibidos en la Tabla 2.

Tabla 2.

Resultados de procesos de acuatermolisis en el Campo Shengli (China).

Muestra	Reducción de	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
	la viscosidad [%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Crudo base	-	16,79	25,23	32,7	25,28
Experimento blanco	33,51	16,92	26,18	32,51	24,39
Naftenato de hierro	78,4	18,31	32,86	27,07	21,76
Naftenato de níquel	77,1	18,07	32,2	27,72	22,01
Catalizador creado	90,72	20,34	20,34	29,22	18,65

Nota: Tomado de Chao et al. (2012). Laboratory Experiments and Field Test of a Difunctional Catalyst for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. American Chemical Society. *Energy&fuels*-2012, 26, 1152-1159. dx.doi.org/10.1021/ef2018385.

Como se puede observar en la Tabla 2, el resultado de mayor relevancia a resaltar, es que la viscosidad disminuye indiferentemente del catalizador empleado, siendo esto un factor de suma importancia, ya que la viscosidad es el foco principal cuando se desea realizar la explotación de crudos pesados y extrapesado; De igual forma, el contenido de fracciones pesadas como lo indican las resinas y asfaltenos disminuye su concentración, aumentando por consiguiente el contenido de

saturados y aromáticos, algo particular que se evidencia en esta experiencia, es que al momento de realizar la acuatermólisis sin el uso de ningún catalizador, el contenido de asfaltenos y maltenos aumenta, dando a entender que se policondensaron las estructuras luego del rompimiento a falta de radicales de hidrógeno, consiguiendo de esta forma, que la intención de reducir la viscosidad no sea tan efectiva.

Yufeng et al. (2008) compararon los efectos de la acuatermólisis catalítica sobre un crudo pesado del campo Liaohe (China), utilizando catalizadores hidrosolubles como el sulfato de níquel II (NiSO_4) y el sulfato de hierro II (FeSO_4), además catalizadores liposolubles como el Naftenato de hierro (NFe) y el naftenato de níquel (NNi). Los autores caracterizaron el crudo antes y después de las reacciones en donde teniendo en cuenta el peso molecular, análisis de resonancia magnética nuclear y la destilación simulada de gases, lograron concluir el nivel de organización de los diferentes escenarios que se formularon utilizando cada uno de los catalizadores, el cual es: Sin Catalizador < NiSO_4 < FeSO_4 < NNi < NFe, concluyendo de esta manera que el naftenato de hierro es el mejor catalizador para utilizar en este tipo de crudo.

Además de lo anteriormente mencionado, León (2019) analiza el efecto de la temperatura (240°C , 270°C , 300°C), tres catalizadores diferentes (NMo, NNi, NFe) y el tiempo de duración (24h, 48h, 62h) de la prueba de acuatermólisis catalítica sobre un crudo pesado colombiano, obteniéndose un mayor porcentaje de reducción en la viscosidad del crudo cuando se realizaron las pruebas con el naftenato de hierro, consiguiendo hasta un 67%, seguido de reducciones del 55 y 49% usando naftenato de níquel y molibdeno, respectivamente; Además, demuestra que, a temperaturas inferiores a 240°C , no ocurren cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas del hidrocarburo o si es el caso que la duración de la prueba es baja, las propiedades se ven afectadas negativamente. Por otro lado, a temperaturas altas (270 , 300°C) es en donde

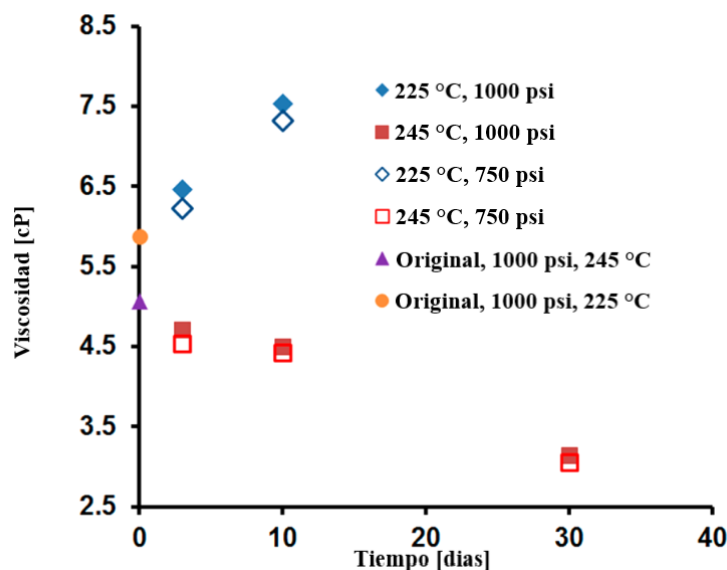
obtiene los mejores resultados, ya que alcanzan a ocurrir de mejor manera las reacciones de la acuatermólisis, teniendo una mayor producción de hidrógeno, lo cual inhibe los radicales libres y evita que se vuelvan a unir las moléculas que se separaron. Finalmente, se concluye que a mayor temperatura dentro de la ventana de acuatermólisis y mayor duración de la prueba, mejores serán los efectos del mejoramiento del hidrocarburo.

Jia et al. (2016) realizaron una serie experimentos de acuatermólisis durante un proceso de inyección de vapor, en donde analizaron la producción de gases como H_2S y CO_2 , viscosidad y densidad en un bitumen (crudo extrapesado). Estas experiencias las llevaron a cabo realizando variaciones en la temperatura (225 y 245 °C), presión (750 y 1000 psi) y el tiempo de duración de estas mismas (3, 10 y 30 días), de esta forma buscaron analizar termodinámicamente el proceso, ya que, fijando variaciones en los valores de presión y temperatura, consideran que hay efecto sobre el crudo si se realiza el proceso de acuatermólisis bajo condiciones de vapor saturado, sobrecalentado o agua calentada. Como resultados obtuvieron los datos ilustrados en la Figura 9, en donde se observa que a una baja temperatura dentro de la ventana de la acuatermólisis como lo es 225°C, se obtiene un aumento en la viscosidad del crudo y a medida que se deja durante más tiempo la experiencia esta propiedad continua aumentando, no solo por la baja temperatura, si no también que al tener mayor presión, termodinámicamente el agua no se convierte en vapor y queda en fase líquida durante el proceso como agua calentada, lo que hace que se obtengan resultados no tan favorables con una presión de 1.000 psi que con 750 psi. Por otra parte, se evidencia que a una temperatura un poco más alta como lo es 245°C se obtienen buenos resultados en cuanto a disminución de viscosidad se refiere esto debido a que se produce craqueo en el crudo, lo que conlleva a que la mayor parte de la materia orgánica soluble en los disolventes de la arena

bituminosa (fracciones pesadas) sea eliminada, generando de esta forma una mayor proporción de petróleo ligero flotante.

Figura 9.

Viscosidad en función del tiempo a temperaturas de 225 y 245 °C y presiones de 750 y 1000 psi.



Nota: Adaptado de Jia et al. (2016). Experimental Measurements of Bitumen–Water Aquathermolysis during a Steam-Injection Process. American Chemical Society. Energy Fuels 2016, 30, 5291–5299. 10.1021/acs.energyfuels.6b00346.

2.5 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear o por sus siglas RMN, es una técnica analítica que se utiliza en la caracterización química de crudos, la cual permite analizar la composición estructural de hidrocarburos con naturaleza de alto peso molecular, como lo son crudos de diferente naturaleza y sus fracciones SAR (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Así mismo, a partir de la información y el tratamiento de los espectros de RMN es posible identificar la distribución de los principales grupos funcionales a partir de regiones o rangos específicos (Poveda & Molina, 2012).

Este análisis es la respuesta de los núcleos atómicos de los diferentes tipos de hidrógeno que existen al campo magnético y ondas de radiación de radiofrecuencia que son sometidos, los cuales, frente a un campo magnético, los núcleos hacen precesión alrededor de la dirección del campo externo, generando de esta forma unas señales que son medibles. Generalmente, se ha estudiado y establecido un momento magnético neto y un momento angular o rotacional específico para cada núcleo cuando estos se encuentran en equilibrio, es así como se capta el tiempo de relajación en que los espines magnéticos de los átomos perturbados por el campo regresan a su posición inicial de equilibrio y de esta forma identificar la distribución de los grupos funcionales de la muestra (León Naranjo, 2019; Sosa & Taneco, 2011).

Diversos autores han clasificado los grupos funcionales presentes en las estructuras moleculares de los hidrocarburos basándose en las regiones y desplazamiento químico de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno (δH), clasificando así las regiones de los espectros obtenidos del RMN en subgrupos de tipo de hidrógeno observados en la Tabla 3 (León Naranjo, 2019).

