

Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor

Paola Andrea León Naranjo

Trabajo De Grado Presentado Como Requisito Para Optar Al Título De Magister En Ingeniería De Hidrocarburos

Director

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magister En Ingeniería De Hidrocarburos

Co-Directores

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor En Ingeniería Química

Hernando Bottía Ramírez

Magister Ingeniería Química

Universidad Industrial De Santander  
Facultad De Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela De Ingeniería De Petróleos  
Maestría En Ingeniería De Hidrocarburos  
Bucaramanga

2019

**Dedicatoria**

*A Dios, por su infinita gracia  
A mis padres, a quienes les debo apoyo y sabiduría  
A mis hermanos, Julian y Eliana por su incondicionalidad  
A Juanpis, Sarita y Karito, por su amor, alegría y motivación  
To my back-up husband!!  
A mis amigos y demás familiares, quienes de una u otra forma aportaron al desarrollo de este  
trabajo*

**Paola León**

### **Agradecimientos**

La autora de este trabajo expresa agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- El Grupo de investigación de Recobro Mejorado y el profesor Samuel Fernando Muñoz Navarro.
- El laboratorio de Resonancia Magenta Nuclear y el doctor Daniel Molina.
- El Instituto Colombiano del petróleo y el magíster Aníbal Ordoñez Rodríguez.
- El doctor Adan Yovani León Bermúdez y el magister Hernando Bottía Ramírez, por su incondicional apoyo, amistad y orientación.

**Tabla de contenido**

Introducción ..... 16

1. Estado del arte del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor ..... 20

    1.1. Generalidades del proceso de inyección de vapor ..... 20

        1.1.1. Principales modalidades de inyección de vapor ..... 22

    1.2. Aplicación de catalizadores en procesos de inyección de vapor..... 26

    1.3. Criterios de aplicación y ventana operativa ..... 31

    1.4. Simulación numérica del mejoramiento del crudo en procesos de inyección de vapor. 36

2. Evaluación experimental del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor ..... 45

    2.1. Diseño experimental..... 45

    2.2. Descripción de equipos y protocolos ..... 49

        2.2.1. Montaje experimental ..... 49

        2.2.2. Protocolo experimental ..... 50

    2.3. Caracterización de muestras..... 51

        2.3.1. Medición de densidad ..... 52

        2.3.2. Medición de los cambios de viscosidad..... 52

        2.3.3. Destilación simulada por cromatografía gaseosa..... 52

        2.3.4. Resonancia magnética nuclear ..... 53

        2.3.5. Análisis termogravimétrico, TGA ..... 57

3. Modelos de simulación numérica para la implementación de la tecnología ..... 58

    3.1. Descripción del modelo estático de simulación ..... 58

INYECCION DE VAPOR CON CATALIZADORES	7
3.1.1. Descripción y ajuste del modelo de fluidos .....	60
4. Descripción de resultados.....	71
4.1. Caracterización fisicoquímica del crudo base .....	71
4.2. Resultados experimentales .....	74
4.2.1. Resultados Fase I- Evaluación del catalizador.....	74
4.2.2. Resultados Fase II- Evaluación del tiempo y la temperatura.....	74
4.2.3. Resultados obtenidos a partir de resonancia magnética nuclear .....	82
4.3. Resultados obtenidos a partir de simulación numérica de yacimientos .....	87
4.3.1. Simulación numérica del proceso de inyección cíclica de vapor .....	87
4.3.2. Simulación numérica del proceso de inyección continua de vapor .....	95
5. Análisis y discusión de resultados .....	104
6. Conclusiones.....	107
7. Recomendaciones .....	108
Referencias bibliográficas.....	109

**Lista de figuras**

Figura 1 Contribución de los mecanismos de recuperación al factor de recobro en un proceso de inyección de vapor..... 21

Figura 2 Esquema de las etapas características de un proceso de inyección cíclica de vapor.. ..... 23

Figura 3 Respuestas típicas de producción en un proceso de inyección cíclica de vapor. .... 23

Figura 4 Esquema de un proceso de inyección continua de vapor..... 25

Figura 5 Perfil típico de saturación de aceite y temperatura en las zonas características de un proceso inyección continua de vapor ..... 25

Figura 6 Subprocesos de la acuatermólisis ..... 28

Figura 7 Diagrama termodinámica del vapor en función de la presión, calidad y profundidad ..... 33

Figura 8 Ventana de ocurrencia para las reacciones de acutermólisis ..... 35

Figura 9 Conversion de la fase liquida de hidrocarburos en las reacciones ocurridas en sistemas aguas aceite ..... 36

Figura 10 Esquema de reacciones utilizado por: Nguyen et al., (2017)..... 41

Figura 11 Comparación del factor de recobro obtenido en la técnica convencional y la técnica con mejoramiento in situ realizado por Nguyen et al., (2017)..... 42

Figura 12 Comparación del comportamiento reologico antes y despues de las reacciones de acutermólisis en el estudio realizado por Huang et al., (2017). ..... 44

Figura 13 Descripción del diseño experimental planteado dentro de la investigación. .... 46

Figura 14 Descripción del microrreactor. .... 51

Figura 15 Vista 3D del modelo radial..... 59

Figura 16 Vista 3D del modelo cartesiano..... 60

Figura 17 Comportamiento de la densidad del crudo Vs presión para el modelo radial de inyección cíclica de vapor..... 65

Figura 18 Comportamiento del factor volumétrico de formación del crudo Vs presión para el modelo el modelo radial de inyección cíclica de vapor. .... 65

Figura 19 Comportamiento de la viscosidad del crudo Vs presión para el modelo radial de inyección cíclica de vapor..... 66

Figura 20 Comportamiento de la densidad del crudo Vs presión para el modelo cartesiano de inyección continua de vapor..... 67

Figura 21 Comportamiento del factor volumétrico de formación del crudo Vs presión para el modelo el modelo cartesiano de inyección continua de vapor..... 68

Figura 22 Comportamiento de la viscosidad del crudo Vs presión para el modelo cartesiano de inyección continua de vapor..... 68

Figura 23 Curvas de permeabilidades relativas para un sistema agua-aceite. .... 69

Figura 24 Curvas de permeabilidades relativas para un sistema gas-liquido..... 70

Figura 25 Comportamiento de la viscosidad vs temperatura para el crudo base. .... 72

Figura 26 Análisis termogravimétrico del crudo base. .... 72

Figura 27 Curva de destilación simulada para el crudo base..... 73

Figura 28 Espectro RMN 1H del crudo base. .... 73

Figura 29 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado para cada catalizador..... 75

Figura 30 Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 240°C y diferentes tiempos de reacción..... 76

Figura 31 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 240 °C y diferentes tiempos de reacción..... 76

Figura 32 Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 240 °C y diferentes tiempos de reacción..... 77

## INYECCION DE VAPOR CON CATALIZADORES

10

Figura 33 Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 270°C y diferentes tiempos de reacción.....	78
Figura 34 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.....	78
Figura 35 Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.....	79
Figura 36 Curvas obtenidas por termogravimetría para el crudo base y el crudo mejorado a 270°C y 62 h de reacción. ....	79
Figura 37 Porcentaje en peso de componentes destilados para el crudo base y el crudo mejorado a 270 °C y 62 h. ....	80
Figura 38 Gravedad API del crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 de reacción.....	81
Figura 39 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo a 300 °C y diferentes tiempos de reacción....	81
Figura 40 Curvas de destilación simulada para el crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 h de reacción.....	82
Figura 41 Parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase I de experimentación. ....	84
Figura 42 Distribución de hidrógenos aromáticos para el crudo base y los crudos obtenidos durante la fase I de experimentación.....	85
Figura 43 Parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase II de experimentación. ....	86
Figura 44 Distribución de hidrógenos aromáticos para el crudo base y los crudos obtenidos durante la fase II de experimentación. ....	87
Figura 45 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo radial bajo el escenario de producción primaria. ....	88

Figura 46 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo radial al implementar el proceso de inyección cíclica de vapor..... 89

Figura 47 Comportamiento de la relación vapor-aceite para el modelo radial al implementar el proceso de inyección cíclica de vapor..... 89

Figura 48 Vista transversal del perfil de temperatura durante la implementación del proceso de inyección cíclica de vapor. .... 90

Figura 49 Comportamiento de la producción acumulativa de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección cíclica de vapor..... 93

Figura 50 Comportamiento del factor de recobro de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección cíclica de vapor. .... 94

Figura 51 Influencia de los parámetros involucrados en el análisis de sensibilidad sobre el factor de recobro de hidrocarburos en el proceso de inyección cíclica de vapor. .... 94

Figura 52 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo cartesiano bajo el escenario de producción primaria. .... 95

Figura 53 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo cartesiano al implementar el proceso de inyección continua de vapor. .... 96

