

Evaluación del tratamiento termocatalítico sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano usando formulaciones de naftenato de hierro

- níquel

Oscar Samuel Delvasto Maldonado, Edward Juan Pablo Vargas Cárdenas

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Luis Miguel Salas Chia

M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Paola Andrea León Naranjo

M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Daniel Ricardo Molina Velazco

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2024

## **Dedicatoria**

*A Dios, por su infinita gracia.*

*A mis padres, a quienes les debo apoyo y sabiduría.*

*A mis hermanos, por su incondicionalidad y lealtad.*

*A mis amigos y demás familiares, quienes de una u otra forma aportaron al desarrollo de este  
Trabajo.*

*Al doctor Adan por ser un gran apoyo y guía durante la investigación.*

*Miguel Chia por ser ese guía incondicional y mentor.*

***Edward J. Vargas***

### **Dedicatoria**

*Primero doy gracias a Dios, por permitirme llegar hasta este gran escalón que culmina una etapa de mi vida llana de retos, desafíos y mucho aprendizaje.*

*A mi mama Sandra elena Maldonado, quien infundo en mis todos los buenos valores y me lleno de amor sin nunca desfallecer ante cualquier circunstancia sido el pilar más fuerte de todo mi proceso educativo como futuro profesional. Gracias por ser el motor de mi vida.*

*A mi papa y mi padrastro con quienes he contado para las dificultades que se han podido presentar durante el proceso con todo su apoyo.*

*A mis amigos de la universidad Juan Salom, Felipe Pabon, Hamer Zaprdiel, Jaime Jimenz, Lura Puentes, Julio Vergara, Alejandro Diaz y mi compañero de tesis Juan Cardenas que han sido mis más grandes amigos y consejeros durante esta bonita etapa de la vida donde nos involucramos como una familia para salir adelante todos y cada uno de nosotros velando siempre por ayudarnos entre nosotros.*

**Oscar S. Delvasto**

## Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander.
- La Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- Grupo de Investigación de Corrosión.
- Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.
- El doctor Adan Yovani León Bermúdez y el magister Luis Miguel Salas Chia por el apoyo y tiempo brindado, en todo momento del proyecto.
- Los autores agradecen el apoyo brindado por la Universidad Industrial de Santander (UIS) a través del proyecto 3914 *“Programa de investigación para el desarrollo de productos con valor agregado a partir del uso eficiente de biomasa residual de caña panelera proveniente del departamento de Santander contribuyendo al sector energético con misión emblemática “Colombia hacia un nuevo modelo productivo, sostenible y competitivo”*

## Tabla de contenido

Introducción .....	12
1. Estado del arte .....	15
1.1. Generalidades del proceso de inyección de vapor .....	15
1.2. Métodos principales en la inyección de vapor .....	16
1.2.1. Inyección cíclica de vapor. ....	16
1.2.2. Inyección continua de vapor .....	19
1.3. Catalizador .....	20
1.3.1. Catálisis Homogénea.....	20
1.3.2. Catálisis heterogénea.....	21
1.3.3. Catalizadores en el proceso de inyección de vapor.....	22
1.4. Acuatermolisis.....	27
1.4.1. Acuatermolisis Catalítica.....	29
1.4.2. Reacciones termocatalíticas .....	31
2. Metodología Experimental .....	32
2.1. Diseño Experimental .....	32
2.2. Descripción de materiales y equipos de laboratorio.....	34
2.2.1. Pruebas de reactividad.....	34
2.2.2. Equipo de calentamiento .....	36
2.2.3. Centrifuga.....	37

2.2.4. Viscosímetro rotacional .....	38
2.2.5. Roto Evaporador .....	39
2.3. Técnica de caracterización de muestras .....	40
2.3.1. Determinación de la viscosidad.....	40
2.3.2. Determinación de densidad .....	41
2.3.3. Resonancia magnética nuclear (RMN) .....	42
3. Resultados .....	46
3.1. Caracterización del crudo base.....	46
3.2. Caracterización de los crudos mejorados durante la termocatálisis.....	47
3.2.1. Viscosidad .....	47
3.2.2. Densidad.....	51
3.2.3. Generación de gases .....	53
3.2.4. Contenido de SARA.....	54
3.2.5. Análisis de espectroscopia de RMN-1H.....	57
4. Conclusiones .....	61
5. Recomendaciones.....	63
Referencias Bibliográficas .....	64

**Lista de tablas**

Tabla 1. <i>Diseño experimental</i> .....	34
Tabla 2. <i>Regiones y desplazamiento de los tipos de átomos de hidrógeno</i> . ....	43
Tabla 3. <i>Distribución de regiones del espectro RMN 1H por tipo de hidrógeno</i> . ....	45
Tabla 4. <i>Abundancia por tipo de hidrógeno a partir de espectroscopia de RMN-1H en las pruebas</i> .....	58

**Lista de figuras**

Figura 1. *Mecanismo de recuperación en la inyección de vapor para recobro de hidrocarburo pesado en función de la temperatura y porcentaje de eficiencia en función de la gravedad API*.....16

Figura 2. *Esquema de las etapas características presentes en un proceso de inyección cíclica de vapor*.....18

Figura 3. *Patrones habituales de producción en un método de inyección cíclica de vapor*.....18

Figura 4. *Proceso presente en la inyección de vapor continua*.....19

Figura 5. *Reacción y Subprocesos de la acuatermolisis*.....24

Figura 6. *Diseño experimental*.....33

Figura 7. *Reactor en el equipo de calentamiento*.....37

Figura 8. *Equipo centrifuga*.....38

Figura 9. *Viscosímetro rotacional* .....39

Figura 10. *Equipo de roto vaporación*.....40

Figura 11. *Curva de viscosidad para el crudo base a diferentes temperaturas*.....46

Figura 12. *Espectro RMN 1H del crudo base*.....47

Figura 13. *Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura de crudos sometidos a termocatálisis*.....48

Figura 14. *Rendimiento en la reducción del porcentaje de viscosidad por parte de las pruebas termocatalíticas con respecto al crudo blanco por acuatermolisis a 30 °C*.....49

Figura 15. *Rendimiento en los valores de viscosidad en función de la temperatura para el NFe a 100 ppm y el crudo blanco en ausencia de catalizador*.....50

Figura 16. *Gravedad API obtenida en las pruebas de catalizadores bimetálicos y en ausencia de catalizador.....52*

Figura 17. *Generación de gas durante las pruebas.....54*

Figura 18. *Porcentaje de variación de peso en el análisis S.A.R.A del crudo mejorado.....55*

Figura 19. *Parámetros de tipo de patrón para las pruebas de la fase r-n.....59*

Figura 20. *Parámetros de tipo de patrón para las pruebas de la fase fa.....59*

## Resumen

**Título:** Evaluación del tratamiento termocatalítico sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano usando formulaciones de naftenato de hierro - níquel \*

**Autor:** Oscar Samuel Delvasto Maldonado, Edward Juan Pablo Vargas Cárdenas \*\*

**Palabras clave:** acuatermolisis catalítica, inyección de vapor, termocatálisis, catalizador bimetalico.

### Descripción

A principios de la década del 2000, el agotamiento de los recursos convencionales, la alta demanda de hidrocarburos y los altos precios del petróleo alentaron a empresas de todo el mundo a mejorar las tecnologías de aplicación de recursos no convencionales. Los crudos pesados tienen menores coeficientes de movilidad y gravedades API, así como mayores valores de viscosidad y contenidos de heteroátomos y metales pesados. Para ello se utilizan técnicas de recuperación avanzadas que permiten crear mecanismos de recuperación adicionales mejorando el estado del sistema. La acuatermolisis catalítica, es una tecnología de inyección de vapor que permite llevar a cabo una reacción con un menor requerimiento de energía de activación reducida, lo que permite alcanzar mayores cambios físicos y químicos en los hidrocarburos producidos. La presente investigación planteo un diseño experimental con el objetivo de evaluar el efecto que genera en el mejoramiento del crudo pesado colombiano, sometido a acuatermolisis con base ion bimetalico a diferentes concentraciones. Las pruebas se realizaron en un reactor tipo *batch* bajo condiciones operacionales de 270°C, 48 horas y 400 psi usando nitrógeno como gas. Las concentraciones utilizadas de catalizador fueron combinaciones en ppm de 100/0, 75/25, 25/75, 0/100 para el naftenato de hierro y para el naftenato de níquel. Los resultados obtenidos del crudo mejorado se caracterizaron mediante pruebas de viscosidad, densidad, análisis SARA y resonancia magnética nuclear RMN 1H. Los crudos mejorados obtenidos en las pruebas mostraron reducciones de viscosidad en el intervalo de 30 a 70 % en comparación con el crudo base. Sin embargo, el mejor escenario se obtuvo del naftenato de hierro a 100 ppm. Adicionalmente, la variación de los parámetros moleculares promedio de RMN 1H muestran que existe una sinergia del proceso de acuatermolisis catalítica sobre las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Luis Miguel Chia Salas Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos, Paola Andrea León Naranjo Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos.

## Abstract

**Title:** Evaluation of thermocatalytic treatment on the improvement of the physicochemical properties of a Colombian heavy crude oil using iron-nickel naphthenate formulations \*

**Author:** Oscar Samuel Delvasto Maldonado, Edward Juan Pablo Vargas Cárdenas \*\*

**Keywords:** Catalytic aquathermolysis, steam injection, thermocatalysis, bimetallic catalyst.

## Description

In the early 2000s, the depletion of conventional resources, high demand for hydrocarbons, and high oil prices encouraged companies around the world to improve unconventional resource application technologies. Heavy crude oils have lower mobility coefficients and API gravities, as well as higher viscosity values and contents of heteroatoms and heavy metals. For this, advanced recovery techniques are used that allow the creation of additional recovery mechanisms, improving the state of the system. Catalytic aquathermolysis is a steam injection technology that allows a reaction to be carried out with a lower requirement for reduced activation energy, which allows greater physical and chemical changes to be achieved in the hydrocarbons produced. The present research proposed an experimental design with the objective of evaluating the effect generated in the improvement of Colombian heavy crude oil, subjected to aquathermolysis based on bimetallic ion at different concentrations. The tests were carried out in a batch reactor under operating conditions of 270°C, 48 hours and 400 psi using nitrogen as gas. The catalyst concentrations used were combinations in ppm of 100/0, 75/25, 25/75, 0/100 for iron naphthenate and for nickel naphthenate. The results obtained from the improved crude oil were characterized by viscosity, density, SARA analysis and <sup>1</sup>H NMR nuclear magnetic resonance tests. The improved crude oils obtained in the tests showed viscosity reductions in the range of 30 to 70% compared to the base crude oil. However, the best scenario was obtained from iron naphthenate at 100 ppm. Additionally, the variation of the average molecular parameters of <sup>1</sup>H NMR show that there is a synergy of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of the improved crude oils.

---

\* Thesis Study

\*\* Physical – Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Adan Yovani León Bermúdez Ph.D. Chemical Engineering. Co-Director: Luis Miguel Chia Salas M.Sc. Petroleum Engineering, Paola Andrea León Naranjo M.Sc. . Petroleum Engineering.

## Introducción

El agotamiento de los recursos convencionales, la alta demanda de hidrocarburos y los altos precios del petróleo a principios de la década de 2000 llevaron a empresas de todo el mundo a mejorar las tecnologías de utilización de recursos no convencionales. Según Peñuela-Muñoz (2017), esta situación se presenta en Colombia donde las reservas de petróleo convencional continúan disminuyendo y constituyen entre el 15% y el 10% de la canasta energética del país, mientras que la proporción de petróleo no convencional, como el crudo pesado y extrapesado, representan una porción considerable, teniendo en cuenta la proporción de la producción total de crudos pesados aumentó del 53% al 69%. La composición y propiedades de este tipo de crudo hacen que la extracción de estos líquidos mediante métodos de producción primaria y secundaria de crudos pesados sea limitada e ineficiente, por lo tanto, se deben utilizar tecnologías de recuperación avanzadas como lo son los métodos de recobro térmico, siendo la inyección de vapor uno de los métodos más utilizados. Esta técnica puede mejorar el petróleo a través de una serie de mecanismos físicos y químicos, entre los cuales la reducción de la viscosidad es el cambio principal que puede mejorar la movilidad en la formación. Los crudos pesados presentan un bajo coeficiente de movilidad y gravedad API, así como altos valores de viscosidad, contenido de heteroátomos, metales pesados y asfalto (Castañeda, Muñoz, y Ancheyta, 2012; Larter y Head, 2014; Wiehe y Liang, 1996).

Los requerimientos energéticos de la inyección de vapor son elevados y diversos estudios han tratado de emplear técnicas híbridas que permiten optimizar el proceso y generar una mayor producción de hidrocarburos. Los métodos de recuperación continúan evolucionando, como se ha observado en estudios en los cuales se han agregado solventes, gases y catalizadores a los procesos de inyección de vapor. Hyne (1986) identificó la ocurrencia de varios subprocesos químicos, llamados una reacción de acuatermolisis que ocurre durante la interacción de los petróleos pesados. Mejoras

han sido implementadas y la adición de un agente químico como un catalizador ha permitido la acuatermolisis catalítica la cual es una tecnología híbrida de inyección de vapor que crea disminución de la energía de activación de la reacción provocando cambios físicos y químicos permanentes que permite la producción de hidrocarburos de menor peso molecular.

Uno de los objetivos comunes del procesamiento termocatalítico es reducir la viscosidad del petróleo pesado para facilitar su transporte y procesamiento, adicionalmente la densidad del petróleo también cambia debido a este proceso. Para comprender los efectos del proceso, es importante analizar cómo cambia la composición química del petróleo después del procesamiento. Donde la evaluación de la presencia de componentes volátiles después del tratamiento puede mostrar la eficacia de la eliminación de componentes innecesarios, el estudio de las fracciones pesadas del petróleo puede revelar cómo el tratamiento termocatalítico afecta a los compuestos más complejos y viscosos. Así mismo mediante algunos estudios como el punto de fluidez y el punto de inflamación se puede apreciar cómo cambian las propiedades térmicas del petróleo después del procesamiento. Además, con una amplia caracterización de los crudos mejorados y el análisis cinético es posible comprender las velocidades de formación de los pseudocomponentes del proceso. Entre tanto, con un adecuado tratamiento termo catalítico de crudos pesados a escala laboratorio es posible comparar la eficacia relativa en crudos de diferente naturaleza a partir de los cambios composicionales, los cuales pueden ser obtenidos con el apoyo de técnicas instrumentales.

Aunque se cuentan con diversos estudios en el tema de catalizadores y estos han sido ejecutados en campo, existe cierta incertidumbre sobre algunos parámetros en los estudios relacionados, si bien la concentración del catalizador utilizado ha sido ampliamente, la sinergia en el uso de mezclas de catalizadores bimetalicos ha sido poco estudiado es por esto que el objetivo de este trabajo de investigación es poder analizar el efecto de la sinergia de una mezcla de catalizadores bajo

diferentes dosificaciones sobre el efecto de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano.