Para ejecutar el procesamiento de la información obtenida del equipo Bruker AVIII, se emplea el programa MestReNova, el cual es un software que, dentro de sus funciones, tiene la visualización, análisis, predicción de espectros y procesamiento de datos de resonancia magnética nuclear. Teniendo en cuenta la clasificación de la Tabla 3, se utilizan estos rangos para hallar el área bajo la curva en cada uno de éstos, determinando de esta manera la concentración de hidrógenos alifático y aromático en los intervalos de 0.5 – 4.5 y 6.0 – 9.0 ppm, respectivamente.

Tabla 3.

Regiones y desplazamiento de los tipos de átomos de hidrógeno.

Tipo de H	Definición	Desplazamiento
H α	Átomo de hidrógeno α de cadenas alquílicas en anillos aromáticos	0,5 – 1,0
H β	Átomo de hidrógeno β de cadenas alquílicas en anillos aromáticos	1,0 – 1,9
H γ	Átomo de hidrógeno del grupo metil (CH ₃) terminal de cadenas alquílicas en anillos aromáticos.	1,9 – 4,5
Har	Átomos de hidrógeno aromático.	6,0 – 9,0
Hm	Átomos de hidrógeno en mono aromáticos.	6,0 – 7,2
H _{D-M}	Átomos de hidrógeno en di-tetra aromáticos.	7,2 – 9,0
R _{CH2}	Átomos de hidrógeno en carbonos CH ₂ (Puentes CH ₂ entre anillos aromáticos)	3,5 – 4,5

Nota: Tomado de León, P. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial de Santander.

León (2019) expone tres parámetros promedio por intensidad de átomos de hidrógeno para facilitar y simplificar el análisis composicional de los hidrocarburos. El primero de estos parámetros es el factor “n”, el cual determina el número promedio de carbonos alifáticos en cadenas alquílicas y se expone en la Ecuación 2. El segundo es el factor “r”, que indica el número de anillos sustituidos y determinado por la Ecuación 3. Finalmente, está el factor “fa”, el cual se refiere al factor de aromaticidad y se obtiene mediante la Ecuación 4.

$$n = \frac{H\alpha + H\beta + H\gamma}{H\alpha} \quad (2)$$

$$r = \left[0.25 \left(4.12 + \frac{H\gamma}{H\beta} \right) - 1 \right] \left[\frac{n - 1}{2} \right] \quad (3)$$

$$f_a = \frac{H_{ar}}{H_{ar} + H_{al}} \quad (4)$$

$$H_{al} = H\alpha + H\beta + H\gamma \quad (5)$$

León et al., (2020) propone una versión más detallada y específica de las regiones de hidrógenos, ellos dividen los tipos de hidrogeno en 12 grupos, tal y como se muestra en la Tabla 4. Se agrupan estos en cuatro subgrupos principales, por desplazamientos químicos (δ) en los intervalos de [0 – 1,0], [1,0 – 2,0], [2,0 – 4,0] y [6,5 – 9,0] ppm, correspondientes a protones alifáticos en las posiciones α (H α), β (H β), y γ (H γ), y a los protones del anillo aromático (H $_{ar}$), respectivamente, y haciendo uso de las ecuaciones 2, 3 y 4 lograr analizar la composición química del hidrocarburo.

Tabla 4.*Distribución de regiones del espectro RMN 1H por tipo de hidrógeno.*

Desplazamiento químico (ppm)	Nomenclatura	Tipo de hidrógeno
0,5 – 1,0	H1	γ CH ₃ de parafinas, hidrógenos parafínicos, algunos nafténicos y CH ₂
1,0 – 1,7	H2	β CH ₂ , y algunos β CH; hidrógenos parafínicos β aromáticos
1,7 – 1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β -CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9 – 2,1	H4	α CH ₂ de olefinas
2,1 – 2,4	H5	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4 – 3,5	H6	α -CH y α -CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5 – 4,5	H7	Puente CH ₂ o CH
4,5 – 6,0	H8	CH y CH ₂ de olefinas
6,0 – 7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2 – 8,3	H10	Di aromáticos, algunos tri y tetra aromáticos
8,3 – 8,9	H11	Algunos tri y tetra aromáticos
8,9 – 9,3	H12	Algunos tetra aromáticos

Nota: Tomado de León et al. (2022). Catalytic upgrading evaluation under steam injection conditions with spectroscopy 1H-NMR.

3 Metodología experimental

3.1 Equipos de laboratorio

3.1.1 *Reactor Batch*

Este reactor de la marca AISI 316 Swagelok se utiliza para llevar a cabo las pruebas de experimentales de acuatermólisis catalítica en el laboratorio, este equipo presenta un diámetro interno de 3,8 cm y un volumen máximo de 168 cm³. Se divide en dos partes, la primera de estas es una base cilíndrica, la cual tiene un peso de 1.278 g y, por último, una tapa con roscado interno que posee un peso de 790 g, para un peso total aproximado de 2.068 g. Para garantizar el correcto sellado y la hermeticidad a las altas temperaturas y presiones a las cuales se somete este equipo, se hace necesario el uso de un sello de grafito, el cual va situado en medio de la tapa y la base cilíndrica, además de aplicar engrasante de alta calidad de la marca Loctite LB 8008, en las roscas de la base y la tapa.

3.1.2 *Baño térmico*

Teniendo en cuenta que la extensión de las pruebas de acuatermólisis son de 66h por cada corrida, se hace uso de un baño térmico para que el reactor permanezca a una temperatura constante durante este lapso. Este baño térmico consiste un recipiente aislante, el cual está recubierto exteriormente por una capa de fibra de vidrio y se encuentra relleno de óxido de silicio o comúnmente llamado arena de Ottawa, lugar en donde se sitúa el reactor. Finalmente, el reactor está ubicado sobre una plancha de calentamiento con control de temperatura y agitación, la cual se encarga de calentar todo el montaje.

3.1.3 Centrifuga

Para cumplir el objetivo de caracterizar el crudo mejorado luego de que realiza la acuatermólisis, se utiliza la centrifuga Hettich Universal 320 para lograr una separación bifásica y así aislar el agua del crudo. Este equipo consta de un rotor angular que alcanza una velocidad máxima de 6.000 revoluciones por minuto, este rotor consta de 12 posiciones en donde se usan tubos de ensayo plásticos de 15 mL c/u, las dimensiones de este equipo son 346 mm de alto, 401 mm de ancho y 529 mm de profundidad, con un peso aproximado de 31 kg. Cumple certificación bajo las normas ISO 9001, ISO 13485 e ISO 14001.

3.1.4 Picnómetro

Tomando en consideración las propiedades del hidrocarburo que se analiza en la presente investigación, se emplea el método estándar de medición de densidades para materiales bituminosos, semisólidos llamado método del picnómetro, el cual cumple certificación bajo la Norma ASTM D70-09. El picnómetro empleado para la medida de densidad en los crudos es de tipo Gay Lusaac, tiene un volumen de 5,013 ml y un peso total de 10,0098 g.

3.1.5 Viscosímetro Rotacional

La viscosidad del crudo se halla mediante un viscosímetro B-One Plus @Lamy Rheology, el cual tiene un rango de torque desde 0,05 a 13 mNm y un número ilimitado de velocidades entre 0,3 y 300 rpm. Este cuenta con 7 diferentes husillos rotatorios y un sensor de temperatura, además permite ajustar diversos parámetros de medición tales como el tiempo, velocidad de rotación y sistema de unidades que se necesita. Las dimensiones de este equipo son 780 mm de alto, 280 mm

de ancho y 200 mm de profundidad, con un peso aproximado de 6,7 kg. Cumple certificación bajo las normas ASTM D789, ASTM D2196, ISO 1652.

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

3.1.6 *Espectrometroscopia de RMN 1H*

Para determinar los cambios que ocurrieron a nivel molecular en la estructura química y composicional de los crudos, se realizan pruebas en el equipo Bruker AVIII, el cual funciona bajo un campo magnético de 9.4 T a 400 MHz. Para realizar estas lecturas, las muestras a analizar se diluyen en una disolución de cloroformo deuterado (CDCl_3) en una proporción de 4% de peso.

