

Evaluación de la acuatermólisis con oleato de Hierro/CO₂ sobre las propiedades de un
crudo pesado usando técnicas analíticas

Fredy Lorenzo Diaz Gómez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor En Ingeniería Química

Codirectores

Daniel Ricardo Molina Velazco

Doctor En Química

Julián Ernesto Sanabria Becerra

Magister En Ingeniería De Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, por su esfuerzo constante para darme lo mejor y por mostrarme, con su apoyo incondicional, que el verdadero valor del conocimiento está en la empatía, el compromiso y la entrega hacia los demás. A Dios, por las oportunidades que me ha brindado y por permitirme culminar esta etapa de mi vida profesional. A mis amigos y familiares, por inspirarme a compartir lo aprendido con humildad y respeto

FREDY DIAZ

Agradecimientos

El autor de este trabajo expresa agradecimientos a:

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

Tabla de contenido

Introducción	12
1 Objetivos	16
1.1 Objetivo general	16
1.2 Objetivos específicos	16
2 Estado del arte	17
2.1 Contexto del Mejoramiento de Crudos Pesados y la Inyección de Vapor	17
2.1.1 Inyección Continua de Vapor: descripción y zonificación del proceso	18
2.1.2 Inyección cíclica de vapor.....	21
2.2 Acuatermolisis	22
2.2.1 Definición de la acuatermolisis en crudos pesados.....	23
2.2.2 Propiedades críticas del vapor para acuatermolisis.....	25
2.3 Factores que influyen en la acuatermolisis durante la inyección de vapor	25
2.4 Reacciones de acuatermolisis catalítica	26
2.5 Uso de catalizadores en la acuatermolisis.....	27
2.5.1 tipos de catalizadores empleados en procesos de acuatermolisis	28
2.6 Uso de CO ₂ con catalizadores solubles en agua para acuatermolisis.....	34
2.7 Resonancia Magnética Nuclear de protón RMN ¹ H.....	35
3 Metodología de la investigación	39
3.1 Tipo de investigación	39

3.2	Equipos de laboratorio	39
3.2.1	Crudo Valle medio Magdalena.....	39
3.2.2	Reactor Batch	39
3.2.3	Equipo de calentamiento	40
3.2.4	Centrifuga.....	40
3.2.5	Viscosímetro rotacional.....	40
3.2.6	Equipos de Apoyo	41
3.2.7	Picnómetro	41
3.2.8	Espectroscopia de RMN ¹ H	41
3.3	Diseño Experimental y Procedimiento	43
3.4	Procedimiento experimental	45
3.4.1	montaje prueba acuatermólisis.....	45
3.5	Métodos de caracterización.....	46
3.5.1	Reproducibilidad y análisis estadístico	46
3.5.2	Determinación de la viscosidad	46
3.5.3	Determinación densidad.....	47
3.5.4	Punto de fluidez	49
3.5.5	Contenido de asfaltenos	50
4	Resultados y análisis de resultados	51
4.1	Densidad.....	51

4.2	Punto de fluidez	54
4.3	Viscosidad	56
4.4	Contenido de asfaltenos	60
4.5	Espectroscopia por RMN ¹ H.....	63
5	Resumen de resultados.....	69
6	Conclusiones	71
7	Recomendaciones.....	73
	Referencias Bibliográficas	74

Lista de Figuras

Figura 1. Representación inyección continua de vapor.	20
Figura 2. Proceso inyección cíclica de vapor.....	22
Figura 3. Ventana de operación para las reacciones de acuatermólisis catalítica.	27
Figura 4. Porcentaje de reducción de viscosidad para diferentes tipos de catalizadores.	32
Figura 5. Gravedad API del petróleo crudo mejorado.	33
Figura 6. Porcentajes de reducción de densidad en °API de los experimentos sometidos a acuatermólisis catalítica.	52
Figura 7. Efecto catalizador evaluado en ambientes CO ₂ y N ₂	53
Figura 8. Punto de fluidez en °C de ambientes de N ₂ y CO ₂ en los crudos tratados con acuatermólisis catalítica.	55
Figura 9. Efecto de catalizador en diferentes ambientes de CO ₂ bajo concentración de catalizador 2000ppm.....	56
Figura 10. Comportamiento reológico de los crudos sometidos a acuatermólisis: Viscosidad en función de la Temperatura.	57
Figura 11. Efecto del oleato de hierro (0-2000 ppm) sobre la reducción de viscosidad en acuatermólisis con atmósferas constantes de CO ₂ (25% y 75%) a 30°C.....	58
Figura 12. Contenido de asfaltenos pruebas post tratamiento acuatermólisis catalítica	60

Figura 13. Evaluación contenido de asfaltenos en ambientes de CO ₂ con 2000 ppm de catalizador.	61
Figura 14. Efecto del catalizador (2000 ppm) en la reducción de asfaltenos bajo atmósfera de CO ₂ al 25%.	62
Figura 15 Espectro RMN ¹ H para el crudo base.	63
Figura 16. Espectro RMN ¹ H para el crudo base bajo condiciones de acuatermólisis catalítica con atmósfera de CO ₂	64
Figura 17. Contenido de hidrógenos aromáticos (fa).....	65
Figura 18. Grado de sustitución de hidrógenos aromáticos (r).	66
Figura 19. Longitud promedio de cadenas alquílicas (n).	67

Lista de Tablas

Tabla 1. Análisis elemental resinas y asfaltenos antes y después de la acuatermólisis.	30
Tabla 2. Efectividad del proceso de acuatermólisis catalítica en la mejora de crudos pesados.	31
Tabla 3. Regiones y desplazamiento químico de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno.	36
Tabla 4. Diseño experimental pruebas a realizar.	44

Resumen

Título: Evaluación de la acuatermólisis con oleato de hierro/CO₂ sobre las propiedades de un crudo pesado usando técnicas analíticas*

Autor: Fredy Lorenzo Diaz Gomez**

Palabras Clave: acuatermólisis catalítica, recobro mejorado, RMN H1, mejoramiento propiedades fisicoquímicas.

Descripción: La acuatermólisis es un conjunto de reacciones químicas que ocurren típicamente entre 200 y 350 °C, tal como lo estableció Hyne en 1986. Desde entonces, diversos autores han corroborado este hallazgo, demostrando que la inyección de vapor o acuatermólisis en yacimientos de crudo pesado induce interacciones fluido-fluido que promueven el rompimiento de cadenas pesadas y generan craqueo térmico a baja temperatura. Este proceso implica la ruptura de enlaces clave como C–C, C–S y C–N, lo que conduce a la modificación estructural del crudo. En la presente investigación se evaluó el efecto de la acuatermólisis catalítica en un crudo pesado colombiano de 11,8 °API, utilizando un ambiente de CO₂ y oleato de hierro (OFe) como catalizador, en concentraciones de 0, 1000 y 2000 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo durante 66 horas, a una temperatura de 270 °C y una presión inicial de 450 psi. Posterior al tratamiento, se realizó una caracterización fisicoquímica del crudo mejorado, determinando densidad, viscosidad, punto de fluidez, contenido de asfaltenos y estructura molecular mediante resonancia magnética nuclear (RMN ¹H). Los resultados mostraron un comportamiento favorable en todos los experimentos, destacando como mejor condición la combinación de 2000 ppm de oleato de hierro con un ambiente atmosférico de 25 % de CO₂. Bajo estas condiciones, se alcanzó una reducción de la viscosidad del 53,4 % a 30 °C, un incremento de 1,1 ° en la gravedad API y una disminución de 1,6 °C en el punto de fluidez. El análisis por RMN permitió concluir que el craqueo de cadenas laterales es el mecanismo dominante responsable de la reducción de la viscosidad y de las mejoras observadas en las propiedades fisicoquímicas. En conjunto, la investigación indica que la acuatermólisis catalítica con ambientes combinados de catalizador y CO₂ constituye una estrategia efectiva para el mejoramiento de crudo pesado en el yacimiento, facilitando su extracción y contribuyendo al aumento del factor de recobro en campos petroleros.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Julian Ernesto Sanabria Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos., Daniel Ricardo Molina Velasco Doctor en Química.

Abstract

Title: Evaluation of the effects of aquathermolysis with iron oleate/CO₂ on the properties of a heavy crude oil using analytical techniques**

Author: Fredy Lorenzo Diaz Gomez**

Key Words: catalytic aquathermolysis, enhanced oil recovery, RMN H1, Improvement of physicochemical properties

Description: Hydrothermal cracking is a series of chemical reactions that typically occur between 200 and 350 °C, as established by Hyne in 1986. Since then, various authors have corroborated this finding, demonstrating that steam injection into heavy crude oil reservoirs induces fluid-fluid interactions that promote the breaking of heavy chains and generate low-temperature thermal cracking. This process involves the breaking of key bonds such as C–C, C–S, and C–N, leading to structural modification of the crude oil. In this study, the effect of catalytic hydrothermal cracking was evaluated on a Colombian heavy crude with an API gravity of 11.8°, using a CO₂ atmosphere and iron oleate (OFe₂) as a catalyst at concentrations of 0, 1000, and 2000 ppm. The experiments were conducted in a batch reactor for 66 hours at a temperature of 270 °C and an initial pressure of 450 psi. Following the treatment, a physicochemical characterization of the upgraded crude oil was performed, determining density, viscosity, pour point, asphaltene content, and molecular structure via nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The results showed favorable performance in all experiments, with the combination of 2000 ppm iron oleate and a 25% CO₂ atmosphere emerging as the best condition. Under these conditions, A 53.4% reduction in viscosity at 30 °C, a 1.1 ° increase in API gravity, and a 1.6 °C decrease in the pour point were achieved. ¹H NMR analysis led to the conclusion that side-chain cracking is the dominant mechanism responsible for the viscosity reduction and the observed improvements in physicochemical properties. Overall, the research indicates that catalytic hydrothermal cracking using combined catalyst and CO₂ environments constitutes an effective strategy for in-situ upgrading of heavy crude, facilitating its extraction and contributing to increased recovery factors in oil fields.

* Thesis study

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Adan Yovani León Bermúdez Ph.D. Chemical Engineering Co-Director: Julian Ernesto Sanabria Petroleum Engineering M.Sc., Daniel Ricardo Molina Velasco Ph.D. in Chemistry.

Introducción

Gran parte de los recursos de petróleo en el mundo corresponden a hidrocarburos viscosos y pesados, lo cual hace más difícil su producción debido a sus propiedades fisicoquímicas incrementando su costo de refinación. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales indeseables como vanadio (V), níquel (Ni) y hierro (Fe), así como heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), lo cual complica su procesamiento y degradan la eficiencia de los catalizadores en los procesos de refinamiento (Zhang & Liu, 2022).

Frente a la disminución progresiva de las reservas de crudos convencionales, “la industria petrolera ha mostrado un incremento sustancial en el interés y desarrollo de tecnologías para la explotación eficiente de petróleo pesado” (Wang et al., 2023). La inyección de vapor se ha aplicado principalmente por sus mecanismos de recuperación física, también conocido como "recuperación térmica": Los procesos de recobro térmico son una técnica eficiente y comúnmente utilizada para la explotación de los yacimientos de crudo pesado. Implica la inyección de vapor en el yacimiento petrolífero para reducir la viscosidad del crudo, mejorar su movilidad facilitando su flujo hacia los pozos de producción. Sin embargo, podrían surgir una serie de reacciones químicas denominadas como acuatermolisis, el cual es un proceso que implica la descomposición térmica de compuestos orgánicos, al momento de entrar en contacto el agua caliente inyectada al yacimiento con el crudo, mediante procesos de reacciones químicas que se presenta a temperaturas entre los 200 y 325 °C típicas de la inyección de vapor. Estas reacciones podrían verse favorecidas por la adición de un catalizador, el cual posibilita establecer un escenario donde se reduce la energía de activación necesaria en las reacciones, generando cambios permanentes en las propiedades del crudo. (Salas Chia et al., 2022)

Ahora bien, como se mencionó anteriormente el proceso de acuatermolisis puede ser mejorado mediante la adición de un catalizador que mejora el proceso de transformación de fracciones pesadas, esto es posible gracias a la función primordial de un catalizador la cual es disminuir la barrera energética necesaria para romper enlaces químicos altamente estables presentes en las fracciones pesadas más específicamente los enlaces carbono-azufre (C-S), carbono-nitrógeno (C-N) y carbono-carbono (C-C) (Soliman et al., 2024).

Las investigaciones resaltan que, para los crudos pesados colombianos, el hierro es el metal más eficiente como agente catalizador en el proceso en comparación con el níquel y el molibdeno. autores de investigaciones (León Naranjo (2019), Sanabria Becerra (2023)) resaltan que el uso de este tipo de catalizador de hierro bajo procesos de acuatermolisis representa cambios estructurales y fisicoquímicos profundos en los crudos tratados bajo el proceso de acuatermolisis. Tal como lo resaltan estos estudios, efectos como la capacidad del hierro para disminuir la barrera energética necesaria para romper los enlaces químicos en las fracciones pesadas, al mismo tiempo, sobre el uso de estos precursores metálicos liposolubles logran promover la formación de sulfuros metálicos en el yacimiento. A su vez, estos precursores actúan como catalizadores secundarios in-situ que detienen la repolimerización de radicales libres, evitando que las moléculas vuelvan a unirse para formar compuestos pesados, adicionalmente los catalizadores de hierro actúan como un agente que facilita la ruptura de enlaces carbono-azufre (C-S), cuya energía de activación es de aproximadamente 276 kJ/mol (o 66 kcal/mol), permitiendo que estas reacciones ocurran bajo a las temperaturas de inyección de vapor (200-300 °C).

Ahora bien, en cuanto al uso de oleato de hierro como catalizador en el proceso de acuatermolisis catalítica se justifica su uso por su excepcional eficiencia en la reducción de viscosidad y mejoramiento in-situ de crudos pesados, llegando a superar el rendimiento de otros

catalizadores organometálicos e inorgánicos. Según las investigaciones lideradas por el autor Yun-Rui Li et al. (2018), el oleato de hierro fue sintetizado y aplicado con éxito en el crudo pesado de Shengli (China), donde se demostró ser más eficiente que los oleatos de cobalto (Co) y níquel (Ni). Este metal de transición, en su forma iónica, actúa como catalizador al reducir la energía de activación requerida para la ruptura de enlaces químicos altamente estables en las fracciones pesadas del crudo, particularmente los enlaces carbono–azufre (C–S) y carbono–nitrógeno (C–N), promoviendo reacciones de hidrogenación, apertura de anillos y ruptura de cadenas laterales larga; Al ser un catalizador liposoluble, oleico de cadena larga garantiza una dispersión uniforme y un contacto óptimo con la fase oleosa del crudo. Esta estructura permite que el catalizador reduzca la tensión superficial y forme emulsiones de tipo aceite-en-agua (O/W), lo que incrementa el área de contacto entre el metal y el hidrocarburo, facilitando las reacciones químicas, evidencian mejoras drásticas en la calidad del crudo tratado con oleato de hierro como la reducción de Viscosidad donde se alcanzó una tasa máxima de reducción de viscosidad de hasta el 86.1% utilizando una fracción de masa del 10%. Incluso a dosis bajas, superó significativamente al nitrato férrico inorgánico, en cuanto a estructura molecular este produjo un aumento significativo en el contenido de componentes livianos (saturados y aromáticos) y una disminución en el contenido de resinas y heteroátomos como el nitrógeno (N) y el azufre (S).

Diversas investigaciones se han realizado sobre el uso y efecto de diferentes tipos de catalizadores en el proceso de acuatermolisis de crudos pesados, destacando su capacidad para romper enlaces C-S, C-N y C-C, mejorando así las propiedades reológicas y fisicoquímicas del petróleo. Sin embargo, persiste una gran incertidumbre acerca de los efectos sinérgicos cuando se emplean catalizadores metálicos en presencia de CO₂ durante las reacciones de acuatermolisis (AQ). Esta incertidumbre se centra en la afinidad y compatibilidad del CO₂ con el sistema reactivo,

ya que este gas puede actuar como agente acidificante o modificador de la fase acuosa, potenciando o inhibiendo la actividad catalítica dependiendo de las condiciones de presión parcial, temperatura y solubilidad en el medio lipofílico del crudo pesado.

Por lo anterior, este proyecto tiene como finalidad evaluar el efecto del proceso de acuatermolisis catalítica con oleato de hierro y CO₂ sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano a escala laboratorio en un reactor tipo batch. Para cuantificar el cambio generado sobre el hidrocarburo se emplearon técnicas analíticas avanzadas como punto de fluidez, viscosidad, °API, contenido de asfaltenos y RMN ¹H, profundizando en la interacción fluido-fluido entre el catalizador liposoluble de naturaleza metálica (oleato de hierro), vapor de agua, CO₂ y el hidrocarburo. Para ello, se evaluaron diferentes concentraciones de catalizador y la relación CO₂: N₂ dentro del reactor.

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la acuatermólisis con oleato de hierro/CO₂ sobre las propiedades de un crudo pesado usando técnicas analíticas.

1.2 Objetivos específicos

Evaluar las condiciones de la acuatermólisis con formulaciones de oleato de hierro/CO₂ para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de un crudo pesado colombiano en un reactor a escala laboratorio.

Determinar la variación composicional de los crudos mejorados durante la acuatermólisis con oleato de hierro/CO₂ mediante pruebas contempladas como viscosidad, gravedad API, punto de fluidez y contenido de asfaltenos.

Establecer la relación entre la reactividad y los cambios a nivel molecular de los crudos mejorados usando parámetros moleculares promedio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN ¹H.

2 Estado del arte

2.1 Contexto del Mejoramiento de Crudos Pesados y la Inyección de Vapor

El creciente agotamiento de las reservas de crudos convencionales ha direccionado el interés de la industria petrolera hacia los grandes recursos de crudos pesados y extrapesados. Estos hidrocarburos se caracterizan por su baja gravedad API (típicamente $< 20^\circ$), alta viscosidad ($> 1,200$ cP) y un elevado contenido de fracciones complejas como resinas, asfaltenos y heteroátomos (S, N, V, Ni). Dichas propiedades fisicoquímicas no solo dificultan su extracción y transporte, sino que también incrementan los costos de refinación y el impacto ambiental asociado a su procesamiento (Gounder, 2019; Zhang & Liu, 2022).

Para abordar estos desafíos, los métodos de recuperación térmica asociados a la inyección de vapor, se han consolidado como las técnicas de Recobro Mejorado (EOR, por sus siglas en inglés) más efectivas y ampliamente utilizadas a nivel mundial para la explotación de este tipo de yacimientos. El principio fundamental de esta tecnología consiste en transferir calor al yacimiento mediante la inyección de vapor de agua a alta temperatura y presión, lo que induce una drástica reducción de la viscosidad del crudo, mejora su movilidad y facilita su desplazamiento hacia los pozos productores (Butler, 1991).