Este proyecto abarca el estudio y análisis del efecto de la sinergia de mezclas de catalizadores bimetálicos sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano, en un entorno de laboratorio controlado para determinar su impacto en la reducción de la viscosidad. Además, se examinarán los cambios composicionales y térmicos resultantes del tratamiento termocatalítico, incluyendo la variación en la densidad. Este análisis contribuirá al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles en la recuperación de hidrocarburos, ofreciendo nuevas perspectivas en la optimización de técnicas de recobro térmico, facilitando la extracción y procesamiento de crudos pesados con el objetivo de mejorar la eficiencia en la producción de hidrocarburos en Colombia.

## 1. Estado del arte

### 1.1. Generalidades del proceso de inyección de vapor

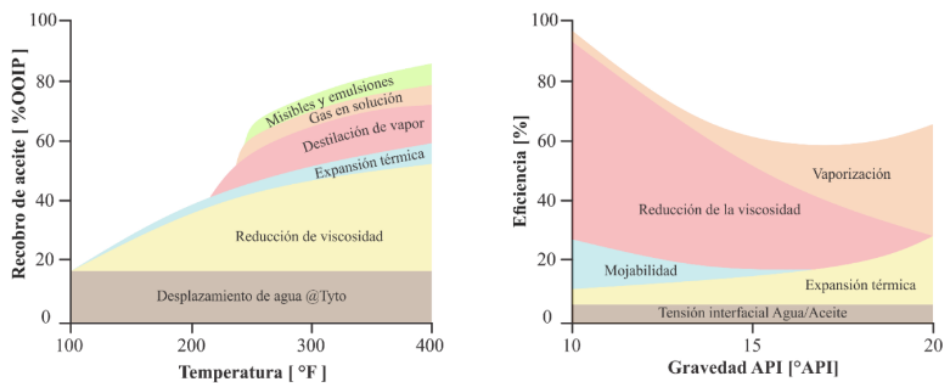
En Colombia las intervenciones con inyección de vapor empezaron en los años 60's y han estado limitadas a aplicación de inyección cíclica en los campos del Magdalena Medio principalmente (Teca, Jazmin, Nare) y posteriormente en campos de los llanos orientales que contienen crudos pesados y extrapesados (Torres Hernández, 2018). Mientras el proceso de inyección de vapor se utilizó en 1931 en un campo de Texas, Estados Unidos admitido su expansión a escala comercial y comenzó a hacerse notoria en los años 1960, cuando SHELL GLOBAL inició pruebas piloto en el campo Schoenebeek en los Países Bajos, Mene Grande en Venezuela y Yorba Linda en California (Matthews, 2007). Actualmente, la inyección de vapor en sus diversas formas constituye la tecnología más importante utilizada en yacimientos de crudo pesado que representan aproximadamente el 42% de la producción mundial frente al uso de métodos mejorados de recuperación de petróleo (McGlade et al., 2018).

Al inyectar vapor el objetivo principal es aumentar la temperatura del yacimiento permitiendo que se produzcan varios mecanismos de recuperación, lo que permite aumentar los factores de recuperación de petróleo. León Naranjo (2019), afirma que la presencia de vapor de agua en el yacimiento y su contacto con los fluidos presentes en el medio poroso tendrán un impacto tales como: reducción de la viscosidad del petróleo, expansión térmica del líquido, pequeños cambios en la humedad de las rocas y destilación de fracciones de crudo ligero. La intensidad con la que funciona cada uno de estos mecanismos está directamente relacionado con la energía suministrada por el vapor y el tipo de crudo en el yacimiento; mientras que, para los crudos pesados, la reducción de la viscosidad tiene prioridad, pero para los crudos más ligeros gobiernan la etapa de destilación de volátiles. La Figura 1 muestra

la contribución de cada mecanismo de recuperación al índice de recuperación en relación con la temperatura del proceso y el tipo de petróleo.

**Figura 1.**

*Mecanismo de recuperación en la inyección de vapor para recobro de hidrocarburo pesado en función de la temperatura y porcentaje de eficiencia en función de la gravedad API.*



**Nota:** *Adaptado de: Suhag et al., 2017 Optimization of Steamflooding Heavy Oil Reservoirs.*

## 1.2. Métodos principales en la inyección de vapor

### 1.2.1. Inyección cíclica de vapor.

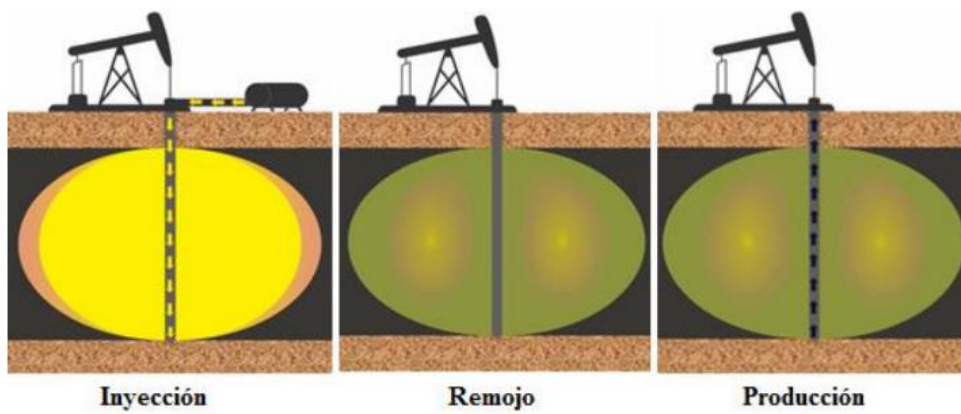
La inyección cíclica de vapor se utiliza especialmente en yacimientos de petróleo pesado o extrapesado, donde el petróleo tiene una viscosidad significativa y es difícil de recuperar mediante métodos convencionales. El calor proporcionado por el vapor ayuda a reducir la viscosidad del petróleo, permitiendo su desplazamiento hacia los pozos de producción. Este método puede mejorar significativamente la eficiencia de recuperación de petróleo.

Según Mecón Méndez (2021). La inyección cíclica (ICV) crea una cámara de vapor en el pozo lo que permite la estimulación la producción de crudo, este proceso se caracteriza por tres fases las cuales están relacionadas con las propiedades del fluido y del yacimiento, estas son: inyección, remojo y producción. En la fase de inyección, se detiene la producción para inyectar continuamente vapor durante varios días o semanas a la formación productora. Luego, se procede con un período de remojo donde el pozo está completamente cerrado y sin flujo de fluidos para permitir que el vapor se distribuya en el yacimiento (Mecón Méndez, 2021). Para finalizar el ciclo, se reabre el pozo al flujo y se observa un aumento inicial en la producción, que luego declina con el tiempo. Se repite el ciclo de inyección hasta alcanzar la máxima producción y hasta que el método deje de ser rentable. (Mecón Méndez, 2021). la fase de producción tiene meses de duración generalmente hasta que se alcance los niveles de recobro o en frío (Colonomos, 1994; Goyal y Kumar, 1989; Pascual, 2001). la Figura 2. muestra un diagrama esquemático de las etapas anteriores.

Este proceso de inyección cíclica puede producir desde del 20% al 40% del aceite original in situ (Curtis, 2013). Por otro lado, aunque algunos proyectos reportan más de 20 ciclos en un mismo pozo, se ha encontrado que el proyecto mantiene tanto su viabilidad técnica como económica hasta un tercer o cuarto ciclo (Alvarado & Banzer, 2002). en la Figura 3 se aprecia que al aumentar el número de ciclos el incremental del petróleo producido disminuye. La inyección de forma cíclica es considerada en la mayoría de los casos como un estímulo previo a procesos de inyección continua de vapor, ocasionando el precalentamiento del yacimiento y una disminución de la saturación de fluidos en las zonas cercanas a los pozos, lo que se traduce en una notoria mejora en los perfiles de inyectividad en las etapas posteriores (León Naranjo, 2019).

**Figura 2.**

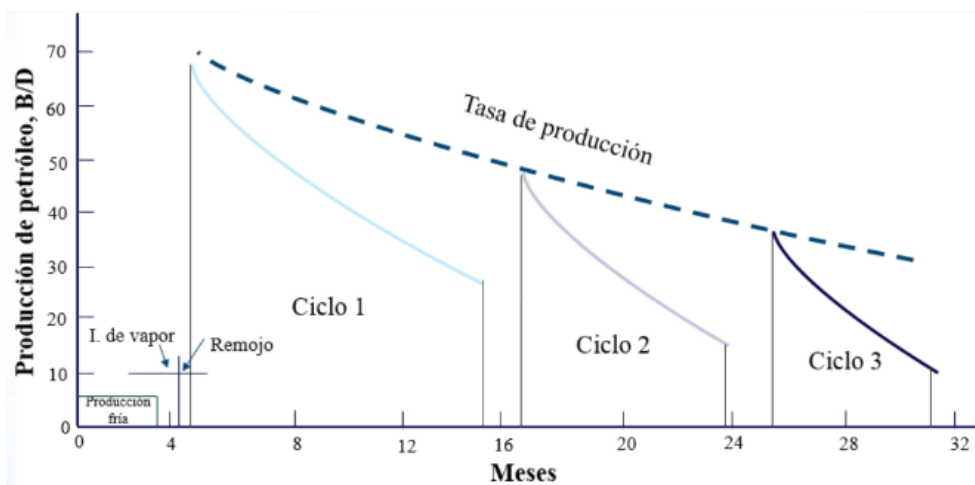
*Esquema de las etapas características presentes en un proceso de inyección cíclica de vapor.*



**Nota:** Adaptado de: Alvarado, D y Banzer, C. (2002). *Recuperación Térmica de Petróleo*. Caracas, Venezuela.

**Figura 3.**

*Patrones habituales de producción en un método de inyección cíclica de vapor.*



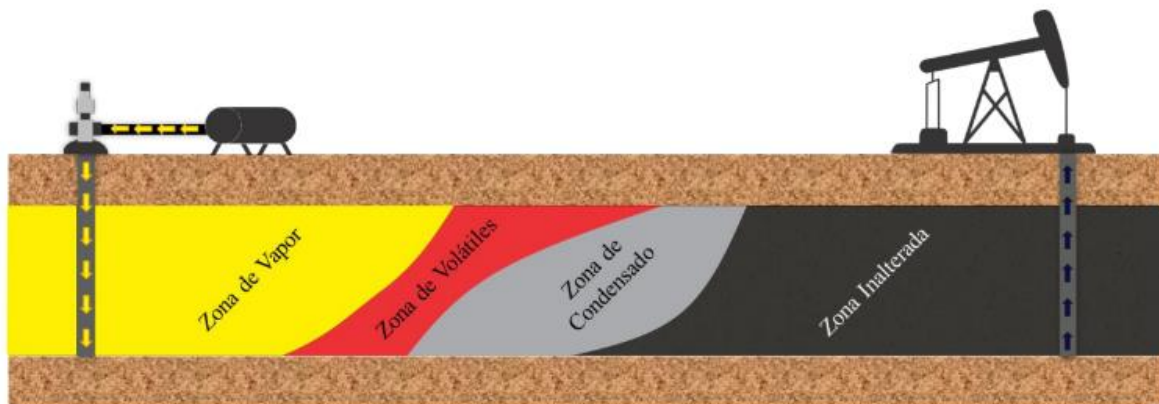
**Nota:** Adaptado de: Alvarado, D y Banzer, C. (2002). *Recuperación Térmica de Petróleo*. Caracas, Venezuela.

### 1.2.2. Inyección continua de vapor

Este método se implementa utilizando pozos de inyección y producción donde se inyecta vapor húmedo generado en la superficie. Al pasar a través de la formación, el vapor interactúa con la presencia de líquido y la apariencia de las diferentes ubicaciones como se muestra en la Figura 4. La primera parte al frente de vapor. La siguiente zona se encuentran los volátiles en los que se destilan fracciones ligeras de petróleo. A esta zona le sigue una zona de condensación caracterizada por zona de transición de temperatura, las sustancias volátiles se condensan debido a la diferencia de temperatura. La última zona es la parte inalterada que no ha sido afectada por la inyección vapor y cerca de pozos de producción aumenta el petróleo a través de los efectos de los mecanismos y cambios en las propiedades del petróleo con yacimiento.

**Figura 4.**

*Proceso presente en la inyección de vapor continua.*



**Nota:** Adaptado de: Alikhlalov y Dindoruk, (2011) *Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection*, 1–16. <https://doi.org/10.2118/146612-ms>

### **1.3. Catalizador**

Un catalizador se determina por ser una sustancia que aumenta la velocidad en reacciones químicas sin consumirse en misma reacción. Es decir, el catalizador promueve o acelera la conversión de reactivos en productos, pero al final de la reacción, el catalizador puede ser reciclado dependiendo de su integridad y eficiencia. En otras palabras, los catalizadores proporcionan vías de reacción alternativas que reducen la energía de activación requerida para la reacción.

Los catalizadores son esenciales en muchos procesos químicos y biológicos. Pueden acelerar reacciones que normalmente ocurrirían muy lentamente o no ocurrirían en absoluto. Los catalizadores optimizan la eficiencia y selectividad de las reacciones químicas. Algunos ejemplos de catalizadores son metales, enzimas (proteínas biológicas que actúan como catalizadores), ácidos y bases. Los catalizadores se utilizan en diversos campos, desde la síntesis química hasta procesos industriales y reacciones biológicas.

#### **1.3.1. Catálisis Homogénea**

La catálisis homogénea se refiere a un tipo de catálisis en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, es decir, en la misma fase material (sea sólida, líquida o gaseosa). Durante este proceso, el catalizador y los reactivos se distribuyen uniformemente sin ninguna separación física obvia entre ellos. Algunos ejemplos de catálisis homogénea incluyen reacciones que ocurren en solución, donde el catalizador y los reactivos se disuelven en un solvente común. Los catalizadores homogéneos suelen ser compuestos que pueden formar complejos con los reactivos para acelerar la velocidad de reacción, las ventajas de la catálisis homogénea es la eficiencia al estar en la misma fase permite que el catalizador interactúe más efectivamente con los reactivos, aumentando así

la velocidad de reacción, de igual forma otra la selectividad de los catalizadores homogéneos son altamente selectivos para ciertas reacciones y, por lo tanto, pueden formar selectivamente el producto deseado. La catálisis homogénea generalmente permite un mejor control sobre las condiciones de reacción debido a la distribución uniforme de reactivos y catalizadores.

Sin embargo, la catálisis homogénea también enfrenta problemas como la separación del catalizador del producto final, ya que ambos suelen estar presentes en la misma fase. Esto puede requerir pasos adicionales en el proceso de fabricación. La catálisis heterogénea, donde el catalizador se establece en una fase diferente a la de los reactivos, es otra forma común de catálisis que tiene sus propias ventajas y desventajas. (Farnetti, E., Di Monte, R., & Kašpar, J. 2009)

### **1.3.2. Catálisis heterogénea**

El catalizador y los reactivos no se mezclan uniformemente; están en diferentes etapas, en la primera etapa es la reacción que es la superficie de un catalizador sólido proporciona sitios activos donde los reactivos pueden adsorberse y reaccionar para formar productos. En general, los catalizadores sólidos son más fáciles de reutilizar y reciclar que los catalizadores homogéneos porque pueden retirarse de forma física del sistema.