Figura 54 Comportamiento de la relación vapor-aceite para el modelo cartesiano al implementar el proceso de inyección continua de vapor..... 97

Figura 55 Vista transversal del perfil de temperatura durante la implementación del proceso de inyección continua de vapor..... 97

Figura 56 Comportamiento de la producción acumulativa de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección continua de vapor. .... 99

Figura 57 Comportamiento del factor de recobro de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección continua de vapor. .... 99

## INYECCION DE VAPOR CON CATALIZADORES

12

Figura 58 Influencia de los parámetros involucrados en el análisis de sensibilidad sobre el factor de recobro de hidrocarburos en el proceso de inyección continua de vapor..... 100

Figura 59 Perfiles de densidad del crudo para la técnica de inyección continua de vapor convencional y la técnica híbrida..... 102

Figura 60 Perfiles de viscosidad del crudo para la técnica de inyección continua de vapor convencional y la técnica híbrida..... 103

**Lista de tablas**

Tabla 1 Screening de aplicación ara proceso de inyección de vapor..... 32

Tabla 2 Energias de activacion promedio para la ruptura de algunos enlaces presentes en los hidrocarburos. .... 35

Tabla 3 Pseudocomponetes utilizados para la simulación numérica del mejoramiento catalítico según Chávez & Pereira (2016) ..... 40

Tabla 4 Descripción de los catalizadores utilizados en la fase I de la evaluación experimental .. 47

Tabla 5 Presión de saturación a las condiciones de temperatura establecidos en la fase II del diseño experimental..... 49

Tabla 6 Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación simulada..... 54

Tabla 7 Regiones y desplazamiento químico de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno. ... 56

Tabla 8 Datos entrada para la construcción del modelo estático de simulación..... 61

Tabla 9 Pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo base ..... 62

Tabla 10 Composición del crudo base ..... 63

Tabla 11 Propiedades de los pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo para el modelo de inyección cíclica de vapor ..... 66

Tabla 12 Propiedades de los pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo para el modelo de inyección continua de vapor ..... 69

Tabla 13 Coeficiente de variación de los parámetros moleculares obtenidos mediante RMN .... 83

Tabla 14 Condiciones operacionales del pozo productor e inyector para la aplicación del proceso de inyección cíclica..... 88

## INYECCION DE VAPOR CON CATALIZADORES

14

Tabla 15 Parámetros cinéticos de las reacciones establecidas para representar numéricamente el mejoramiento del crudo ..... 91

Tabla 16 Datos de los experimentos realizados dentro del análisis de sensibilidad para el proceso de inyección cíclica de vapor ..... 92

Tabla 17 Datos de los experimentos realizados dentro del análisis de sensibilidad para el proceso de inyección continua de vapor..... 101

### Resumen

**TITULO:** EFECTO DEL USO DE CATALIZADORES SOBRE LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE CRUDOS PESADOS EN PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR\*

**AUTOR:** PAOLA ANDREA LEÓN NARANJO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Acuatermólisis, catalizadores, mejoramiento, inyección de vapor, recobro.

#### DESCRIPCIÓN:

El Recobro mejorado de hidrocarburos mediante inyección de vapor en sus diferentes modalidades de inyección fue considerado un proceso que solo generaba mecanismos de recuperación físicos, sin embargo, existe evidencia de la ocurrencia de una serie de reacciones llamadas acuatermólisis. Estas reacciones pueden ser favorecidas mediante la adición de un catalizador durante la inyección de vapor y de esta manera generar el mejoramiento del crudo original a través de la producción de moléculas de menor peso molecular. Lo anterior podría tener un efecto adicional sobre el factor de recobro de petróleo y los costos en las etapas de transporte y refinación. Por lo tanto, esta investigación se ha centrado en la evaluación experimental de los efectos de la acuatermólisis catalítica en un crudo pesado colombiano de 12.8 ° API, analizando los cambios en el comportamiento reológico, densidad, destilación simulada y estructura química a partir de parámetros moleculares promedio (AMP) obtenidos por resonancia magnética nuclear <sup>1</sup>H-RMN. Para lo anterior, se analizó la influencia del catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción en un microrreactor tipo *batch*. Además, con el objetivo de evaluar el efecto de esta tecnología sobre el factor de recuperación de petróleo a nivel de yacimiento se desarrollaron modelos numéricos de inyección cíclica y continua de vapor. Para realizar la evaluación numérica del proceso, se definió el modelo de fluidos mediante el agrupamiento de cinco pseudocomponentes y con ellos se establecieron reacciones químicas que permitieron modelar el mejoramiento in situ del hidrocarburo. Los resultados experimentales mostraron que los catalizadores aumentan la gravedad API y disminuyen la viscosidad en 10° y 80%, respectivamente. Estos cambios se asociaron a las modificaciones de la estructura química debido a la ruptura de las cadenas alquílicas y la conversión de la fracción 300°C + de hasta el 8%. Finalmente, los resultados obtenidos mediante simulación numérica mostraron que una reducción de las energías de activación del 25% podría aumentar el factor de recuperación de aceite en un 8%, en comparación con el proceso convencional.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de petróleos. Director: MSc. Samuel Fernando Muñoz Navarro

**Abstract**

**TITLE:** EFFECT OF THE USE OF CATALYSTS ON THE ENHANCED RECOVERY OF HEAVY OIL IN STEAM INJECTION PROCESSES\*

**AUTHOR:** PAOLA ANDREA LEON NARANJO\*\*

**KEYWORDS:** Aquathermolysis, catalysts, upgrading, steam injection, recovery.

**DESCRIPTION:**

The enhanced oil recovery by steam injection was considered a process that only generated physical recovery mechanisms. However, there is evidence of the occurrence of a series of chemical reactions which are called aquathermolysis. These reactions can be favored by the addition of a catalyst during steam injection, in this way it is possible to generate the upgrading of the original crude through the production of molecules of lower molecular weight. This additional effect could increase the oil recovery factor and reduce costs in transport and refining stages. Therefore, this research has focused on the experimental evaluation of the effects of catalytic aquathermolysis on a Colombian heavy crude of 12,8°API, based on changes in rheological behavior, density, simulated distillation and chemical structure from average molecular parameters (AMP) obtained by nuclear magnetic resonance 1H-NMR. In addition, numerical models of cyclic and continuous steam injection were developed to represent a pilot test and evaluate the effect of this technology on the oil recovery factor at the reservoir level. Regarding the numerical evaluation of the process, the fluid model was defined by grouping five pseudo-components. To model the in situ upgrading, chemical reactions were established among the pseudocomponents. The experimental results showed that the catalysts increase the API gravity and decrease the viscosity in 10 ° and 80%, respectively. These changes were associated with changes in the chemical structure due to the breakdown of the alkyl chains and the conversion of the 300 ° C + fraction up to 8%. Finally, the results obtained by numerical simulation showed that a reduction in activation energies of 25% could increase the oil recovery factor in 8%, compared to the conventional process.

---

\* Grade Project

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: MSc. Samuel Fernando Muñoz Navarro

## **Introducción**

Diferentes estadísticas mundiales indican la existencia de reservas probadas de petróleo superiores a 1.65 trillones de barriles, de los cuales tan solo el 30 % corresponde a crudos convencionales (Descalzi, 2018). De esta manera, el 70 % restante constituido por crudos pesados, extrapesados y arenas bituminosas, se consolida como el foco y desafío para la industria petrolera actual, principalmente para el área de producción. Se prevé que para el año 2030 alrededor del 60% de la energía consumida en el mundo sea generada a partir de estas fuentes energéticas (Kobayashi, 2005). Con respecto al panorama nacional, la participación de crudo pesado y extrapesado en los últimos años ha aumentado alrededor del 53 %, y la proyección indica que su participación podría alcanzar cifras cercanas al 69 % al cierre del 2025.

Teniendo en cuenta las características de composición y movilidad de este tipo de crudos, la explotación de estos yacimientos por métodos de producción primaria y secundaria se hace limitada e ineficiente requiriéndose así la aplicación de métodos de recobro mejorado, entre los cuales los procesos térmicos son los más apropiados (Green & Willhite, 1998). Estos procesos tienen como propósito principal aumentar la temperatura del yacimiento para generar diferentes mecanismos de recuperación que permitan incrementar el factor de recobro. Estos mecanismos incluyen efectos como la reducción de la viscosidad y el mejoramiento del crudo, los cuales están ligados de gran manera al tipo de crudo presente en el medio poroso y las condiciones operacionales establecidas durante el proceso. Dentro de los procesos de recobro térmico se destaca la inyección cíclica de vapor, la inyección continua de vapor y la combustión in situ (Green & Willhite, 1998).