Históricamente, la aplicación de la inyección de vapor se ha centrado en sus mecanismos de recuperación física. No obstante, investigaciones pioneras como las de Hyne, Clark y Tyrrell (1982) demostraron que, bajo las condiciones de temperatura y presión típicas de estos procesos (200-325 °C), el vapor de agua no solo actúa como un agente portador de calor, sino que también participa en una serie de reacciones químicas con los componentes del crudo. Este fenómeno, denominado acuatermolisis, implica la ruptura de enlaces químicos (C-C, C-S, C-N) en las

fracciones pesadas, generando cambios permanentes en la estructura molecular del hidrocarburo que resultan en un mejoramiento de sus propiedades más allá del efecto térmico transitorio.

Este descubrimiento abrió una nueva línea de investigación, la acuatermólisis catalítica. La incorporación de catalizadores, especialmente aquellos basados en metales de transición, permite reducir la energía de activación de estas reacciones, acelerando el craqueo de las moléculas pesadas y mejorando significativamente la eficiencia del proceso in-situ. En este contexto, el presente estudio se enfoca en evaluar el efecto sinérgico del CO₂ y un catalizador liposoluble de hierro (oleato de hierro) sobre la acuatermólisis de un crudo pesado colombiano, con el objetivo de cuantificar las mejoras en sus propiedades fisicoquímicas y composicionales mediante técnicas analíticas avanzadas.

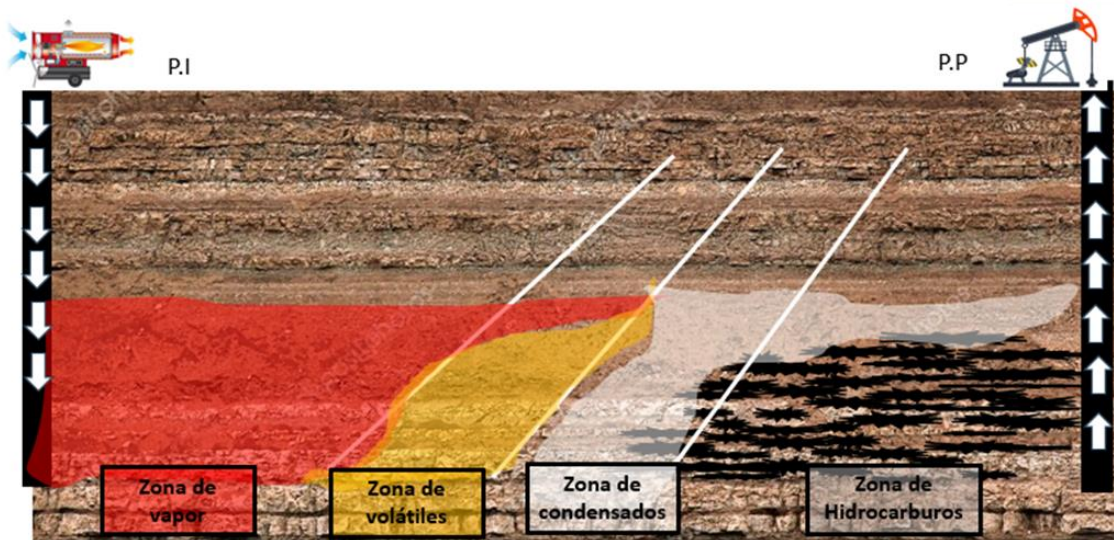
2.1.1 Inyección Continua de Vapor: descripción y zonificación del proceso

Inyección continua de vapor consiste en patrón de inyección en el cual se requiere de un pozo inyector y un pozo productor, estos arreglos están distribuidos y conformados comúnmente por un patrón de 5 puntos invertido, también se puede tener en cuenta patrones de inyección de 7 puntos invertido; donde contamos con un pozo inyector y cuatro pozos productores, allí el vapor húmedo, generado en superficie bajo condiciones controladas de temperatura y presión, es inyectado de manera continua en la formación. Dentro del yacimiento el vapor se desplaza generado un primer contacto con los fluidos presentes generando una estimulación en cuanto a la tasa de producción, durante este proceso se pueden evidenciar tres zonas o etapas clave llevadas a cabo durante la operación de circulación desde superficie hasta hacer contacto con diferentes zonas del yacimiento como lo demuestra la figura 1. En el esquema se muestra que en cercanías del pozo inyector se produce el desplazamiento del frente de vapor, donde el vapor entra en contacto directo con el banco de hidrocarburos, originando una estimulación inicial en la tasa de producción. Este

avance térmico propicia la reducción significativa de la viscosidad del crudo presente en el yacimiento, fenómeno fundamental para facilitar su movilidad. La siguiente zona hace referencia a los compuestos volátiles, donde el vapor hace contacto con el banco de hidrocarburos a medida que progresa es allí donde las fracciones livianas del crudo son destiladas como respuesta al efecto de temperatura, provocando la destilación de las fracciones livianas del petróleo (C₅-C₁₂), incrementando así la proporción de compuestos volátiles y generando solventes naturales que contribuyen al desplazamiento adicional del crudo hacia los pozos productores. En la siguiente etapa se encuentra la zona de condensados la cual es característica por contar con una región de transición de temperatura donde los volátiles se condensan por el diferencial de temperatura entre la zona calentada y la zona que aún no ha sido contactada por el vapor húmedo al disminuir la temperatura con la distancia respecto al pozo inyector, generando condensación de los compuestos volátiles. Este fenómeno ocurre en el límite entre la zona calentada y la porción del yacimiento que aún no ha sido influenciada por el vapor, generando una modificación gradual en la composición y propiedades físico químicas del crudo presente. Posterior a esta, se encuentra la zona inalterada del yacimiento, cercana a los pozos productores, donde el vapor inyectado no ha generado algún impacto significativo y cuyas condiciones originales permanecen prácticamente intactas esta se encuentra más cerca al pozo productor.

Figura 1.

Representación inyección continua de vapor.



Nota: Adaptado de Bernal Correa, D., & León Naranjo, J. (2015). Procesos térmicos aplicados a la explotación de crudos pesados. Universidad de América.

De esta forma al implementar este mecanismo de inyección continua de vapor, logra a aumentar en cierto volumen la producción del crudo en superficie gracias a los efectos y cambios inducidos sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo contactado como, la viscosidad y la movilidad del petróleo dentro del yacimiento. Estos efectos, respaldados en la literatura científica afirman la relevancia de la zonificación térmica (Prats, 1985). concepto fundamental para comprender cómo se distribuye el calor y los efectos sobre el crudo en el yacimiento durante este proceso de recuperación mejorada identificando qué regiones del yacimiento han sido alteradas termodinámicamente por el avance del vapor y la dinámica de patrones de inyección en la ingeniería de yacimientos.

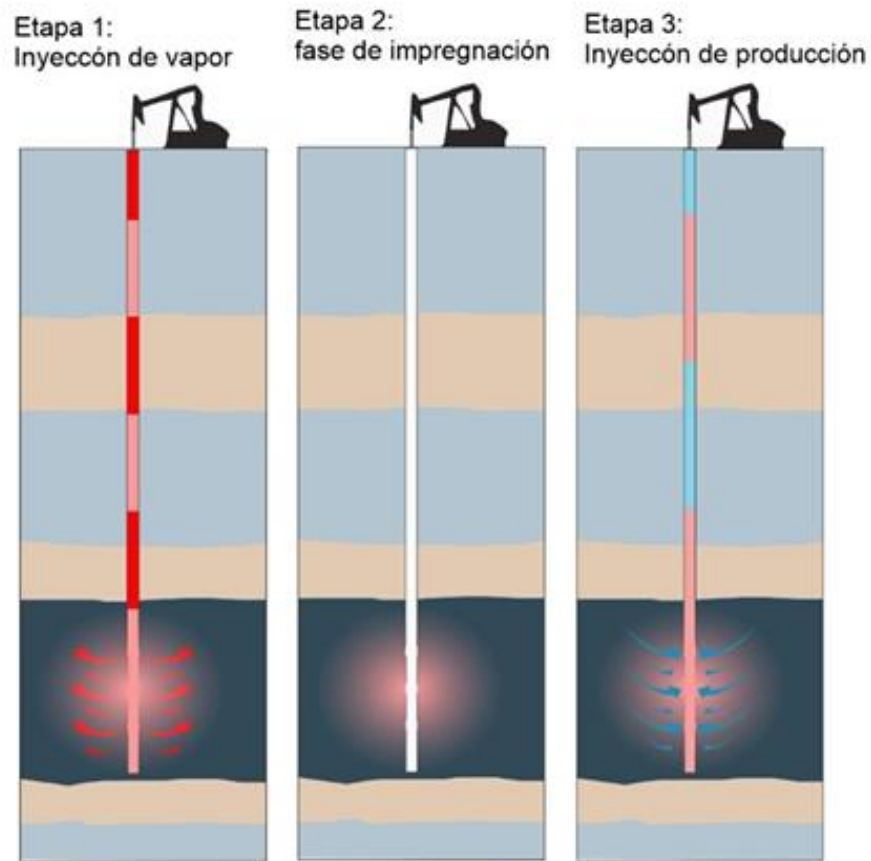
2.1.2 Inyección cíclica de vapor

Inyección cíclica de vapor (ICV) es un proceso que se lleva a cabo como su nombre lo dice por ciclos, donde un ciclo de inyección de vapor está asociado a tres etapas; una etapa de previa de inyección, seguido de una de remojo y finalmente la etapa de producción. En la figura 2 se pueden observar las tres etapas de un ciclo, una etapa de inyección, seguido de una de remojo y finalmente la etapa producción. Adicionalmente, en el esquema se pueden observar las tres etapas mencionadas anteriormente (Vaca et al., 2020).

Durante la etapa de inyección se suministra calor en forma de vapor húmedo a la formación productora, por varios días o semanas según los requerimientos estimados por el ingeniero de yacimiento. Una vez inyectado el volumen de vapor deseado en el yacimiento, se inicia el periodo de remojo, cuyo objetivo es cerrar el pozo para que la energía contenida en el vapor sea transferida hacia la formación y sus fluidos. Inmediatamente después del periodo de remojo, el pozo es abierto a producción hasta que alcanza el caudal económico, definido como el flujo mínimo de producción que cubre todos los costos operativos y genera rentabilidad para justificar su explotación continua. Y en este punto se repite todo el ciclo, este proceso se puede repetir hasta por cuatro o cinco ciclos o a veces hasta que la producción de crudo disminuya a un valor económicamente no viable (Tarek & Meehan, n.d.).

Figura 2.

Proceso inyección cíclica de vapor



Nota. Adaptado de La importancia del petróleo pesado, por (Felix et al., 2013), Oil Field Review, 18(2), pp. 38–58. Copyright 2013 por Schlumberger.

2.2 Acuatermólisis

La acuatermólisis catalítica es un proceso termoquímico que ha demostrado ser efectivo para la mejora de las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados y extrapesados. Hyne, Clark y Tyrrell (1982) presentaron investigaciones donde evidencian el efecto en cuanto al uso de catalizadores metálicos para reducir la viscosidad y modificar la composición del crudo durante la

inyección de vapor. Posteriormente, Weissman (1997) y Moore et al. (1999) profundizaron en los mecanismos y formularon catalizadores dispersos y solubles que optimizan la eficiencia del proceso en condiciones de yacimiento.

Investigaciones más recientes, como las de Kapadia et al. (2015) y Chen et al. (2010), confirman que la incorporación de nano catalizadores (basados en Ni-Mo y Fe-Co, respectivamente) incrementa significativamente la efectividad del proceso. Estos estudios reportaron una reducción del contenido de azufre en un 25–50% y un aumento en la gravedad API de 3–7°, dependiendo del tipo de crudo y las condiciones de operación. Estos resultados muestran la capacidad de los nano catalizadores para facilitar la ruptura selectiva de enlaces C–S y C–N, reduciendo así impurezas y mejorando la calidad del crudo.

Por otra parte, autores como, Xu et al. (2012) y Muraza y Galadima (2015) destacan que la máxima eficiencia se alcanza cuando se emplean catalizadores diseñados para operar tanto en medios acuosos como oleosos, lo que permite una mejor adaptación a las condiciones reales del yacimiento. Estos avances complementan los hallazgos iniciales de Hyne, Clark y Tyrrell (1982) y las mejoras posteriores propuestas por Weissman (1997) y Moore et al. (1999), consolidan la acuatermolisis catalítica como una tecnología clave para el mejoramiento de crudos pesados.

2.2.1 Definición de la acuatermolisis en crudos pesados

la acuatermolisis puede definirse como un proceso térmico dentro de las tecnologías de recuperación mejorada de crudos pesados, en la cual se produce una interacción química fluido-fluido entre el agua en fase vapor y el hidrocarburo. donde en presencia de catalizadores estas interacciones pueden mejorar la eficiencia de activación en las reacciones que ocurren in situ dentro del yacimiento. este proceso provoca una serie de transformaciones químicas que modifican la composición y las propiedades fisicoquímicas del crudo, tales como la ruptura de enlaces carbono–

heteroátomos presentes en las fracciones pesadas del crudo lo que genera una degradación de moléculas de alto peso molecular (aliev et al., 2021; pérez-pérez et al., 2023).

Los principales resultados observados tras la aplicación de la acuatermólisis son:

- Cambio estructural permanente en el crudo tratado.
- Reducción del peso molecular promedio.
- Disminución de la viscosidad.
- Reducción del contenido de asfaltenos y resinas.
- Disminución del contenido de azufre y otros metales.
- Incremento de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Acuatermólisis es el conjunto de varias reacciones químicas que se llevan a cabo entre los 200 y 320 C. el cual se define como la interacción química del vapor de agua y compuestos orgánicos del petróleo crudo en presencia de calor y ausencia de oxígeno, en el que se logra un cambio en la estructura molecular de los compuestos orgánicos (Castillo, 2017). Las reacciones de acuatermólisis son: pirolisis, hidrólisis, reacción del gas al agua (W.G.S.), hidrodesulfuración (HDS) (Murazan & Galadima, 2015); estas dos últimas consisten en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, donde se produce dióxido de carbono CO₂ monóxido de carbono CO,  cido sulfhídrico H₂S, hidrógeno H₂” e hidrocarburos livianos (Murazan & Galadima, 2015).

Adicionar catalizadores puede mejorar la reacción de pirolisis al disminuir la energía de activación para romper los enlaces carbono-carbono C-C, carbono azufre C-S, carbono-nitrógeno C-N y carbono-oxígeno C-O (Cañas, Ramírez & Navarro, 2014). La interacción de compuestos orgánicos y vapor de agua en presencia de catalizadores y minerales del yacimiento da como

resultado el término “acuatermólisis catalítica” (Murazan & Galadima, 2015). La acuatermólisis catalítica está compuesta por dos procesos: W.G.S. e hidrotratamiento.

2.2.2 Propiedades críticas del vapor para acuatermólisis

Propiedades críticas del vapor estas resultan determinantes para garantizar la ocurrencia de los procesos de acuatermólisis, ya que el vapor inyectado debe mantener condiciones termodinámicas específicas que permitan la ruptura de enlaces químicos y la reducción de la viscosidad del crudo. Por consiguiente, Wu y Brown (2005) señalan que “*el rango de temperatura efectivo para las reacciones de acuatermólisis es entre 200–300 °C en yacimientos homogéneos y entre 180–280 °C en yacimientos heterogéneos, debido a la estratificación y a las pérdidas térmicas*”. De igual forma, la presión constituye un parámetro esencial para la estabilidad del vapor durante su desplazamiento en el medio poroso. Según Hascakir (2013), “se requiere un rango de presión óptimo de 15–20 bar para evitar el ‘flash’ del vapor y sostener la fase líquida activa que permite las reacciones químicas”. Estas condiciones operacionales aseguran que el vapor logre conservar la energía suficiente para la ocurrencia de reacciones en la ventana de acuatermólisis.

2.3 Factores que influyen en la acuatermólisis durante la inyección de vapor

Según estudios pioneros sobre la viabilidad y éxito de un proceso de inyección de vapor está ligado a propiedades tanto de la roca como de los fluidos, y parámetros operaciones como geometría de pozos, espaciamiento, tasa de inyección y calidad del vapor (León & Bernal, 2015).

En cuanto a parámetros operacionales se encuentra la fase de inyección esta resulta determinante, ya que “el tiempo mínimo para que el vapor alcance la temperatura umbral requerida en el yacimiento es de al menos 5 a 7 días” (Zhang et al., 2020) de igual forma la interacción entre el vapor y el crudo. Donde Según Butler (1991), “en zonas con una saturación de crudo superior al 45%, el contacto vapor-crudo favorece la ocurrencia de las reacciones de acuatermólisis” Otro

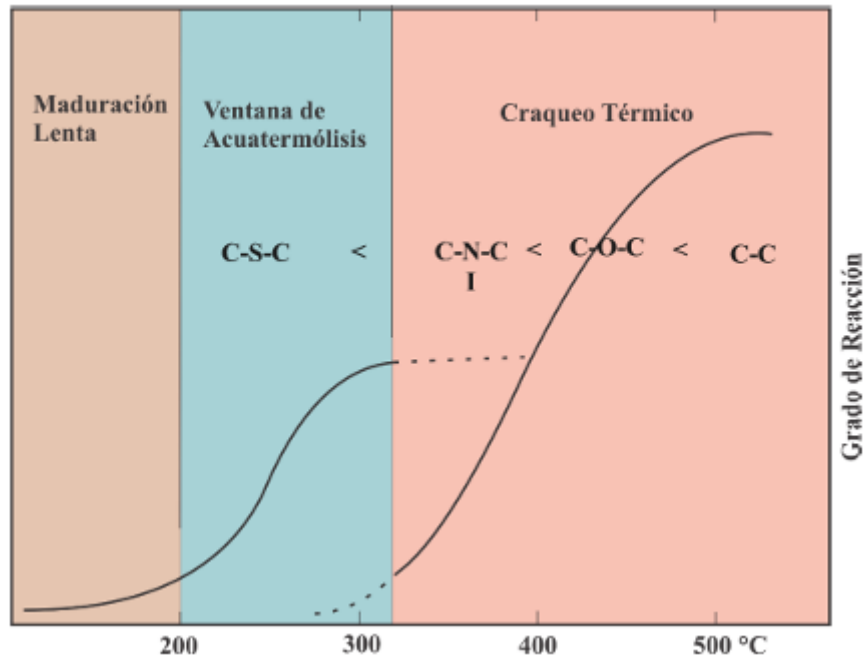
aspecto clave es la presencia de catalizadores naturales en el medio poroso. Hyne (1986) señala que “la existencia de minerales arcillosos como la caolinita, o de metales de transición como el hierro y el níquel, puede reducir significativamente la energía de activación necesaria para las reacciones de acuatermólisis”

2.4 Reacciones de acuatermólisis catalítica

Sobre procesos térmicos de mejoramiento de crudo pesado, se ha identificado la ventana de acuatermólisis como “el intervalo de temperatura comprendido entre 200 °C y 350 °C mostrado en la Figura 3 en el cual se muestra la región en donde ocurren reacciones termoquímicas logrando generar un crudo de menor viscosidad y mayor calidad” (Hyne, 1984). Durante este rango, el contacto prolongado entre vapor y crudo favorece “la ruptura de enlaces C–S y C–N, facilitando la desulfuración y deshidrogenación” (Fan et al., 2004). Asimismo, se inducen subprocesos como craqueo térmico y pirolisis de las fracciones pesadas, donde “parte de los asfaltenos y resinas se transforman en fracciones más ligeras, incrementando la gravedad API y mejorando la movilidad del crudo” (Nares et al., 2010). posterior a este descubrimiento estudios recientes, llevados a cabo por Fan et al. (2004) demostraron que el uso de catalizadores metálicos en este régimen de temperatura “puede reducir la viscosidad hasta en un 70 % y aumentar entre 3 y 8 grados API la calidad del crudo tratado”, confirmando que este intervalo operativo representa el punto óptimo para el mejoramiento in situ de hidrocarburos pesados y extrapesados.