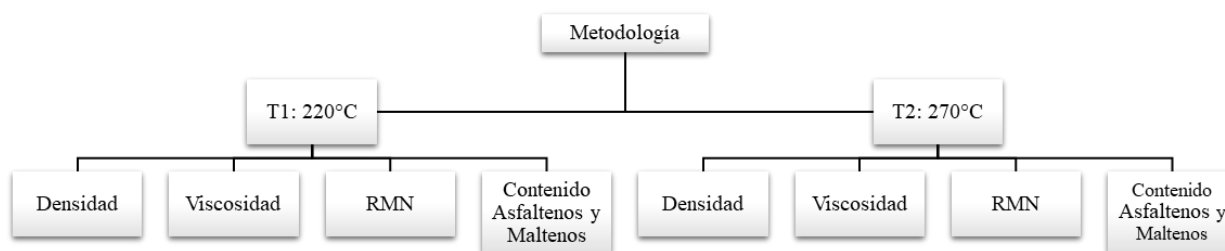
3.2 Procedimiento experimental

La metodología que se ejecuta durante esta investigación, mostrada en la Figura 10, consiste en realizar las pruebas de acuatermólisis a dos temperaturas diferentes, teniendo en cuenta que la ventana de acuatermólisis está entre 200°C y 325°C, se escogió una temperatura cerca del inicio y otra cerca del final (220°C y 270°C), para así evaluar el efecto de la temperatura sobre las reacciones de acuatermólisis. Además, siguiendo la ley de los gases de Gay Lussac, se seleccionó una presión inicial de 450 psi en el reactor para garantizar que el sistema alcance la presión de

saturación a las temperaturas escogidas. Se realizaron cuatro experimentos, tres de estos utilizando catalizadores liposolubles (NFe, NNi, NMo) y el ultimo sin catalizador (prueba en blanco) para cada temperatura. Luego de esta primera etapa, se realizó una caracterización fisicoquímica de los crudos, analizando la viscosidad, densidad, contenido de asfaltenos & maltenos y los espectros de la resonancia magnética nuclear, para concluir de esta manera la mejor temperatura y el mejor catalizador que modifica las propiedades del crudo.

Figura 10.

Metodología experimental de investigación.



3.2.1 Montaje para la prueba de acuatermólisis

Inicialmente, se tuvo que revisar el reactor buscando que este no tuviera residuos de pruebas anteriores. Con el equipo debidamente limpio y haciendo uso de una balanza, se añadieron 25 g del crudo base y 100 mg/L de catalizador (Naftenato de hierro, Naftenato de níquel, Naftenato de molibdeno).

Posterior a esto, se colocó a homogenizar el crudo y el catalizador durante 1 h en una plancha de calentamiento y agitación a aproximadamente 70 °C, con el fin de garantizar que el catalizador se disuelva completamente con el crudo. Después de esto, se añadieron 12,5 g de agua desionizada al reactor.

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

Luego del ajuste del reactor, se presurizó a 450 psi con nitrógeno, ya que al ser este un gas inerte no influye en las reacciones de acuatermolisis. Antes de iniciar con la corrida se hizo una prueba de fugas sumergiendo el reactor en un recipiente con agua para verificar si el sellado de este es exitoso. Posteriormente, se introdujo el reactor en el baño térmico durante 66h a la temperatura que se va a analizar (220°C, 270°C). Pasado este tiempo, se retiró el reactor del montaje y para realizar la extracción de los fluidos en los tubos de ensayo plásticos se debió esperar a que este tenga una temperatura igual o cercana a la del ambiente para que el manejo del equipo sea mucho más sencillo.

Finalmente, se centrifugaron estos tubos de ensayo a 6000 rpm durante 20 minutos, para lograr una separación bifásica entre el agua y el crudo, para su posterior caracterización fisicoquímica.

3.2.2 Caracterización fisicoquímica

3.2.2.1 Determinación de la densidad.

Para determinar la densidad mediante el método del picnómetro, inicialmente se realizó la verificación de que el equipo se encuentre limpio y en condiciones óptimas para ejecutar las mediciones. Se registraron dos datos en la balanza, el peso del picnómetro vacío y el peso de este

luego de ser cargado con el fluido que se estaba analizando (todo esto a condiciones de temperatura ambiente), para así finalmente hallar las densidades del crudo base y los crudos mejorados mediante la Ecuación 6.

$$\rho = \frac{m_{lleno} - m_{vacío}}{v} \quad (6)$$

Donde:

ρ = Densidad del crudo

m_{lleno} = Peso del picnómetro lleno de crudo

$m_{vacío}$ = Peso del picnómetro vacío

v = Volumen del picnómetro

Partiendo de que en la industria de los hidrocarburos el petróleo lo clasifican es según su gravedad API, por fines prácticos es preferible convertir estos datos de densidades a gravedades API, logramos relacionar estas dos propiedades con las Ecuaciones 7 y 8.

$$GE_{fluido@SC} = \frac{\rho_{fluido}}{\rho_{referencia}} \quad (7)$$

$$^{\circ}API_{fluido} = \frac{141.5}{GE_{fluido@SC}} - 131.5 \quad (8)$$

Donde:

$GE_{fluido@SC}$ = Gravedad específica a condiciones estándar

ρ_{fluido} = Densidad del crudo

$\rho_{referencia}$ = Densidad de fluido de referencia (Agua)

$^{\circ}API_{fluido}$ = Gravedad API del crudo a condiciones estandar

@SC = Condiciones estándar (@15°C)

3.2.2.2 Determinación de la viscosidad

Primeramente, para dar inicio con la medición de las viscosidades, se debió calibrar el viscosímetro a 300 rpm y ajustar la temperatura en el baño térmico. En esta práctica se registraron viscosidades a tres temperaturas diferentes 30, 45, y 60 °C, para así observar la variación de la viscosidad con respecto a la temperatura en cada fluido y mirar si se mantienen las proporciones con respecto a los demás crudos.

3.2.2.3 Determinación de la composición química con RMN

Después de someter las muestras de hidrocarburo a ondas de radiofrecuencia y un fuerte campo magnético en el espectrómetro Bruker AVIII, este equipo arrojó la lectura de la prueba como valores de intensidad y tiempos de relajación. El tratamiento de esta información se hizo mediante el programa MestreNova, el cual permite analizar estos espectros que se obtienen y clasificarlos en los fragmentos estructurales o regiones indicadas en la Tabla 3, consiguiendo clasificar estructuralmente la muestra.

3.2.2.4 Determinación del contenido asfaltenos y maltenos

Para hallar el contenido de asfaltenos y maltenos en el crudo base y los mejorados, se establece una mezcla entre el crudo y un disolvente (*n*-heptano) en relación 40:1 (%p/v), es decir, por cada gramo de crudo se agregan 40 mL de disolvente. Seguido de esto, se somete la muestra a reflujo durante una hora para hacer que los asfaltenos se separen del fluido y queden suspendidos en el fluido, acto seguido se deja la muestra en reposo durante 24 horas. Posteriormente, haciendo uso de un papel filtro Whatman No. 42, se consiguen separar los asfaltenos mediante filtración. Finalmente, para conseguir el contenido de maltenos, el fluido restante de la filtración se coloca a rotoevaporar para hacer que el disolvente se separe de la mezcla y queden únicamente los maltenos en el recipiente.

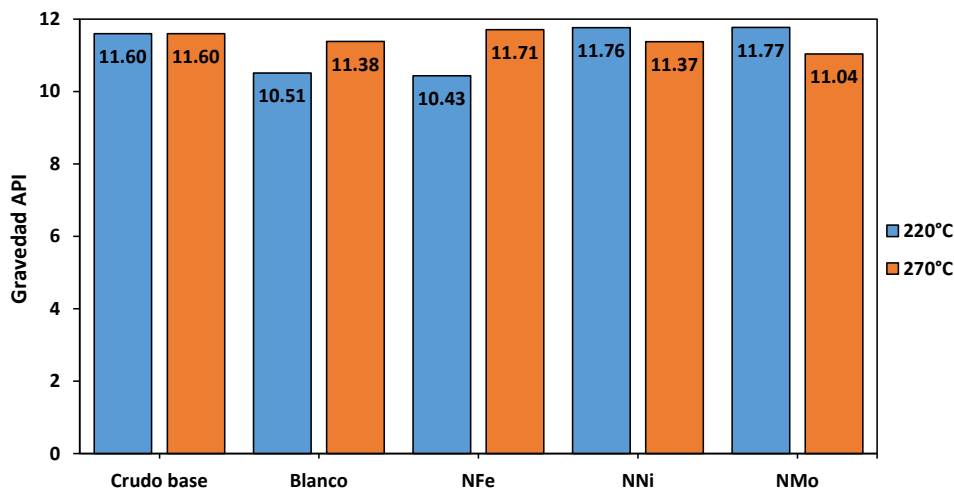
4 Resultados

4.1 Densidad

Como ya se mencionó anteriormente, por fines prácticos los resultados de las densidades se analizaron como gravedades API. Como se observa en la Figura 11, existe una variación moderadamente significativa en las gravedades API de los crudos resultantes de las pruebas, en comparación con el crudo base. Los resultados permiten indicar que, aunque la variación de las API es mínima, su variación depende de la contribución de los componentes. Los anterior se puede esclarecer al observar que cada catalizador empleado produce una variación selectiva sobre el crudo mejorado. Sin embargo, los catalizadores presentan mejor desempeño cuando las pruebas se realizan a 270 °C en comparación a 220 °C.