Normalmente, el catalizador es un material sólido y los reactivos pueden estar en fase gaseosa, líquida u otras fases. La interacción tiene lugar en la interfaz entre catalizadores sólidos y reactivos de diferentes fases. Como los catalizadores metálicos suelen incluir metales en forma de partículas o superficies metálicas.

Por último, tenemos los catalizadores de superficie sólida comúnmente se utilizan materiales como zeolitas, óxidos metálicos y otros sólidos con propiedades catalíticas. Reacciones en fase gas-

sólido o líquido-sólido: los ejemplos incluyen hidrogenación de aceites vegetales, síntesis de amoníaco, descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores sólidos.

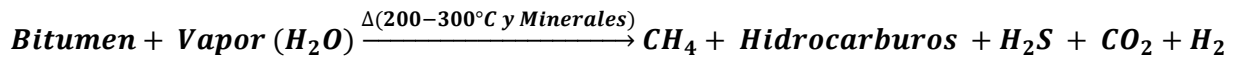
La catálisis heterogénea ofrece ventajas como la sencilla eliminación del catalizador y la posibilidad de utilizar condiciones de reacción más severas. Sin embargo, esto también puede generar problemas, como la necesidad de diseñar catalizadores con una alta área superficial y el potencial de inhibición de la reacción debido a la adsorción del producto en la superficie del catalizador. (Farnetti, E., Di Monte, R., & Kašpar, J. 2009).

### **1.3.3. Catalizadores en el proceso de inyección de vapor**

Durante la inyección de vapor en un volumen de yacimiento determinado, existen condiciones para la temperatura y presión que son necesarias para que el vapor de agua reaccione al entrar en contacto con el hidrocarburo y los minerales presentes en el yacimiento. permitiendo tener efectos adicionales, cambios constantes en la composición y propiedades como la viscosidad y densidad del petróleo, sin embargo, este proceso de tratamiento térmico se consideró un mecanismo físico debido a resultados obtenidos en proyectos e investigaciones a escala que confirman las hipótesis de estas reacciones químicas.

Hyne (1986), permitió definir que las reacciones químicas presentes en la acuatermolisis hacen referencia a un proceso químico que ocurre cuando el petróleo pesado o las arenas petrolíferas entran en contacto con el agua a elevadas temperaturas independientemente de su fase. Diversos estudios han centrado sus esfuerzos en crear un esquema de reacción que presente este fenómeno químico (Belgrave et al., 1995, Lamoureux-Var y Lorant., 2005). Siendo así, el esquema más aceptable fue el descrito por Hyne (1986),

La ecuación 1. Presenta la reacción general para llevar a cabo la acuatermólisis, obteniendo como producto la generación de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y monóxido de carbono e hidrocarburos con disminución es su peso molecular.

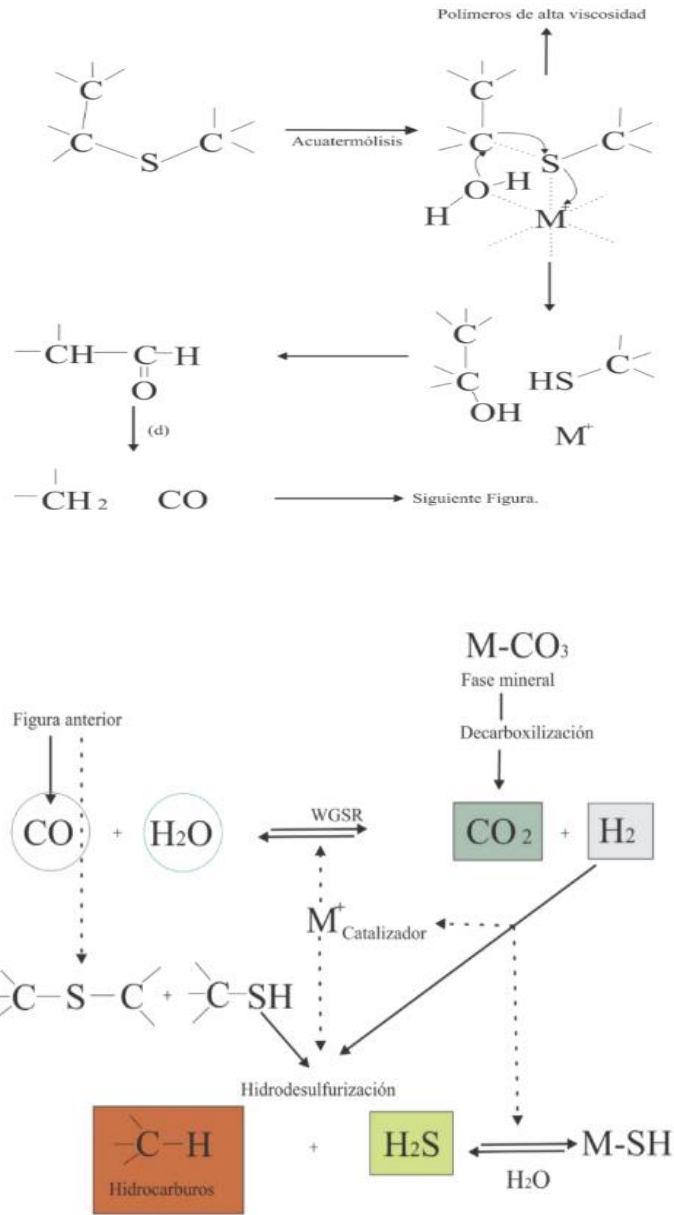


**Ecuación. (1)**

Durante el proceso de la acuatermólisis, las reacciones intermedias están relacionadas como subprocesos de pirolisis, hidrólisis, reacciones Water Gas Shift e hidrodeshulfuración, siendo las dos últimas las que actúan en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, permitiendo la generación de los productos anteriormente descritos (Muraza & Galadima, 2015). para Hyne (1986), los compuestos organosulfurados que están presentes en las familias de sulfuros y disulfuros, como lo son el tiolano y el tiofeno son los encargados de iniciar el proceso de acuatermólisis, por lo tanto, la presencia de tales estructuras químicas en el petróleo permite la generación se los subprocesos mencionados. La Figura 5. ilustra las reacciones que se producen durante la acuatermólisis y los subprocesos referidos anteriormente.

**Figura 5.**

*Reacción y Subprocesos de la acuatermolisis.*



**Nota:** Adaptado de: Hyne, J. B. (1986). *Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.* AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.

El proceso de acuatermólisis en el petróleo pesado mediante el uso de catalizadores y condiciones de temperatura, presión y composición correctas permiten el aumento de la saturación y la fracción aromáticos al tiempo que reduce los asfáltenos y resinas, reduciendo así la viscosidad y el peso molecular del crudo. Se han realizado varios estudios para determinar la factibilidad en las mejoras in situ en condiciones de proceso de inyección de vapor experimental mediante la aplicación de catalizadores comerciales (Kapadia et al., 2015). En las últimas décadas se han realizado pruebas de correspondientes a la interacción fluido-fluido con reactores tipo *batch*, mediante los cuales se han obtenido resultados en la mejora de propiedades del crudo como es el aumento de la gravedad API, cambios en los enlaces hidrogeno-carbono, análisis SARA y aumento de la viscosidad (H. Fan, Liu, Zhang y Zhu, 2002) (Mateshov, 2010) (Mohammad y Mamora, 2008). La mejora del petróleo en el yacimiento son mecanismos adicionales de regeneración a medida que disminuye la viscosidad constante facilitará su movimiento en medios porosos. Se han desarrollado e implementado diferentes compuestos químicos con el fin de actuar como un sistema catalítico para las reacciones de acuatermólisis. Teniendo como resultado una clasificación para los catalizadores en dos grupos, los heterogéneos y homogéneos (Chen, Chao, Zhang, Dong, & Li, 2012). Los catalizadores homogéneos se clasifican en catalizadores solubles de agua tal como sales de molibdeno, sales de tungsteno, sales de hierro, sales de níquel, sales de cobalto y sales solubles en aceite, por ejemplo, naftenato de molibdeno, pentacarbonilo de hierro, terc-butóxido de cromo, etc. Clark et al. (1990), estudio el efecto de algunas especies metálicas sobre las propiedades del crudo. La evaluación experimental realizada incluyó el uso de agua, sales metálicas y petróleo a 240°C. La presencia de una reacción de hierro provoca la conversión de asfáltenos y resinas en especies aromáticas y saturadas, y por ejemplo reducir la viscosidad del petróleo estos cambios se deben a interacciones sustancias metálicas y componentes organosulfurados en el petróleo.

Fan et al. (2001) evaluaron experimentalmente el efecto del vapor y ciertos minerales sobre los cambios de composición generados en un crudo a 240°C mediante reacción de acuatermolisis, manifestado una disminución del 60 % en el peso molecular del petróleo y los asfáltenos, mientras que la viscosidad se reduce hasta en un 86,3%.

Nares et al. (2006) realizaron un estudio comparativo de varios catalizadores a base de hierro y molibdeno, probado experimentalmente en reactores tipo *batch* de crudo pesado con gravedad API de 12 °API a 350 °C y 1566 psi. Los catalizadores de hierro producen el mayor aumento en la gravedad API°, asociado con una disminución en el contenido de asfaltos del 26% al 7%. En el mismo campo de investigación, (Wen et al. 2007) evaluaron el proceso de acuatermolisis catalítica en la cuenca de Liaohe, China en un reactor autoclave a 240 °C y un tiempo de reacción de 24 horas. En este estudio se utilizó oleato de molibdeno como catalizador. Los resultados mostraron que la viscosidad del crudo se redujo en aproximadamente 90%, se realizó junto a una prueba piloto del proceso de inyección cíclica de vapor y se observó una reducción del 78,2% en la viscosidad del petróleo producido.

Yi et al. (2009) estudiaron la acuatermolisis catalítica para las resinas y asfáltenos presentes en el crudo pesado Liaohe utilizaron dos catalizadores solubles en agua ( $\text{NiSO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$ ) y dos soluble en aceites (naftenato de hierro y naftenato de níquel). Pruebas sin catalizador se observó un aumento en el peso molecular de resinas y asfáltenos. Pero entonces las pruebas realizadas en presencia de catalizadores redujeron esta tendencia, con los resultados se logró indicar que los catalizadores mejoran las reacciones de hidrogenación también H/C y los parámetros moleculares promedio obtenidos por RMN muestran cambios significativos. Estructura media y menor formación de resinas y asfáltenos complejo, dado que los catalizadores dispersos en una atmósfera que contiene hidrógeno inhiben en gran medida una reacción de policondensación. En orden ascendente de la tasa de conversión fue  $\text{NiSO}_4$  Naftenato de níquel < naftenato de hierro.

Los catalizadores solubles en fase oleosa funcionan mejor que los catalizadores solubles en fase acuosa. Wang et al. (2010) investigaron dos tipos de mecanismos de acuatermolisis catalítica para un crudo pesado usando dos catalizadores, hierro y molibdeno (Fe y Mo). Las evaluaciones experimentales se realizaron en un reactor de alta presión a 200 °C y un tiempo reacción de 24 horas. Los resultados mostraron que el catalizador de hierro facilitó el rompimiento de asfáltenos, resinas y grupos que contienen oxígeno, mientras que el catalizador de molibdeno promueve modificaciones en asfáltenos, aromáticos y grupos organosulfurados. Además, el estudio propuso siete subprocesos que tienen lugar en el proceso de acuatermolisis: pirólisis, polimerización, hidrogenación, isomerización, oxigenación, esterificación y apertura de anillos. Por otra parte, diversos autores han intentado añadir al proceso donantes de hidrógeno para generar un aumento de la producción o presencia en el proceso del contenido de hidrógeno, haciendo que sea fácil conseguir mejoras con la estabilidad de las moléculas recién formadas (Ovalles et al., 1995) (Ovalles y Rodríguez, 2008) (Matešov, 2010) (Muhameds y Mamora, 2008). Sin embargo, la inyección de hidrogeno al yacimiento ha sido altamente cuestionado por la complejidad y la rentabilidad financiera que este conlleva.

#### **1.4. Acuatermolisis**

La industria petrolera ha utilizado la acuatermolisis como concepto y tecnología durante décadas. Fue desarrollado originalmente a mediados del siglo XX y ha seguido evolucionando y mejorando desde entonces. Hyne. (1986) presenta esta definición como el producto de las reacciones químicas generadas por el contacto del vapor húmedo, agua caliente o combinación de ambas con el crudo pesado en yacimiento. Al inyectar vapor en el yacimiento, la energía térmica se transfiere a los hidrocarburos pesados y el efecto del calor rompe algunas de las moléculas de asfáltenos en moléculas más pequeñas. Como resultado, la viscosidad del petróleo disminuye y su fluidez aumenta.

La viscosidad del petróleo pesado disminuirá debido a la destrucción de los enlaces CS, este proceso también reduce los asfaltenos, las resinas y el peso molecular, al tiempo que aumenta los aromáticos saturados y la relación H/C, lo que en última instancia mejora la calidad del aceite. (Clark et al. 1990), (Fan et al. 2002 y 2004). Durante este proceso se forman ciertos gases como el H<sub>2</sub> en el agua y carbonatos metálicos como la siderita (FeCO<sub>3</sub>) o el CO<sub>2</sub> en el tiofeno y el tiano.

El hidrógeno resultante es muy importante para la hidrogenación e hidrosulfuración del petróleo pesado. Se ha observado que se forman CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO cuando el metano se mezcla con agua. Además, la cantidad de gas producido depende de la cantidad de diferentes compuestos de azufre en el petróleo. La producción de gas tiano es casi diez veces mayor que la del tiofeno. Estos gases juegan un papel crítico en la reducción de la viscosidad y la producción en la acuatermolisis del petróleo pesado y la degradación de tiolanos o tiofenos (Hyne, 1986; Clark 1990; Maity, Ancheyta y Marroquín, 2010). Además, el rendimiento de esta sustancia aumenta la temperatura de reacción. Según (Hyne, 1986), el craqueo térmico es más común que la acuatermolisis catalítica a altas temperaturas. Por lo tanto, se ha demostrado que la acuatermolisis se produce principalmente en una venteario operativa de 200 °C a 325 °C.

Además, la reducción de la viscosidad depende de la concentración de compuestos organosulfurados en el petróleo pesado. Se pueden agregar catalizadores para promover estas reacciones y reducir la viscosidad del petróleo pesado. Este proceso se llama acuatermolisis catalítica y se menciona en (Liu et al, 2004; Fan et al, 2004). En general, los catalizadores que pueden romper eficazmente los enlaces C-C, C-S y C-O son útiles para reducir resinas y asfaltenos aumentan la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos.

### 1.4.1. Acuatermolisis Catalítica

La catálisis es un proceso mediante el cual una sustancia (llamada catalizador) facilita o acelera una reacción química sin ser consumida en la reacción misma. Por lo tanto, se puede interpretar "acuatermolisis catalítica" como un proceso químico en el que el agua está involucrada en la descomposición de una sustancia y esta reacción es facilitada o acelerada por un catalizador.