Figura 3.

Ventana de operación para las reacciones de acuatermólisis catalítica.



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.

2.5 Uso de catalizadores en la acuatermólisis

En la búsqueda literaria se han encontrado variedades de trabajos y artículos de investigación relacionados con el tipo de catalizador donde se busca determinar tanto su selectividad y adaptabilidad en la aplicación de procesamiento de crudos pesados.

En la investigación realizada por (Subhasis Maity et al, 2010), clasifican los tipos de catalizadores más empleados para la acuatermólisis catalítica de acuerdo a su solubilidad los cuales son: catalizadores minerales, solubles en agua, solubles en aceite y dispersos. Sin embargo, los catalizadores solubles en aceite y dispersos son ligeramente más activos que el catalizador soluble

en agua. Pero debido a los altos costos que presentan estos catalizadores se opta por la utilización de catalizadores simples solubles en agua. A continuación, se presentará una revisión bibliográfica por tipos de clasificación de catalizador; se tomará mayor importancia investigativa por el tipo de catalizador soluble en agua el cual se va utilizar en el presente trabajo investigativo.

2.5.1 tipos de catalizadores empleados en procesos de acuatermólisis

Catalizadores solubles en agua o también conocidos como hidrosolubles o hidrofílicos son aquellos que tienen afinidad hacia la fase acuosa. son comúnmente usados en procesos de mejoramiento térmico como inyección de vapor, donde bajo efectos generados por las reacciones de acuatermólisis, Su principal ventaja radica en la capacidad de dispersarse eficientemente en la fase acuosa al lograr interactuar directamente con los componentes polares del crudo tales como resinas y asfaltenos, favoreciendo su descomposición térmica y facilitando la reducción de viscosidad del hidrocarburo (Hyne, 1986; Sheng, 2013).

En el estudio titulado “Cambio de las propiedades de resinas y asfaltenos después de la acuatermólisis catalítica” (Yufeng et al.,2006), donde se estudia el efecto de cuatro catalizadores (dos solubles en agua y dos solubles en aceite) sobre las resinas y asfaltenos, extraídos de un crudo pesado proveniente de Liaohe (China), analizando las composiciones del crudo base, mediante un análisis SARA, el cual muestra que su composición en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos es de: 25.35%, 19.17%, 53.14% y 2.34% respectivamente. Para la experimentación se añadieron 5 gramos de crudo a un reactor de acero inoxidable de 500 mL operado en lotes y equipado con agitador magnético. Se agregó 50 mL de ciclo-hexano como donador de hidrógeno.

En cuanto a los catalizadores, Yufeng et al. (2006) describen de forma clara dos tipos según su solubilidad. Por un lado, los catalizadores solubles en aceite, que corresponden a naftenato de níquel (NiN) y naftenato de hierro NFe₂, los cuales se dispersan homogéneamente en la fase oleosa

del crudo, facilitando el contacto con las moléculas de resinas y asfaltenos durante la reacción. Por otro lado, los catalizadores solubles en agua, representados por sulfato de níquel (NiSO₄) y sulfato ferroso (FeSO₄), que al ser inyectados con la fase acuosa promueven reacciones de acuatermólisis en la interfase agua-aceite, generando especies activas que contribuyen a la ruptura de enlaces carbono-azufre y a la disminución de la viscosidad del crudo. Los autores aplicaron ambos tipos de catalizadores en una concentración del 0.1% en peso. Las condiciones de reacción fueron 48 horas a 280 °C; realizada la acuatermólisis catalítica, se analizó el gas producido y las composiciones de asfaltenos y resina residual. Encontrando que Los catalizadores hidrosolubles mostraron un mejor rendimiento que los liposolubles. Demostrando el desempeño en cuanto a la modificación de las propiedades fisicoquímicas del hidrocarburo tratado, especialmente en la descomposición parcial de resinas y asfaltenos, lo que favorece una reducción de la viscosidad y mejoramiento de la calidad del crudo. El orden del efecto en la conversión de mayor a menor en cuanto a los catalizadores metálicos utilizados fue el siguiente: $NFe > Ni > FeSO_4 > NiSO_4$. partiendo de este resultado se realiza un análisis elemental de resinas y asfaltenos antes y después de la acuatermólisis con el catalizador NFe, donde se evidencia que para las resinas y los asfaltenos mejora la relación H/C, y el contenido de oxígeno y azufre, notando una reducción como consecuencia de la desalquilación e hidrotratamiento. Como se muestra en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1.

Análisis elemental resinas y asfaltenos antes y después de la acuatermólisis.

Muestra	%C	%H	%O	%N	%S	%H/C
Resina antes AQ	85.25	10.45	2.41	1.04	0.85	1.47
Resina después. AQ	85.82	9.48	2.38	1.33	0.63	1.38
Asfalteno antes AQ	86.10	9.05	2.33	0.96	1.35	1.26
Asfalteno después AQ	87.16	8.62	2.11	1.04	1.07	1.19

Nota: adaptada a partir de los datos reportados en Yufeng et al. (2006).

De igual manera y continuando con la revisión bibliográfica a cerca de la acuatermólisis catalítica, se encontró que ha tenido grandes avances de investigación, en china; allí se han efectuado pruebas piloto en campos de la cuenca de Liaohe. El estudio titulado “In-situ Upgrading de Petróleo Pesado por tratamiento de Acuatermólisis Bajo Condiciones de Inyección de Vapor” (Jiang, Liu X, Liu & Zhong, 2008), se encontró que el petróleo pesado de Liaohe después de la aplicación de Fe (II) y el efecto sinérgico entre el Fe(II) y el donador de hidrógeno Tetralina (TNH). se demostró que la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos pasó de 17,40% a 24,30% y 19,20% a 24,20%, respectivamente; lo cual indica que la cantidad de hidrocarburos saturados aumentó en un 40% y los hidrocarburos aromáticos en un 26%; por otra parte, la concentración de resinas y asfaltenos disminuyeron del 43.9% al 38.2% y del 19% al 13.3%; es decir, la cantidad de resinas disminuyó en un 13% y de asfaltenos en un 30%; Este

cambio composicional ocasionó que la viscosidad del crudo de Liaohe redujeran un 87% como se presenta a continuación en la tabla 2 los resultados obtenidos de la aplicación de este proceso.

Tabla 2.

Efectividad del proceso de acuatermólisis catalítica en la mejora de crudos pesados.

Ítem analizado	Sin tratar	Tratado con catalizador
Viscosidad [cP] (50 °C)	660.000	133.000
Elementos de análisis.%p		
C	86.8	85.8
H	10.2	12.4
S	0.7	0.1
N	0.8	0.3
Análisis SARA, %p		
Saturado	17.4	21.8
Aromáticos	19.2	23.7
Resinas	43.9	40.4
asfaltenos	19.5	14.1

Nota: Resultados del cambio composicional y reducción de viscosidad del crudo de Liaohe tras la aplicación de acuatermólisis catalítica con Fe (II) y Tetralina (TNH). Fuente: Jiang, Liu, Liu & Zhong (2005).

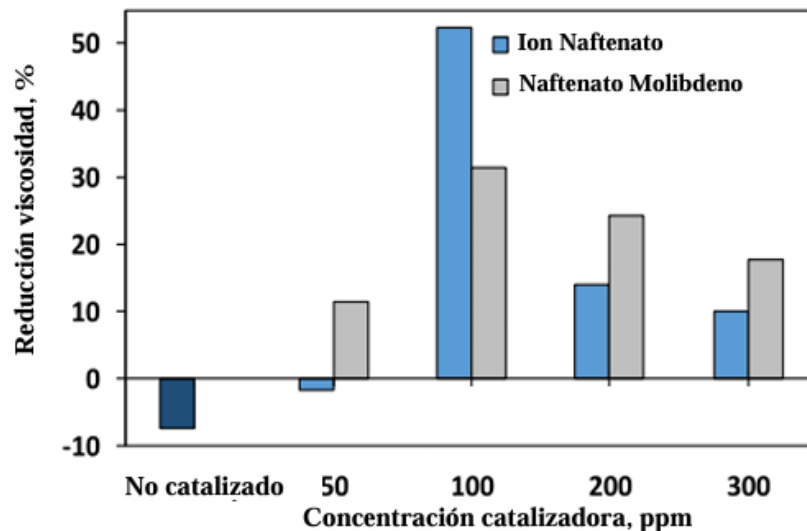
Investigando un poco más a cerca de los procesos de acuatermólisis catalítica más actuales se encontró un trabajo en el cual se estudió “efecto del proceso de acuatermólisis catalítica sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo colombiano” (Leon et al., 2021), en este se propuso la adición de catalizadores como una alternativa optimizada a la inyección de vapor convencional,

con el uso de catalizadores con metales de transición (hierro y molibdeno), donde se estudió el proceso de acuatermolisis catalítica de un crudo pesado colombiano. Las pruebas de reactividad fueron realizadas en un reactor microbatch a 270°C y presión de saturación de 5,5 MPa, durante 66 h, utilizando naftenato de hierro y molibdeno, en concentraciones de 50 a 300 ppm como catalizadores.

Según los resultados obtenidos y medidos en cuanto a reducción de viscosidad revelan que las mayores reducciones se obtuvieron a 100 ppm, con 52,3% para naftenato de hierro y 31,4% para naftenato de molibdeno (Figura 4). Mientras que Para 200-300 ppm, las reducciones fueron menores, evidenciando un óptimo catalítico en esta concentración.

Figura 4.

Porcentaje de reducción de viscosidad para diferentes tipos de catalizadores.



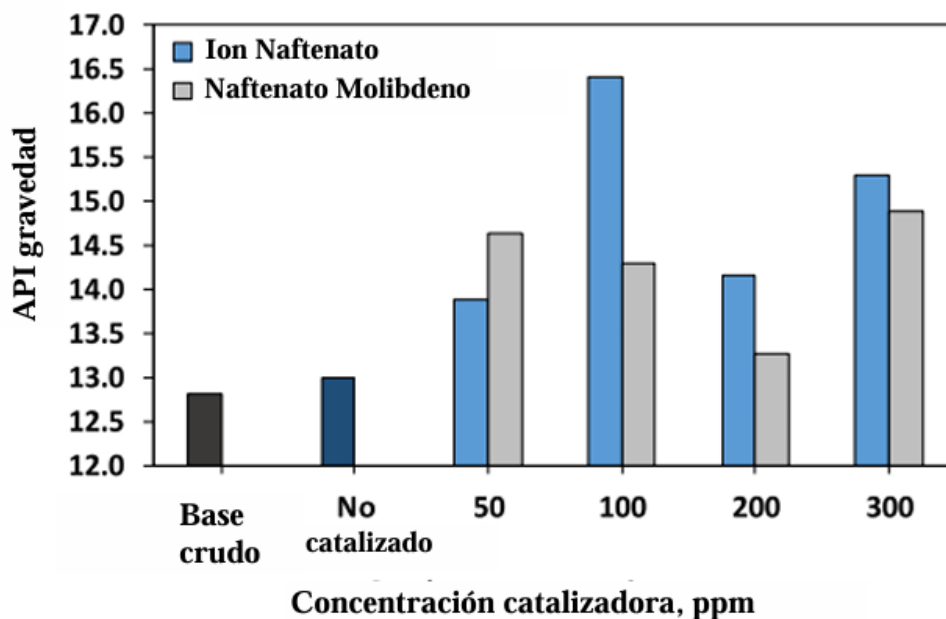
Nota: tomado y adaptado de *fuentes: (Leon et al.,2021)*.

Para la prueba de naftenato de hierro a una concentración de 100 ppm, reportan el mayor aumento en la gravedad API, alrededor de 3,59 unidades. Mientras tanto, para concentraciones de

50, 200 y 300 ppm, el aumento en La gravedad API fue de 1,6, 1,23 y 2,48 unidades, respectivamente.

Figura 5.

Gravedad API del petróleo crudo mejorado.



Nota: La figura 5 tomada de *León et al., 2021* muestra el efecto de diferentes concentraciones de catalizadores solubles en aceite sobre la gravedad API del crudo base tratado.

Se observa que la adición de catalizadores incrementa significativamente la gravedad API, alcanzando el mayor valor con 100 ppm de Ion Naftenato. Este resultado indica que los catalizadores favorecen la conversión de fracciones pesadas a compuestos más ligeros, mejorando así las propiedades fisicoquímicas del crudo. (León et al., 2021). La metodología experimental propuesta en este trabajo afirma que el proceso de acuatermolisis catalítica es un método de recuperación que permite mejorar las propiedades de los crudos.

2.6 Uso de CO₂ con catalizadores solubles en agua para acuatermólisis

Estudios recientes han estudiado la acción sinérgica de CO₂ junto con catalizadores metálicos solubles en agua durante acuatermólisis, revelando que el gas dióxido de carbono mejora la solubilidad del crudo y potencia la actividad catalítica para romper enlaces pesados y disminuir heteroátomos y viscosidad (Abdelsalam et al., 2025).

Desde una perspectiva química, la presencia de CO₂ potencia la actividad de catalizadores solubles en agua, como el sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) el cual al interactuar con sus sitios activos esta sinergia promueve reacciones críticas de hidrogenación, deshidrogenación y ruptura de enlaces carbono-heteroatomos generando una degradación efectiva de moléculas de alto peso molecular con reducciones de hasta un 30.8% en asfaltenos y un 45.8% en resinas, lo que favorece una redistribución composicional hacia fracciones más ligeras.

Como consecuencia, se induce una redistribución composicional hacia fracciones más ligeras, mejorando así la calidad del crudo. Además de los efectos químicos, el CO₂ aporta beneficios físicos que optimizan las condiciones de flujo. Por un lado, su disolución en el hidrocarburo provoca un hinchamiento del crudo, lo que reduce la viscosidad aparente y facilita la difusión del vapor de agua y los catalizadores hacia las fracciones más pesadas. Por otro lado, disminuye la tensión interfacial entre el crudo y las fases inyectadas, favoreciendo el desplazamiento del petróleo en medios porosos y mejorando su movilidad. Estos mecanismos combinados permiten alcanzar reducciones de viscosidad de hasta el 80 %, superando la eficiencia de métodos térmicos tradicionales y del uso de otros gases como el nitrógeno. En conjunto, la implementación de una atmósfera de CO₂ en procesos de acuatermólisis catalítica con catalizadores solubles en agua representa una estrategia innovadora y altamente efectiva para el mejoramiento de crudos pesados. La sinergia química y física generada no solo transforma la composición del

hidrocarburo hacia fracciones más ligeras, sino que también optimiza su movilidad en el yacimiento, lo que contribuye a un incremento en el factor de recobro ya una mayor eficiencia energética en la extracción.

2.7 Resonancia Magnética Nuclear de protón RMN ¹H

La resonancia magnética nuclear (RMN), por sus siglas en inglés, es una técnica analítica fundamental para identificar estructuras orgánicas, proporcionando información detallada sobre el esqueleto de carbonos y los diferentes ambientes de hidrógenos unidos a él (Silva et al., 2016). En estudios de crudos pesados, la técnica de RMN ¹H se emplea para analizar las transformaciones estructurales a nivel molecular como en sus componentes pesados, en las fracciones de resina y el asfaltenos. esta técnica permite observar cómo el catalizador de afecta la estructura química, promoviendo la ruptura o formación de enlaces.

La RMN se basa en las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos. Cuando se colocan en un campo magnético externo, estos núcleos pueden absorber y re-emitir energía en forma de ondas de radiofrecuencia (RF). Los núcleos que son más comúnmente estudiados mediante RMN son los protones (núcleos de hidrógeno) debido a su abundancia y fuerte señal de RMN (Kaseman & Iyer, 2015).

Esta técnica se centra en el estudio de los núcleos de hidrogeno conocida como resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H) es una técnica espectroscópica utilizada para investigar el entorno magnético de los núcleos de hidrógeno (protones) en una muestra, permitiendo determinar la estructura molecular y la distribución de los diferentes tipos de enlaces químicos. En el estudio de hidrocarburos, esta técnica identifica la proporción de protones en distintos entornos, como los aromáticos y alifáticos, basándose en su desplazamiento químico medido en partes por millón (ppm), siendo fundamental en el post tratamiento de acuatermólisis catalítica porque permite

cuantificar el grado de mejora del crudo a nivel molecular, validando que los componentes pesados se han transformado efectivamente en fracciones más ligeras y fluidas.

La interpretación de los espectros de RMN ¹H se realizó mediante la integración de las señales en regiones específicas de desplazamiento químico, lo que permitió cuantificar la distribución de los diferentes tipos de hidrógeno presentes en las muestras de crudo. Con base en la asignación reportada en la Tabla 4, se determinaron las proporciones de hidrógenos alifáticos (en sus posiciones α , β y γ respecto a anillos aromáticos) e hidrógenos aromáticos (Har), así como sus subcategorías (Hm, H₀-T y RCH₂).

Tabla 3.

Regiones y desplazamiento químico de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno.