Figura 11.

Comparativa de los valores de °API de las pruebas a 220 y 270°C

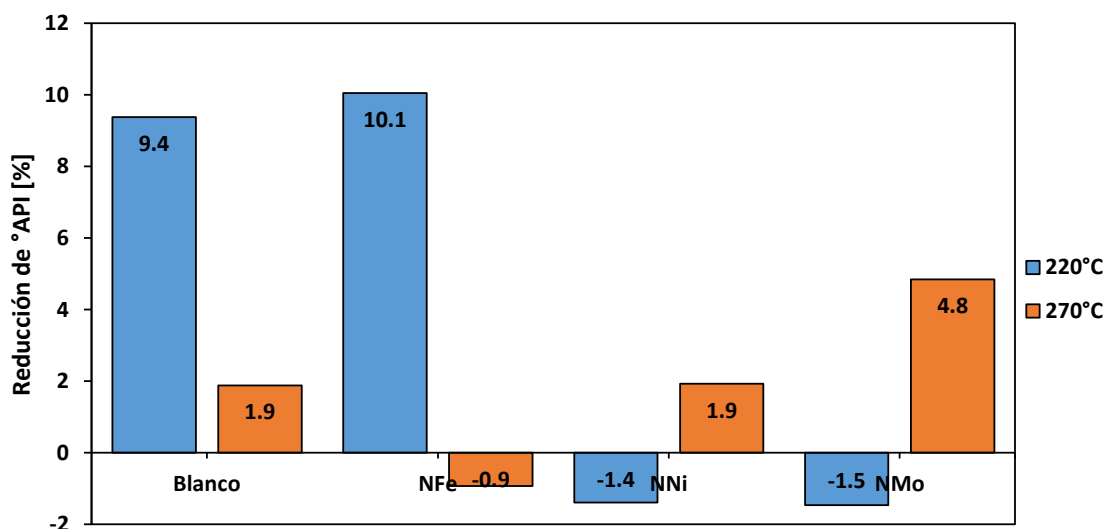


Por otra parte, la Figura 12 muestra que las pruebas realizadas a 220 °C sin catalizador (blanco) y con naftenato de hierro presentaron aumentos en los grados °API. Entre tanto para las pruebas

desarrolladas a 270 °C muestran que el catalizador de hierro presenta mejor efecto en la reducción de esta propiedad.

Figura 12.

Comparativa de reducción de gravedad API de las pruebas realizadas a 220°C y 270°C.

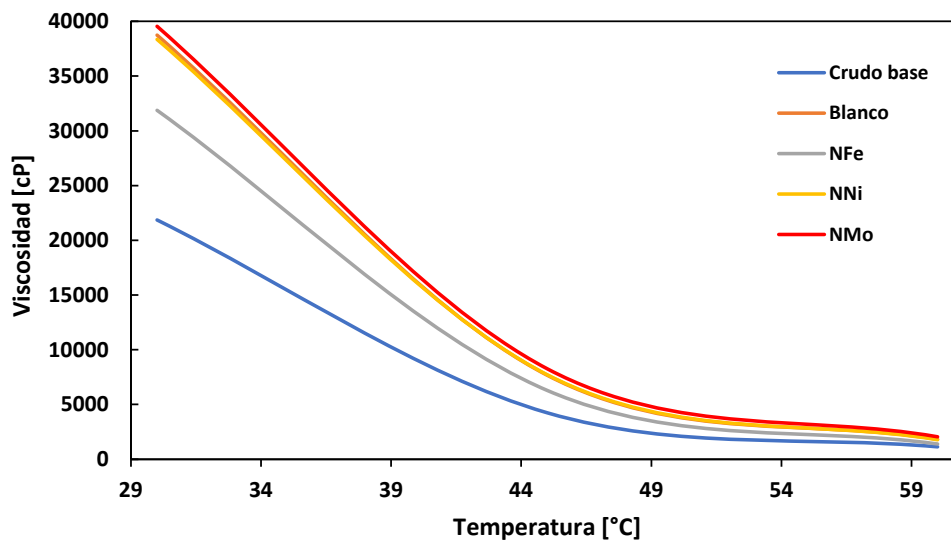


4.2 Viscosidad

La Figura 13 y la Figura 14 representan el comportamiento de la viscosidad del crudo base y los mejorados a diferentes temperaturas. En donde las pruebas experimentales a 220°C arrojaron un aumento significativo de este parámetro. Inicialmente, el crudo base tiene una viscosidad aproximada de 22000 cP (@30°C), valor que llega a ser incrementado hasta valores cercanos a los 40000 cP (@30°C) luego de someter el hidrocarburo a la acuatermólisis. Se obtiene un aumento máximo en viscosidad de hasta un 81% con el NMo como catalizador, y un 75% y 45% con NNi y NFe respectivamente.

Figura 13.

Comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de crudos sometidos a acuatermólisis a 220°C.



Por otra parte, con las pruebas realizadas a 270°C se logró disminuir la viscosidad en los crudos con todos los catalizadores, demostrándose de esta forma, el efecto positivo que tienen estos en los procesos de la acuatermólisis, alcanzando valores de viscosidad cercanos a 9000-10000 cP (@30°C) con ciertos catalizadores. Se obtuvo una reducción máxima del 56% en esta variable aplicando el NFe como catalizador, y 41%, 4.4% con NNi y NMo respectivamente, como se observa en la Figura 15.

Figura 14.

Comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de crudos sometidos a acuatermolisis a 220°C.

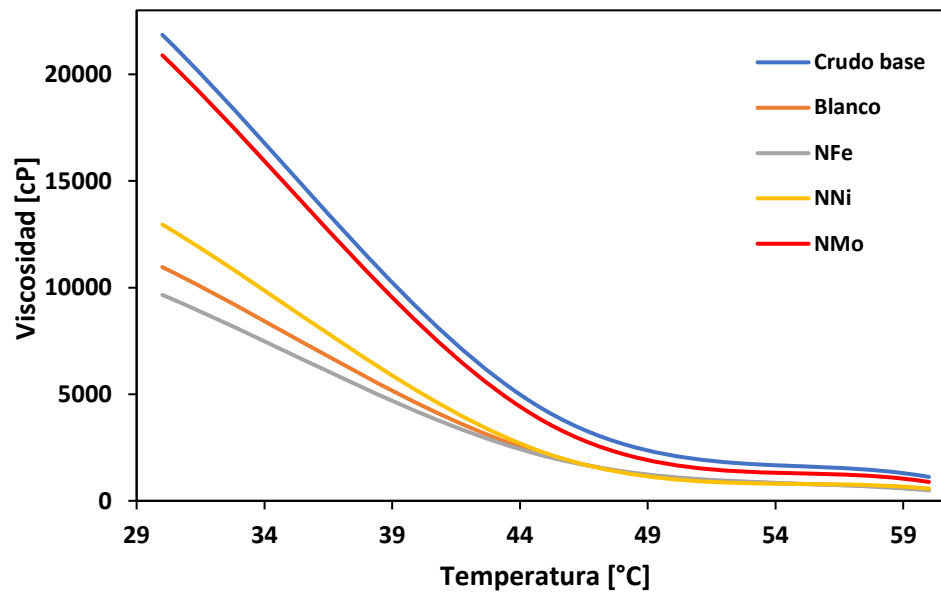
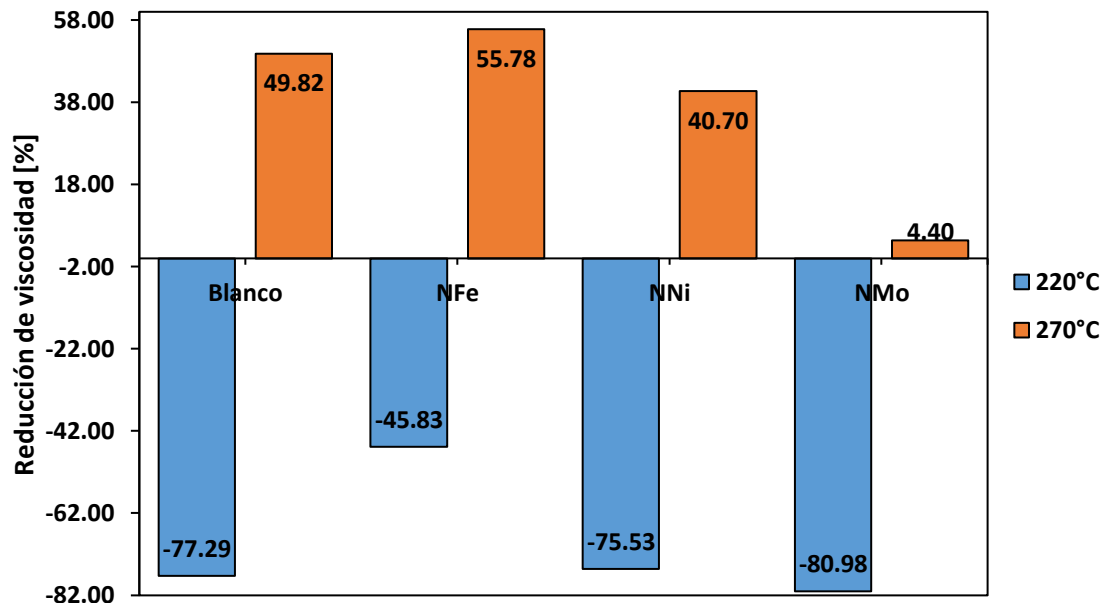