Debido a la búsqueda de nuevas tecnologías de recobro mejorado de crudos pesados estos procesos han sido estudiados y aplicados tanto de forma convencional como de manera híbrida en conjunto con solventes y catalizadores. La aplicación de catalizadores durante la inyección de vapor busca disminuir la energía de activación necesaria para la producción de hidrocarburos de menor peso molecular durante los tiempos característicos del proceso, logrando así un mejoramiento in-situ del hidrocarburo. Lo anterior permite una disminución adicional de viscosidad que podría ocasionar un mayor incremento del factor de recobro.

Teniendo en cuenta la temprana investigación de esta tecnología emergente y el alto grado de incertidumbre asociado a la influencia de diversas variables, esta investigación estuvo dirigida a evaluar el efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Para dar cumplimiento a este objetivo, el estudio consta de un componente experimental físico y un componente experimental numérico. La simulación física involucró la representación del fenómeno químico a nivel de laboratorio, para esto se tomó en consideración que la interacción fluido-fluido en un proceso de inyección de vapor, está asociada a la generación de una cámara de vapor saturado que contacta durante un tiempo determinado un volumen de crudo, por lo tanto el proceso se llevó a cabo contactando el crudo con vapor saturado en un microreactor tipo *batch*, planteando un diseño experimental cuyos factores de evaluación fueron el tipo de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción.

Por otro lado, la simulación numérica contempló la representación de un piloto de la tecnología tanto en modalidad cíclica como continua, permitiendo así estimar cuantitativamente la eficiencia del proceso en ambos escenarios. Los modelos conceptuales de simulación involucraron la representación de un yacimiento estratificado con 3 arenas productoras, donde el modelo de fluidos

para cada modalidad de inyección fue establecido con base en la ventana operativa del proceso de inyección de vapor, asociado principalmente a la inyektividad y dinamismo característico de cada modalidad. Mientras en la inyección cíclica se representó un crudo de aproximadamente 4600 cP., el modelo en inyección continua se implementó para un crudo de aproximadamente 1000 cP.

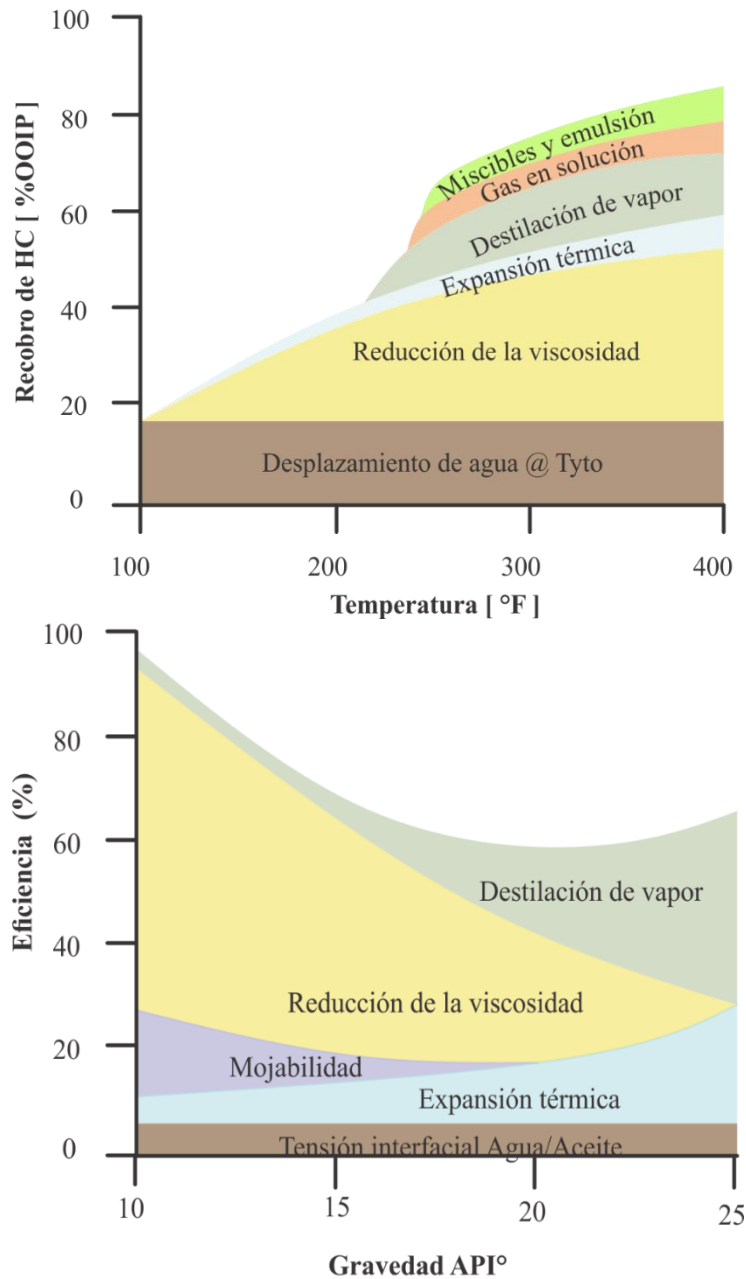
Los dos componentes de la investigación fueron aplicados a un crudo colombiano pesado, donde actualmente se están desarrollando pruebas piloto de la tecnología convencional. El capítulo 1 presenta una breve revisión bibliográfica de las diferentes modalidades de inyección y los mecanismos de recuperación generados por el proceso convencional. Adicionalmente, se define la ventana operacional de la tecnología, las aproximaciones realizadas para evaluar experimentalmente el proceso, y las suposiciones realizadas para lograr la simulación numérica de los cambios en el crudo a escala de yacimiento. Con base en la ventana operativa, los capítulos 2 y 3 describen el diseño y desarrollo experimental establecido tanto en la simulación física como numérica. Finalmente, los capítulos 4 y 5 presentan los resultados obtenidos en cada uno de los contextos y su respectivo análisis, donde es posible evidenciar el potencial de la tecnología tanto a escala de laboratorio como de yacimiento. Como resultados se destaca que la aproximación realizada mediante el microreactor *batch* permitió determinar que la adición de un catalizador al proceso de inyección de vapor logra generar mejoras significativas en las propiedades fisicoquímicas del crudo de estudio, asociado a cambios en su estructura molecular y de acuerdo con los resultados obtenidos mediante simulación numérica de yacimientos, la ocurrencia de este tipo de mejora favorece el incremento del factor de recobro a nivel de yacimiento.

## **1. Estado del arte del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor**

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

La aplicación del proceso de inyección de vapor se remonta a 1931, en un campo de Texas, Estados Unidos. Su expansión a escala comercial empezó a hacerse notoria a partir de los años 60, cuando *SHELL GLOBAL* inició pruebas piloto en el campo Schoonebeek en Holanda, Mene Grande en Venezuela y Yorba Linda en California (Matthews, 2007). En la actualidad, la inyección de vapor en sus diferentes modalidades se constituye como la técnica predominante para la explotación de yacimientos de crudo pesado, aportando alrededor del 42% de la producción mundial obtenida por la aplicación de métodos de recobro mejorado (McGlade et al., 2018). La inyección de vapor de agua tiene como propósito principal aumentar la temperatura del yacimiento para favorecer la ocurrencia de una serie de mecanismos de recuperación que permitan incrementar el factor de recobro de petróleo (petróleo recuperado/petróleo original en sitio). La presencia del vapor en el yacimiento y su inevitable contacto con los fluidos presentes en el medio poroso genera efectos tales como: la reducción de la viscosidad del crudo, la expansión térmica de los fluidos, pequeños cambios en la mojabilidad de la roca y la destilación de las fracciones livianas del crudo. La intensidad con la que actúa cada uno de estos mecanismos está directamente relacionado con la energía suministrada con el vapor y el tipo de crudo presente en el yacimiento; mientras que para un crudo pesado prima la reducción de la viscosidad, para crudos más livianos se hace más evidente la destilación de los volátiles. La figura 1 presenta la contribución de cada mecanismo de

recuperación al factor de recobro, en relación con la temperatura del proceso y el tipo de crudo presente en el yacimiento.