Considerando las reacciones y compuestos formados durante la acuatermolisis, la adición de catalizador se propone como una alternativa optimizada a los métodos tradicionales de inyección de vapor. Utilizando precursores de metales de transición (hierro, níquel, tungsteno, cobalto, zinc), en presencia de hidrógeno y azufre, hacen la activación necesaria para que se produzca una reacción a una temperatura y un tiempo de reacción inferior. (Núñez Méndez, Salas Chia, León, Muñoz y León, 2022).

Para implementar este proceso en el campo petrolero, consolidarlo en tecnología híbrida, es necesario analizar diferentes parámetros operativos básicos, varios estudios han evaluado diversos parámetros y sus efectos sobre resultados; tipo de reactor, temperatura, tiempo de residencia y tipo de catalizador mediante un crudo a base de petróleo con propiedades conocidas y realizaron un diseño experimental. La capacidad de estimar la sensibilidad de las variables. Por ejemplo, el petróleo pesado después del tratamiento a 260°C durante 72 horas, la viscosidad disminuyó un 46,2% y la gravedad API aumentó unas 3 unidades. Varios autores han encontrado que bajo ciertas condiciones de la acuatermolisis del petróleo pesado temperatura 320 °C, tiempo de reacción aproximadamente 72 horas, reducción de la viscosidad 33%, un aumento en el peso API de aproximadamente 4 unidades. Se refiere a recuperación mejorada de líquidos o petróleo en presencia de catalizadores de laboratorio. El rendimiento mejoró aproximadamente un 15 % en comparación con las pruebas sin catalizador (Guerrero Gómez, 2021).

En la literatura de investigación, tales experiencias de laboratorio están representadas por Núñez-Méndez et al. (2021) quienes realizaron un estudio a escala laboratorio del crudo pesado colombiano a una temperatura de 270 °C, presión de saturación de 5.5 MPa y con una gravedad aproximada de 12 °API durante 66 horas usando catalizadores como de naftenato de hierro y molibdeno a 50-300, estos catalizadores se utilizan en diversas pruebas y se sensibilizan para cada concentración de catalizador, los resultados de la acuatermólisis del crudo mostraron que el rendimiento de gas disminuyó del 1% a 4,2% p/p para el naftenato de hierro, la viscosidad se redujo entre un 10% y un 52,4%, mientras que esto también se observa en la reducción del naftenato de molibdeno, que oscila entre el 11,6% y el 31,4%. Los crudos probados tuvieron un aumento de gravedad API con naftenato de hierro de 1,1 a 2,5 unidades, naftenato de molibdeno de 0,5 a 1,8 unidades las propiedades físicas están relacionadas con cambios químicos en la estructura espectral ATR-FTIR. La evidencia de los parámetros moleculares promedio mostro que en comparación con el crudo base la longitud de la cadena alquílica, la cadena aromática y la cadena de azufre presentaron diferentes características y el resultado de esta experiencia de laboratorio muestra que los catalizadores tienen diferentes propiedades pero todos afectan en la reducción de propiedades físicas como la viscosidad, cabe destacar este trabajo ya que el análisis experimental ayudó a demostrarlo la tecnología de catalítica es un método de recuperación que es posible llevar a escala de yacimiento ya que contribuye a los cambios en el petróleo resultantes de la formación de productos menor tamaño y peso molecular (Nuñez-Mendez, et 2021).

La tecnología de acuatermólisis catalítica depende fundamentalmente del catalizador utilizado y la concentración suministrada. Por lo tanto, existe la necesidad de evaluar la concentración apropiada del catalizador que se aplicará en la recuperación de crudos pesados típicos colombianos (Núñez Méndez, Salas Chia, León, Muñoz, y León, 2022).

Otro estudio destacado fue el realizado por Muraza y Galadima, (2015) que proporcionó comprender el origen de la acuatermólisis y por qué debe considerarse como un factor en la tecnología avanzada de petróleo pesado para el futuro ya que podría ayudar a satisfacer la demanda para extraer energía de las reservas de crudo pesado en varios países. Introducir el uso de catalizadores permite reducir la viscosidad y mejorar el rompimiento de enlaces, también se determinó que la adición de un catalizador apropiado produce efectos significativos sobre múltiples reacciones como son la hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrogenación al descomponer y eliminar los derivados de O, S y N en el petróleo (Muraza y Galadima, 2015). La evaluación de diferentes sistemas catalíticos se basa en metales de transición y donadores de hidrógeno en procesos de acuatermólisis que comprenden la capacidad para degradar los compuestos más sensibles. Durante la reacción de polimerización, se debe seleccionar un catalizador adecuado con buenas propiedades sobre la polimerización acidez, con estabilidad térmica y fisión de enlaces irreversibles. El principal mecanismo es la viscosidad se refiere a la descomposición directa de componentes pesados presentes en el petróleo, como resinas y asfáltenos. Dependiendo de la naturaleza de las fracciones del petróleo se pueden evaluar diferentes catalizadores, con la finalidad de analizar su comportamiento de reacción y revisar la efectividad sobre el petróleo y sus componentes, los autores concluyeron esta investigación dando a conocer que los catalizadores son un factor imprescindible en la acuatermólisis porque ayudan a reducir los valores de la viscosidad del petróleo pesado a través del rompimiento de enlaces C-C, C-S, C-O, sin embargo, se necesitan más investigaciones para determinar las condiciones y mecanismo de reacción óptimo (Muraza y Galadima, 2015).

#### **1.4.2. Reacciones termocatalíticas**

Las reacciones termocatalíticas son procesos químicos que ocurren en presencia de uno o más catalizadores a altas temperaturas. En estos procesos, los catalizadores facilitan las reacciones

químicas al reducir la energía de activación necesaria para convertir los reactivos en productos. La alta temperatura también ayuda a aumentar la velocidad de reacción.

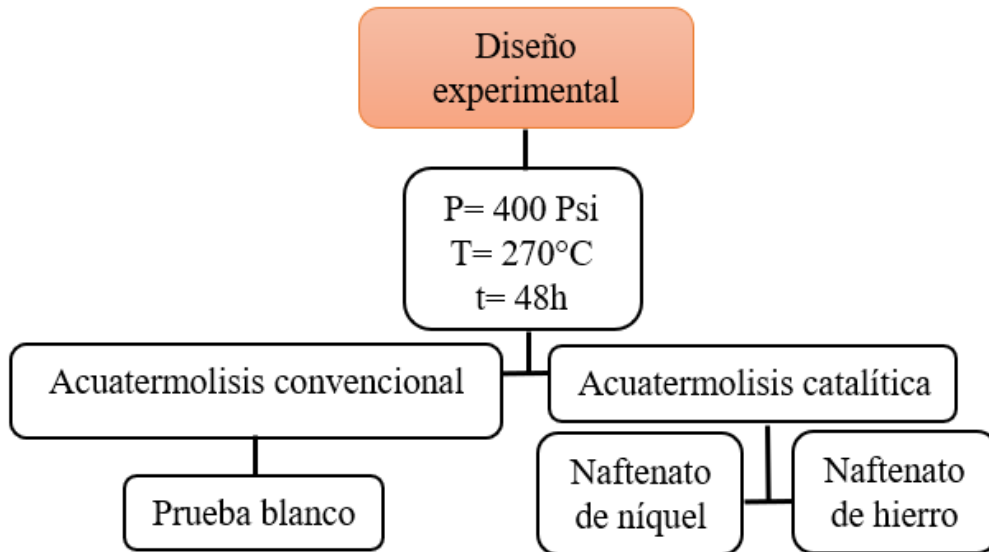
Este tipo de reacción es común en muchos procesos, el refinado de petróleo, la producción química y la purificación de gases. La combinación de temperatura y catalizador puede aumentar en gran medida la eficiencia y el rendimiento de estas reacciones, haciéndolas económicamente viables a escala industrial.

## **2. Metodología Experimental**

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto que tiene sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado la presencia de una mezcla bimetálica de catalizadores bajo diferentes concentraciones. Esto fue posible mediante un montaje experimental estático de interacción fluido-fluido, bajo condiciones de inyección de vapor a escala laboratorio.

### **2.1. Diseño Experimental**

Con este trabajo de investigación se evalúa la concentración y efecto del tipo de catalizador sobre las propiedades fisicoquímicas del petróleo. Se presenta un diseño de una mezcla bimetálica de catalizadores con variación en sus concentraciones, a través de un diseño experimental de 6 pruebas. Con base en la revisión bibliográfica realizada, se seleccionaron las variables operacionales de temperatura con un valor de 270 °C; presurización del sistema a 400 psi con el objetivo de alcanzar condiciones de vapor saturado (N<sub>2</sub>) y un tiempo de reacción de 48 horas. El esquema mostrado en la Figura 6 muestra las fases establecidas dentro del diseño experimental.

**Figura 6.***Diseño experimental*

Este diseño mixto evalúa el uso de (2) catalizadores, con variación en sus concentraciones de ion metálico del catalizador empleado: 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm. Se seleccionaron estos dos catalizadores por su gran rendimiento en las mejoras de las propiedades de los crudos pesados; los catalizadores empleados para las reacciones fueron naftenatos con diferente base de ion metálico: níquel y hierro. Estos reactivos químicos han sido evaluados en procesos catalíticos de refinación, petroquímica y han sido estudiado por otros autores, obteniendo mejoramiento en las propiedades del crudo. (Yi, Li, Ding, y Yu, 2009). En la Tabla 1. se encuentra dispuesto el diseño de experimentos planteado para la presente investigación.

**Tabla 1.***Diseño experimental.*

	Naftenato hierro (Wt%)	Naftenato níquel (Wt%)	Atmosfera
Blanco	0	0	N <sub>2</sub>
Prueba 2	100	0	N <sub>2</sub>
Prueba 3	75	25	N <sub>2</sub>
Prueba 4	50	50	N <sub>2</sub>
Prueba 5	25	75	N <sub>2</sub>
Prueba 6	0	100	N <sub>2</sub>

## 2.2. Descripción de materiales y equipos de laboratorio

### 2.2.1. Pruebas de reactividad

Se dispuso de un reactor tipo batch para llevar a cabo las reacciones en el proceso experimental termocatalítico en el laboratorio. Este equipo presenta una capacidad de 186 ml, referencia AISI 316 (Swagelok), el reactor consta de una base cilíndrica de 1.278 g donde se hace presente la interacción fluido-fluido y dispone de una tapa de rosque interno de 790 g, esta tapa cuenta con una válvula en la parte superior para el acople con sistemas del equipo como la presurización de gases y una termocupla tipo k para medir sus condiciones de temperatura interna. Para evitar fuga de presión en el equipo se utiliza un sello de grafito ubicado entre la tapa y la parte más alta de la base, este sello permite la hermeticidad a altas presiones y temperaturas, entre las roscas de la base y la tapa se unas una grasa especial de la marca Loctite LB 8008, para garantizar la lubricación del equipo.

*Procedimiento:*

- Inicialmente se evalúan las condiciones de limpieza de la tapa y base del reactor de forma que no se encuentren residuos de otras pruebas. Posteriormente, cada uno de los accesorios son pesados y se registra su peso.
- Una vez pesado el reactor se tara la balanza y se le agrega al reactor 30 g de crudo, 15 g de agua y un porcentaje del catalizador según la prueba.
- Posterior a la carga de los fluidos al reactor se ingresa un sello de grafito para prevenir fugas y se engrasa las roscas del reactor para ser cerrado y pesado nuevamente.
- Terminado su primer cierre se lleva el reactor a una prensa mecánica, en la cual se ajusta la tapa con una llave de forma que tenga un cierre que asegure el aislamiento del sistema.
- Completado su cierre el reactor es llevado a su presurización con gas ( $N_2$ ) hasta tener la presión requerida para la prueba.
- Se comprueba que no existan fugas en el reactor presurizado al sumergirlo en agua de modo que se pueda evidenciar una segura hermeticidad.
- A continuación, el reactor es llevado nuevamente a medición de peso para conocer su variación debido a la presurización con el gas nitrógeno grado 5.0.
- Se configuran los equipos de calentamiento a la temperatura requerida para ingresar los reactores al equipo de forma centrada y con una cubierta de fibra de vidrio en la parte superior, la cual actúa como aislante térmico.
- Al alcanzar la temperatura requerida del diseño experimental empieza la medición del tiempo.
- Finalizado el tiempo de la prueba los equipos de calentamiento son apagados, el reactor es retirado y se deja reposar para que vuelva a temperatura ambiente.
- Una vez el reactor alcance la temperatura ambiente es pesado para corroborar su peso

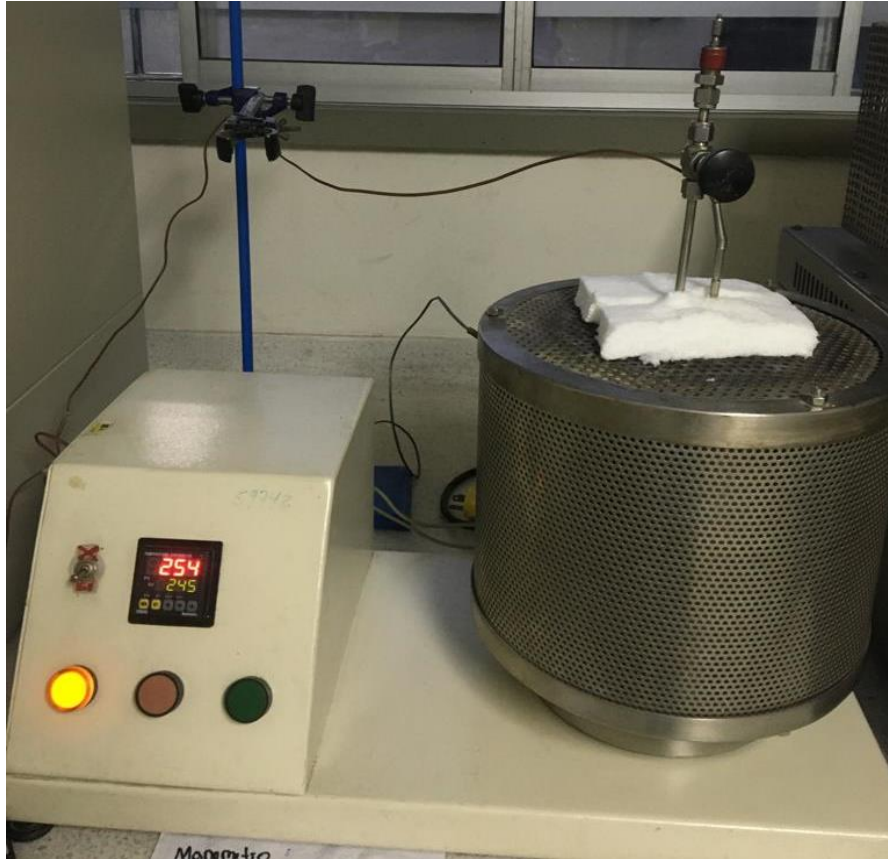
- Posteriormente es llevado al sistema de despresurización donde se verifica que la presión no haya presentado fugas durante el transcurso de la prueba y luego se despresuriza el sistema.
- Se procede a abrir los reactores y extraer los fluidos, y estos agregados en tubos de centrífuga de 15 ml.
- Finalizado el envase de los tubos son posteriormente pesados y llevados al equipo de centrífuga por 20 minutos a 6000 rpm.
- Una vez separado el crudo del agua por la centrífuga, se extrae el agua y se almacena el crudo en un recipiente rotulado para su posterior caracterización de muestra.