Figura 15

Comparativa de reducción de viscosidad de las pruebas realizadas a 220°C y 270°C.



A partir de los resultados se logra evidenciar, que la variable de viscosidad se puede aplicar como una variable de comparación o control en cuanto a los efectos que producen los procesos térmicos de inyección de vapor con catalizadores, teniendo en cuenta que cualquier variación composicional en el crudo presenta mayor sensibilidad en la variación de esta propiedad en comparación a la variable de los grados °API.

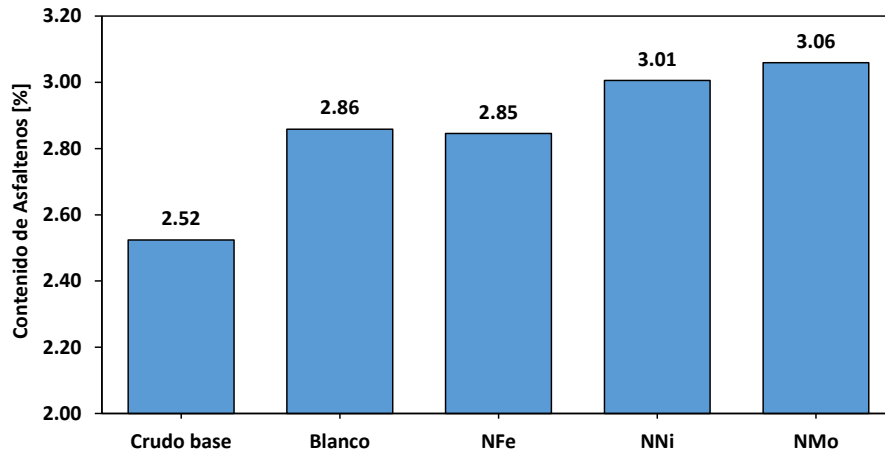
4.3 Contenido de Asfaltenos y Maltenos

En la Figura 16 se evidencia un aumento en el contenido de asfaltenos en el crudo luego de las experiencias realizadas a 220°C, en donde sin importar el tipo de catalizador, se obtiene un aumento de estas fracciones pesadas del crudo. Inicialmente, el crudo base está compuesto por un 2,52% de asfaltenos y este valor aumenta a 2,85%, 3,01%, 3,06% con NFe, NNi, NMo

respectivamente. Analizando este incremento con respecto al crudo base se obtiene un aumento máximo del contenido de asfaltenos del 21% cuando se emplea el NMo.

Figura 16

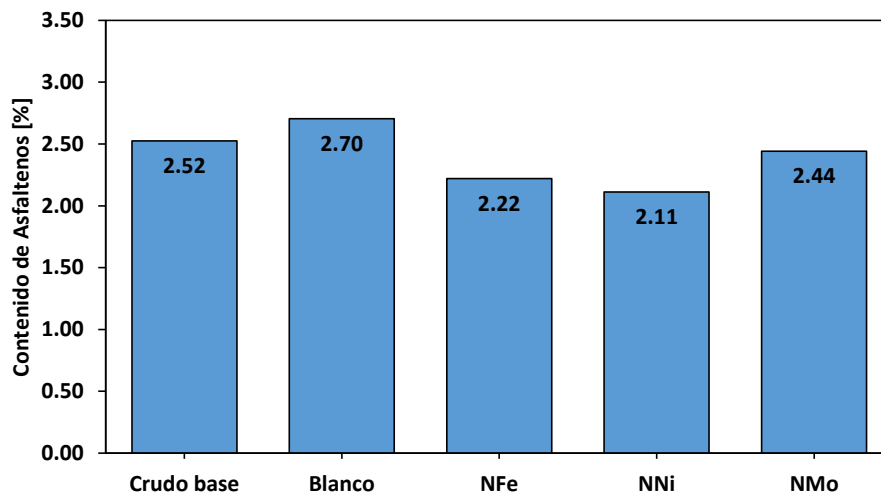
Contenido de asfaltenos en pruebas a 220°C



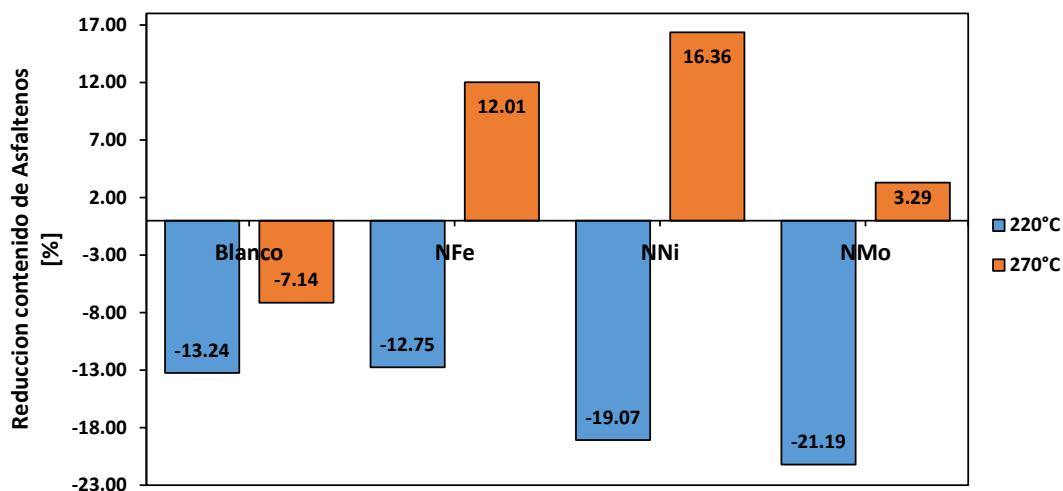
De modo similar en la Figura 17 están los contenidos de asfaltenos de las pruebas a 270°C, que, por el contrario, a las realizadas a 220°C, el contenido de las fracciones pesadas disminuye, alcanzando reducciones de 12% con NFe, 3% NMo y una reducción máxima del 16% con el NNi con respecto al crudo base.

Figura 17.

Contenido de asfaltenos de pruebas a 270°C.

**Figura 18.**

Comparativa en la reducción del contenido de asfaltenos entre las pruebas realizadas a 220°C y 270°C.



Los resultados de reducción de viscosidad y contenido de asfaltenos en los crudos mejorados permite evidenciar que los catalizadores presentan diferente selectividad en la ocurrencia de las reacciones de acuatermolisis catalítica. Entre tanto, los resultados muestran que

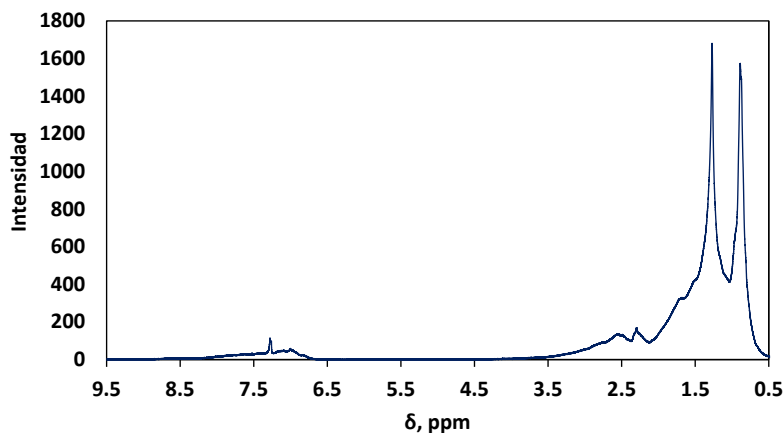
a 270 °C los precursores de hierro y níquel presentan mejor desempeño sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado colombiano seleccionado en la presente investigación.