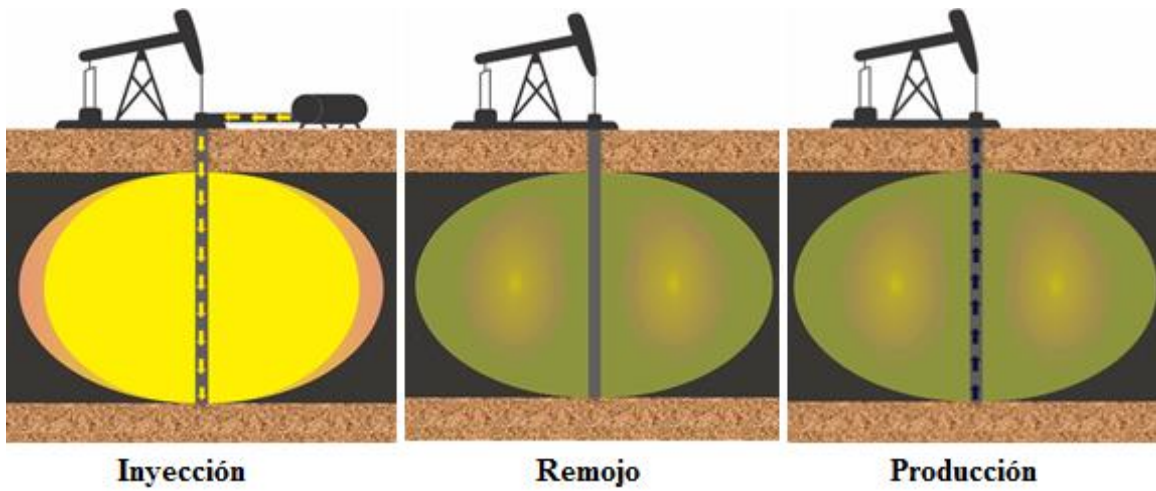


**Figura 1** Contribución de los mecanismos de recuperación al factor de recobro en un proceso de inyección de vapor. Adaptado de: Blevins, T. R. (1990). Steamflooding in the U.S.: A Status Report. Journal of Petroleum Technology, 42(05), 548–554. <https://doi.org/10.2118/20401-PA>.

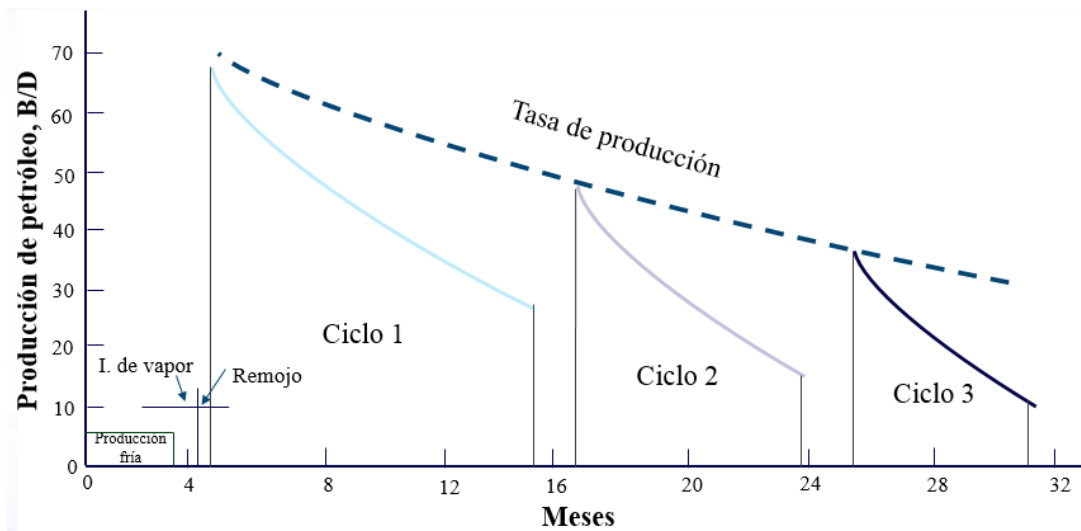
### **1.1.1. Principales modalidades de inyección de vapor.**

*1.1.1.1. Inyección cíclica de vapor.* Durante la inyección cíclica se estimulan la producción mediante la generación de una cámara de vapor en las cercanías de los pozos. Este proceso se caracteriza por tres etapas: inyección, remojo y producción. Durante la etapa de inyección, la producción es detenida para de esta manera inyectar vapor de forma continua por una o tres semanas. Posteriormente, el pozo es cerrado tanto en inyección como en producción, con el propósito de permitir la transferencia y distribución del calor inyectado. Finalmente, el pozo es abierto y su producción de petróleo incrementa significativamente durante los primeros meses hasta que declina a la tasa original o inicial. La duración y condiciones de operación de cada una de estas etapas está relacionada con las propiedades del fluido y el yacimiento. Basados en la eficiencia del proceso, la inyección de forma cíclica puede generar incrementales que van desde el 20 hasta un 40 % del aceite original en sitio (Curtis et al., s.f.).

La figura 2 presenta un esquema de las etapas mencionadas anteriormente. Por otro lado, aunque algunos proyectos reportan más de 20 ciclos en un mismo pozo, se ha encontrado que el proyecto mantiene tanto su viabilidad técnica como económica hasta un tercer o cuarto ciclo (Alvarado & Banzer, 2002), pues a medida que el número de ciclos aumenta el incremental generado disminuye (Figura 3). La inyección de forma cíclica es considerada en la mayoría de los casos como un estímulo previo a procesos de inyección continua de vapor, ocasionando el precalentamiento del yacimiento y una disminución de la saturación de fluidos en las zonas cercanas a los pozos, lo que se traduce en una notoria mejora en los perfiles de inyectividad en las etapas posteriores.



**Figura 2** Esquema de las etapas características de un proceso de inyección cíclica de vapor. Adaptado de: Alvarado, D & Banzer, C. (2002). Recuperación Térmica de Petróleo. Caracas, Venezuela.

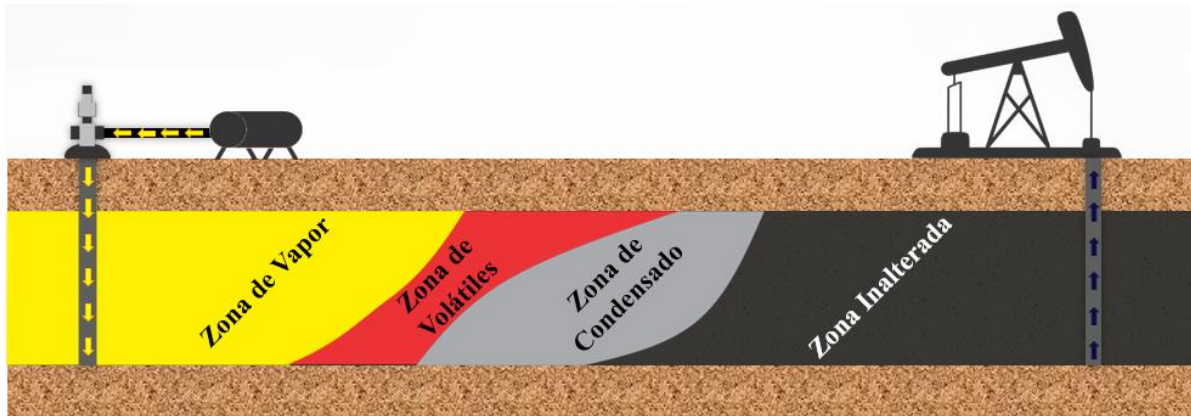


**Figura 3** Respuestas típicas de producción en un proceso de inyección cíclica de vapor. Adaptado de: Alvarado, D & Banzer, C. (2002). Recuperación Térmica de Petróleo. Caracas, Venezuela.

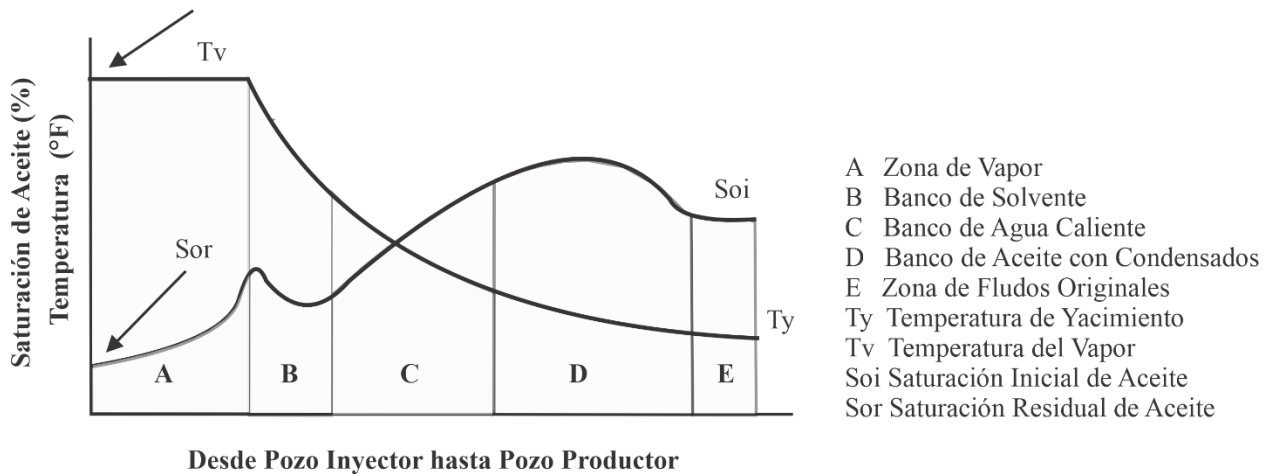
**1.1.1.2. Inyección continua de vapor.** Mediante un arreglo geométrico de pozos productores e inyectores, este proceso busca inyectar de forma continua vapor a las formaciones de interés. De

esta forma, se generan no solo efectos térmicos, sino además, se logran efectos significativos de desplazamiento producto de la posterior condensación del vapor de agua. Al ingresar el vapor al yacimiento, este se eleva por diferencia de densidades hasta que encuentra una barrera impermeable. Con el transcurrir del tiempo y asociado a la continuidad de la inyección, se forma la denominada zona de vapor. Las fracciones livianas del aceite que se encontraban en este espacio se vaporizan formando conjuntamente una sola fase en estado vapor.