Tipo de H	Definición	Desplazamiento (ppm)
Har	Átomos de hidrógeno aromático.	6.0 – 9.0
Hα	Átomo de hidrógeno en carbono α (unido a carbono aromático).	2.0 – 4.0
Hβ	Átomo de hidrógeno en carbono β de cadenas alquílicas.	1.0 – 1.9
Hγ	Átomo de hidrógeno del grupo metil (CH ₃) terminal de cadenas alquílicas.	0.5 – 1.0
Hm	Átomos de hidrógeno en mono aromáticos.	6.0 – 7.2
H₀-T	Átomos de hidrógeno en di- a tetraaromáticos.	7.2 – 9.0

Nota: Adaptado de Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*,

Debido a la complejidad estructural de los crudos pesados y con el fin de simplificar su análisis composicional, se recurrió al uso de parámetros estructurales promedios basados en las intensidades relativas de los diferentes tipos de hidrógeno. Diversos autores han propuesto y validado estos parámetros como herramientas efectivas para correlacionar la composición química con las propiedades fisicoquímicas de los crudos y sus fracciones (Hiroyuki et al., 2000; Yasar et al., 2009; Ren et al., 2011; Poveda et al., 2012; Daaou et al., 2015; Duarte et al., 2016). De igual forma el autor León et al. (2020) propone una clasificación más detallada, subdividiendo las regiones alifáticas y aromáticas en hasta 12 grupos diferentes, lo que permite un análisis más fino de la estructura molecular del crudo. No obstante, independientemente del nivel de detalle, los protones se agrupan conceptualmente en cuatro categorías principales para el cálculo de parámetros estructurales promedio: protones alifáticos en posiciones γ (0.5 – 1.0 ppm), β (1.0 – 2.0 ppm) y α (2.0 – 4.0 ppm) respecto a anillos aromáticos, y protones aromáticos (Har) en la región de 6.5 – 9.0 ppm. Esta agrupación, ilustrada en la Tabla 4, constituye la base para la determinación de los parámetros de longitud de cadena (n), número de anillos sustituidos (r) y factor de aromaticidad ($f\alpha$).

- **Número promedio de carbonos en cadenas alquílicas (n):** Este parámetro estima la longitud promedio de las cadenas laterales unidas a anillos aromáticos. Se calcula como la relación entre la suma de los hidrógenos alifáticos ($H\alpha$, $H\beta$ y $H\gamma$) y los hidrógenos en posición α ($H\alpha$), tal como se expresa en la ecuación 1.

$$n = \frac{(H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma})}{H_{\alpha}} \quad (1)$$

- **Número de anillos sustituidos por cadena (r):** Este parámetro indica el grado de sustitución de los anillos aromáticos por cadenas alquílicas como lo indica la ecuación 2. Su cálculo involucra la relación H_γ/H_β y el parámetro n previamente determinado.

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

- **Factor de aromaticidad (f_α):** Este parámetro representa la fracción de hidrógenos unidos a carbonos aromáticos. Se obtiene a partir de la relación entre los hidrógenos aromáticos (H_{ar}) y la suma de los hidrógenos alifáticos y aromáticos. En la práctica, para su cálculo se utilizan las integrales de las regiones alifática (0.5 – 4.5 ppm) y aromática (6.0 – 9.0 ppm).

$$f_\alpha = \frac{H_{ar}}{H_{ar} + H_{alifáticos}} \quad (3)$$

El análisis conjunto de estos tres parámetros permitió establecer una relación entre las condiciones de reacción aplicadas y los cambios estructurales ocurridos en el crudo, facilitando la identificación de los mecanismos dominantes (craqueo de cadenas laterales, desalquilación o aromatización) durante el proceso de acuatermolisis catalítica con oleato de hierro y CO₂.

3 Metodología de la investigación

3.1 Tipo de investigación

Esta investigación es de tipo experimental a nivel de laboratorio, ya que se manipulan deliberadamente las variables de estudio las cuales serían (concentración de catalizador oleato de hierro, presión variando la relación de N₂/CO₂ y temperatura) para observar y medir su efecto sobre las propiedades del crudo pesado como la viscosidad y composición química de fracciones pesadas (asfaltenos) por medio de parámetros moleculares RMN 1H evaluando los cambios presentados una vez finalizada las pruebas bajo condiciones controladas de laboratorio en un reactor tipo batch.

3.2 Equipos de laboratorio

3.2.1 *Crudo Valle medio Magdalena.*

El crudo base utilizado durante las pruebas experimentales proviene de Campo un campo colombiano productor de crudo pesado. Este crudo se caracteriza por una gravedad API de 11.8 °API y una viscosidad de 14600 cP a 30°C lo que lo clasifica como un crudo pesado y viscoso.

3.2.2 *Reactor Batch*

Reactor elaborado de acero inoxidable AISI 316, con volumen mínimo de 186 ml, el reactor dispone de un cuerpo cilíndrico elaborado en acero especial con un peso de 1.278 g y una tapa de rosca interna de 790 g la cual está anclada con las válvulas para realizar la presurización y el respectivo manómetro para detallar las variables de presión. Este equipo es capaz de operar a condiciones de presión y temperatura superior a 1500 psi y 300 °C, respectivamente. Dentro de este se sitúa un agitador magnético para garantizar una homogenización de los fluidos durante el ensayo, para el control de temperatura se cuenta con una plancha de calentamiento la cual se ajusta manualmente a la temperatura requerida; para la parte de sellado del reactor antes de roscarlo o tapanlo se utiliza un sello de grafito, el cual permite la hermeticidad a altas presiones y temperaturas.

3.2.3 Equipo de calentamiento

Para evaluar la reacción del proceso termo catalítico se dispone de un manta de calentamiento que permite llegar a la temperatura necesaria para el desarrollo de las pruebas en los rangos establecidos. Esta manta tiene un controlador electrónico de temperatura, el cual permite graduar la temperatura y mantenerla constante durante las pruebas. Finalmente, la superficie del sistema de calentamiento y reactor se recubre con fibra de vidrio en la parte superior para mantener la temperatura durante el tiempo necesario para realizar la prueba.

3.2.4 Centrifuga

Centrifuga Hettich Universal 320 R. este equipo es utilizado para realizar una separación bifásica (crudo y agua). La centrifuga presenta de 12 posiciones para tubos de ensayo tipo falcon, se utiliza una velocidad de rotación de 6.000 revoluciones por minuto durante 20 minutos, para la separación del contenido de agua contenida en el crudo. Esta rotación permite que los fluidos de menor densidad se ubiquen en la parte superior y los de mayor densidad en la parte inferior.

3.2.5 Viscosímetro rotacional

Para esta prueba, se utiliza un viscosímetro rotacional B-One Plus @Lamy Rheology, el cual tiene un rango de torque desde 0,05 a 13 mNm y un número ilimitado de velocidades entre 0,3 y 300 rpm. Este equipo cuenta con 7 diferentes husillos rotatorios y un sensor de temperatura, permitiendo ajustar parámetros como tiempo, velocidad de rotación y sistema de unidades. Para mantener una temperatura constante durante las mediciones, el viscosímetro se encuentra acoplado a un baño de circulación refrigerado (marca VWR), el cual permite variar la temperatura en un rango de -40 °C a 200 °C. El equipo cumple certificación bajo las normas ISO 9001 e ISO 14001.

Para establecer las condiciones iniciales del experimento previo al sellado del reactor, se implementó un sistema de presurización basado en la técnica de presiones parciales. Partiendo de una presión base de 500 psi, se inyectó dióxido de carbono (CO₂) hasta alcanzar las concentraciones relativas deseadas del 25%, 50% y 75% en la mezcla gaseosa. La selección de una presión inicial de 500 psi (aproximadamente 3.45 MPa) es crítica, ya que garantiza que, a la temperatura de análisis, el agua presente en el sistema se encuentre en estado de vapor sobrecalentado.

3.2.6 Equipos de Apoyo

Se utilizan diferentes equipos como complemento a los ya mencionados en la preparación y caracterización de las muestras como Balanza analítica, micropipeta, horno para secado de muestras, equipos de seguridad y protección personal EPP.

3.2.7 Picnómetro

Teniendo en consideración las propiedades del hidrocarburo que se analiza en la presente investigación dentro de los objetivos planteados esta la determinación de densidad, Para esto se seleccionó el método del picnómetro como técnica fundamental, el cual se rige bajo la Norma Internacional ASTM D70-09, la cual garantiza la estandarización, repetibilidad y comparabilidad de los resultados obtenidos, asegurando su validez en el contexto de la investigación científica y técnica. La utilización de un picnómetro de tipo Gay-Lussac, con un volumen calibrado de 5,015 ml y un peso de 14,8559 gr “medido en laboratorio”, permite realizar mediciones de alta exactitud al minimizar los errores asociados a la manipulación y al proporcionar un control volumétrico constante del picnómetro.

3.2.8 Espectroscopia de RMN ¹H

Para determinar los cambios que ocurrieron a nivel molecular en la estructura química y composicional de los crudos, se realizan pruebas en el equipo Bruker AVIII, el cual funciona bajo

un campo magnético de 9.4 T a 400 MHz. Para realizar estas lecturas, las muestras a analizar se diluyen en una disolución de cloroformo deuterado (CDCl₃) en una proporción de 4% de peso.

Los espectros obtenidos de cada muestra fueron procesados y analizados mediante el software MestReNova (Mestrelab Research, 2023). Como primer paso, se realizó la calibración del espectro utilizando la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna, seleccionando dicho compuesto en la librería de disolventes del software. Posteriormente, se llevó a cabo la corrección manual de la línea base, un procedimiento crítico para garantizar la precisión de las integraciones posteriores (Claridge, 2016). Durante este ajuste, se tuvo especial cuidado de no generar valles o distorsiones en la línea base, ya que estos afectan directamente el cálculo de las áreas de integración y, por consiguiente, la cuantificación de las regiones de interés. Una vez corregida la línea base, se procedió a la integración de las señales, eliminando de las regiones de integración aquellas correspondientes al disolvente para evitar interferencias. Finalmente, se ordenaron los valores de la tabla de integración según los parámetros establecidos, verificando que ningún valor resultara negativo, tal como se indica en el procedimiento estándar para el procesamiento de espectros de RMN (Mestrelab Research, 2023).

Para garantizar la precisión de la integración de las señales espectrales, cada espectro de RMN ¹H fue sometido a un proceso de integración triplicada. Utilizando el software MestReNova, se integraron las 12 regiones de desplazamiento químico definidas en la Tabla 4 en tres sesiones independientes, reiniciando el proceso de selección de regiones en cada ocasión. Las tres integraciones se compararon gráficamente para verificar su consistencia, aceptando únicamente aquellas donde la variación entre las tres medidas fue inferior al 5%. Una vez verificada la consistencia, se calculó el valor promedio de las tres integraciones para cada región y cada muestra. Este procedimiento se aplicó tanto al crudo base como a los ocho crudos tratados mediante

acuatermólisis catalítica. Los valores promedio obtenidos fueron utilizados para calcular los parámetros estructurales promedio (fracción de hidrógenos aromáticos f_a , grado de sustitución r y longitud promedio de cadenas alquílicas n) mediante las ecuaciones 1, 2 y 3.

3.3 Diseño Experimental y Procedimiento

La metodología empleada para el desarrollo de este trabajo investigativo consiste en realizar cierto número de pruebas con el fin de realizar un estudio comparativo. Las muestras fueron sometidas al proceso de acuatermólisis a una temperatura constante partiendo desde la ventana de acuatermólisis establecida en el rango de temperatura entre 200°C y 325°C, de la cual se escoge una temperatura promedio de 270°C. En cuanto a la selección del valor fijo de presión inicial siguiendo la ley de los gases de Gay Lussac se selecciona una presión de 450 psi en el reactor con el fin de garantizar que se alcance la presión de saturación para las temperaturas escogidas. Se realizaron 9 experimentos donde se fijaron las cantidades de catalizador oleato de hierro y las concentraciones de CO₂, finalizadas las pruebas se realizó la caracterización fisicoquímica del crudo en cuanto a viscosidad, densidad, punto de fluidez y RMN.

En la Tabla 4 se muestra el número de pruebas y las condiciones establecidas para la presente investigación, el cual permitirá comparar bajo condiciones controladas ($P = 450$ psi, $T = 270$ °C, $t = 66$ h), el desempeño del catalizador OFe sobre las propiedades del crudo mejorado sometido a proceso de acuatermólisis junto con la adición de CO₂.

Tabla 4.*Diseño experimental pruebas a realizar.*

Muestra	Catalizador [ppm]	CO₂ [%]
HC. Base	-	-
#2	0	75
#3	2000	75
#4	2000	50
#5	0	0
#6	2000	25
#7	1000	0
#8	2000	0
#9	0	25

Con este diseño experimental se evalúa el efecto y la sinergia del catalizador oleato de hierro en combinación con diferentes concentraciones de CO₂. Se establecen un total de 9 experimentos, de los cuales el primero corresponde al hidrocarburo base (HC. Base), el cual se refiere al crudo puro sin ser sometido a ningún proceso de acuatermolisis; esta muestra será utilizada como referencia comparativa frente a los resultados obtenidos en las demás pruebas. En los experimentos restantes, se varían dos variables: la concentración de ion metálico del catalizador (0 ppm, 1000 ppm y 2000 ppm) y la concentración de CO₂ (0 %, 25 %, 50 % y 75 %). La selección del catalizador oleato de hierro responde a que estudios previos han demostrado que este tipo de compuestos genera mejoras significativas en las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados.

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 montaje prueba acuatermólisis

Inicialmente, se evalúan las condiciones de limpieza de la tapa y base del reactor para asegurar que no se encuentren residuos de pruebas anteriores, posteriormente cada uno de los accesorios son pesados y se registra su peso. Una vez pesado el reactor, se tara la balanza y se agregan 30 g de crudo, 15 g de agua desionizada y el porcentaje de catalizador correspondiente según la prueba. Posterior a la carga de los fluidos, se ingresa un sello de grafito para prevenir fugas y se engrasan las roscas del reactor para proceder a su cierre y posterior pesaje. Terminado el primer cierre, el reactor se lleva a una prensa mecánica, en la cual se ajusta la tapa con una llave para garantizar un cierre hermético que asegure el aislamiento del sistema. Completado el cierre, el reactor es presurizado con gas nitrógeno (N₂) hasta alcanzar la presión requerida para la prueba. Para comprobar la ausencia de fugas, el reactor presurizado se sumerge en agua, verificando así su hermeticidad. A continuación, se realiza nuevamente la medición de peso del reactor para conocer su variación debido a la presurización con nitrógeno. Posteriormente, se configuran los equipos de calentamiento a la temperatura requerida y se ingresan los reactores de forma centrada, colocando una cubierta de fibra de vidrio en la parte superior que actúa como aislante térmico. Una vez alcanzada la temperatura establecida en el diseño experimental, se inicia la medición del tiempo de reacción. Finalizado el tiempo de prueba, los equipos de calentamiento se apagan, el reactor se retira y se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez que el reactor está a temperatura ambiente, se pesa nuevamente para corroborar su peso. Posteriormente, se lleva 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. Luego, se procede a abrir los reactores y extraer los fluidos, los cuales se depositan en tubos de centrífuga de 15 ml. Finalizado el envase,

los tubos son pesados y llevados al equipo de centrifuga durante 20 minutos a 6000 rpm. Una vez separado el crudo del agua mediante la centrifugación, se extrae el agua y se almacena el crudo en un recipiente rotulado para su posterior caracterización.

3.5 Métodos de caracterización

3.5.1 *Reproducibilidad y análisis estadístico*

Para garantizar la robustez y reproducibilidad de los resultados experimentales, todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado o duplicado, según el tipo de medición. En el caso de la densidad mediante el método del picnómetro (sección 3.5.2), cada muestra fue medida tres veces, reportando el valor promedio. Para la cuantificación del contenido de asfaltenos (sección 3.5.4), las mediciones gravimétricas se realizaron por triplicado, utilizando una balanza analítica con precisión de ± 0.0001 g. En cuanto al análisis por espectroscopia de RMN ¹H (sección 3.5.3), cada espectro fue integrado tres veces en las 12 regiones de desplazamiento químico definidas en la Tabla 4, verificando la consistencia de las áreas mediante comparación gráfica. Se consideró que un dato era consistente cuando la variación entre las tres integraciones era inferior al 5%. Una vez confirmada la repetibilidad, se calculó el valor promedio de las tres integraciones para cada región y cada muestra, valores que fueron utilizados en el cálculo de los parámetros estructurales promedio (n , r , f_a). Los coeficientes de variación obtenidos fueron inferiores al 5% en todos los casos, lo que confirma la alta reproducibilidad de las mediciones.

3.5.2 *Determinación de la viscosidad*

En cuanto a las medidas de viscosidad realizadas a la muestra de crudo que previamente fueron sometidas a procesos de acuatermolisis, se procede a realizar la medida de viscosidad medida a partir de un baño de temperatura mantenida a 3 diferentes medidas de temperatura (30,

45, y 60 °C) para posteriormente analizar la variación de viscosidad en función de la temperatura como se mostrara gráficamente en los resultados.

3.5.3 *Determinación densidad*

Densidad se determinó mediante el método del picnómetro, inicialmente se realizó la verificación de que el equipo se encuentre limpio y en condiciones óptimas para ejecutar las mediciones. Se registraron dos datos en la balanza, el peso del picnómetro antes y después de llenarlo de crudo y se registra el valor constante de volumen del picnómetro. para así finalmente hallar las densidades del crudo base y los crudos mejorados mediante la ecuación 4.

$$\rho_{oil} = \frac{\text{masa picnómetro}_{lleno} - \text{masa picnómetro}_{vacío}}{\text{Volumen picnómetro}} \quad (4)$$

Donde.

ρ = densidad del crudo medida a condiciones de laboratorio en unidades de $\frac{gr}{cc}$

$\text{masa picnómetro}_{lleno}$ = masa del picnómetro vacío g_r

$\text{masa picnómetro}_{vacío}$ = masa del picnómetro una vez lleno de crudo g_r

$\text{Volumen picnómetro}$ = volumen constante estandarizado para el picnómetro utilizado 5.151 cc

De igual forma para representar estos valores de densidad en grados °API se realiza la correlación usando la norma ASTM D125, en donde la densidad medida a temperatura ambiente, usando las tablas de corrección por temperatura (Tablas 53 A y B en ASTM D1250) se reporta a 15°C (o 60°F). La cual es fundamental en las mediciones de densidad ya que cuando se mide la densidad de un crudo o producto derivado del petróleo en el laboratorio, esta se hace a una temperatura específica (temperatura ambiente del laboratorio o temperatura de muestra). Sin

embargo, para fines de comercialización, fiscalización, control de calidad y comparación técnica, todos los valores deben referenciarse a una temperatura estándar internacional a 15°C (60°F),

Una vez ajustados los valores de densidad bajo la norma estándar ASTM D1250 se procede a determinar la gravedad °API en función de la densidad calculada anteriormente, para ello se usan las ecuaciones 5 y 6, donde ya conocemos la densidad del crudo a 15°C

$$GE_{fluido} = \frac{\rho_{oil}}{\rho_{agua}} \quad (5)$$

$$°API_{oil} = \frac{141.5}{GE_{fluido}} - 131.5 \quad (6)$$

Donde:

GE_{fluido} = gravedad específica del crudo medido a condiciones estándar.