4.4 Espectroscopia de RMN

La composición química de los crudos mejorados y sus propiedades fisicoquímicas cambian durante las pruebas térmicas a condiciones de inyección de vapor, y la selectividad en las reacciones químicas es diferente para cada uno de los catalizadores empleados. Es conveniente precisar, que tanto el crudo base como los crudos obtenidos presentan una amplia diversidad en la composición cuyas estructuras varían según el método empleado, lo que dificulta su caracterización individual. Para complementar la caracterización de los crudos se empleó la técnica de espectroscopia de RMN ^1H , y en la Figura 19 se muestra un espectro típico para el crudo base.

Figura 19.

Espectro típico de RMN ^1H para el crudo base.



En las Figuras 20 y 21 se muestra la distribución de los PMP (parámetros moleculares promedio) para el crudo base y los crudos mejorados obtenidos en condiciones de inyección de vapor a 220 y 270 °C, en presencia de catalizadores.

Figura 20.

Parámetros moleculares promedio en crudos mejorados a 220°C.

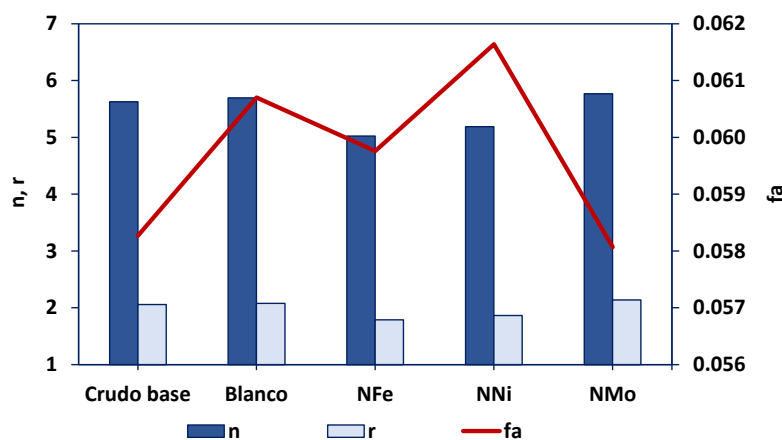
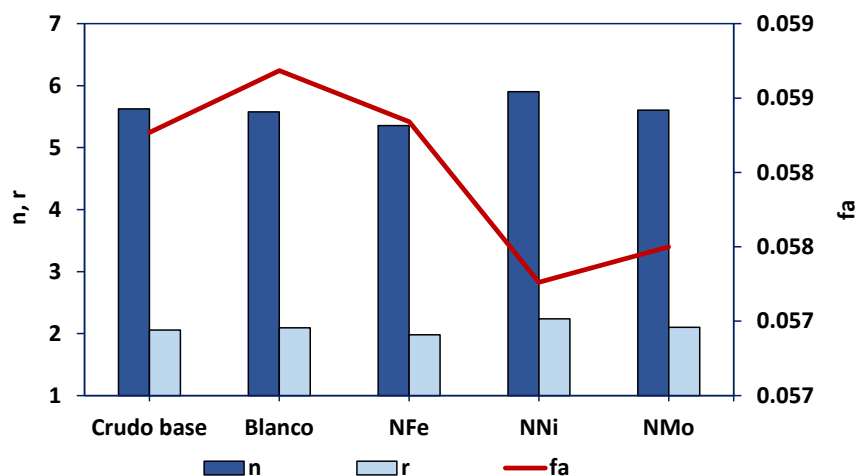


Figura 21.

Parámetros moleculares promedio en crudos mejorados a 270°C.



La tendencia de los resultados muestra que los catalizadores presentan una selectividad diferente, y su efecto generan diferencias significativas en la estructura aromática y cadenas alquílicas de los crudos mejorados. Entre tanto, los crudos mejorados a 270 °C para los tres catalizadores presentan menores valores de fa en comparación a los crudos obtenidos a 220 °C. Lo anterior, permite indicar que el proceso de inyección de vapor con catalizadores a 270 °C tiende a producir estructuras más simples.

Por otra parte, para relacionar las propiedades de viscosidad, °API y contenido de asfaltenos para los crudos mejorados a 220 y 270 °C en función de la variación estructural, fue necesario desarrollar correlaciones de regresión lineal múltiple, usando los parámetros 1H hasta H12. Para cada una de las correlaciones establecidas se seleccionaron los parámetros mediante el modo de selección de modelos, con el software Sthatgraphics versión libre. La Tabla 5, muestra los coeficientes de correlaciones y parámetros estadísticos obtenidos en este trabajo.

Tabla 5.

Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos mejorados.

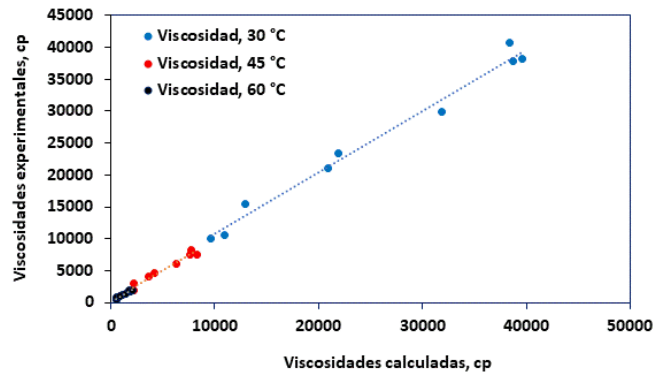
Parámetros estadísticos	Viscosidad, cP			° API	Asfaltenos, % peso
	30 °C	45 °C	60 °C		
Constante	-3.14E+06	-637168	-148063	86.256	-6.454
H1	33244.9	6757.4	1542.7	-0.660859	
H2	38214.1	7739.2	1857.2	-0.763042	0.155267
H3	-33498.4	-6860.3	-1444.7	-0.911801	
H4	242168.0	49665.9	11306.2		-1.32505
H9				-4.4363	-0.568065
H10			-583.063	-2.50439	1.23277
H11					9.51847
P-Value	0.0007	0.0024	0.0124	0.0241	0.0013
R2	98.44	97.12	97.56	99.02	99.47

Los resultados muestran que, aunque cada catalizador produce un cambio selectivo en las propiedades de los crudos bajo diferentes valores de temperatura, sus propiedades dependen de la estructura molecular promedio. Los resultados muestran que las viscosidades se correlacionan principalmente con los hidrógenos alifáticos H1, H2, H3 y H4. Entre tanto, para las propiedades de °API y contenido de asfaltenos se requiere de la información de hidrógenos tipo parafínicos y aromáticos. Dado que los valores P-value son inferiores a 0.05, se puede indicar que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0 %. Así mismo, los coeficientes de R2 superiores a 95 % indican que las correlaciones desarrolladas explican la variabilidad de las propiedades de viscosidad mostradas en las ecuaciones 9, 10 y 11, la °API representada en la ecuación 12 y contenido de asfaltenos en la ecuación 13.

Los resultados reportados en la Tabla 5 muestran tendencias aceptables entre los valores calculados por las correlaciones y los valores medidos experimentalmente para las propiedades de viscosidad, °API y contenido de asfaltenos en los crudos bajo estudio, mediante el uso de un conjunto de parámetros por tipo de hidrogeno. Considerando lo anterior, se puede indicar que la información obtenida de los espectros de RMN 1H es suficiente para construir buenos modelos.

Figura 22.

Correlación entre los valores calculados y medidos: A. Viscosidades, B. °API, C. Contenido de asfaltenos.