A medida que esta fase se mueve en el yacimiento, transfiere calor, y su temperatura disminuye, dando lugar a fenómenos de condensación que forman el banco de agua caliente y aceite destilado. La vaporización, transporte y condensación de las fracciones de aceite establecen un proceso dinámico, y mantienen un banco de destilado que empuja el aceite del yacimiento hacia los pozos de producción como se representa en la figura 4 (León & Bernal, 2015). Los perfiles de saturación de aceite y temperatura típicos de cada una de las zonas anteriormente mencionadas son mostrados en la figura 5. Mientras los valores más bajos de saturación de aceite son asociados a las zonas de más alta temperatura, en las zonas cercanas a los pozos productores, la temperatura se mantiene cercana a la temperatura inicial del yacimiento.



**Figura 4** Esquema de un proceso de inyección continua de vapor. Adaptado de: Alikhlalov, K., & Dindoruk, B. (2011). Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection, 1–16. <https://doi.org/10.2118/146612-ms>.

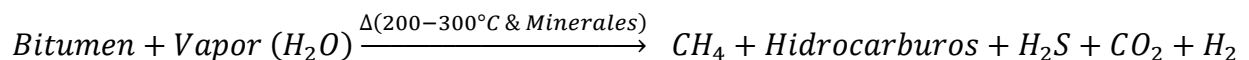


**Figura 5** Perfil típico de saturación de aceite y temperatura en las zonas características de un proceso inyección continua de vapor. Adaptado de: Erle C. Donaldson, George V. Chilingarian & Teh Fu Yen. (1989). “Enhanced Oil Recovery II, Processes and Operations”. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

**1.2. Aplicación de catalizadores en procesos de inyección de vapor**

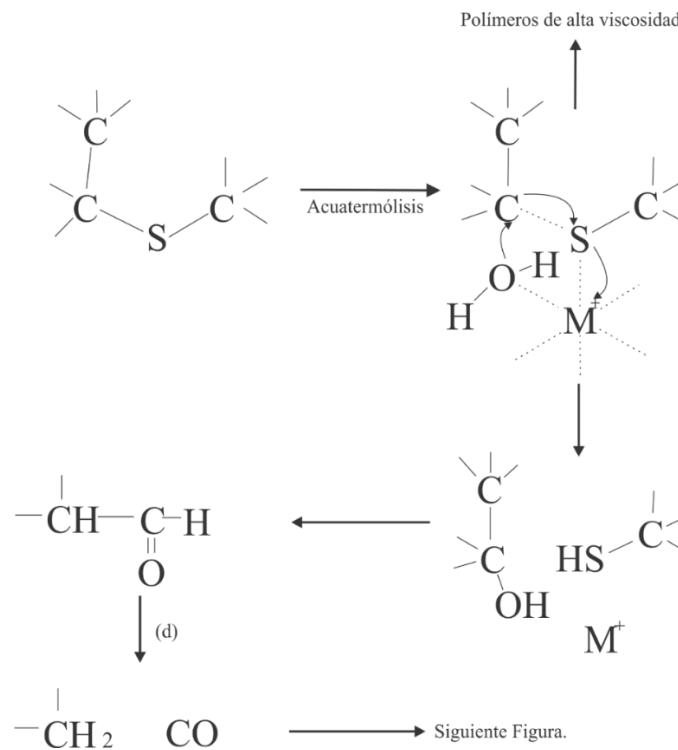
Durante la inyección de vapor, en un volumen determinado del yacimiento, se generan las condiciones de presión y temperatura adecuadas para que el vapor de agua inyectado reaccione con algunos hidrocarburos y minerales del yacimiento. Esto genera efectos adicionales como cambios en la composición y propiedades del crudo de forma permanente. De esta manera, aunque por más de treinta años este proceso térmico fue considerado como un proceso netamente físico, los resultados de investigaciones y proyectos a escala comercial comprobaron la hipótesis de la ocurrencia de estas reacciones químicas.

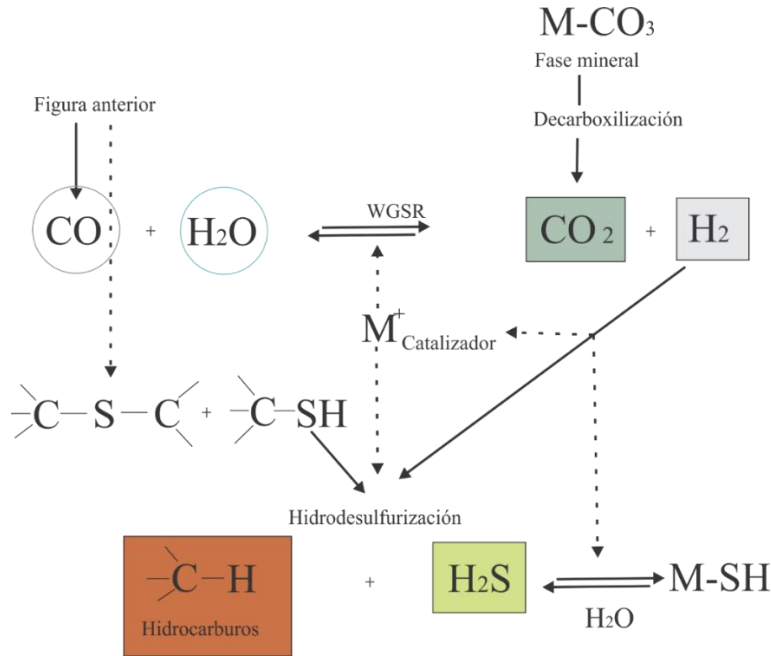
Hyne (1986) definió estas reacciones químicas como acuatermólisis, haciendo referencia al proceso químico que resulta del contacto del aceite pesado o arenas petrolíferas con agua a altas temperaturas sin importar su fase. Diferentes investigadores han enfocado sus esfuerzos en establecer un esquema de reacción para este fenómeno químico (Belgrave et al.,1995) (Lamoureux-Var &Lorant., 2005). Sin embargo, el esquema con mayor aceptación ha sido el planteado por Hyne (1986), teniendo en cuenta las condiciones de las pruebas experimentales realizadas y los productos evidenciados tanto a nivel de laboratorio como los primeros proyectos pilotos (Kapadia, Kallos, & Gates, 2015). La ecuación 1 esquematiza la reacción general de la acuatermólisis, resaltando la producción de dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, monóxido de carbono e hidrocarburos de menor peso molecular.



***Ecuación 1***

Las reacciones intermedias involucradas en las reacciones de acuatermólisis están asociadas a subprocesos de pirolisis, hidrólisis, reacciones *Water Gas Shift* e hidrodesulfuración, donde las dos últimas consisten en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, dando paso a la generación de los productos anteriormente descritos (Muraza & Galadima, 2015). Se ha demostrado que los compuestos organosulfurados de las familias sulfuros y disulfuros, tales como el tiolano y el tiofeno son los principales iniciadores de las secuencias de acuatermólisis (Hyne, 1986). De esta manera, la presencia de este tipo de estructuras químicas en el crudo es de vital importancia para la ocurrencia de los subprocesos mencionados. La figura 6 esquematiza las reacciones ocurridas durante el proceso de acuatermólisis, haciendo énfasis en el rompimiento de los componentes organosulfurados del crudo y los subprocesos anteriormente mencionados.