ρ_{oil} = densidad real del crudo bajo la norma ASTM D125.

ρ_{agua} = densidad de fluido de referencia (agua).

API_{oil} = gravedad API del crudo a condiciones estándares bajo la norma (ASTM D125 A 15°C).

Adicionalmente, con el fin de asegurar la calidad de los datos, cada determinación de densidad se realizó por triplicado para cada muestra de crudo (crudo base y crudos tratados). Para ello, se tomaron tres veces las medidas de densidad por medio del método del picnómetro a cada muestra, midiendo la masa del picnómetro lleno, vacío y temperatura ambiente para después realizar promedio y con este dato representativo de densidad se realiza la correlación usando la norma ASTM D125 tal como se describió anteriormente. En los resultados finales se reporta el valor promedio de las tres mediciones, junto con su desviación estándar, como estimador de la variabilidad experimental. En todos los casos, la desviación estándar fue inferior a ± 0.0005 g/cm³, lo que representa un coeficiente de variación menor al 0.5%.

3.5.4 *Punto de fluidez*

La determinación del punto de fluidez se realizó bajo la norma ASTM D97: “Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products” siendo este el método más tradicional y ampliamente utilizado en la industria, consiste en la medición de la temperatura más baja a la cual el fluido aun presenta flujo o movimiento, bajo condiciones de prueba estandarizadas por la norma como; Tiempo de observación Angulo de caída y tiempo de observación. A continuación, se describe la metodología empleada:

Preparación de la muestra: Se tomó una muestra de crudo y se colocó en un frasco de prueba que cumple con las dimensiones estándar especificadas en la norma. Se adicionaron 12 cc de crudo al frasco.

Acondicionamiento inicial: El frasco con la muestra se introdujo en un baño termostático. De acuerdo con la norma ASTM D97 para crudos pesados, la temperatura de partida fue de 30 °C (temperatura ambiente controlada). La temperatura del sistema de enfriamiento se monitoreó continuamente mediante una termocupla sumergida en el baño.

Enfriamiento y observación: Una vez estabilizada la temperatura inicial, se procedió a disminuir la temperatura del baño en incrementos de 3 °C. Después de cada descenso, se esperó un tiempo aproximado de 15 minutos para que la muestra y el baño alcanzaran la nueva temperatura de manera uniforme. Al finalizar cada periodo de estabilización, se retiró el frasco del baño y se inclinó suavemente hasta un ángulo de 45° para observar si el crudo aún presentaba movimiento.

Continuación del ensayo: Si se observaba movimiento del crudo al inclinar el frasco, se repetía el ciclo: se disminuía la temperatura otros 3 °C, se esperaba el tiempo de estabilización y se volvía a realizar la observación.

Registro del punto de fluidez: Este procedimiento se repitió hasta alcanzar una temperatura en la cual, al inclinar el frasco, el crudo ya no mostrara flujo alguno. La temperatura más baja a la que se observó movimiento se registró como la temperatura base. Siguiendo lo estipulado por la norma ASTM D97, el punto de fluidez final se reporta sumando 3 °C a dicha temperatura (es decir, la última temperatura a la que el crudo aún fluía).

3.5.5 Contenido de asfaltenos

En este estudio la cuantificación de asfaltenos se realizó siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ASTM D6560, “Standard Test Method for Determinación of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products”, complementada con criterios de la norma ASTM D3279 para n- heptanos insolubles, De acuerdo con ASTM D6560 y ASTM D3279.

En cuanto al procedimiento realizado para la obtención de asfaltenos se tomó una muestra representativa del crudo pesado previamente deshidratado y desgasificado. La muestra fue diluida con un solvente no polar, *n-heptano* (C₇H₁₆), en una relación volumétrica 1:40 %p/p adecuada para promover la precipitación de los asfaltenos. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante por un 1h a temperatura constante de 150°C, para así lograr la precipitación de los asfaltenos, la completa interacción entre el solvente y los compuestos polares del crudo se logró una vez pasadas 24h de reposo. Posteriormente, la suspensión de asfaltenos obtenida se filtró en un papel filtro para separar la fase sólida (asfaltenos precipitados) de la fase líquida (máltenos) se utilizó papel filtro de la referencia Whatman N°42.

Seguidamente con el fin de eliminar las resinas remanentes en la fracción de asfaltenos presentes en el papel filtro y obtener una separación y medida más efectiva, se realizó un lavado complementario mediante extracción Soxhlet. En esta etapa, los asfaltenos fueron colocados en un cartucho de celulosa y sometidos a un ciclo de extracción continua con n-heptano durante un periodo de aproximadamente 48 horas. Este proceso garantizó la eliminación efectiva de los compuestos parcialmente solubles y la obtención de una fracción de asfaltenos limpia.

El procedimiento descrito se realizó por triplicado para cada muestra de crudo (crudo base y ocho crudos tratados). Para ello, se realizaron 3 medidas independientes de cada crudo, siguiendo en paralelo todo el protocolo de dilución con n-heptano, filtración, extracción Soxhlet y pesada anterior mente descrito. En cuanto a los valores reportados en la sección 4.4 corresponden al promedio de las dos determinaciones. La diferencia entre ambas mediciones fue inferior a $\pm 0.05\%$ en peso de asfaltenos en todos los casos, evidenciando una excelente reproducibilidad del método gravimétrico empleado.

4 Resultados y análisis de resultados

Los resultados obtenidos de la caracterización física de las muestras de crudo tratadas mediante el proceso de acuatermólisis catalítica se presentan a continuación, comenzando por las propiedades reológicas fundamentales: densidad, viscosidad, punto de fluidez.

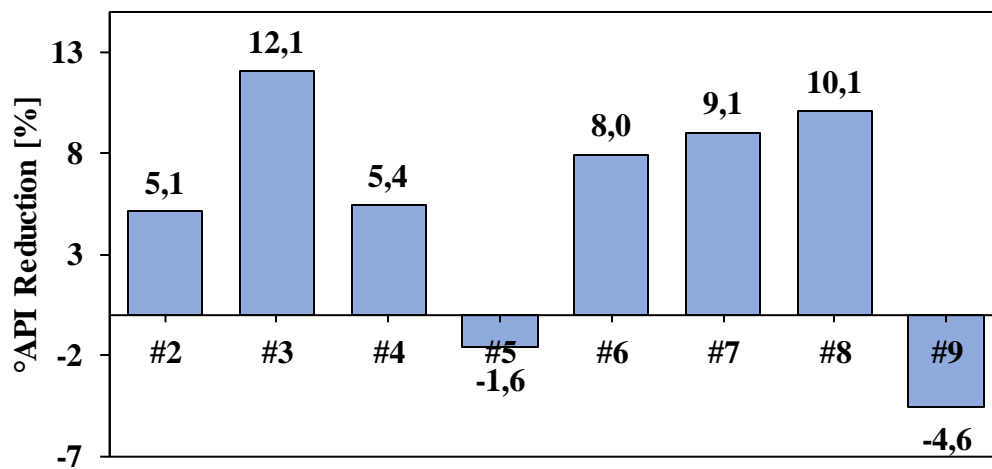
4.1 Densidad

A continuación se presenta en la figura 6 los resultados de gravedad $^{\circ}$ API obtenidos por medio del método del picnómetro. Los resultados muestran que existe una diferencia moderada en las gravedades API de los crudos post tratamiento de procesos de acuatermólisis. Los resultados permiten indicar que sus variaciones dependen de la contribución de los componentes del crudo y el efecto causado por el catalizador y el uso de CO₂. Lo anterior se puede confirmar al observar

que al variar la concentración de catalizador y los ambientes de presión con CO₂ se produce una variación selectiva sobre el crudo mejorado, dando como resultado el mejor desempeño cuando se combina una concentración de catalizador de 2000ppm junto con un 75% CO₂.

Figura 6.

Porcentajes de reducción de densidad en °API de los experimentos sometidos a acuatermolisis catalítica.

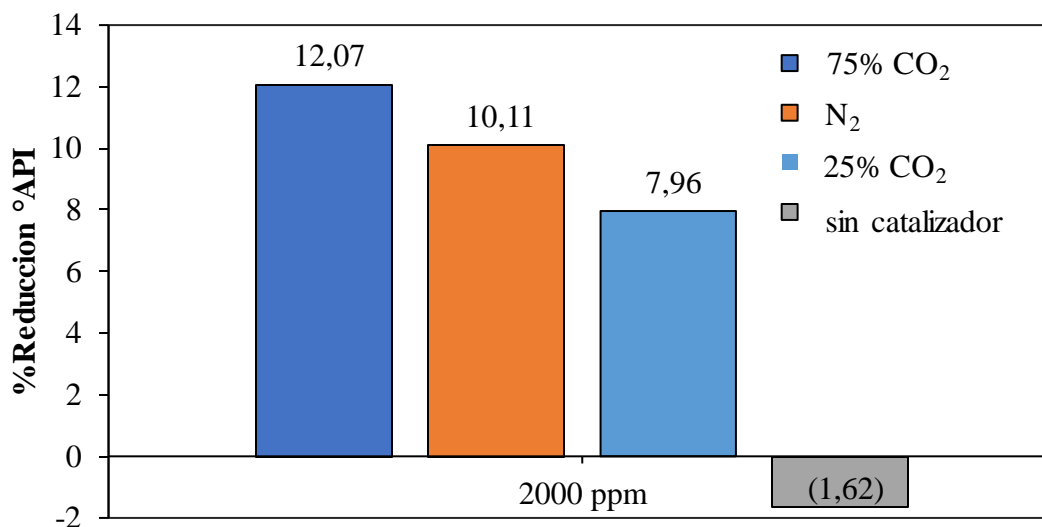


Los resultados de °API, expresados como porcentaje de reducción respecto al crudo base (HC. Base), muestran que la mayoría de los tratamientos de acuatermolisis logran mejorar la calidad del crudo es decir aumentar su gravedad °API, con excepción de los ensayos #5 y #9 que presentan valores negativos indicando que hubo un decaimiento en el valor de gravedad °API tras el tratamiento.

El ensayo #3 corresponde a condiciones de (2000 ppm de catalizador + 75% CO₂) alcanza la máxima mejora en °API (12.1%), seguido por el #8 de (2000 ppm + 0% CO₂) con 10.1%. Esto indica que el catalizador por sí solo es altamente efectivo, y que la adición de CO₂ al 75% potencia aún más su efecto.

Figura 7.

Efecto catalizador evaluado en ambientes CO₂ y N₂



Como se puede observar en la Figura 7. Se presentan en % de cambio o mejora de la variable °API de las muestras tratadas por acuatermólisis catalítica, tomando como referencia al crudo base el cual presenta una gravedad de 11.8 °API. Los resultados permiten evidenciar que la presencia del catalizador (oleato de hierro) tiene un efecto positivo en los dos ambientes evaluados CO₂ (25%, 75%) y N₂ 100% en presencia con una concentración máxima de catalizador de 2000 ppm (OFe₂), mientras que la condición sin catalizador la cual fue sometida al proceso de acuatermólisis con atmosfera de N₂ muestra una ligera disminución “desmejoramiento °API” en (-1.62%), lo que evidencia la necesidad del catalizador para mejorar la calidad de crudo.

En cuanto al ensayo realizado con una concentración de 75% de CO₂ se obtuvo el mayor aumento, con un incremento aproximado del 12.07% en °API, seguido de la atmósfera de N₂ con 10.11% y de 25% CO₂ con 7.96%. Estos resultados indican que la combinación de altas concentraciones de CO₂ con el catalizador favorece en mayor medida las reacciones de ruptura de fracciones pesadas y la generación de compuestos más ligeros, lo que se refleja en el aumento de

la gravedad API. Cabe destacar que el efecto positivo del CO₂ es dependiente de su concentración, ya que a 25% la mejora es inferior a la obtenida en atmósfera inerte.

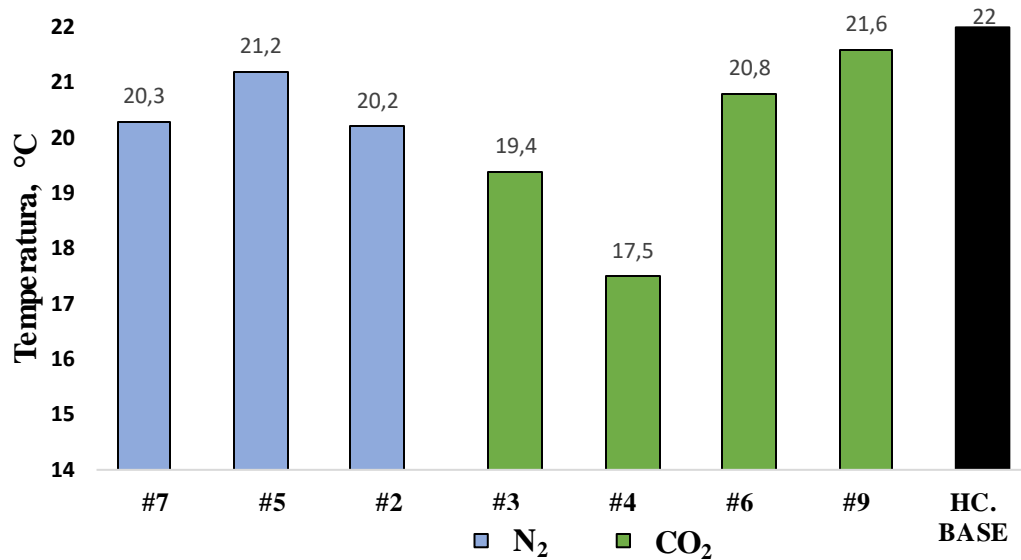
4.2 Punto de fluidez

La figura 8 muestra los resultados del punto de fluidez. Esta propiedad es un parámetro reológico de gran importancia en el transporte y manejo de hidrocarburos, ya que permite determinar la temperatura mínima a la cual un fluido deja de fluir bajo condiciones específicas. Este parámetro adquiere especial relevancia cuando los hidrocarburos son transportados por ductos o almacenados en superficie, donde pueden estar expuestos a condiciones de temperatura ambiente, Los resultados describen una tendencia de disminución del punto de fluidez en los 8 escenarios. En las muestras #4 (50% CO₂;2000ppm), #3 (75% CO₂;2000ppm), la reducción del punto de fluidez es mayor y puede asociarse a: disminución de interacciones entre fracciones pesadas, alteración de estructuras cristalinas parafínicas y una transformación parcial de resinas y asfaltenos en fracciones más móviles.

Se observa una reducción general del punto de fluidez respecto a la muestra base (22 °C), lo que indica una mejora en las propiedades de flujo del crudo a bajas temperaturas. Las muestras tratadas con 2000 ppm de catalizador presentan, en general, los valores más bajos de punto de fluidez, destacándose la muestra #4 la cual contiene 2000ppm de catalizador y 50% CO₂ con una reducción cercana a 5 °C. Este comportamiento sugiere que el tratamiento aplicado favorece la modificación de las fracciones responsables de la solidificación del crudo, lo cual resulta beneficioso para su transporte y almacenamiento en condiciones de superficie.

Figura 8.

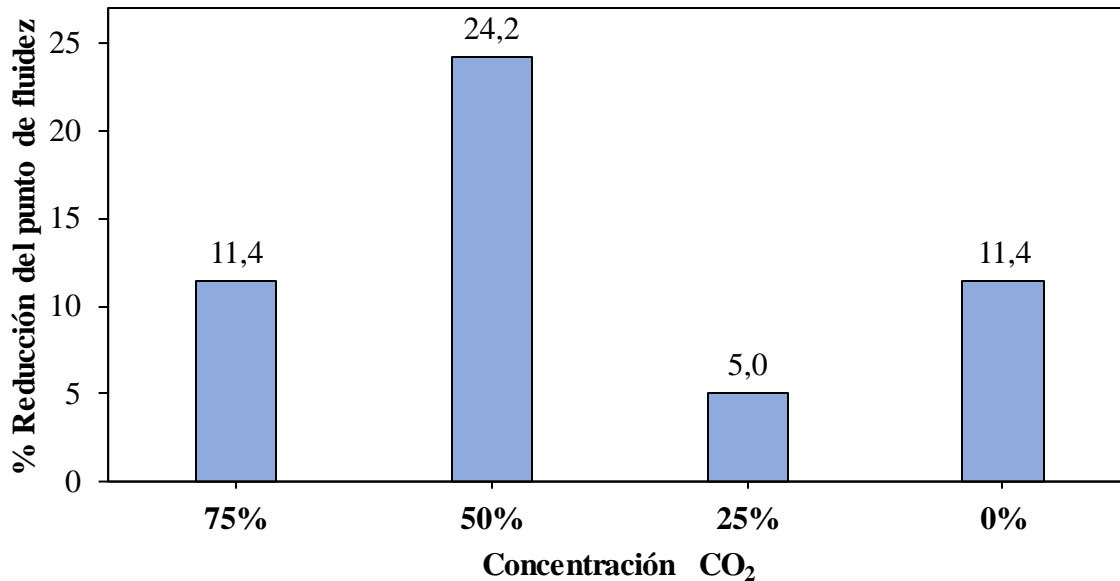
Punto de fluidez en °C de ambientes de N₂ y CO₂ en los crudos tratados con acuatermolisis catalítica.



En la Figura 9. se presenta el porcentaje de reducción del punto de fluidez del crudo tratado respecto al crudo base para las diferentes atmósferas ensayadas, empleando en todos los casos la concentración máxima de catalizador (2000 ppm de oleato de hierro). Se observa que la atmósfera con 50% de CO₂ produjo la mayor disminución del punto de fluidez, superando claramente a las atmósferas de 75, 25 y 0% de CO₂, lo que indica que esta composición de gas favorece más eficazmente las transformaciones termo-catalíticas responsables de mejorar la fluidez del crudo.

Figura 9.

Efecto de catalizador en diferentes ambientes de CO₂ bajo concentración de catalizador 2000ppm.



Nota: Los valores sobre las barras indican el porcentaje de reducción del punto de fluidez respecto al crudo base

La Figura 9 confirma que el oleato de hierro a 2000 ppm, junto con CO₂, reduce efectivamente el punto de fluidez del crudo bajo el proceso de acuatermolisis catalítica. La concentración óptima de CO₂ al 50% genera la mayor disminución observada.