### **2.2.2. Equipo de calentamiento**

Para evaluar la reacción del proceso termocatalítico se dispone de un equipo de calentamiento que permite llegar a la temperatura requerida para el desarrollo de las pruebas. El equipo presenta un dispositivo con control para graduar la temperatura y tiene una parte cilíndrica donde interactúa la transferencia de calor con el reactor, esta con una pared de yeso interna para mejorar la transferencia de calor del sistema. Finalmente, la superficie del sistema de calentamiento y reactor se recubre con fibra de vidrio, con la finalidad de lograr disminuir las pérdidas de calor con los alrededores.

**Figura 7.**

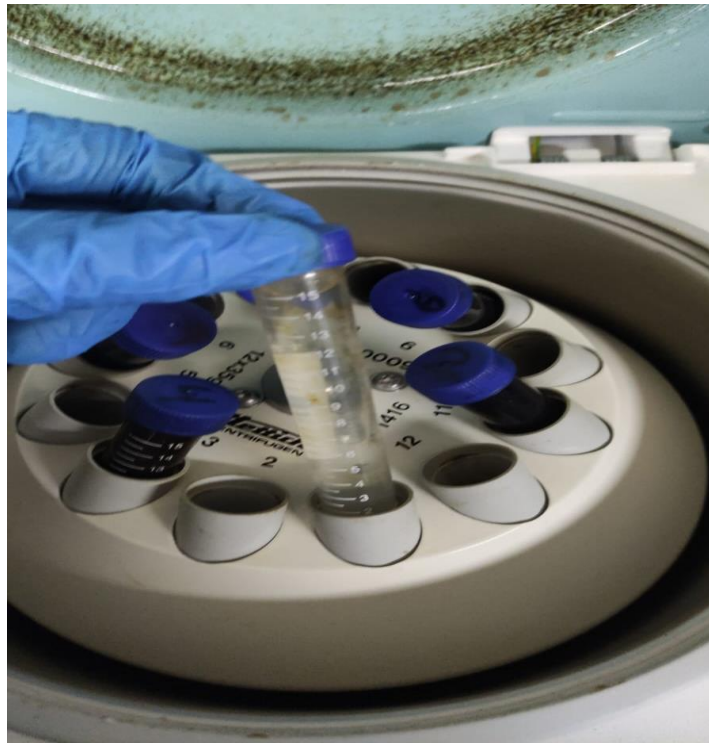
*Reactor en el equipo de calentamiento.*

**2.2.3. Centrifuga**

El equipo usado es una centrifuga Hettich Universal 320 R. en este equipo se realiza una separación bifásica (crudo y agua). La centrifuga presenta de 12 posiciones para tubos de ensayo plásticos, su velocidad máxima es de 6.000 revoluciones por minuto, esta rotación permite que los fluidos de menor densidad se ubiquen en la parte superior y los de mayor densidad en la parte inferior.

**Figura 8.**

*Equipo centrifuga.*

**2.2.4. Viscosímetro rotacional**

Para definir la viscosidad de las muestras de crudo se usa un viscosímetro B-One plus @Lamy Rheology, este dispositivo presenta una velocidad máxima de 300 rpm y tiene un rango de torque operacional de 0,05 a 13mNm.

Para la medición de la viscosidad a diferentes temperaturas se usa un baño de circulación refrigerado, este dispositivo de la marca VWR permite variar las temperaturas desde -40 °C a 200 °C y mantener una temperatura constante para determinar viscosidades a diferentes temperaturas del medio ambiente. Este equipo evidencia certificación de las normas ASTM D2196.

**Figura 9.***Viscosímetro rotacional***2.2.5. Roto Evaporador**

Las muestras usadas para el análisis S.A.R.A se llevaban a este equipo el cual se encarga de evaporar el solvente que fue disuelto en la muestra. Este equipo permite calentar las muestras a diferentes temperaturas gracias a un dispositivo el cual gradúa la temperatura del baño de aceite donde reposa la muestra es suspensión rotacional, al someter la muestra al punto de ebullición del solvente este se evapora y pasa por un sistema de refrigeración para ser almacenado en una cabina separada al de la muestra, este equipo funciona como un sistema cerrado y puede ser conectado a una bomba de vacío.

**Figura 10.**

*Equipo de roto vaporación*



## 2.3. Técnica de caracterización de muestras

### 2.3.1. Determinación de la viscosidad

Se uso un viscosímetro rotacional con un baño térmico de temperatura ajustable. Para este diseño se tomaron 4 diferentes temperaturas de viscosidad 20, 30, 40, y 60 °C, para analizar el comportamiento de las curvas de viscosidad del crudo base y de las muestras resultantes.

### 2.3.2. Determinación de densidad

Para estas pruebas de densidad se realizó con un picnómetro calibrado de 5 cm<sup>3</sup> de la marca Marienfeld bajo el protocolo de la norma ASTM D70-09. La medición de la densidad se halló mediante los datos del peso del picnómetro vacío, lleno y el volumen de este mismo empleando la siguiente ecuación la ecuación.

$$\rho = \frac{\text{peso}_{\text{lleno}}(g) - \text{peso}_{\text{vacío}}(g)}{v(\text{cm}^3)}$$

**Ecuación. (2)**

En la industria de los hidrocarburos el petróleo es clasificado por su gravedad API la cual puede ser calculada a partir de la densidad medida a través de la fórmula teniendo en cuenta el valor de la gravedad específica del líquido obtenida de las densidades es la siguiente:

$$GE_{\text{fluido}@sc} = \frac{\rho_{\text{fluido}}}{\rho_{\text{referencia}}}$$

**Ecuación. (3)**

Teniendo la gravedad específica la fórmula estipulada y aplicada para determinar esta propiedad de gravedad API es la siguiente:

$$^{\circ}API_{\text{fluido}} = \frac{141.5}{GE_{\text{fluido}@sc}} - 131.5$$

**Ecuación. (4)**

### 2.3.3. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear o por sus siglas RMN es un método analítico, una característica que permite el análisis de muestras con diferentes propiedades utilizando su presencia, inducción de campos magnéticos y ondas de radiación de radiofrecuencia sus principios físicos en las muestras implican la perturbación de los espines magnéticos de los átomos, una molécula inicialmente en equilibrio. Estos cambios de energía en las moléculas son causados por un fuerte campo magnético, el análisis de esta tecnología se centra en el momento de las interacciones moleculares que necesitan tiempo para volver a su estado original de equilibrio.

Este análisis es la reacción de los diferentes tipos de núcleos de hidrógeno que existen en los campos magnéticos y en las ondas de radiación de radiofrecuencia a las que están expuestos, cuando se exponen a un campo magnético, los núcleos atómicos se mueven exactamente en la dirección del campo magnético el campo externo que produce la señal medible. (León Naranjo, 2019; Sosa y Taneco, 2011).

Diversos autores han clasificado los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de los hidrocarburos basada en áreas y cambios químicos diferentes tipos de átomos de hidrógeno ( $\delta H$ ), clasificando así regiones espectrales considerando los subgrupos hidrogenados. (León Naranjo, 2019). observados en la Tabla 2. Para poder procesar la información obtenida del equipo Bruker AVIII, se empleó el software MestReNova. Dada la clasificación en la figura, estos rangos se utilizan para encontrar el área bajo cada curva a partir de la cual se determina la concentración en los contenidos de hidrógeno alifático y aromático son de 0,5 a 4,5 y de 6,0 a 9,0 ppm, respectivamente.

**Tabla 2.**

*Regiones y desplazamiento de los tipos de átomos de hidrógeno.*

<b>Tipo de H</b>	<b>Definición</b>	<b>Desplazamiento</b>
H $\alpha$	Átomo de hidrógeno $\alpha$ de cadenas alquílicas en anillos aromáticos	0,5 – 1,0
H $\beta$	Átomo de hidrógeno $\beta$ de cadenas alquílicas en anillos aromáticos	1,0 – 1,9
H $\gamma$	Átomo de hidrógeno del grupo metil (CH <sub>3</sub> ) 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 <sub>D-M</sub>	Átomos de hidrógeno en di-tetra aromáticos.	7,2 – 9,0
R <sub>CH<sub>2</sub></sub>	Átomos de hidrógeno en carbonos CH <sub>2</sub> (Puentes CH <sub>2</sub> 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) evidencia los tres parámetros promedio utilizando la intensidad del átomo de hidrógeno que facilita y simplifica el análisis de la composición de hidrocarburos de los cuales el primero es el parámetro "n", que determina el número medio de átomos de carbono alifáticos. Cadena de alquilo como se muestra en la ecuación 5. El segundo es el coeficiente "r", que representa el número de anillos sustituidos viene dado por la ecuación 6. Finalmente, está el factor "fha", que es se refiere al factor de hidrogeno aromático calculado a partir de la Ecuación 7.

$$n = \frac{H\alpha + H\beta + H\gamma}{H\alpha}$$

**Ecuación. (5)**

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

**Ecuación. (6)**

$$f_{\alpha} = \frac{H_{\alpha r}}{H_{ar} + H_{al}}$$

**Ecuación. (7)**

$$H_{\alpha l} = H\alpha + H\beta + H\gamma$$

**Ecuación. (8)**

Una versión regional más detallada y específica es presentada por León et al. (2020) se dividen en tipos de hidrógeno en 12 grupos como se muestra en la Tabla 3. Se dividen en cuatro subgrupos principales según el desplazamiento químico ( $\delta$ ) los rangos son [0–1,0], [1,0–2,0], [2,0–4,0] y [6,5–9,0] ppm, correspondientes a protones, los grupos alifáticos en las posiciones  $\alpha$ (H $\alpha$ ),  $\beta$ (H $\beta$ ) y  $\gamma$ (H $\gamma$ ) y protones en el anillo aromático (H $_{ar}$ ), se analiza la composición química utilizando las fórmulas 2, 3 y 4, respectivamente de hidrocarburos.

**Tabla 3.**

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

<b>Desplazamiento químico (ppm)</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Tipo de hidrógeno</b>
0,5 – 1,0	H1	$\gamma$ CH <sub>3</sub> de parafinas, hidrógenos parafínicos, algunos nafténicos y CH <sub>2</sub>
1,0 – 1,7	H2	$\beta$ CH <sub>2</sub> , y algunos $\beta$ CH; hidrógenos parafínicos $\beta$ aromáticos
1,7 – 1,9	H3	CH y CH <sub>2</sub> de naftenos; primordialmente $\beta$ -CH y $\beta$ -CH <sub>2</sub> a sistemas aromáticos
1,9 – 2,1	H4	$\alpha$ CH <sub>2</sub> de olefinas
2,1 – 2,4	H5	$\alpha$ -CH <sub>3</sub> a carbonos aromáticos
2,4 – 3,5	H6	$\alpha$ -CH y $\alpha$ -CH <sub>2</sub> a carbonos aromáticos
3,5 – 4,5	H7	Puente CH <sub>2</sub> o CH
4,5 – 6,0	H8	CH y CH <sub>2</sub> 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. Resultados

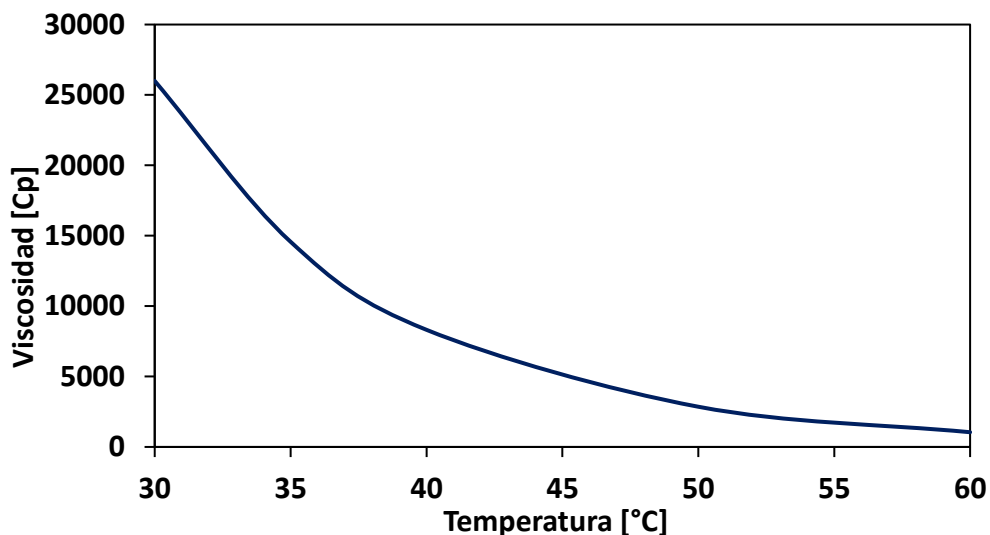
Este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica del crudo base y el crudo sometido a procesos de mejoramiento termocatalítico. Esto con el fin de analizar los cambios presentados en las pruebas.

#### 3.1. Caracterización del crudo base

La caracterización del crudo pesado colombiano se realizó con anticipación a los diseños experimentales teniendo en cuenta estos resultados como punto de partida para las demás pruebas, describiendo su caracterización física y química. Este crudo base presenta una gravedad API de 11,9 °API y el comportamiento de la viscosidad a diferentes temperaturas se puede apreciar en la Figura 11. El espectro 1H RMN que muestra los picos de H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$  y H $\alpha$ r se evidencia en la Figura 12.

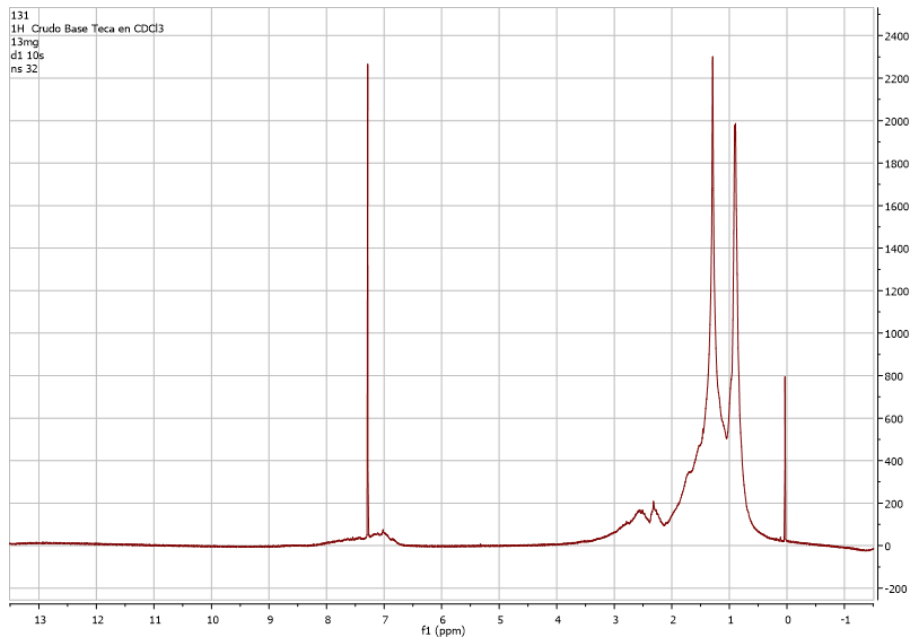
#### Figura 11.