**Figura 6** Subprocesos de la acuatermolisis. Adaptado de: Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.

El resultado de la acuatermolisis de aceites pesados bajo efecto de catalizadores y condiciones adecuadas de temperatura y composición, lleva al incremento de la fracción de saturados y aromáticos, y en simultáneo a la disminución de asfáltenos y resinas, disminuyendo a su vez el peso molecular aparente del aceite y su viscosidad. Desde que este efecto empezó a considerarse posible, diferentes estudios han sido realizados para evaluar la viabilidad del mejoramiento *in situ* a condiciones de un proceso de inyección de vapor usando tanto catalizadores comerciales como experimentales (Kapadia et al., 2015). En los últimos años se han realizado desplazamientos y pruebas de interacción fluido-fluido en reactores autoclave y tipo *batch*, los cuales han centrado su interés en la mejora de propiedades del crudo como gravedad API, relación hidrogeno-carbono, análisis SARA y viscosidad (H. Fan, Liu, Zhang, & Zhao, 2002) (Mateshov, 2010) (Mohammad

& Mamora, 2008). Generar mejoras sobre el crudo en yacimiento podría visualizarse como un mecanismo de recuperación adicional durante el proceso de recobro mejorado, pues la reducción de la viscosidad de forma permanente facilitaría su movimiento en el medio poroso. Adicionalmente, no solo se estaría aumentando la producción, sino a su vez se estarían produciendo fluidos con mayor valor comercial, disminuyendo así la intensidad de los tratamientos implementados a nivel de refinería y transporte. Diferentes compuestos químicos han sido desarrollados y estudiados para actuar como un sistema catalítico en las reacciones de acuatermolisis. En general, los catalizadores han sido clasificados en heterogéneos y homogéneos (Chen, Chao, Zhang, Dong, & Li, 2012). Los catalizadores homogéneos son divididos en solubles en agua, como las sales de molibdeno, wolframio, hierro, níquel, cobalto; y solubles en aceite como el naftenato de molibdeno, pentacarbonil de hierro, alcohol terbutilo de cromo, entre otros.

Clark et al. (1990) estudiaron los efectos de algunas especies metálicas sobre las propiedades del crudo. La evaluación experimental realizada involucró el uso de un reactor *batch* que contenía agua, sales metálicas y crudo a 240 °C. Después de 14 días de reacción, se observó que la presencia de especies de hierro generó la conversión de asfáltenos y resinas en aromáticos y saturados, así como la reducción de la viscosidad del crudo. Estos cambios se asociaron a la interacción de las especies metálicas con los componentes organosulfurados del crudo. Fan et al. (2001) evaluaron experimentalmente el efecto del vapor y algunos minerales sobre los cambios composicionales del crudo a 240°C en un reactor *batch*. Los resultados mostraron que los minerales ejercen un efecto catalítico sobre las reacciones de acuatermolisis, reflejado en la disminución del peso molecular del crudo y los asfáltenos en un 60%, y la reducción en la viscosidad de hasta un 86.3%.

Nares et al. (2006) realizaron un estudio comparativo entre varios catalizadores no comerciales a base hierro y molibdeno, mediante pruebas experimentales en un reactor tipo *batch*. Las pruebas fueron realizadas utilizando un crudo pesado de 12 °API, a 350 °C y 1566 psi durante cuatro (4) horas de reacción. El catalizador de hierro generó el mayor incremento en la gravedad API°, asociada a la disminución del contenido de asfáltenos de 26 a 7 % y al aumento de la fracción destilable del crudo de 20 a 30%. En la misma línea de investigación, Wen et al. (2007) evaluaron la acuatermolisis catalítica en un crudo pesado de la cuenca Liaohe de China, en un autoclave a 240 °C por 24 h. Para este estudio se utilizó oleato de molibdeno como catalizador, y los resultados mostraron una reducción en la viscosidad del crudo alrededor del 90 %. Esta iniciativa estuvo acompañada de la realización de una prueba piloto en un proceso de inyección cíclica de vapor en el campo donde se observó una reducción en la viscosidad del crudo producido de 78,2%.

Yi et al. (2009) investigaron la acuatermolisis catalítica en las resinas y los asfáltenos del crudo pesado del Liaohe usando dos catalizadores solubles en agua ( $\text{NiSO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$ ) y dos catalizadores solubles en aceite (nafteno de hierro y naftentato de níquel). En las pruebas sin catalizador, se observó un incremento en el peso molecular de las resinas y los asfáltenos. Sin embargo, las pruebas realizadas en presencia de catalizadores disminuyeron esta tendencia, lo cual indica que los catalizadores mejoran las reacciones de hidrogenación. Asimismo, los resultados de H/C y parámetros moleculares promedio obtenidos mediante RMN mostraron cambios significativos en las estructuras promedio de las resinas y asfáltenos, y la formación de estructuras menos complejas, teniendo en cuenta que el catalizador disperso en atmósfera con hidrógeno inhibe en gran medida las reacciones de policondensación. La conversión aumentó orden:  $\text{NiSO}_4 < \text{FeSO}_4 < \text{naftenato de níquel} < \text{naftenato de hierro}$ . De esta manera, los catalizadores solubles en la fase

aceite presentaron un mejor rendimiento que los solubles en la fase acuosa. Wang et al. (2010) investigaron los mecanismos de la acuatermolisis catalítica en un crudo pesado para dos tipos de catalizadores: Fe y Mo. La evaluación experimental fue realizada en un reactor de alta presión a 200 °C por 24 h. Los resultados evidenciaron que el catalizador de hierro favoreció el rompimiento de las resinas, asfáltenos y grupos que contenían oxígeno, mientras el catalizador de molibdeno contribuyó a los cambios de asfáltenos, hidrocarburos aromáticos y grupos organosulfurados. Asimismo, en la investigación se propusieron siete subprocesos que tienen lugar en la acuatermolisis: pirolisis, polimerización, hidrogenación, isomerización, oxigenación, esterificación y apertura de anillos. Por otro lado, diferentes autores han tratado de incluir al proceso precursores o donantes de hidrógeno para aumentar la producción o presencia de hidrógeno en el proceso, y por tanto hacer más eficiente el mejoramiento obtenido mediante la estabilización de las nuevas moléculas generadas (Ovalles et al., 1995) (Ovalles & Rodríguez, 2008) (Mateshov, 2010) (Mohammad & Mamora, 2008). Sin embargo, este es un aspecto que ha sido ampliamente cuestionado teniendo en cuenta la complejidad adicional que tendría el inyectar hidrogeno al yacimiento tanto desde el punto de vista técnico como económico.

### **1.3. Criterios de aplicación y ventana operativa**

La viabilidad y éxito de un proceso de inyección de vapor está ligada a propiedades tanto de la roca como de los fluidos, y parámetros operacionales como geometría de pozos, espaciamiento, tasa de inyección y calidad del vapor (León & Bernal, 2015). Problemas como canalización del vapor, altas presiones de inyección y grandes pérdidas de calor son algunos de los problemas que pueden generarse. La tabla 1 presenta los intervalos establecidos por diferentes autores para

algunas propiedades críticas tanto del yacimiento como del fluido. Estas estimaciones se han realizado mediante resultados de laboratorio, correlaciones, datos de campo y análisis de la literatura.

La profundidad y el espesor de la formación enmarcan en gran medida las pérdidas de calor durante el proceso. Formaciones que se encuentran a profundidades superiores a los 2500 ft no son atractivas para la aplicación de este tipo de técnicas, debido a que, a mayor profundidad, se hace necesario la instalación de aislantes y completamientos de mayor tecnología en los pozos, lo que incrementaría significativamente los costos de los proyectos. Por otra parte, a mayor profundidad las presiones de inyección incrementan, siendo esta también una limitante para los generadores de vapor disponibles a nivel comercial.

Tabla 1.

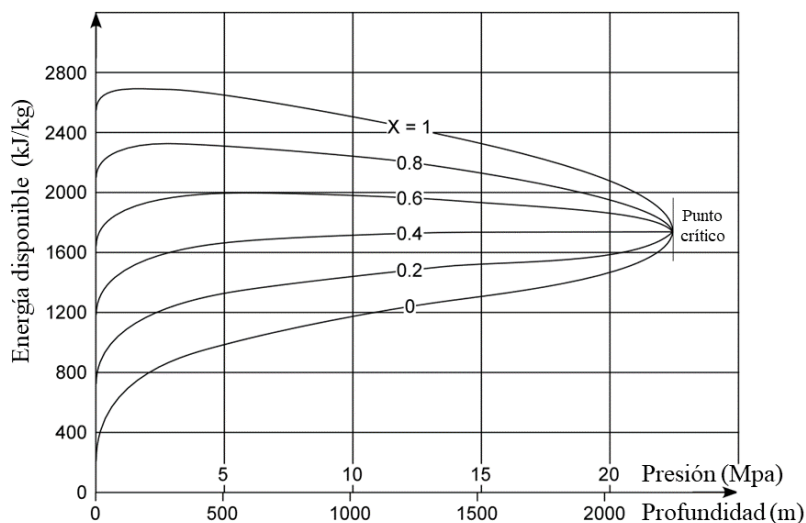
*Screening de aplicación ara proceso de inyección de vapor.*

Autor	Año	°API	μo (cP)	Φ (%)	Soi (%)	K (mD)	T (°F)	D (ft)	h (ft)
Geffen	1973	>10				**	**	<4000	>20
Farouq Ali	1974	12-25	<1000	≥30	1200-1700 (bbl/ac-ft)	1000		<3000	≥30
Lewin & Assocs	1976	>10	NC		>50	NC	NC	<5000	>20
Iyoho	1978	10-20	200-1000	≥30	>50	>1000		2500-5000	30-400
Chu	1985	<36		>20	>40			>400	>10
Barshear & Kuuskraa	1978	>10	NC		42	NC	NC	<5000	>20
Taber & Martin	1997	8-25	<100,000		>40	>200	NC	<5000	>20
Dickson	2010	8-20	1,000-10,000		>40	>250		400-4500	15-150
Aladasani & Bai	2010	8-30		12-65	35-90	1-15000	10-300	200-9000	>20

**NC = No Crítico    \*\* Requiere pruebas de laboratorio**

Nota: Tomado de: Hama, M. Q., Wei, M., Saleh, L. D., & Bai, B. (2014). Updated Screening Criteria for Steam Flooding Based on Oil Field Projects Data, (1973), 1–19. <https://doi.org/10.2118/170031-ms>.