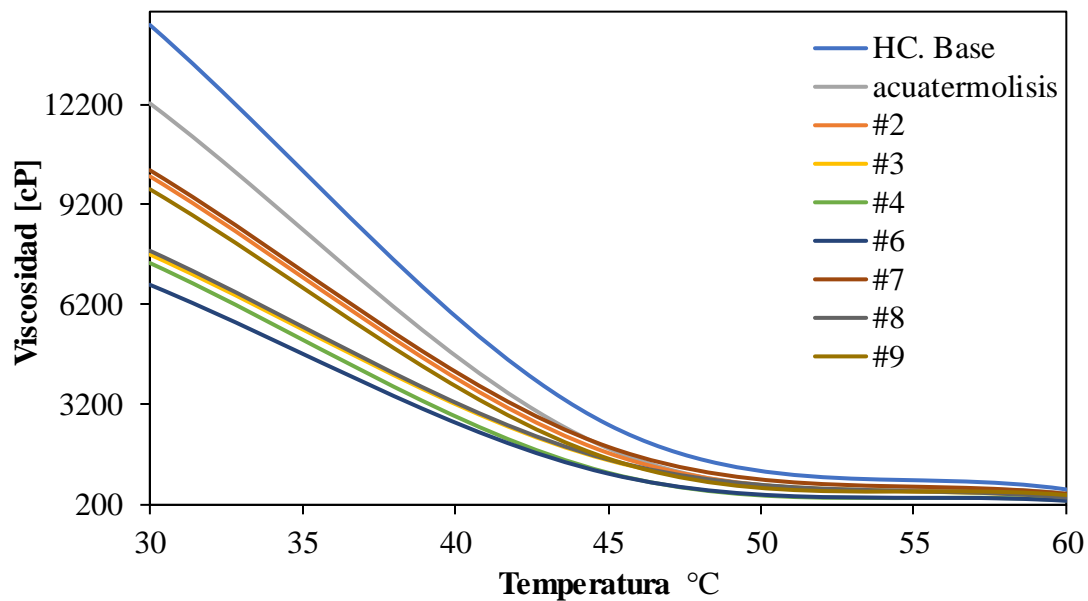
4.3 Viscosidad

A continuación, en la Figura 10. se presentan los resultados de las mediciones de viscosidad dinámica realizadas a los 9 ensayos sometidos a diferentes condiciones de acuatermolisis. Las mediciones se efectuaron a tres temperaturas (30, 45, 60 °C), siguiendo los lineamientos de la norma estándar para la caracterización reológica de crudos. En el grafico se incluyen las curvas del HC Base el cual hace referencia al crudo natural sin tratamiento térmico y se presenta este junto

con el ensayo acuatermolisis como referencia para evaluar el efecto de los tratamientos y condiciones propuestas.

Figura 10.

Comportamiento reológico de los crudos sometidos a acuatermolisis: Viscosidad en función de la Temperatura.



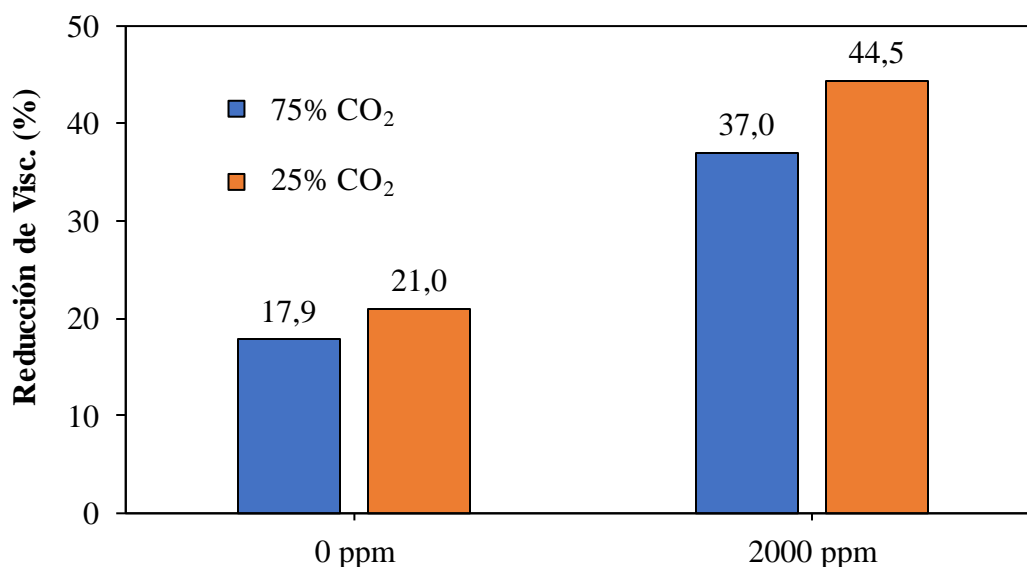
Se observa en la Figura 10 una marcada disminución de la viscosidad en todas las muestras tratadas respecto al crudo base, evidenciando que el proceso de acuatermolisis logra mejorar significativamente la viscosidad de los crudos. Esta reducción es consistente en las tres temperaturas evaluadas, manteniendo el comportamiento típico de disminución de viscosidad con el aumento de temperatura de la prueba de viscosidad.

El efecto de la concentración de catalizador sobre la eficiencia del proceso se analiza en la Figura 11, la cual reporta el porcentaje de reducción de viscosidad medida a 30 °C, tomando como referencia el ensayo #5 (acuatermolisis térmica sin catalizador ni CO₂, con única inyección de

vapor). Los resultados demuestran que el incremento de la concentración de oleato de hierro de 0 a 2000 ppm potencia marcadamente la eficiencia del tratamiento. Notablemente, bajo una atmósfera de 25 % CO₂, la muestra con 2000 ppm de catalizador alcanza una reducción de viscosidad del 44,5 %, valor significativamente superior al 37,0 % obtenido con 75 % CO₂ a igual concentración catalítica. Esto confirma que la formulación de 2000 ppm de oleato de hierro bajo 25 % CO₂ constituye la condición óptima para la ruptura de agregados asfálticos y cadenas hidrocarbonadas largas, mientras que presiones parciales excesivas de CO₂ podrían comprometer la actividad catalítica por saturación del medio acuoso o formación de especies carbonatadas que inhiben los sitios activos de hierro.

Figura 11.

Efecto del oleato de hierro (0-2000 ppm) sobre la reducción de viscosidad en acuatermólisis con atmósferas constantes de CO₂ (25% y 75%) a 30°C.



Nota: La Figura 11 muestra el efecto del oleato de hierro como catalizador en la acuatermólisis catalítica de crudo pesado colombiano, manteniendo constante la atmósfera de CO₂

(25% o 75%) y variando su concentración de 0 a 2000 ppm. Se reporta el porcentaje de reducción de viscosidad a 30°C, tomando como referencia el ensayo base sin CO₂ ni catalizador (ensayo #5: acuatermólisis pura), que muestra la menor reducción de viscosidad (valor base de referencia).

Cuando no se agrega catalizador al proceso de acuatermólisis sometido a ambientes de CO₂ se notaron cambios positivos igualmente en la viscosidad del crudo, se observa una mayor reducción para 25% CO₂ que la de 75% CO₂ lo que indica que no siempre a mayor porcentaje atmosférico de CO₂ implica mejor desempeño; puede existir un intervalo óptimo de fracción molar de CO₂ donde la solubilidad y la expansión del crudo son más favorables sin generar efectos contrarios (por ejemplo, saturación excesiva de gas o cambios en el régimen reológico), Sun et al. (2017).

Este comportamiento, donde un incremento en la presión parcial del gas no se traduce en una mejora proporcional, ha sido reportado previamente en la literatura. Sun et al. (2017) demostraron que la viscosidad del crudo pesado saturado con CO₂ disminuye de forma exponencial con el aumento de presión, lo que implica que los primeros incrementos de presión son los más efectivos y que existe un punto de saturación a partir del cual el efecto se estabiliza o disminuye.

En el contexto de este estudio, se atribuye este fenómeno a una combinación de factores: (1) la solubilidad del CO₂ en el crudo alcanza un umbral óptimo a una presión parcial del 25%, donde la disolución del gas es máxima; (2) concentraciones superiores de CO₂ podrían no disolverse completamente, actuando como una fase gaseosa dispersa que no contribuye a la reducción de la viscosidad; y (3) la sinergia con el catalizador (oleato de hierro) es máxima en este punto, donde el CO₂ facilita la acción catalítica sin llegar a inhibirla por dilución excesiva.

Este hallazgo tiene una implicación práctica fundamental: no es necesario ni recomendable operar con las máximas concentraciones de CO₂, ya que existe un valor óptimo (25% en este estudio) que maximiza la eficiencia del proceso de reducción de viscosidad.

4.4 Contenido de asfaltenos

Los resultados de los contenidos de asfaltenos en los crudos estudiados, se muestran en la Figura 12, donde se logra evidenciar una reducción en el contenido de asfaltenos en el crudo luego de los experimentos realizados bajo procesos de acuatermolisis catalítica a temperatura de 270°C durante 66h a excepción del experimento #5, el cual es una prueba en blanco “solo acuatermolisis” es decir no contiene catalizador ni atmosfera de CO₂. En este sentido, se confirma que, sin aditivos, no hay cambio significativo, validando el rol sinérgico de CO₂ y catalizador en la despolimerización de asfaltenos presentando resultados similares al crudo base.

Figura 12.

Contenido de asfaltenos pruebas post tratamiento acuatermolisis catalítica

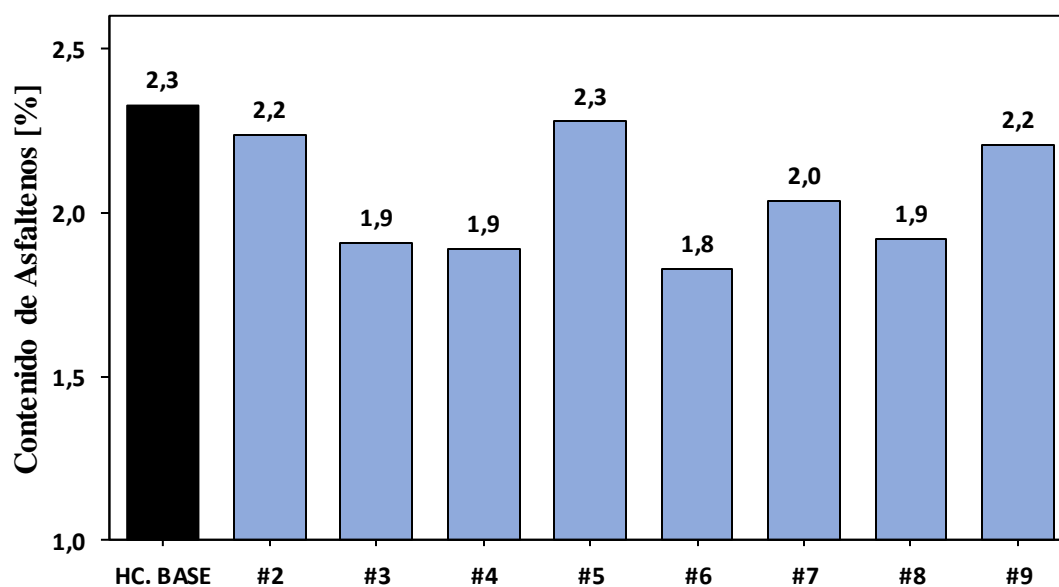
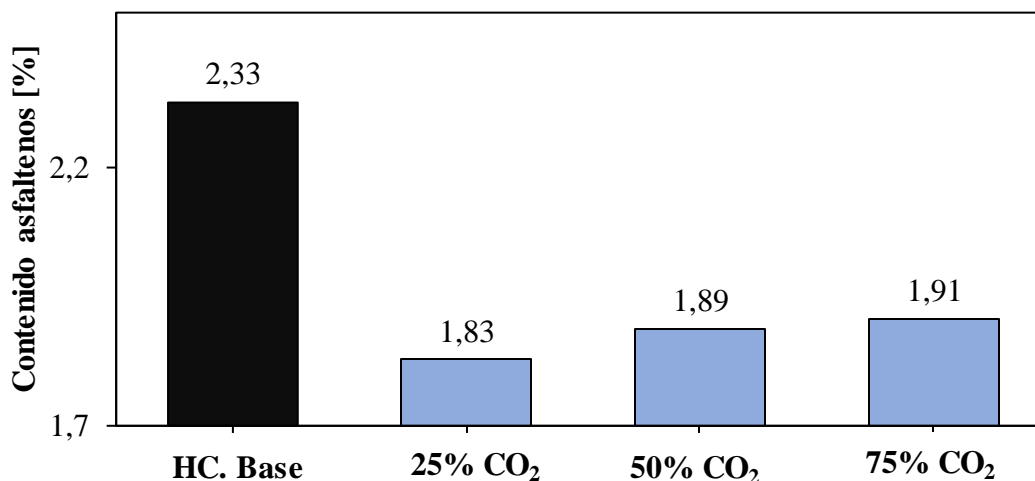


Figura 13.

Evaluación contenido de asfaltenos en ambientes de CO₂ con 2000 ppm de catalizador.

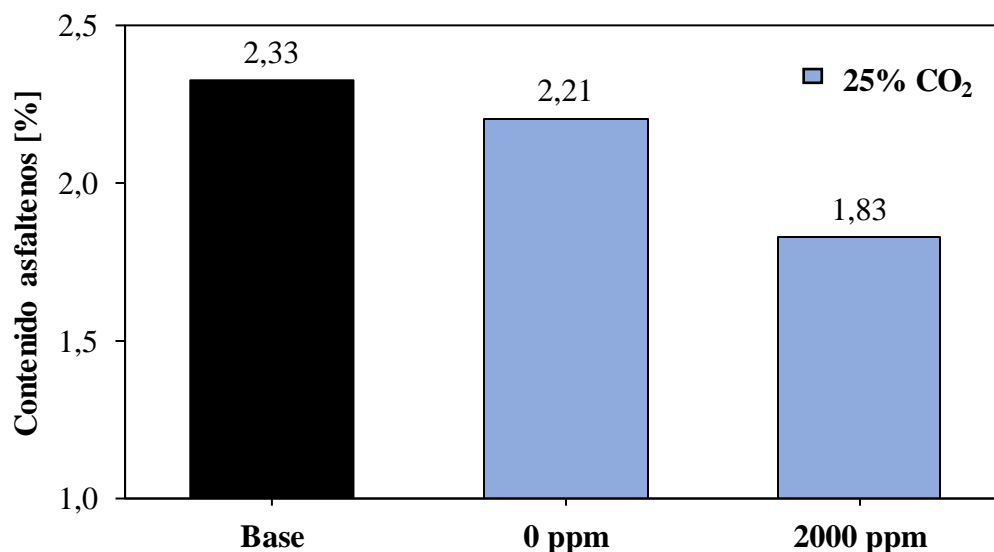


Como se puede observar en la Figura 13, se concluye que cuando el crudo se trata con 2000 ppm de catalizador de oleato de hierro y se introduce CO₂ en fracciones molares variables, los datos experimentales muestran que el menor porcentaje en peso de asfaltenos se obtiene con la concentración de CO₂ al 25%. A este nivel, la presión de inicio de precipitación de asfaltenos (AOP) se mantiene baja, lo que significa que la presión de operación se encuentra por encima del umbral de precipitación, manteniendo los asfaltenos en solución y resultando en una mínima recuperación de estos en el crudo tratado. A medida que la fracción de CO₂ aumenta al 50% y al 75%, la AOP se eleva notablemente, de modo que la presión de operación puede quedar por debajo del nuevo umbral, induciendo la precipitación y, en consecuencia, incrementando el contenido de asfaltenos. El caso del 75% de CO₂ presenta el mayor porcentaje en peso de asfaltenos. Esta tendencia confirma que, bajo una concentración fija de catalizador de 2000 ppm de oleato de hierro, reducir la proporción de CO₂ al 25% preserva de manera más efectiva la estabilidad del crudo y minimiza la deposición de asfaltenos.

Con el fin de validar la tendencia observada, se compararon tres condiciones experimentales que compartían la misma atmósfera de 25% CO₂ Figura 14, pero diferían en la presencia y concentración de catalizador: (i) el crudo base sin ningún tratamiento de acuatermolisis, (ii) la muestra tratada con 25% CO₂ y 0 ppm de oleato de hierro (solo acuatermolisis térmica), y (iii) la muestra tratada con 25% CO₂ y 2000 ppm de oleato de hierro (acuatermolisis catalítica). Los resultados, presentados en la Figura 14, muestran que el contenido de asfaltenos disminuye progresivamente a medida que se incorpora el catalizador: partiendo de un 2,32% en el crudo base, se reduce a 2,20% en ausencia de catalizador (solo con CO₂), y alcanza un valor mínimo de 1,82% cuando se añaden 2000 ppm de oleato de hierro.

Figura 14.

Efecto del catalizador (2000 ppm) en la reducción de asfaltenos bajo atmósfera de CO₂ al 25%.



La comparación directa entre estas tres condiciones demuestra que la reducción del contenido de asfaltenos no se debe únicamente al efecto térmico del vapor o a la presencia de CO₂, sino que la adición del catalizador oleato de hierro es el factor determinante para lograr una

disminución significativa de estas fracciones pesadas, responsables de la alta viscosidad del crudo original. En consecuencia, estos resultados confirman que la acuatermolisis catalítica es sustancialmente más efectiva que la acuatermolisis térmica convencional para transformar y disminuir las fracciones pesadas del crudo.

4.5 Espectroscopia por RMN ¹H

Con el fin de evaluar los cambios estructurales inducidos por el proceso de tratamiento, se analizaron los espectros de RMN ¹H del crudo base y del crudo sometido a acuatermolisis catalítica en presencia de CO₂ y catalizador. La Figura 15 presenta el espectro del crudo base, el cual sirve como referencia de la composición química inicial. En contraste, la Figura 16 muestra el espectro del crudo tratado, donde se observan modificaciones en las intensidades relativas de las señales, indicativas de las transformaciones químicas ocurridas durante el proceso.

Figura 15

Espectro RMN ¹H para el crudo base.