*Curva de viscosidad para el crudo base a diferentes temperaturas.*



**Figura 12.**

*Espectro RMN 1H del crudo base.*



Considerando la tendencia de la curva de viscosidad, se puede indicar que el crudo colombiano se clasifica como crudo pesado en comparación con los valores de referencia (Santos et al., 2014; Guo et al., 2016). Adicionalmente, la distribución de las regiones del espectro de RMN 1H muestra que el crudo seleccionado presenta un alto contenido de estructuras alquílicas asociadas a anillos aromáticos.

### 3.2. Caracterización de los crudos mejorados durante la termocatálisis

#### 3.2.1. Viscosidad

La primera propiedad de caracterización realizada fue la viscosidad, En la Figura 13. se representa el comportamiento de la curva de viscosidad para cada uno de los crudos con catalizadores bimetalicos y el crudo blanco (sin catalizador) a diferentes temperaturas. Los resultados evidenciaron

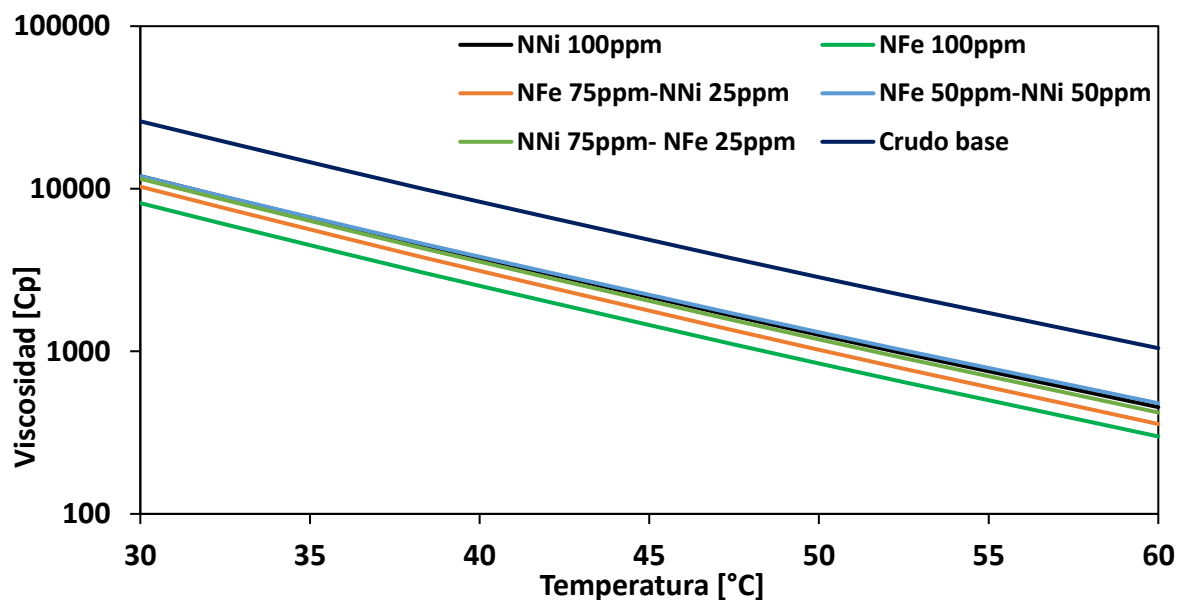
permiten evidenciar que los catalizadores producen una disminución en la viscosidad. Por otra parte, el crudo blanco mejorado presenta una viscosidad aproximada de 21600 cP (@30°), valor que llega a ser reducido en mayor proporción en presencia de 100ppm Naftenato de hierro como catalizador, para el cual se obtuvo una viscosidad final con un valor aproximado de 7500 cP (@30°C)

Entre tanto, para las pruebas de acuatermólisis se obtuvieron porcentajes de reducción de viscosidad en comparación con el crudo base en el orden decreciente 100ppm de NFe > NFe 75/NNi 25 ppm > NFe 50/NNi 50 ppm > 100 ppm NNi > NFe 25/NNi 75 ppm, como se ilustra en Figura 14.

Los cambios en la viscosidad de los crudos mejorados en presencia de catalizadores en comparación con el crudo base reflejan que existe un cambio en sus composiciones. El estudio de la actividad catalítica de los naftenatos de hierro y níquel en medio de vapor mostró que la viscosidad del crudo base se puede reducir entre un 54 y un 68.6 % a una temperatura de 30°C, Sin embargo, esta tendencia se mantiene en el intervalo de temperatura entre 30 y 60 °C.

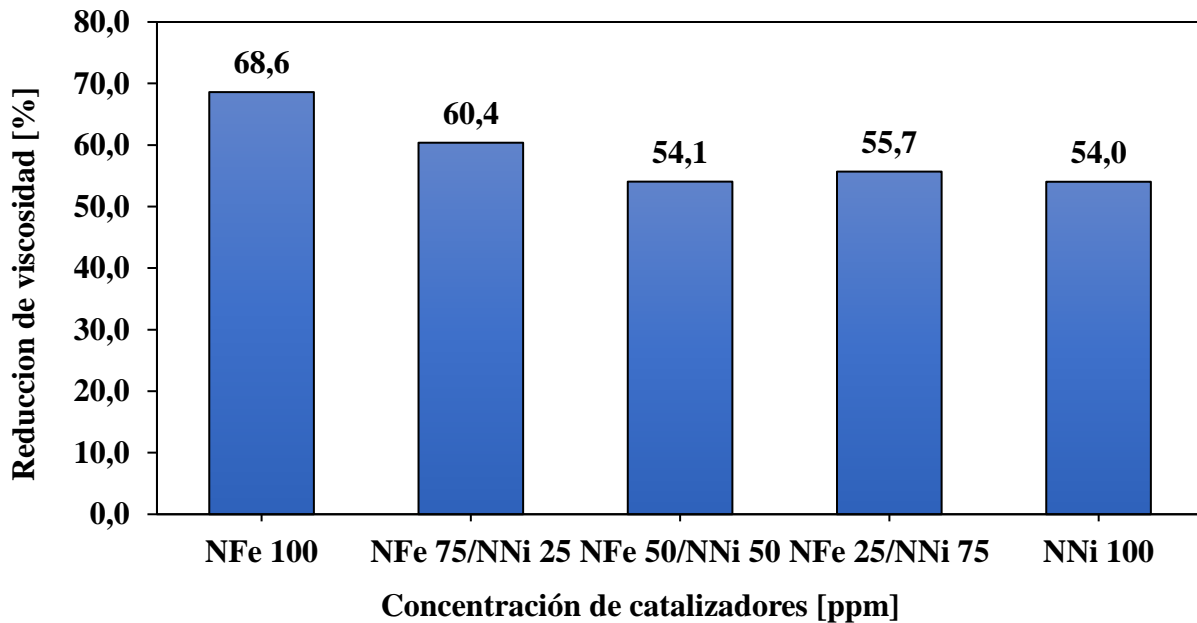
**Figura 13.**

*Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura de crudos sometidos a termocatálisis.*



**Figura 14.**

*Rendimiento en la reducción del porcentaje de viscosidad por parte de las pruebas termocatalíticas con respecto al crudo blanco por acuatermolisis a 30 °C.*



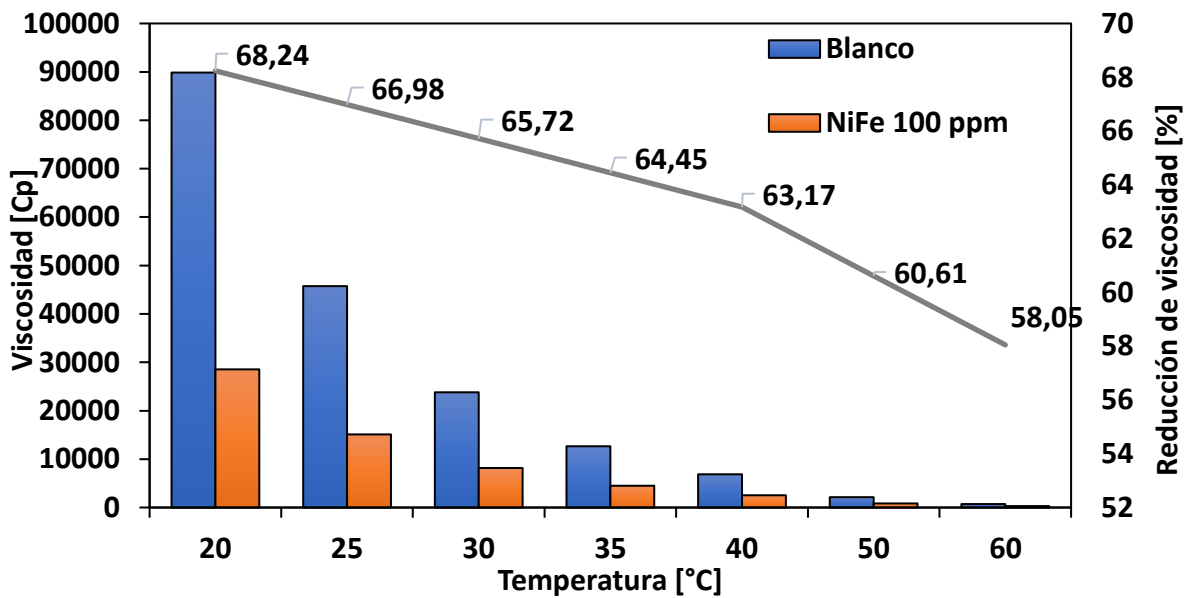
De los datos de reducción de viscosidad se puede deducir que se logra una mayor disminución de la viscosidad en un medio utilizando concentraciones de 75 y 100 ppm de catalizadores de hierro, en comparación con los catalizadores de níquel. Entre tanto, se puede observar que la concentración de níquel en el intervalo de 50 a 100 ppm genera una disminución de viscosidad entre 54 y 55.7 %. Aunque la tendencia de la reducción de viscosidad no es tan notable, se puede indicar que la presencia del Ni en el intervalo de 50 a 100 ppm no genera diferencias significativas entre los valores de reducción de viscosidad. Adicionalmente, al comparar estos tres resultados de reducción de viscosidad (54, 54.1 y 55.7%) se obtiene una desviación estándar alrededor de 0.95 %, siendo un valor aceptable

dentro de la ventana operativa del viscosímetro LAMY, en donde la exactitud de las mediciones oscila alrededor de  $\pm 1$  %.

En la Figura 15. se representan los valores obtenidos de la proporción de catalizador con mejor rendimiento de reducción de viscosidad a las diferentes temperaturas comparadas con el crudo blanco en ausencia de catalizador, presentando un valor de 302 cP (@ 60°C) lo que infiere una reducción aproximada del 58.05% respecto al crudo blanco con valor de 780 cP (@ 60 °C).

**Figura 15.**

*Rendimiento en los valores de viscosidad en función de la temperatura para el NFe a 100 ppm y el crudo blanco en ausencia de catalizador.*



El comportamiento de la viscosidad con los crudos evidencia que la proporción del catalizador naftenato de hierro a 100 ppm presenta la mejor reducción del parámetro de la viscosidad en las diferentes temperaturas por encima del crudo blanco en ausencia de catalizador, el naftenato de níquel

a 100 ppm y las diferentes combinaciones de catalizador bimetálico. En la figura 13. Se puede observar que el comportamiento de la reducción de viscosidad en los crudos mejorados presenta diferencias significativas para temperaturas inferiores a 45 °C. Sin embargo, en todo el intervalo de temperatura la reducción de viscosidad es permanente. Así mismo se evidencia la interacción de esta propiedad con las diferentes combinaciones de catalizador bimetálico siendo las combinaciones que tienen mayor proporción de naftenato de níquel las que presentaron una mayor viscosidad sin tener en cuenta el crudo blanco en ausencia de catalizador, siendo esta la prueba que presentó los mayores valores de viscosidad. Por otra parte, la combinación de NFe a 75 ppm y NNi a 25 ppm presentó una diferencia de rendimiento de 8,2% por debajo de concentración de NFe a 100 ppm, siendo esta combinación la segunda mejor prueba para la reducción de la viscosidad.

Para la prueba con igual proporción de catalizador bimetálico se evidenció una tendencia similar al efecto presentado por la concentración de 100 ppm de NNi. Es importante destacar, que las pruebas realizadas en presencia de NNi presentaron menores reducciones de viscosidad en comparación con la prueba a 100 ppm de NFe, lo cual indica que la presencia de NNi disminuye el efecto del proceso termocatalítico sobre el crudo pesado como se observó en la Figura 14, donde se evidencia que a mayor concentración de NFe en la sinergia con el NNi mayor es la reducción de viscosidad. Sin embargo, para concentraciones superiores de 50 ppm de NNi es posible que se limite la interacción o eficiencia del NFe en el proceso.

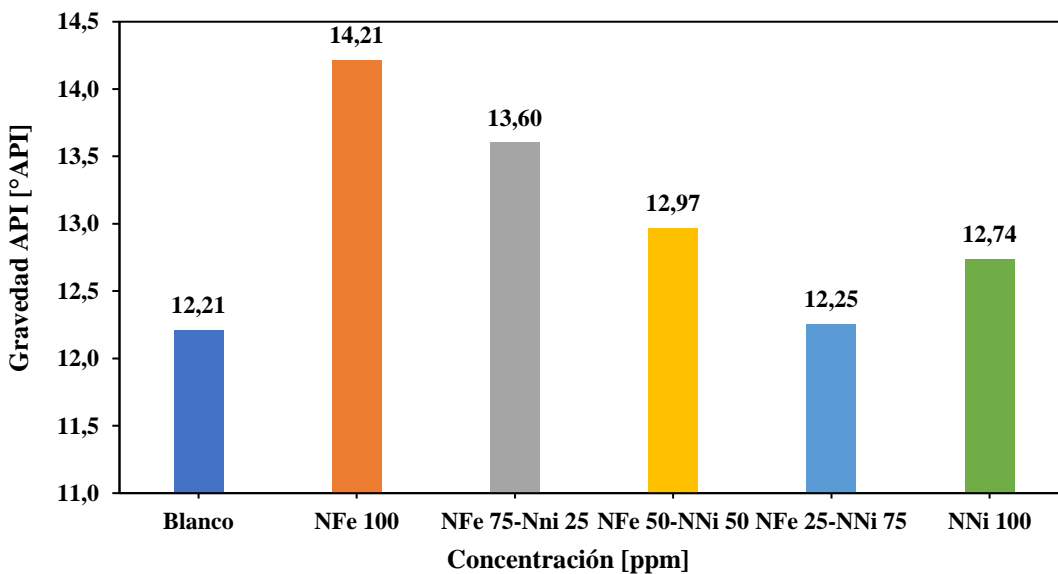
### **3.2.2. Densidad**

En la Figura 16. se observa el efecto termocatalítico sobre la gravedad API (densidad) de los crudos mejorados, siendo el naftenato de hierro (NFe) a 100 ppm el que tuvo mayor aumento de gravedad API del 19,4% en comparación con el crudo inicial que posee un valor de 11,9 °API. Así

mismo se logró evidenciar un aumento del 7% para el naftenato de níquel (NNi) a 100 ppm y 14,3% para la combinación de NFe a 75 ppm y NNi a 25 ppm, 8,9% para la combinación de NFe y NNi a 50 ppm, 2,9% para NFe a 25 ppm y NNi a 75 ppm. Con los resultados se puede esclarecer que cada combinación empleada produce una mejor sinergia al tener mayor proporción de naftenato de hierro (NFe) o solo tener el catalizador de Nfe actuando sobre el crudo. Entre tanto, los resultados en el incremento de la gravedad API están relacionados con la reducción de las viscosidades, lo cual indica que cada formulación de catalizadores produce una selectividad diferente en el crudo bajo estudio.