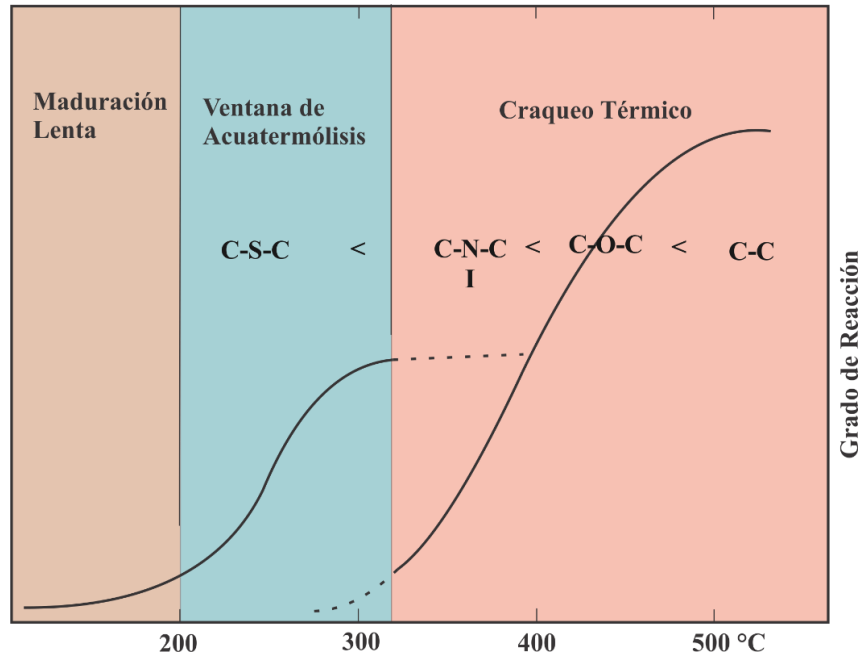
Adicionalmente, la energía transferida por el vapor está relacionada con el calor latente de vaporización, siendo este un parámetro asociado a la presión y calidad del vapor inyectado (Figura 7). De esta manera, a altas presiones la cantidad de energía aportada es menor, encontrando el mínimo en el punto crítico del agua ( $P=3247$  psi  $T=374$  °C). Por tanto, el límite de presión está cercano a los 1300 psi; por tanto, las temperaturas alcanzadas durante el proceso pueden ser de hasta 300 °C, debido a que este último parámetro debe obedecer a la condición de temperatura de saturación a la presión establecida. también se limita la aplicación del proceso a altas presiones, debido a que el incremento de la presión se ve reflejado como la disminución del calor latente del vapor. La calidad del vapor inyectado debe ser tan alta como sea posible. Sin embargo, los generadores comerciales operan a valores máximos de 80%, por lo que a la formación de interés el vapor ingresa con una calidad que oscila entre 65 y 70% debido a las pérdidas de calor que ocurren entre la salida del generador y la zona del contacto de los pozos inyectoros con la arena de interés.



**Figura 7** Diagrama termodinámico del vapor en función de la presión, calidad y profundidad. Adaptado de: Xytel concept to commercial. (2013). Isothermal and Adiabatic Steam Drive cells. Ecopetrol- Commercial Proposal 7112 Rev0 GT-2013-10-1013.

Por otro lado, diferentes espaciamentos entre los pozos productores e inyectores han sido evaluados. Espaciamentos de 5 y 7 acres garantizan la reducción de los costos de perforación y operación, pero reducen el impacto de los mecanismos de recuperación debido a las altas pérdidas de calor. De esta manera, el espaciamento de 2.5 acres se ha consolidado como un parámetro de diseño adecuado desde el punto de vista tanto técnico como financiero. La permeabilidad y heterogeneidad de la formación, así como la viscosidad y gravedad API° del crudo son esenciales para alcanzar una buena inyectividad durante el proceso. Yacimientos con crudos muy viscosos requieren tanto de una mayor duración como cantidad de ciclos de inyección, y frecuentemente limitan la cantidad de vapor que puede ser inyectado al yacimiento. Adicionalmente, la presencia de formaciones altamente heterogéneas favorece el movimiento del vapor por canales preferenciales. En cuanto a la ventana de temperatura donde la acuatermólisis ha sido establecida se encuentra en un rango de 200 a 300 °C, donde la producción de residuos sólidos (coque) y de gas es poco significativa (Hyne, 1986). Como se observa en la figura 8, a temperaturas típicas del proceso de inyección de vapor el producto obtenido en mayor proporción es el ácido sulfhídrico. Esto se debe a que la energía de activación necesaria para la ruptura de los enlaces carbono-azufre es menor en comparación que la energía necesaria para el rompimiento de enlaces carbono-oxígeno y carbono-carbono (Tabla 2). De esta manera, la conversión de la fase líquida del crudo a condiciones convencionales del proceso es muy baja a menos de que las reacciones sean catalizadas por metales pesados o por minerales, obteniendo resultados análogos a los que ocurren en procesos a temperaturas más elevadas como las alcanzadas durante la *combustión in situ* (Figura 9). Los rangos de la ventana operativa presentados fueron involucrados en la planeación del diseño

experimental de la presente propuesta de investigación, el cual será descrito en el siguiente capítulo.



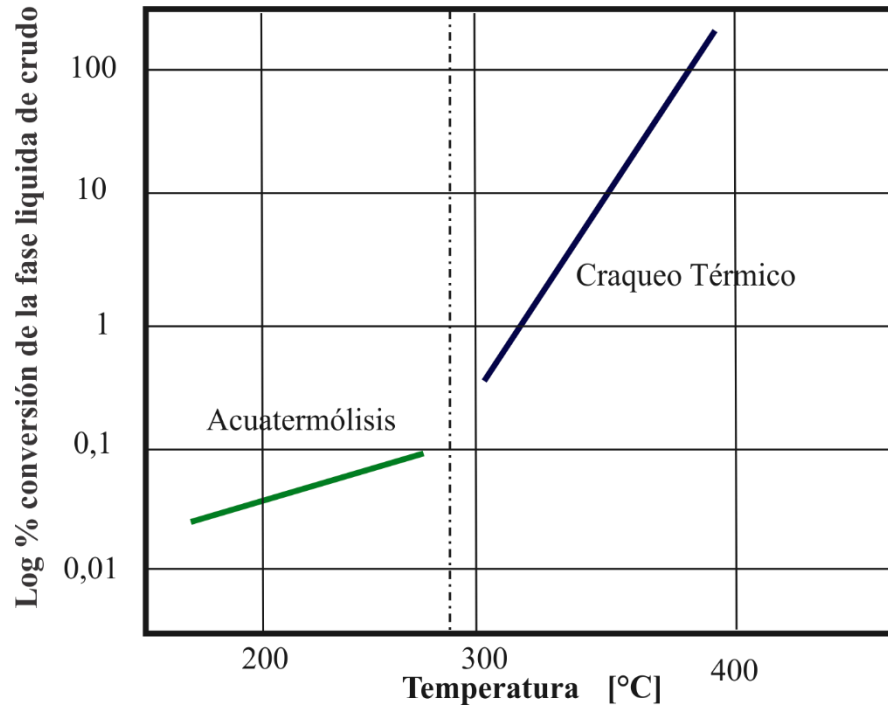
**Figura 8** Ventana de ocurrencia para las reacciones de acuatermolisis. Adaptado de: Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.

Tabla 2.