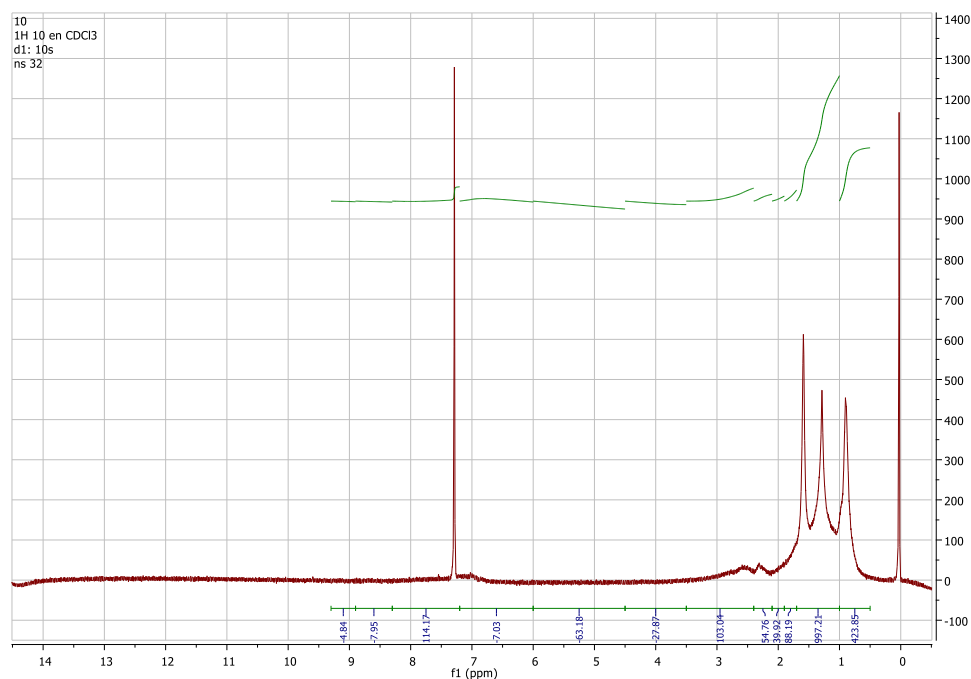
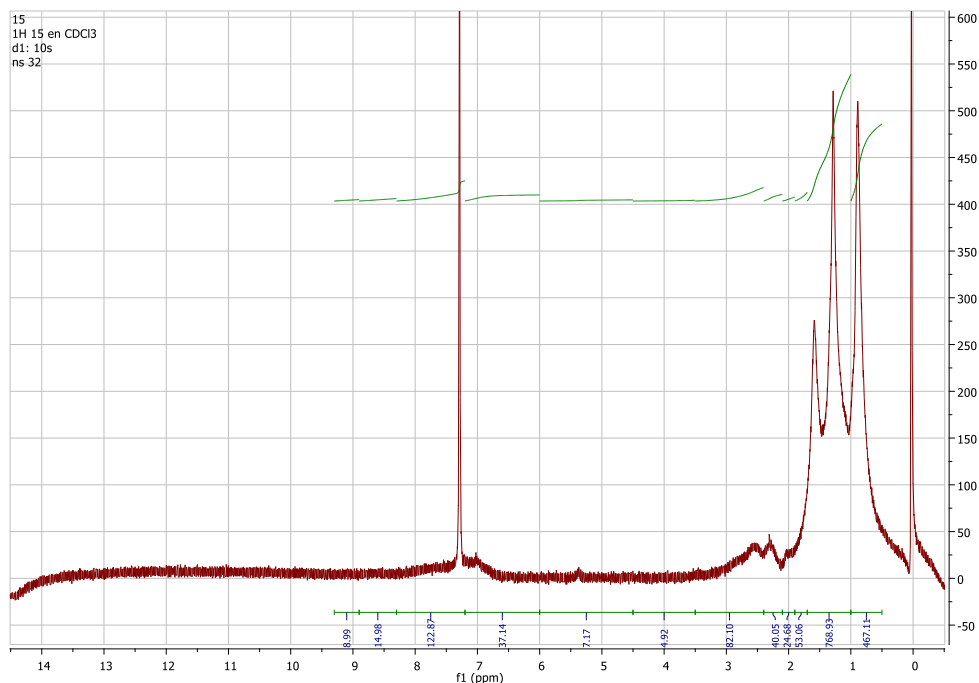


Figura 16.

Espectro RMN ¹H para el crudo base bajo condiciones de acuatermolisis catalítica con atmosfera de CO₂.

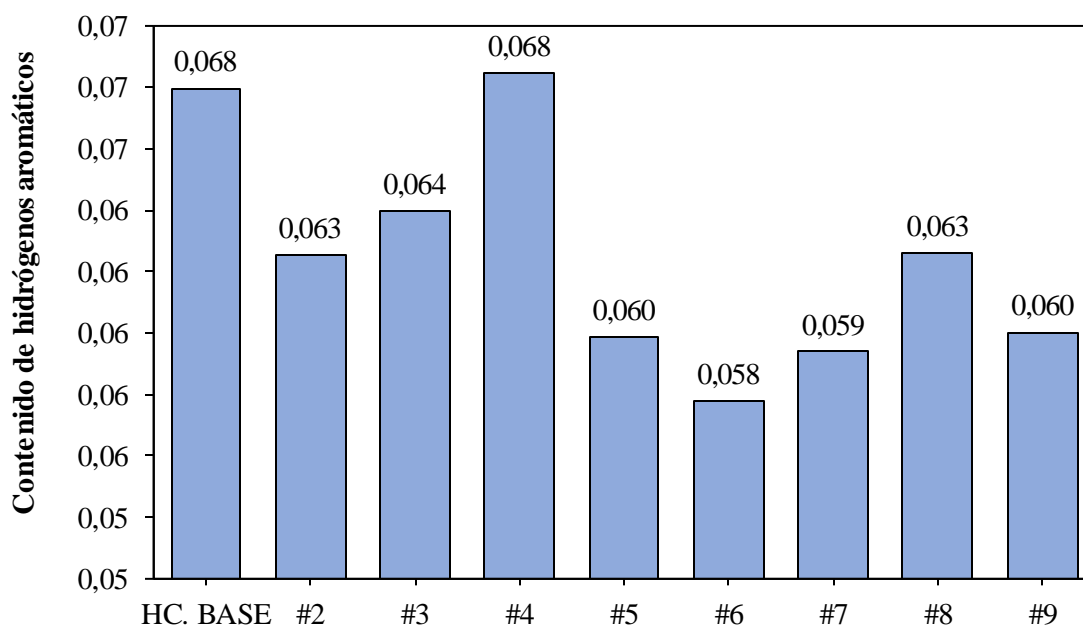


La Figura 17 presenta la fracción de hidrógenos aromáticos (F_{ha}) determinada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón RMN-¹H para el crudo base y las muestras sometidas a acuatermolisis bajo diferentes condiciones catalíticas. Este parámetro, calculado a partir de la integración de la señal correspondiente a la región espectral de 6,0 a 9,0 ppm (atribuida a hidrógenos unidos a carbonos sp^2 en sistemas aromáticos), permite evaluar las modificaciones estructurales en los compuestos poliaromáticos pesados, particularmente en la fracción de asfaltenos y resinas. Se observa que el crudo base exhibe un valor de F_{ha} de 0,068, mientras que los tratamientos generan variaciones en un rango relativamente estrecho entre 0,058 (ensayo #6) y 0,068 (ensayos #4 y HC. BASE). Notablemente, la condición óptima de acuatermolisis catalítica (2000 ppm de oleato de hierro con 25% CO₂, ensayo #6) presenta el menor

contenido de hidrógenos aromáticos (0,058), seguida de cerca por el ensayo #7 (1000 ppm, 0,059), lo cual sugiere que el sistema catalítico promueve una ligera pero consistente modificación del entorno electrónico de los anillos aromáticos, probablemente mediante reacciones de hidrodese-aromatización selectiva o escisión de cadenas laterales alquilo unidas a núcleos aromáticos complejos, sin afectar drásticamente el esqueleto aromático fundamental.

Figura 17.

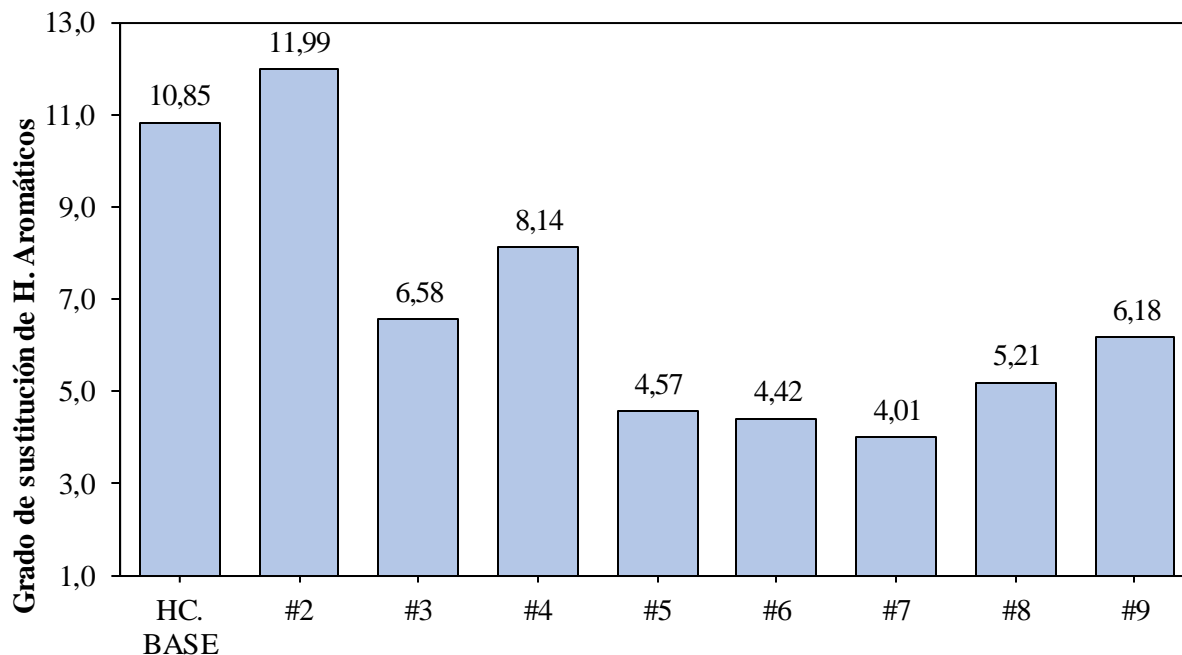
Contenido de hidrógenos aromáticos F(ha)



La conservación de fa en un rango relativamente constante indica que el proceso de acuatermolisis catalítica no provoca una hidrogenación extensiva ni una pérdida significativa de núcleos aromáticos, sino más bien una reorganización del entorno de sustitución de estos anillos. Este comportamiento concuerda con estudios de mejoramiento de crudos pesados, en los que las reacciones dominantes corresponden a craqueo y desalquilación de cadenas laterales sobre anillos aromáticos, manteniendo en gran medida el esqueleto aromático básico (Yusuf et al., 2016).

Figura 18.

Grado de sustitución de hidrógenos aromáticos (r).



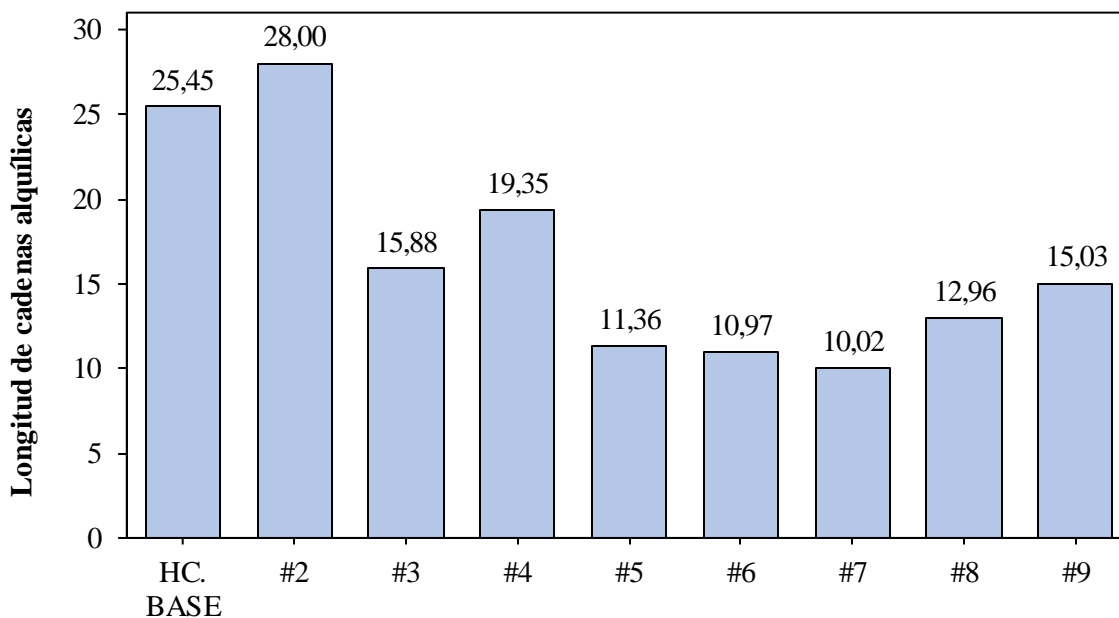
El parámetro (r), que representa el grado promedio de sustitución de los hidrógenos aromáticos y se relaciona con el número de sustituyentes alquílicos y la condensación de los anillos, como se muestra en la Figura 16, el crudo base presenta un valor elevado de r , cercano a diez sustituyentes equivalentes, mientras que las muestras tratadas exhiben una disminución marcada, con valores que oscilan aproximadamente entre 4 y 8, siendo las corridas #5, #6 y #7 las que muestran los menores grados de sustitución aromática.

La reducción de r después de la acuatermolisis catalítica evidencia que el tratamiento favorece reacciones de ruptura de cadenas laterales y desramificación alrededor de los núcleos aromáticos, disminuyendo el número de grupos alquílicos unidos al anillo. Este resultado es consistente con la acción de catalizadores metálicos y de nanomateriales de carbono descrita en la literatura, donde se ha reportado que la presencia de centros activos y superficies altamente

dispersas promueve la β -escisión de cadenas alquílicas y la eliminación de sustituyentes voluminosos, reduciendo el blindaje estérico en la región aromática.

Figura 19.

Longitud promedio de cadenas alquílicas (n).



La Figura 17 resume la longitud promedio de las cadenas alquílicas (n) asociadas a los núcleos aromáticos para el crudo base y las muestras tratadas. El HC-BASE presenta la mayor longitud promedio, con cadenas alquílicas equivalentes a alrededor de dos decenas de átomos de carbono, mientras que las muestras sometidas a acuatermolisis catalítica muestran una disminución progresiva de n , alcanzando valores notablemente menores en las corridas #5 (blanco solo acuatermolisis), #6 (25% CO₂;2000 ppm OFe₂) y #7 (100%N₂;2000 ppm OFe₂), donde las cadenas se reducen a longitudes alquílicas cortas o medias.

Esta disminución de n confirma que el proceso induce un craqueo efectivo de las cadenas laterales, generando fragmentos alifáticos más cortos y, potencialmente, fracciones destilables más

livianas, en concordancia con estudios de craqueo y mejoramiento de fracciones pesadas donde se observa una reducción del número de carbonos alifáticos por unidad aromática. La correlación entre la disminución de n y la reducción simultánea de r sugiere que no solo se acortan las cadenas, sino que también se elimina parte de los sustituyentes, simplificando la arquitectura de los sustituyentes alifáticos presentes en la matriz aromática (Félix et al., 2023).

La evaluación conjunta de f_a , r y n pone de manifiesto que la acuatermólisis catalítica con oleato de hierro aplicado al crudo pesado produce una reestructuración significativa de las cadenas alquílicas asociadas a los núcleos aromáticos, más que una transformación drástica del propio esqueleto aromático. La relativa estabilidad de f_a , acompañada de la reducción pronunciada en el grado de sustitución (r) y en la longitud promedio de las cadenas alquílicas (n), indica que el mecanismo dominante es la des-alquilación y el craqueo de cadenas largas, originando núcleos aromáticos menos sustituidos y con cadenas laterales más cortas.

Este patrón estructural es consistente con la mejora de propiedades macroscópicas observada en procesos de mejoramiento in situ, como la disminución de viscosidad y la mejora del comportamiento de flujo, que se atribuyen a la ruptura de estructuras altamente ramificadas y a la reducción de la capacidad de asociación supramolecular de asfaltenos. En el marco experimental de este trabajo, las condiciones de reacción correspondientes a las muestras #5 (blanco solo acuatermólisis), #6 (25% CO₂;2000 ppm OFe₂) y #7 (100%N₂;2000 ppm OFe₂), pueden considerarse las más efectivas desde el punto de vista estructural, al maximizar la reducción de r y n sin una pérdida notable de f_a , lo que sugiere un compromiso favorable entre preservación del esqueleto aromático y fragmentación de las cadenas alquílicas responsables de la alta viscosidad del crudo original.

5 Resumen de resultados

Realizando un análisis general de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales a 270°C durante 66 horas, se percibe que, independientemente de la concentración de oleato de hierro (OFe) y de la proporción de CO₂ en la atmósfera, la acuatermolisis catalítica generó una mejora sistemática sobre las propiedades fisicoquímicas del crudo pesado colombiano (11,8 °API inicial). Esto evidencia que las condiciones seleccionadas (450 psi inicial, reactor batch) superaron la ventana crítica de temperatura para activar reacciones efectivas de craqueo e hidrogenación in situ, evitando el efecto contraproducente de polimerización observado a temperaturas inferiores (~220 °C) en estudios previos (León Naranjo, 2019).

En cuanto a los resultados obtenidos, la condición más destacada fue 2000 ppm OFe + 25% CO₂ (ensayo #6), la cual reportó la mejor respuesta integral en cuanto a reducción de viscosidad del 53,4% (el crudo base contaba con una viscosidad de 14600 cP, reduciéndose a 6810 cP a 30 °C), un incremento de 1,1 °API (pasando de 11,8 °API del crudo base a 12,9 °API), una disminución del punto de fluidez de 1,6 °C (crudo base tenía 21,9 °C, reduciéndose a 20,3 °C) y estabilidad en asfaltenos (~2% de variación).

Dentro de este orden de ideas, el análisis de RMN ¹H (Figuras 15-19) esclarece el mecanismo molecular subyacente, donde existe una transformación clara de fracciones pesadas a livianas. Esta transformación se evidencia por una leve modificación de los hidrógenos aromáticos (*fa*) de 0,068 → 0,058), una disminución significativa del grado de sustitución aromática (*r*) de 10,85 → 4,42) y una reducción de la longitud de cadenas alifáticas (*n*) pasando de 25,45 → 10,97). Particularmente con 2000 ppm OFe/25% CO₂, se observa un menor contenido de hidrógenos aromáticos y una marcada reducción en el grado de sustitución de los anillos, lo que revela un

craqueo selectivo de cadenas laterales vía β -escisión y desalquilación, consistente con lo reportado por Félix et al. (2023) y Yusuf et al. (2016).