**Figura 16.**

*Gravedad API obtenida en las pruebas de catalizadores bimetálicos y en ausencia de catalizador.*



Los resultados muestran al igual que la viscosidad, que para concentraciones superiores de a 50 ppm de Ni la gravedad API presenta pocos cambios y sus valores oscilan entre 12,25 a 12,97 con desviación estándar alrededor de 0.368. Por otra parte, al pasar los resultados de gravedad API a densidad se puede indicar que los valores de densidad estuvieron en el orden de 0.9810, 0.9843, 0.9811 y 0.9794 g/cm<sup>3</sup> con una desviación alrededor de 0.003 unidades.

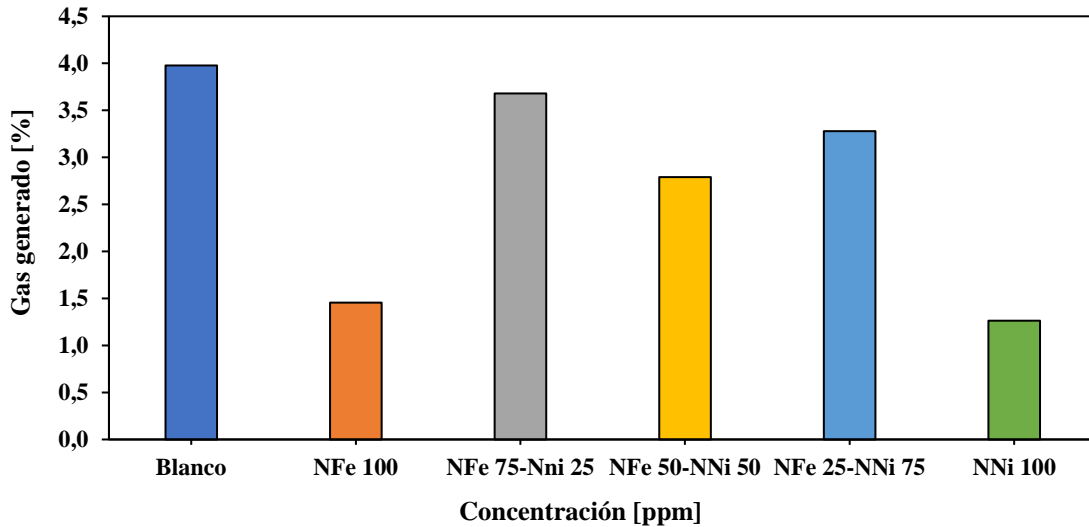
Por otra parte, la norma ASTM D70 (Medición de densidades por el método del picnómetro) indica que la desviación estándar para fracciones pesadas del petróleo esta alrededor de 0.0037. Por tanto, los resultados de las dos propiedades fisicoquímicas como viscosidad y densidad permiten esclarecer que los crudos mejorados en presencia de Ni con concentración entre 50 y 100 ppm posiblemente desactiva el efecto del hierro, pero al mismo tiempo genera crudos mejorados con similares propiedades fisicoquímicas.

### 3.2.3. Generación de gases

A través de la medición del balance de masa se proporciona información clave sobre la actividad de las reacciones, permitiendo evaluar la conversión de la fase líquida a gas. En la Figura 17. se representa el porcentaje de gas generado en cada una de las pruebas, evidenciando un aumento en la producción de gas al combinar las diferentes concentraciones de ambos catalizadores y una disminución en la producción de gas al usar una sola proporción de catalizador. La prueba en ausencia de catalizador registro una conversión a gas de 3,97%. Para el caso de las concentraciones de naftenato de hierro y níquel a 100 ppm se observan los menores porcentajes de disminución en la producción de gas con 1,45% y 1,26% respectivamente, mientras que para las pruebas de combinación de catalizadores con diferente proporción como NFe 75 ppm y NNi 25 ppm se registró 3,67% valor muy similar a la contraparte de combinación NFe 25 ppm y NNi 75 ppm con 3,27%. Para la prueba con Igual proporción de catalizadores NFe 50 ppm y NNi 50 ppm se registró el mayor porcentaje de conversión a gas, con un 5,5%. Estos resultados sugieren una estabilización de componentes complejos y ramificados en la fase líquida del crudo a medida que se incrementa la concentración a un solo catalizador.

**Figura 17.**

*Generación de gas durante las pruebas.*



Los resultados muestran que la presencia de los catalizadores produce una disminución en la formación de productos gaseosos, lo cual indica que los catalizadores en conjunto con el hidrogeno controlan los radicales de hidrocarburos y facilitan la formación de nuevas especies liquidas, las cuales pueden contribuir en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados. Los resultados son comparables con los resultados obtenidos por otros autores (Du et al., 2015).

### 3.2.4. Contenido de SARA

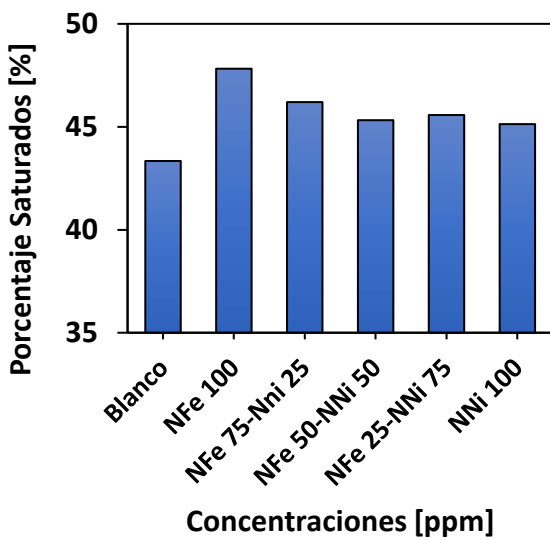
Para evaluar los cambios fisicoquímicos obtenidos en el crudo mejorado, se empleó la técnica de caracterización SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfáltenos). En la Figura 18. se presentan las gráficas en porcentaje en peso de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos por los crudos mejorados obtenidos en la prueba en ausencia de catalizador y los sometidos a termo catálisis según el procedimiento experimental descrito en la metodología.

En la figura 18a se aprecia un aumento del porcentaje de saturados en todos los crudos mejorados en presencia de catalizadores. Los resultados muestran que el porcentaje de saturados está

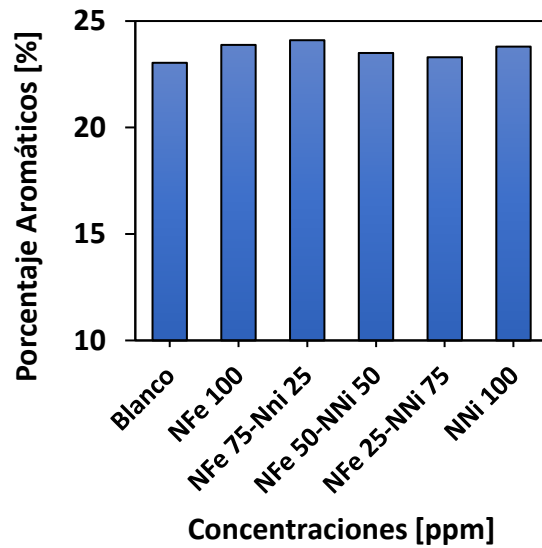
en el intervalo de 45.1 a 47.8 % en peso. Entre tanto los crudos mejorados con NFe 100 ppm y NFe 75-NNi 25 obtuvieron los mayores incrementos en el contenido de saturados con valores de 10.3 y 6.6 % con respecto al crudo base

**Figura 18.**

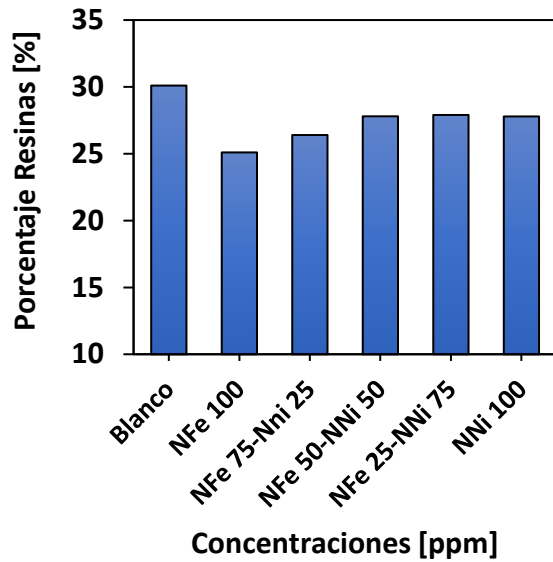
*Porcentaje de variación de peso en el análisis S.A.R.A del crudo mejorado*



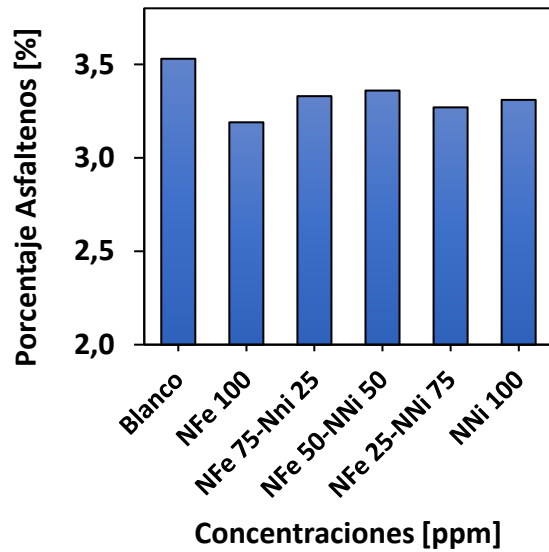
(A) Porcentaje de variación de peso en Saturados



(B) Porcentaje de variación de peso en aromáticos



(C) Porcentaje de variación de peso en resinas



(D) Porcentaje de variación de peso en asfaltenos

De igual manera, la conversión de asfaltenos fue mayor para las pruebas con NFe 100 ppm y NFe 75-NNi 25, en donde se obtuvieron valores de 14.1 y 10.3 %, respectivamente. Entre tanto, para los crudos mejorados con NFe 50-NNi 50, NFe 25-NNi 75 y NNi 100 se presentaron menores conversiones de asfaltenos con valores de 9.5, 11.87 y 10.8 %. En forma general, en los crudos mejorados se presentó un incremento en el contenido de aromáticos en el intervalo de 2.2 a 4.8 %, y una reducción en el contenido de resinas entre 8.9 a 18.1 %. Se puede observar claramente que los precursores de catalizador disueltos en el crudo y bajo las condiciones de reactividad establecidas en esta investigación proporcionan diferencias significativas en la composición del crudo base. Aparentemente, el precursor del catalizador con hierro (NFe) cataliza más eficazmente la conversión del crudo base. Una ligera disminución en el contenido de resinas y asfaltenos puede explicarse por la conversión hacia las fracciones de saturados y aromáticos. Los resultados indicados del análisis SARA dan como resultado una reducción de la viscosidad y mejoramiento en las propiedades fisicoquímicas del crudo original. Finalmente, se puede indicar que los resultados obtenidos en este

trabajo presentan tendencias respecto a los resultados publicados por otros autores (Song et al., 2009, Zhao et al., 2012, Galukhin et al., 2015).

### 3.2.5. Análisis de espectroscopia de RMN-1H

Después de analizar los cambios físicos en las propiedades de viscosidad y densidad, en esta sección se analizarán los cambios químicos por resonancia magnética nuclear. La caracterización del petróleo modificado mediante pruebas de viscosidad y análisis de composición mostró que el cambio depende de las propiedades del petróleo original y de las condiciones de inyección de vapor en presencia de naftenato de hierro y níquel. También es importante señalar que, aunque el petróleo se compone de muchos componentes, es difícil analizarlo como un solo componente, se utilizó información de las regiones por tipo de hidrogeno promedio de los espectros de RMN-1H.

El análisis de la información de RMN-1H se llevó a cabo dividiendo el espectro en doce regiones, o intervalos de frecuencia, para reducir la cantidad de datos entrantes: H1 (0,5-1,0 ppm), H2 (1,0-1,7 ppm), H3 (1,7 -1,9 ppm), H4 (1,9-2,1 ppm), H5 (2,1-2,4 ppm), H6 (2,4-3,5 ppm), H7 (3,5-4,5 ppm), H8 (4,5-6,0 ppm), H9 (6,0-7,2 ppm), H10 (7,2-8,3 ppm), H11 (8,3-8,9 ppm) y H12 (8,9-9,3 ppm). Los 12 parámetros de H1 a H12 para las seis muestras estudiadas muestran los valores de desviación estándar como se muestra en la Tabla 4. Estableciendo el mínimo y el máximo valor que se alcanzó para cada H, con el promedio de H para cada prueba y la desviación que se presentó. Por lo tanto, los resultados de la desviación significativa (std) de cada tipo de hidrógeno nos permitieron confirmar que la inyección de vapor del proceso y en presencia de los precursores de hierro (NFe) y níquel (NNi) producen un efecto en los crudos mejorados. Sin embargo, los cambios estructurales son diferentes en cada crudo, lo cual se debe principalmente a las condiciones del proceso y la selectividad de la formulación de cada catalizador.