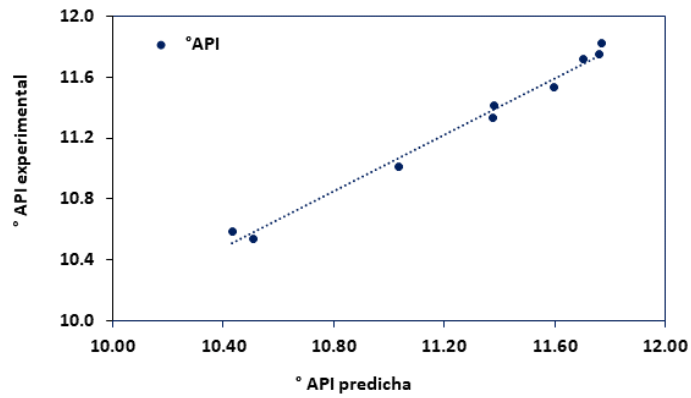


a

$$\text{Viscosidad a } 30^{\circ}\text{C} = -3.13508\text{E}6 + 33244.9*H1 + 38214.1*H2 - 33498.4*H3 + 242168*H4 \quad (9)$$

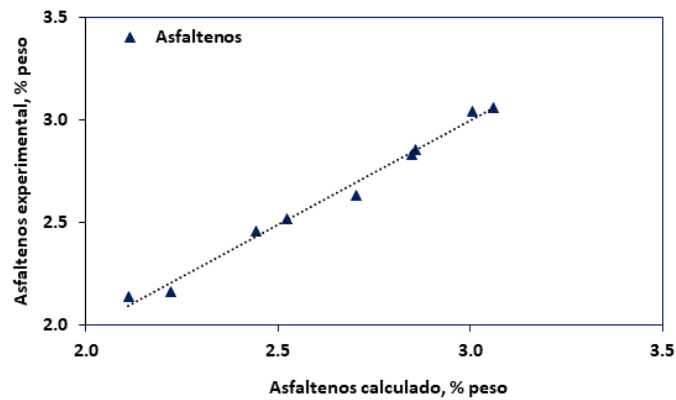
$$\text{Viscosidad a } 45^{\circ}\text{C} = -637168. + 6757.44*H1 + 7739.17*H2 - 6860.32*H3 + 49665.9*H4 \quad (10)$$

$$\text{Viscosidad a } 60^{\circ}\text{C} = -148063. + 1542.68*H1 + 1857.18*H2 - 1444.74*H3 + 11306.2*H4 - 583.063*H10 \quad (11)$$



b

$$\begin{aligned} \text{°API} = & 86.2556 - 0.660859*H1 - 0.763042*H2 - \\ & 0.911801*H3 - 4.4363*H9 - 2.50439*H10 \end{aligned} \quad (12)$$



c

$$\begin{aligned} \text{Contenido de asfaltenos} = & -6.45409 + 0.155267*H2 - \\ & 1.32505*H4 - 0.568065*H9 + 1.23277*H10 + 9.51847*H11 \end{aligned} \quad (13)$$

5 Análisis de resultados

Haciendo un análisis general de los resultados obtenidos, con las pruebas experimentales realizadas a 220°C, se percibe que independientemente del catalizador que se seleccione para las pruebas, ocurre una afectación de manera negativa sobre la viscosidad y el contenido de asfaltenos de los crudos. Esto ocurre como consecuencia de la baja temperatura a la que se realiza la prueba, en la cual no hay una suficiente producción de hidrógeno y es por lo que se generan moléculas de mayor tamaño pues sucede un efecto llamado polimerización, en el cual los enlaces que se separan durante los procesos de la acuatermólisis se re-polimerizan, ocasionando así el aumento en la viscosidad del petróleo y el contenido de las fracciones pesadas. Si bien es cierto que, los resultados no favorecen el mejoramiento del crudo estableciendo 220°C como temperatura, el uso de los catalizadores NFe y NNi ayuda a que este efecto sobre las propiedades fisicoquímicas no sea tan elevado, ayudando que no se generen tantas moléculas pesadas como ocurre con el NMo o sin el uso de ningún catalizador (prueba en blanco).

Dentro de este orden de ideas, los resultados favorables se obtuvieron en las pruebas a 270°C, ya que hubo disminución en la viscosidad y en el contenido de asfaltenos, obteniendo un orden de rendimiento de los catalizadores de la siguiente forma $NFe > NNi > NMo$. Además, analizando la composición química obtenida por los parámetros de RMN 1H en la Figura 21, se puede esclarecer que existe un aumento de las fracciones livianas en el hidrocarburo, puesto que, al usar el NFe como catalizador, se obtiene una disminución en la longitud de las cadenas alquílicas generándose un mayor contenido de compuestos mono-aromáticos y menor contenido de especies poli-aromáticos, conjuntamente, hay un leve aumento del número de anillos sustituidos “r”, revelando así la transformación de componentes pesados a livianos. De este modo, se percibe el

NMo como el catalizador con menor eficiencia en el mejoramiento del crudo, esto puede ser debido a dos condiciones, la primera de estas es que el NMo tiende a presentar mejores resultados para temperaturas superiores a 350°C, y la segunda, es que la presencia de esta sal genera una menor eficiencia en la hidrogenación de los subprocesos, lo cual hace que los radicales libres se repolimericen facilitando de esta forma la formación de especies poli aromáticas condensadas.

6 Conclusiones

Entre tanto, en esta investigación se logró determinar que el catalizador que mejores resultados genera sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado colombiano, es el Naftenato de Hierro, con el cual se alcanzan valores de reducción en la viscosidad del 55%, en el contenido de asfaltenos del 12%, y el aumento de 1 °API, todo esto asociado a los cambios composicionales en la estructura química del hidrocarburo, corroborando así la eficiencia de este catalizador sobre la conversión de las fracciones pesadas y complejas a unas más livianas, esto gracias a que el catalizador genera la inhibición de los radicales libres recién formados. Por lo cual se destaca de sobre manera, que la naturaleza del catalizador influye directamente sobre estos cambios en los crudos, estableciendo así un orden de organización de los catalizadores en cuanto a su eficiencia en el mejoramiento de las propiedades: $NFe > NNi > NMo$.

Las reacciones de acuatermólisis son sensibles a la temperatura en que se realiza la prueba. Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, cuando se disminuye la temperatura a un rango cercano al inicio de la ventana como lo es 220°C, no se genera una suficiente hidrogenación en el sistema y por consiguiente esta temperatura no es suficiente para generar un cambio significativo sobre las propiedades del hidrocarburo. Por lo que, se debe asegurar que la temperatura se encuentre en un rango cercano al final de la ventana de acuatermólisis, como lo es en este caso los 270°C, temperatura la cual logra incentivar las reacciones químicas, ocasionando así un mejoramiento de las propiedades del crudo.

Hubo un cambio composicional de la estructura molecular del hidrocarburo, esto se evidencia en los parámetros moleculares promedios obtenidos, en los cuales se perciben variaciones en las estructuras parafínicas y aromáticas de estos. Además, correlacionando estos

cambios estructurales con los resultados físicos, se logró obtener una correlación estadística con un nivel de confianza de 95% para predecir propiedades físicas del hidrocarburo caracterizándolo con espectroscopia de RMN ¹H.

Finalmente se concluye que, si bien es cierto que el uso de catalizadores en el proceso de inyección de vapor incentiva a las reacciones de acuatermolisis, el mejoramiento de las propiedades del crudo está directamente relacionado a la naturaleza del catalizador que se aplique y la temperatura a la cual se realicen los procedimientos. Variables que en conjunto y en adecuadas condiciones preseleccionadas, ayudan al mejorar las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados y extrapesados.

7 Recomendaciones

Teniendo en cuenta futuras investigaciones relacionadas a la temática manejada en este documento, los autores recomiendan tener en cuenta las siguientes premisas:

Evaluar el efecto que tiene la variación de la presión a la cual ocurren las reacciones de acuatermólisis sobre los crudos mejorados. (Calidad del vapor, Vapor sobre calentado).

Analizar la temperatura de activación de Naftenato de Molibdeno y evaluar el efecto de esta en la acuatermólisis catalítica. Así mismo, se sugiere la realización de pruebas de acuatermólisis en presencia de mezclas de precursores de naftenato de hierro, níquel y molibdeno, con la finalidad de comprender cual sería el efecto de su sinergia en el proceso.

Analizar y caracterizar la composición de los gases producidos por las reacciones de acuatermólisis, y el efecto que tienen los catalizadores sobre la producción de estos gases.

Realizar un análisis S.A.R.A completo en los crudos mejorados.