En contraste, la formulación óptima (2000 ppm OFe/25% CO₂) maximiza la sinergia del proceso. El oleato de hierro, al ser un catalizador liposoluble, se dispersa homogéneamente en la fase oleosa del crudo, lo que le permite entrar en contacto directo con las moléculas de asfaltenos y resinas. Su centro metálico (Fe²⁺/Fe³⁺) interactúa con los heteroátomos de azufre y nitrógeno, reduciendo la energía de activación necesaria para romper los enlaces carbono-azufre (C-S) y carbono-nitrógeno (C-N), que en condiciones normales es de aproximadamente 276 kJ/mol (Hyne, 1986; Soliman et al., 2024). Esta disminución, hasta valores cercanos a 200 kJ/mol o inferiores, permite que las reacciones de ruptura ocurran a temperaturas típicas de inyección de vapor (270 °C), transformando fracciones pesadas en compuestos de menor peso molecular y mayor movilidad (Li et al., 2018). Paralelamente, el CO₂ disuelto en el crudo genera dos efectos complementarios: por un lado, provoca el hinchamiento del hidrocarburo, reduciendo su viscosidad aparente; por otro lado, al formar ácido carbónico (H₂CO₃), acidifica ligeramente el medio, lo que facilita la difusión del catalizador y del vapor de agua en la interfase agua-aceite (Abdelsalam et al., 2025; Sun et al., 2017). Finalmente, la temperatura de 270 °C asegura que las reacciones de hidrogenación in situ ocurran de manera controlada, sin inducir repolimerización masiva de radicales libres, fenómeno reportado a temperaturas inferiores (~220 °C) por León Naranjo (2019). Este conjunto de mecanismos genera moléculas de menor tamaño estructural y mayor movilidad, lo que valida el mejoramiento observado por RMN (específicamente la desalquilación evidenciada por la reducción de los parámetros r y n) y las mejoras fisicoquímicas cuantificadas en viscosidad, gravedad API y punto de fluidez (Félix et al., 2023; Yusuf et al., 2016).

6 Conclusiones

Con la presente evaluación comparativa de un crudo sometido a ambientes de acuatermolisis se logró comprobar que existe una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas pos-tratamiento para el crudo tratado. La acuatermolisis catalítica con oleato de hierro y CO₂ demostró ser un proceso altamente efectivo para el mejoramiento in-situ del crudo pesado colombiano, estableciéndose como condición óptima el uso de 2000 ppm de catalizador con una atmósfera de 25% de CO₂, bajo estas condiciones, se maximiza la sinergia entre el catalizador liposoluble y el gas, logrando un umbral ideal donde la solubilidad y la eficiencia catalítica permiten mejoras integrales superiores a la acuatermolisis térmica convencional.

El tratamiento indujo una variación composicional altamente favorable, transformando las fracciones pesadas en componentes más livianos y mejorando el comportamiento de flujo del crudo. La aplicación de la condición óptima (25% CO₂ y 2000 ppm) logró reducir la viscosidad dinámica a 30 °C con un valor cercano a al 53%, disminuyendo drásticamente de 14600 cP en el crudo base a 6803 cP así mismo un incremento de 1,1° en la gravedad API y una disminución del contenido de asfaltenos de 2,33% a 1,83%. Estos resultados confirman una transformación efectiva de las fracciones pesadas en componentes más livianos, lo que reduce la resistencia al flujo y mejora significativamente la movilidad del hidrocarburo.

Mediante la espectroscopia RMN ¹H Se estableció que la mejora de las propiedades macroscópicas obedece fundamentalmente al craqueo de cadenas laterales (β -escisión) y a la desalquilación, y no a la hidrogenación del anillo aromático. Esto se comprobó al observar que la fracción de hidrógenos aromáticos (F_{ha}) se conservó estable, mientras que el grado de sustitución de los anillos (r) disminuyó significativamente de 10,85 a 4,42; y en la longitud promedio de las cadenas alquílicas (n) de 25,45 a 10,97 en el escenario tratado bajo 25% de CO₂. Esta des-

alquilación profunda explica estructuralmente la pérdida de capacidad de asociación de los asfaltenos y la disminución de viscosidad evidenciada en las pruebas reológicas realizadas al hidrocarburo.

7 Recomendaciones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la presente investigación y las tendencias observadas en el análisis estructural y fisicoquímico de los crudos mejorados, se recomienda para futuros trabajos considerar las siguientes premisas:

Evaluar el efecto de la presión de CO₂ en un rango más amplio. Dado que las condiciones con 25 y 50 psi de CO₂ (muestras #4 y #6) mostraron los mejores resultados en términos de reducción de viscosidad y modificación estructural, sería pertinente explorar concentraciones intermedias de CO₂ (ej. 10, 35, 60 psi) para identificar el punto óptimo de operación que maximice la des-alquilación de cadenas sin afectar negativamente otras propiedades.

Realizar un análisis SARA completo de los crudos mejorados. Esto permitiría correlacionar los cambios estructurales observados por RMN (particularmente en las muestras #5, #6 y #7) con la distribución de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, brindando una comprensión más completa de cómo la reestructuración molecular afecta la composición por familias del crudo.

Referencias Bibliográficas

Abdelsalam, A. A., El-Sayed, A. A., & Mahmoud, M. A. (2025). Synergistic effect of CO₂ and water-soluble catalysts on aquathermolysis of heavy crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *225*, 212345. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2025.212345>

Ahmed, T., & Meehan, D. N. (2016). *Advanced reservoir management and engineering* (2nd ed.). Gulf Professional Publishing.

Aliev, F. A., Mukhamatdinov, I. I., & Vakhin, A. V. (2021). Catalytic aquathermolysis of heavy oil: A review. *Petroleum Science and Technology*, *39*(21-22), 905–924. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.1973498>

Aragón Rivera, M. (2017). Viscosidad y manejo de crudos pesados. *Revista Ingeniería Petrolera*, *57*(3), 45–58.

Arboleda, J., Castillo, A. M., & Muñoz, S. (2018). Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados. *Fuentes*, *16*(1), 65–78.

Bernal Correa, D., & León Naranjo, J. (2015). *Procesos térmicos aplicados a la explotación de crudos pesados*. Universidad de América.

Blasingame, T. (2013). Reservoir engineering aspects of unconventional reservoirs – A brief introduction. *SPE Unconventional Resources Conference and Exhibition – Asia Pacific*, Brisbane, Australia. <https://doi.org/10.2118/167031-MS>

Butler, R. M. (1991). *Thermal recovery of oil and bitumen*. Prentice Hall.

Butler, R. M., & Mokrys, I. J. (1993). Solvent-assisted steam-assisted gravity drainage. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, **32*(3)*, 36–42. <https://doi.org/10.2118/93-03-02>

Cañas, A., Ramírez, J., & Navarro, U. (2014). Catálisis en procesos de refinación. **Revista Iberoamericana de Catálisis**, **12*(1)*, 45–58.

Castillo, J. (2017). **Acuatermólisis: Fundamentos y aplicaciones**. Editorial Universidad Nacional de Colombia.

Chacón, A., Rodríguez, F., & García, L. (2021). Grafeno como soporte catalítico en procesos de refinación. **Revista de Materiales Avanzados**, **15*(3)*, 110–120.

Chen, Y., Wang, Y., & Lu, J. (2010). Catalytic aquathermolysis of heavy crude oil with iron-based catalyst. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **71*(1-2)*, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.12.010>

Claridge, T. D. W. (2016). **High-resolution NMR techniques in organic chemistry** (3rd ed.). Elsevier.

Daaou, M., Larbi, A., & Martínez, M. (2015). Structural analysis of asphaltenes by NMR spectroscopy. **Fuel**, **150**, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>

De Ferrer, M. P. (2001). **Inyección de vapor en yacimientos petrolíferos**. Editorial Tecnológica de Costa Rica.

Dorhjie, D. B. (2023). Tight and shale oil exploration: A review of the global perspective. **Energies**, **16*(18)*, 6475. <https://doi.org/10.3390/en16186475>

Duarte, L. G., Silva, R. C., & Oliveira, E. C. (2016). NMR characterization of Brazilian heavy oils and their SARA fractions. **Fuel**, **181**, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.135>

Fan, H., Zhang, Y., & Lin, Y. (2004). The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. **Fuel**, **83**(14-15), 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.003>

Farouq Ali, S. M. (1974). **Oil recovery by steam injection**. Producers Publishing Company.

Félix, G., Tirado, A., Quitian, A., Sámano, V., Varfolomeev, M. A., Yuan, C., & Ancheyta, J. (2023). Cambios en los parámetros estructurales de las fracciones SARA durante el hidrocrackeo de petróleo pesado utilizando catalizadores dispersos. **Fuel**, **348**, 128512. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128512>

Felix, J., Tirado, A., & Manrique, E. (2013). La importancia del petróleo pesado. **Oilfield Review**, **18**(2), 38–58.

García-Cruz, J., & López-Linares, F. (2019). Purificación y mejoramiento de crudos pesados. **Energy Reports**, **5**, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.01.003>

González Roa, M., Pérez, L., & Sánchez, J. (2007). Inyección cíclica de vapor: Fundamentos y aplicaciones. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, **6**(3), 245–256.

Gounder, R. (2019). Heavy oil upgrading: Challenges and opportunities. **Oil & Gas Journal**, **117**(4), 56–62.

Hascakir, B. (2013). Steam injection processes for heavy oil recovery. En **Heavy Oil Recovery Mechanisms** (pp. 85–100). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00506-9_5

Hiroyuki, K., Takashi, K., & Masahiro, A. (2000). Estimation of average molecular structural parameters of heavy oils by ¹H NMR spectroscopy. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, *43*(5), 326–333. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.43.326>

Hong, K. C. (1998). *Steamflood reservoir management*. PennWell Books.

Hyne, J. B. (1984). Aquathermolysis: A chemical process for in-situ recovery of heavy oil. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *23*(4), 215–220. <https://doi.org/10.2118/84-04-09>

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*, (50), 55.

Hyne, J. B., Clark, P. D., & Tyrrell, J. (1982). Aquathermolysis of heavy oils. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *21*(4), 46–52. <https://doi.org/10.2118/82-04-05>

IAPWS. (1995). *Release on the IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use*. International Association for the Properties of Water and Steam.

Instituto Mexicano del Petróleo. (2023). Tecnología verde de acuatermolisis catalítica para yacimientos pesados. *Energy & Commerce*, *15*(4), 32–38.

Jiang, S., Liu, X., Liu, Y., & Zhong, L. (2005). In-situ upgrading of heavy oil by aquathermolysis under steam injection conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *48*(1-2), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.04.003>

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>

León, A., & Bernal, D. (2015). *Procesos térmicos en yacimientos de crudo pesado*. Universidad Industrial de Santander.

León, A., Molina, D. R., & Sanabria, J. (2020). Detailed ¹H NMR analysis of heavy crude oil fractions for structural parameter determination. *Energy & Fuels*, *34*(8), 9452–9462. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01405>

León, A., Molina, D., & Sanabria, J. (2021). Efecto del proceso de acuatermolisis catalítica sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo colombiano. *Revista Fuentes*, *19*(2), 45–55.

León Naranjo, J. (2019). *Procesos térmicos en yacimientos no convencionales*. Universidad de América.

León-Bermúdez, A., Peña-Ballesteros, D., Ariza, E., Santos, N., & Molina, D. (2025). Analysis of catalytic aquathermolysis on the physicochemical properties of Colombian heavy crude oils using MALDI TOF mass spectrometry. *Chemical Engineering Transactions*, *117*, 847–852. <https://doi.org/10.3303/CET25117142>

Li, Y.-R., Wang, Y.-H., & Li, C. (2018). Synthesis of iron oleate and its application in catalytic aquathermolysis of heavy oil. *Petroleum Science*, *15*(1), 135–145. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0208-8>

Liu, Y., Fan, H., & Wang, J. (2009). Catalytic aquathermolysis of heavy crude oil with iron-based catalyst. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *67*(1-2), 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.02.014>

Maity, S., Ancheyta, J., & Marroquin, G. (2010). Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review. *Energy & Fuels*, *24*(5), 2809–2816. <https://doi.org/10.1021/ef100230k>

Martínez, R. (2020). Reducción de viscosidad en crudos pesados. *Journal of Petroleum Technology*, *72*(8), 45–52.

McGlade, C., Speirs, J., & Sorrell, S. (2018). Unconventional oil – A review of global resource estimates. *Energy Journal*, *39*(2), 1–42. <https://doi.org/10.5547/01956574.39.2.cmcg>

Moore, R. G., Laureshen, C. J., & Ursenbach, M. G. (1999). Aquathermolysis of heavy oil using soluble catalysts. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *38*(13), 1–7. <https://doi.org/10.2118/99-13-78>

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, H. R., Schacht-Hernández, P., & Ramírez-Garnica, M. (2010). Heavy oil upgrading by catalytic aquathermolysis. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *9*(1), 55–64.

Pérez-Pérez, M., González, G., & Suárez, M. (2023). Aquathermolysis of heavy oil: A review of catalysts and reaction mechanisms. *Catalysts*, *13*(2), 234. <https://doi.org/10.3390/catal13020234>

Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *84–85*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.008>

Prats, M. (1985). *Thermal recovery*. SPE Monograph Series (Vol. 7). Society of Petroleum Engineers.

Ren, Y., Liao, Z., & Sun, Y. (2011). Structural characterization of heavy oils by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy. **Petroleum Science and Technology**, **29**(11), 1162–1171. <https://doi.org/10.1080/10916460903502566>

Rodríguez, A. (2021). Nuevas tecnologías en el procesamiento de crudos pesados. **Revista de Ingeniería de Petróleos**, **15**(2), 75–85.

Salas Chia, J., León, A., & Molina, D. (2022). **Efecto de la acuatermólisis catalítica en crudos pesados**. Universidad Industrial de Santander.

Sanabria Becerra, J. E. (2023). **Evaluación de catalizadores de hierro en procesos de acuatermólisis de crudos pesados colombianos** [Tesis de maestría]. Universidad Industrial de Santander

Sheng, J. J. (2013). **Enhanced oil recovery field case studies**. Gulf Professional Publishing.

Shie, J. L., Lin, J. P., & Chang, C. Y. (2002). Catalytic aquathermolysis of heavy oil with iron-based catalysts. **Energy & Fuels**, **16**(1), 72–79. <https://doi.org/10.1021/ef010211f>

Silva, R. C., Radović, J. R., Ahmed, M., Brown, M., & Larter, S. R. (2016). Characterization of asphaltene and resin fractions from biodegraded heavy oils by NMR spectroscopy. **Energy & Fuels**, **30**(7), 5651–5660. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00900>

Smith, J., & Johnson, K. (2020). Suppression of coke formation in heavy oil upgrading. **Fuel Processing Technology**, **200**, 1120–1130. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.112030>

Smith, P., Johnson, L., & Brown, K. (2019). Licensing and technology in heavy oil processing. **Oil & Gas Science and Technology**, **74**, 45–53. <https://doi.org/10.2516/ogst/2019005>

Society of Petroleum Engineers. (2018). *Petroleum Resources Management System* (revised June 2018). SPE.

Soliman, A. A., Murshid, N., Qasim, M., & Mjalli, F. S. (2024). Optimización de la mejora in situ del petróleo crudo pesado mediante acuotermólisis catalítica: Una investigación experimental exhaustiva. *Scientific Reports*, *14*, Article 25284. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73953-0>

Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (5th ed.). CRC Press.

Sun, X., Dong, M., & Zhang, Y. (2017). Experimental study on the effect of CO₂ on viscosity reduction of heavy oil. *Energy & Fuels*, *31*(6), 5990–5997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00567>

Vaca, P., González, F., & Hernández, R. (2020). Inyección cíclica de vapor: Evaluación y optimización. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, *35*(4), 210–225.

Wagner, W., & Kretzschmar, H. J. (2008). *International steam tables: Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97* (2nd ed.). Springer.

Wang, H., Zhang, L., & Li, X. (2018). Graphene-based catalysts for heavy oil upgrading. *Carbon*, *130*, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.045>

Wang, X., Li, C., Zhang, Y., & Liu, H. (2023). Advances in catalytic aquathermolysis for heavy oil recovery. *Energy & Fuels*, *37*(2), 126307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03124>

Wang, Y., Chen, Y., & He, J. (2014). Catalytic aquathermolysis of heavy oil with nickel-based catalyst. *Fuel*, *118*, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.071>

Weissman, J. G. (1997). Review of processes for downhole catalytic upgrading of heavy crude oil. *Fuel Processing Technology*, *50*(2-3), 199–213. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01072-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01072-6)

Wen, S., Zhao, Y., & Liu, Y. (2007). A study on catalytic aquathermolysis of heavy crude oil during steam stimulation. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *46*(9), 56–61. <https://doi.org/10.2118/07-09-56>

Wu, C., & Brown, L. (2005). *Thermal recovery of heavy oil and bitumen*. SPE Textbook Series (Vol. 8). Society of Petroleum Engineers.

Xing, X., Li, Y., Wang, Y., & Zhang, L. (2015). Graphene nanocomposite as a catalyst for viscosity reduction of heavy crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *135*, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.005>

Xu, Z., Li, H., & Wang, Y. (2012). Catalytic aquathermolysis of heavy oil with amphiphilic catalysts. *Energy & Fuels*, *26*(5), 2803–2809. <https://doi.org/10.1021/ef201987a>

Yasar, M., Trauth, D. M., & Klein, M. T. (2009). Asphaltene and resid pyrolysis: Effect of reaction environment. *Fuel*, *80*(3), 385–393. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00107-](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00107-)

Yufeng, L., Jian, L., & Zhong, L. (2006). Changes of properties of resins and asphaltenes after catalytic aquathermolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, *34*(2), 176–180.

Yusuf, A., Al-Waheibi, Y. M., Jibril, B. Y., & Al-Hajri, R. (2016). Upgrading of Omani heavy oil with bimetallic amphiphilic catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *67*, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.016>

Zapata, J. (2019). *Caracterización de crudos latinoamericanos*. PetroLatina.

Zhang, L., Li, Z., & Chen, S. (2020). Experimental investigation of aquathermolysis during cyclic steam stimulation in heavy oil reservoirs. **Fuel**, **268**, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117124>

Zhang, X., & Liu, Y. (2022). Hydrodemetallization of heavy oil: Recent progress, challenges, and future prospects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **216**, 110762. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110762>

Zhang, Y., Li, Z., & Wang, H. (2019). Graphene-supported metal nanoparticles for catalytic aquathermolysis. **Journal of Catalysis**, **375**, 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.003>

Zhong, L., Zhang, Y., & Wang, Y. (2005). Aquathermolysis of heavy oil with catalyst and hydrogen donor. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, **33*(5)*, 606–610.