**Tabla 4.***Abundancia por tipo de hidrógeno a partir de espectroscopia de RMN-1H en las pruebas*

	MIN	MAX	PROM	DESV
H1	20,978	26,497	23,864	2,555
H2	45,749	47,434	46,574	0,704
H3	5,050	7,103	6,166	0,783
H4	2,852	4,116	3,597	0,538
H5	4,282	5,204	4,782	0,445
H6	9,088	11,363	10,248	1,098
H7	0,463	1,112	0,773	0,234
H8	0,025	0,197	0,083	0,061
H9	1,336	2,099	1,652	0,297
H10	1,404	2,649	2,066	0,535
H11	0,041	0,321	0,163	0,124
H12	0,012	0,044	0,030	0,011

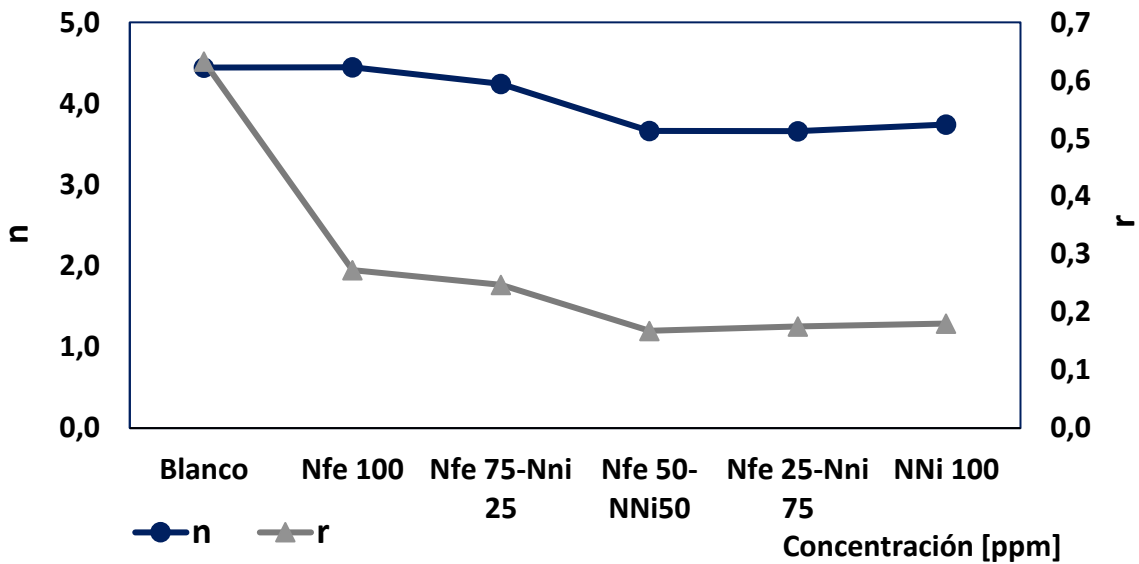
Los resultados de la cuantificación de hidrógeno mediante la integración de señales espectrales de RMN-1H mostraron una mayor proporción de hidrógeno alifático (H1) en comparación con el contenido de hidrógeno aromático (H2 a H6), también se puede evidenciar que (H7 - H8) y (H9-H12) aumentan y disminuyen.

Por otra parte, con la información de las señales de protones de hidrógeno fueron calculados los parámetros moleculares promedio como factor de hidrogeno aromático (Fa), anillos sustituidos (r) y longitud promedio de cadenas parafínicas (n). De acuerdo con la Figura 19. y Figura 20. se puede observar que el factor de hidrogeno aromático (fa) y anillos sustituidos (r) muestran una leve disminución con la reducción del contenido de NFe aplicado en cada prueba. Entre tanto, la longitud

promedio de cadenas parafínicas (n) de los crudos mejorados con catalizadores presentan una disminución significativa con respecto al crudo mejorado (blanco) sin catalizador.

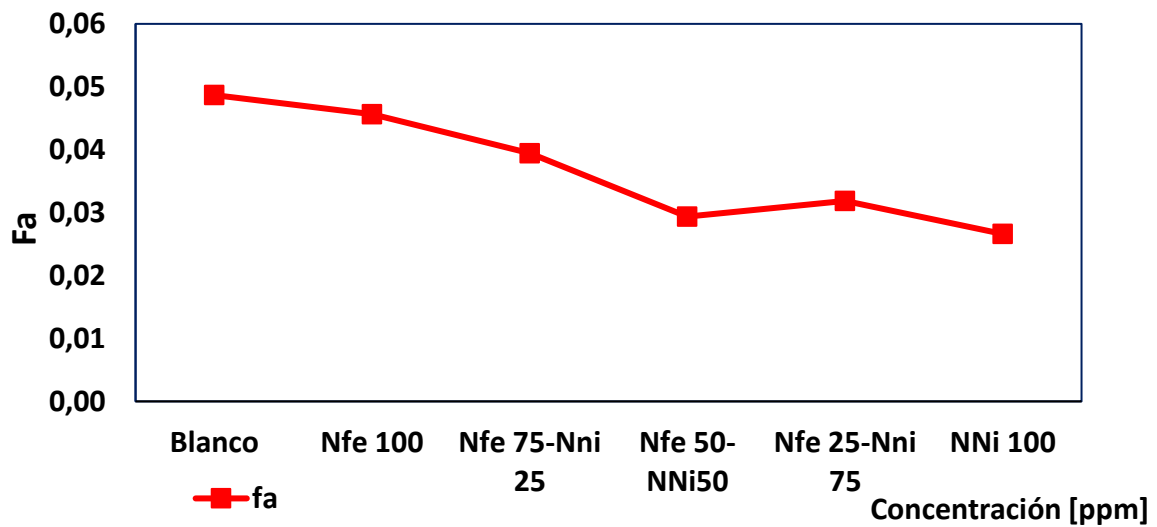
**Figura 19.**

*Parámetros de tipo de patrón para las pruebas de la fase r-n.*



**Figura 20.**

*Parámetros de tipo de patrón para las pruebas de la fase fa.*



En forma general, para los crudos mejorados sus parámetros moleculares promedio disminuyeron después del proceso termocatalítico. La reducción del factor  $f_a$  podría atribuirse a la reducción de la complejidad de las estructuras poliaromáticas después del rompimiento de enlaces alquílicos o la hidrogenación. De acuerdo a los resultados reportados por otros autores, se ha logrado identificar que durante el proceso termocatalítico los asfáltenos presentan un mayor rompimiento de cadenas alquílicas en comparación a las resinas y aromáticos. Por tanto, aunque el crudo original en estudio contiene 3.7 % en peso de asfáltenos y su conversión se encuentra en el intervalo de 9.5 a 14.3 % en peso, se puede indicar que tanto las resinas y asfáltenos contribuyen significativamente en la distribución composicional de los nuevos máltenos (saturados, aromáticos y resinas) de los crudos mejorados.

#### 4. Conclusiones

A partir de trabajo de investigación se logró determinar que la combinación de catalizador bimetalico que mejores resultados genera sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado colombiano, es el Naftenato de Hierro a 100 ppm, alcanzando valores de reducción en la viscosidad del 68,6%, aumento de 2,31°API y conversión de asfaltenos de 14.1%. Lo anterior se puede asociar a los cambios composicionales en la estructura química del crudo mejorado, evidenciando así la eficiencia de este catalizador por encima de la sinergia con el naftenato de níquel a diferentes concentraciones.

Teniendo en cuenta de los resultados obtenidos y resultados reportados en otras investigaciones, se puede indicar que el mejoramiento en las propiedades fisicoquímicas del crudo se debe principalmente a la inhibición de los radicales libres de hidrocarburos y la conversión de las fracciones más pesadas hacia fracciones más livianas. Teniendo un orden de organización según su eficiencia en el mejoramiento de las propiedades del crudo: 100ppm de NFe > NFe 75/NNi 25 ppm > NFe 50/NNi 50 ppm > 100 ppm NNi > NFe 25/NNi 75 ppm.

Mediante las pruebas de reactividad se aprecia un comportamiento de la reducción de viscosidad en los crudos mejorados, para el cual se muestran diferencias significativas en el intervalo de temperatura entre 25 y 45 °C. Sin embargo, durante todo el rango de temperatura la reducción de viscosidad es permanente. Contemplando que la presencia de NNi disminuye el efecto del proceso termocatalítico sobre el crudo pesado. Así mismo la presencia de estos catalizadores generó una disminución en la formación de productos gaseosos indicando que los catalizadores en conjunto con el hidrogeno permiten controlar los radicales de hidrocarburos y facilitan la formación de nuevas

especies líquidas, las cuales pueden contribuir en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados.

La estructura molecular del hidrocarburo sufre cambios composicionales, los cuales se evidencian en los parámetros moleculares promedios obtenidos debido a la aplicación catalizadores bimetalicos, el crudo original en estudio contiene 3.7 % en peso de asfaltenos y su conversión se encuentra en el intervalo de 9.5 a 14.3 %, donde se pueden detectar cambios en su estructura en los asfaltenos. Además, La conversión de las resinas y asfaltenos se refleja en la producción de gases y el aumento en el contenido de la fracción de saturados y la variación composicional obtenida mediante la caracterización espectroscópica de RMN 1H.

## 5. Recomendaciones

De acuerdo con futuras investigaciones relacionadas con los temas tratados en este proyecto de investigación, los autores recomiendan considerar las siguientes premisas:

Evaluar el efecto generado por cambio de presión en la sinergia de catalizadores bimetálicos en la reacción de acuatermolisis para las propiedades fisicoquímicas del crudo mejorado. (Calidad del vapor, vapor de saturación, vapor sobrecalentado).

Analizar el cambio de propiedades del crudo y la generación de gases al ser sometido a termocatálisis bimetálica con diferentes concentración y aditivos modificadores.

Evaluar la viabilidad económica de emplear concentraciones en catalizadores bimetálicos en procesos termocatalíticos de recuperación mejorada, esto implica tener en cuenta las modificaciones en la infraestructura, los gastos operativos, la mejora en la calidad del petróleo y el aumento en la producción.

### 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>
- Al Fazari, M., Hinai, A., Ghefeili, H., Rashdi, A., y D. Mahrezi. "Reducción de antorchas mediante el control del proceso de acuatermolisis en un campo de petróleo crudo pesado". Ponencia presentada en la Conferencia y Exposición Técnica Anual de la SPE, San Antonio, Texas, EE.UU., octubre de 2023. doi: <https://doi.org/10.2118/214976-MS>
- Alvarado, D. A., y Banzer S, C. (2002). Recuperación térmica de petróleo.
- Belgrave, J. D. M., Moore, R. G., y Ursenbach, M. G. (1994). Gas evolution from the aquathermolysis of heavy oils. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(3), 511–516. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720317>.
- 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>
- Chen, Y., Chao, K., Zhang, X., Dong, B., y Li, J. (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>.
- Clark, P., Clarke, R., Hyne, J. et al. 1990. Studies on the Effect of Metal Species on Oil Sands Undergoing Steam Treatments. *AOSTRA Journal of Research* 6 (1): 53-64.
- Colonomos, P. (1994). A Feasibility Study of Cyclic Steam Injection in a Deep Heavy Oil

Reservoir in Western Venezuela, 1(1990), 142–151.

Curtis, C., Guzmán-garcía, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. (2013). Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review*, 12(6), 32–55.

Du, H., Li, M., Liu, D., Ren, Y., & Duan, Y. (2015). Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Applied Petrochemical Research*, 5, 89-98.

Fan, H. F., Liu, Y. J., y Zhong, L. G. (2001). Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. *Energy and Fuels*, 15(6), 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>.

Fan, H., Liu, Y., Zhang, L., y Zhao, X. (2002). The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. *Fuel*, 81(13), 1733–1738. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00100-X).

Fajun Zhao, Xiao Wang, Yunlong Wang and Yansong Shi. (2014), The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(5):2037-2041.

Farnetti, E., Di Monte, R., & Kašpar, J. (2009). Homogeneous and heterogeneous catalysis. *Inorganic and bio-inorganic chemistry*, 2(6), 50-86.

Galukhin, A. V., Erokhin, A. A., Osin, Y. N., & Nurgaliev, D. K. (2015). Catalytic aquathermolysis of heavy oil with iron tris (acetylacetonate): changes of heavy oil composition and in situ formation of magnetic nanoparticles. *Energy & fuels*, 29(8), 4768-4773.

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)

- Guerrero Gomez , N. A. (2021). Efecto De la Nafta En Adición A Un Proceso De Inyeccion Ciclica De Vapor Sobre La Composicion De Un Crudo Pesado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Guo K., Li H., Yu Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: a review. *Fuel*. 2016; 185:886–902.
- Huang, S., Huang, Q., Liu, H., Cheng, L., Fan, Z., y Zhao, L. (2017). A modified model for aquathermolysis and its application in numerical simulation. *Fuel*, 207, 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.127>.
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between wáter (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.
- Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, 131, 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>.
- Lamoureux-Var, V., & Lorant, F. (2005). Experimental Evaluation of H<sub>2</sub>S Yields in Reservoir Rocks Submitted to Steam Injection. 13th European Symposium on Improved Oil Recovery, (January), 1–8. Retrieved from <http://www.earthdoc.org/detail.php?pubid=1544>
- 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>
- Leon Naranjo, P. A. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Kaminsky, E. F., Melik-Akhazarov, T. Kh, Kurganov, V. M., Osipov, L. N. y V. A. Khavkin.

"Procesos termocatalíticos para profundizar la refinación del petróleo y mejorar la calidad del combustible de motor". Ponencia presentada en el 16° Congreso Mundial del Petróleo, Calgary, Canadá, junio de 2000.

Mateshov, D. (2010). Experimental Study of In Situ Combustion with Decalin and Metallic Catalyst. (December), 74.

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>.

Matthews, C. S. (2007). Steamflooding. *Journal of Petroleum Technology*, 35(03), 465–471. <https://doi.org/10.2118/9993-pa>.

Mecón Méndez, S. G. (2021). Evaluación Experimental del Efecto de la Mineralogía Sobre las Propiedades Fisicoquímicas del Crudo en Tecnologías Híbridas de Inyección de Vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Mohammad, A. A. A., & Mamora, D. D. (2008). In situ Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection With Tetralin and Catalyst. <https://doi.org/10.2118/117604-ms>.

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

- Núñez Mendez, K. S., Salas Chia, L. M., León, P. A., Muñoz, S. F., & León, A. Y. (2022). Metodología para la simulación numérica de la adición de agentes catalíticos en procesos de inyección de vapor. *Revista ION*, 35(1), 17-32.
- Ovalles, C. (1995). Upgrading of extra-heavy crude oil by direct use of methane in the presence of water considerations. 74(8), 1162–1168.
- Ovalles, C., & Rodríguez, H. (2008). Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47(1), 43–50.
- 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>
- Poveda, J. C, Molina D. V. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 84–85.
- Ranjbar, M. (1995). Improvement of Medium And Light Oil Recovery With Thermocatalytic In Situ Combustion. *Journal Of Canadian Petroleum Technology*, 34(08). <https://doi.org/10.2118/95-08-02>
- Salas Chía, L. M., & Núñez Méndez, K. S. (2023). Evaluación de la colocación de un catalizador liposoluble en un proceso de mejoramiento de crudo pesado a condiciones de inyección de vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Salas, L. M. (2023). acuatermolisis. Bucaramanga.

- Santos, R. G. D., Loh, W., Bannwart, A. C., & Trevisan, O. V. (2014). An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 571-590.
- Song, G., Zhou, T., Cheng, L., Wang, Y., Tian, G., Pi, J., & Zhang, Z. (2009). Aquathermolysis of conventional heavy oil with superheated steam. *Petroleum science*, 6, 289-293.
- Torres Hernández, C. A. (2018). Modelamiento del perfil de temperatura dentro del yacimiento durante procesos recobro térmico con inyección de vapor en yacimientos de crudo pesado (Doctoral dissertation).
- Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., y Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions:  $Fe^{3+}$  and  $Mo^{6+}$ . *Energy and Fuels*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>.
- Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y., y Hu, S. (2007). A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation. 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)
- Yi, Y., Li, S., Ding, F., y Yu, H. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum Science*, 6(2), 194–200. <https://doi.org/10.1007/s12182-009-0031-y>.
- Zhao, F., Liu, Y., Wu, Y., Zhao, X., & Tan, L. (2012). Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 48(4), 273-282.

Zhang, Z., Barrufet, M. A., Lane, R. H., y Mamora, D. D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. <https://doi.org/10.2118/157981-ms>.