8 Referencias Bibliográficas

- Acevedo, L. (2010). DESARROLLO DE LA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA LA AQUATHERMOLYSIS COMO PROCESO PARA MEJORAMIENTO DE CRUDO PESADO.
- Aliev, F., Mukhamatdinov, I., Sitnov, S., Sergey, A., Ziganshina, M., Onishchenko, Y., Sharifullin, A., & Vakhin, A. (2021). In-situ heavy oil aquathermolysis in the presence of nanodispersed catalysts based on transitions metals.
- Amani, Q., Bashir, Y., Al-Zaidi., Adel, S., Hasan, M., & Adnan, A. (2022). Upgrade of heavy crude oil via aquathermolysis over several types of catalyst. *ASP*, 12, 278 – 287. doi:10.1166/mex.2022.2139.
- Aragón Rivera, F. (2017). Estudio Experimental En La Inyección De Vapor En Un Medio Poroso Saturado De Aceite.
- Arboleda, J., Castillo, A., & Muñoz, S. (2018). Estudio de la acuatermólisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesado como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos.
- Ardila, J., & Pacheco, J. (2017). Análisis del comportamiento de la viscosidad de un crudo extrapesado con la aplicación de reductores de viscosidad, polímeros, derivados del petróleos y productos orgánicos.
- Baena, I. (2022). Efecto de la reactividad de Crudos Pesado Colombianos Sobre la Corrosión del Acero al Carbono API P-110 en Condiciones de Acuatermólisis Catalítica.
- Ballesteros Avellaneda, C. A., & Torres Restrepo, C. Á. (2017). Análisis conceptual del impacto de procesos térmicos de recobro mejorado, en completamientos convencionales y

- multiobjetivo con crudo extra - pesado en la formación San Fernando, en la cuenca de los Llanos Orientales.
- Benavides Nieves, L. D., & Pinilla Najar, L. A. (2017). Evaluación de la viabilidad técnica de la inyección de vapor en yacimientos de crudo pesado, mediante un modelo analítico.
- Benavides, L., & Pinilla, L. (2017). EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD TÉCNICA DE LA INYECCIÓN DE VAPOR EN YACIMIENTOS DE CRUDO PESADO, MEDIANTE UN MODELO ANALÍTICO. *Ekp*, 13(3), 190.
- Cardenas, C. (2015). Análisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad API y sus fracciones típicas
- Chao, K., Chen, Y., Liu, H., Zhang, X., & Li, J. (2012). Laboratory experiments and field test of a difunctional catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. *Energy and Fuels*, 26(2), 1152 – 1159. [dx.doi.org/10.1021/ef2018385](https://doi.org/10.1021/ef2018385).
- Chao, K., Chen, Y., Lui, H., Zhang, X., & Li, J. (2012). Laboratory experiments and field test of a difunctional catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil.
- Desouky, S., Sabagh, A., Betiha, M., Badawi, A., Ghanem, A., Khalil, S. (2013). PETROPHYSICAL PROPERTIES OF CRUDE OIL BEFORE AND AFTER USING THE CATALYSTS samples.
- Escobar, F. (2006). Aspectos fundamentales de recobro secundario y terciario.
- Farouq Ali, S. M., & Thomas, S. (1996). The promise and problems of enhanced oil recovery methods. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 35(7), 57–63. <https://doi.org/10.2118/96-07-07>.
- Felix, G., Tirado, A., Al-Mintaser, A., Kwofie, M., Varfolomeev, M., Yuan, C., & Ancheyta, J. (2022). SARA-based kinetic model for non-catalytic aquathermolysis of heavy crude oil.

- Journal of Petroleum Science and Engineering, 110845.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110845>.
- Felix, J. J., Bremner, C., Brough, B., Baker, A., Pattison, K., Brown, G., Hathcock, R., Koerner, K., Hughes, T., & Cárdenas, J. L. De. (2013). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, 18, 38–59.
- Fengrui, Sun., Yuedong, Y., Guozhen, L., & Xiangfang, L. (2018). Effect of physical heating on productivity of cyclic superheated steam stimulation wells. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0527-3>
- Galindo, M., & Suancha, D. (2019). Evaluación técnica y financiera de la Inyección de CO₂ como Método De Recobro Mejorado en el segmento-E del Campo Norne por medio de un modelo Semi-analítico.
- Huang, S., Cao, M., & Cheng, L. (2018). Experimental Study on Aquathermolysis of Different Viscosity Heavy Oil with Superheated Steam.
- 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. <http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>.
- Jia, N., Zhao, H., Yang, T., Ibatullinn, T., & Gao, J. (2016). Experimental Measurements of Bitumen-Water Aquathermolysis during a Steam-Injection Process.
- Kharrat, M., Zacharia, J., Cherian, J., & Anyatonwu, A. (2007). Issues with comparing SARA methodologies.
- Leal, B. (2009). Evaluación de variantes de la separación SARA en muestras de crudo para la elución eficiente de los compuestos aromáticos.

- León Naranjo, P. A. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>.
- León, A. Y., Guzmán M, A., Picón, H., Laverde C, D., & Molina V, D. (2020). Reactivity of vacuum residues by thermogravimetric analysis and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Energy & Fuels*, 34(8), 9231-9242.
- León, A., Guzman, A., Laverde, D., Chaudhara, R., Subramaniam, B., & Bravo, J. (2017). Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene.
- León, P., Bottía, H., Molina, D., Martínez, J., Muñoz, S., & León, A. (2022). Catalytic upgrading evaluation under steam injection conditions with spectroscopy 1H-NMR.
- Li, C., Huang, W., Zhou, C., & Chen, Y. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil.
- Ma, Q., Yang, Z., Zhang, L., Lin, R., & Wang, X. (2019). Generation of hydrogen sulfide during the thermal enhanced oil recovery process under superheated steam conditions.
- Maity, S. K., Ancheyta, J., & Marroquín, G. (2010). Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review. *Energy and Fuels*, 24(5), 2809–2816. <https://doi.org/10.1021/ef100230k>.
- Montgomery, W., Court, R., Rees, A., & Sephton, M. (2013). High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery.
- Morales, O. (2019). Simulación del mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor.

- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development.
- Núñez, K., & Salas, L. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy and Fuels*, 35(6), 5231-5240. [10.1021/acs.energyfuels.0c04142](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142).
- Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>.
- Qiang, M., Zhengda, Y., Liqiang, Z., Riyi, L., & Xinwei, W. (2019). Generation of hydrogen sulfide during the thermal enhanced oil recovery process under superheated steam conditions. *RSC Advances*, 9, 33990 – 33996. DOI: [10.1039/c9ra07735a](https://doi.org/10.1039/c9ra07735a).
- Rodriguez, J., Ortiz, A., Figuera, R., Orfila, L., Molina, J., Molina, J., & Molina, F. (2020). Caracterización de la viscosidad y su comportamiento en los procesos termicos aplicados en yacimientos de crudos pesados.
- Saeed, A., Al-Zaidi, B., Hamadi, A., Majdi, H., & AbdulRazak, A. (2022). Upgrade of heavy crude oil via aquathermolysis over several types of catalysts.
- Salas, L., & Núñez, K. (2020). Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermolisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor. 2507(February), 131.
- Sastoque, M. (2015). Dependencia de los precios internacionales del petróleo frente a la económica de un país en desarrollo. *Revista Virtual Pro*.
- Soldatova, R., Petrov, S., Bashkirceva, N., Lakhova, A., & Vasilev, E. (2019). Comparison of reaction media of Aquathermolysis: Water in different physical states.

Sosa, V., & Taneco, A. (2011). SISTEMA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR EN LA INDUSTRIA PETROLERA.

Sun, F., Yao, Y., Li, G., & Li, X. (2019). Effect of physical heating on productivity of cyclic superheated steam stimulation Wells.

Vakhin, A., Aliev, F., Mukhamatdinov, I., Sitnov, S., Sharifullin, A., Kudryashov, S., Afanasiev, I., Petrashov, O., & Nurgaliev, D. (2020). Catalytic aquathermolysis of boca de jaruco heavy oil with nickel-based oil-soluble catalyst.

Vakhin, A., Aliev, F., Kudryashov, S., Afanasiev, I., Petrashov, O., Sitnov, S., Mukhamatdinov., Varfolomeev, M., & Nurgaliev, D. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons.

Vasiliev, E., Zakieva, R., Petrov, S., Kantyukov, R., & Shenkarenko, S. (2020). Transformations of oil hydrocarbons in aqueous fluids: Aquathermolysis in subcritical and supercritical wáter.

Wu, C., J. Su, R. Zhang, G. Lei, and Y. Cao. 2013. The use of a nano-nickel catalyst for upgrading extra-heavy oil by an aquathermolysis treatment under steam injection conditions. *Petroleum Science and Technology* 31 (21): 2211–8.

Yufeng, Y., Shuyuan, L., Fuchen, D., Hang, Y. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum science*. 6(2). 194-200. DOI 10.1007/s12182-009-0031-y.