*Energías de activación promedio para la ruptura de algunos enlaces presentes en los hidrocarburos.*

Enlace	Energía de activación (kJ/mol)
C-S	276
C-N	284
C-O	330
C-C	334

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



**Figura 9** Conversión de la fase líquida de hidrocarburos en las reacciones ocurridas en sistemas aguas aceite. Adaptado: 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.

**1.4. Simulación numérica del mejoramiento del crudo en procesos de inyección de vapor**

El proceso de incorporación de cualquier tecnología de recobro mejorado involucra tanto una fase de evaluación experimental como simulación numérica. Para la inyección de vapor, los modelos físicos son aplicados en el laboratorio para reproducir o tener una estimación de la interacción fluido-fluido y/o roca-fluido, durante y después de la aplicación del proceso. Estos resultados permiten tener una aproximación de las eficiencias de desplazamiento y los cambios o efectos sobre los fluidos presentes en el medio poroso. Sin embargo, gran parte de los resultados obtenidos a escala de laboratorio no pueden ser escalables debido a la heterogeneidad de las propiedades de

los yacimientos en escala real, donde tratar de agrupar todas estas variables en un modelo físico constituye una gran limitante.

El término simulación computacional se refiere a la realización de experimentos a partir de un ordenador, involucrando la intersección de tres herramientas de investigación o aproximaciones analíticas (Whicker & Sigelman, 1991): modelado, simulación de sistemas y el uso de un ordenador. De esta manera, la simulación numérica constituye una herramienta práctica para la reproducción del comportamiento del yacimiento o una parte de este ante un esquema específico de explotación, obteniendo información representativa para la toma de decisiones en la administración de un campo (Sepúlveda & Escobar, s.f.). La simulación numérica de yacimientos ha sido aplicada por diversos autores para representar el mejoramiento *in situ* producto de la presencia de un catalizador en procesos de inyección de vapor y otros procesos térmicos. Ovalles & Rodríguez (2008) realizaron inicialmente la simulación física del fenómeno por medio de la adición de un donador de hidrógeno (Tetralina), el cual, junto con la presencia de metano y la mineralogía de la formación a unas condiciones de inyección de vapor de 280°C y tiempos mayores a 24 h, logró generar el incremento de la gravedad API en tres grados aproximadamente. Posteriormente, la simulación física fue escalada a nivel numérico mediante la construcción de una malla cilíndrica.

Para el desarrollo de modelos de simulación numérica que representen un proyecto de inyección de vapor, se hace necesario obtener datos significativos del sistema roca-fluido, pues de esto dependerá que se tenga una buena predicción del comportamiento del proceso. La elaboración del modelo permite reproducir el comportamiento de presión y producción del yacimiento tantas veces como se desee, donde la precisión de los resultados obtenidos es proporcional a la calidad de los

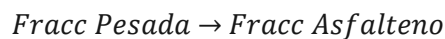
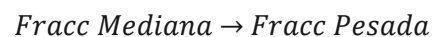
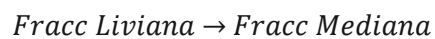
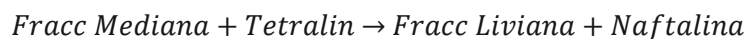
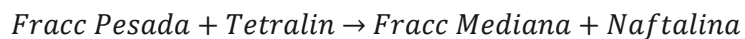
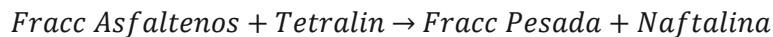
datos ingresados y la relación entre ellos (León & Bernal, 2015). Adicionalmente, la selección de tipo y dimensionamiento del modelo depende tanto de aspectos económicos como el objetivo del estudio y la cantidad de datos disponibles. Este proceso involucra la adquisición de datos, la construcción del modelo estático y dinámico de simulación, la predicción del comportamiento y el análisis y ajuste de resultados. A continuación, se describen algunas de las etapas mencionadas:

- **Modelo estático:** Durante esta etapa se desarrolla el modelo de yacimiento parte de este basado en la integración de la información petrofísica, sísmica, geológica y estratigráfica. Adicionalmente, se deben integrar el comportamiento de las propiedades de los fluidos con respecto a la presión, volumen y temperatura (PVT), y otros parámetros necesarios para la inicialización del modelo, como presiones capilares, saturaciones y permeabilidades relativas; esta información generalmente es obtenida a través de registros eléctricos, pruebas de laboratorio y análisis de núcleos.

- **Modelo dinámico:** Una vez se ingresa la información y se construye el modelo estático, se procede a la predicción del comportamiento de producción y presión del modelo tanto en función del espacio como en tiempo. Se debe analizar si el comportamiento obtenido es coherente con los mecanismos de producción que están actuando, pues constantemente el modelo dinámico debe ser ajustado por un proceso de ajuste histórico integrado, comparando la producción real con lo que logra reproducir el modelo. Este ajuste se realiza a través del control de las propiedades de la roca, propiedades de los fluidos y los datos de los pozos.

Para realizar la representación del fenómeno químico se requiere la definición de un modelo cinético el cual guarda relación con el modelo de fluidos a través de los pseudocomponentes establecidos. Para lo anterior, Ovalles & Rodríguez (2008) realizaron la separación del fluido en

cinco pseudocomponentes tomados de la curva de destilación y la caracterización de los asfáltenos. En 2008, dando continuidad a su investigación, se planteó un esquema de reacción más detallado el cual es descrito en la ecuación de 2. Con lo anterior se logró modelar un proceso de inyección cíclica de vapor; los resultados de la simulación numérica mostraron buen ajuste con respecto a los resultados obtenidos en las pruebas experimentales realizadas en un reactor de flujo continuo. Los parámetros cinéticos del esquema de reacción planteado fueron estimados mediante el rendimiento de los pseudocomponentes a diferentes condiciones de temperatura y tiempo. Los resultados mostraron un cambio de la gravedad API del crudo de 9° API a 11.9°. También se lograron apreciar otros valores obtenidos en un tiempo de 70 días y con diferentes situaciones como lo es con reacciones de mejoramiento y producción en frío.



***Ecuación 2***

Chávez & Pereira (2016) realizaron un estudio de simulación numérica enfocado en la tecnología de mejoramiento in situ en un yacimiento mexicano naturalmente fracturado. Su modelo de fluidos consistió en la representación del crudo en cinco pseudocomponentes, los cuales fueron entrelazados por la herramienta WinProp de la compañía CMG (Computer Modelling

Group). La partición realizada se muestra en la tabla 3. Dentro del esquema de reacción establecido, estos autores consideraron la adicción del H<sub>2</sub> durante su simulación debido a que este reacciona con los radicales libres evitando así la polimerización y también la producción de coque en el yacimiento. El esquema de reacción presentado para la realización de su simulación es el presentado en la ecuación 3.



**Ecuación 3**

Tabla 3.

*Pseudocomponentes utilizados para la simulación numérica del mejoramiento catalítico según Chávez & Pereira (2016)*

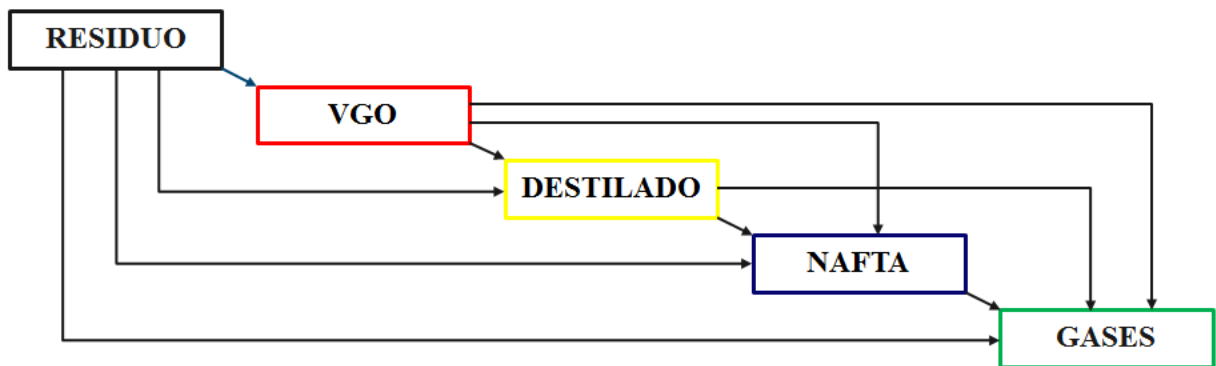
Parámetro	Gases	Nafta	Destilados	VGO*	VR**
Cadenas de C	C1-C4	C5-C12	C13-C20	C21-C44	C45+
Punto de ebullición [°C]	<IBP***	IBP - 216	216 - 343	343 – 545	>545,1

\*Vaccum Gas Oil \*\* Vaccum Residue \*\*\*Initial Boiling Point

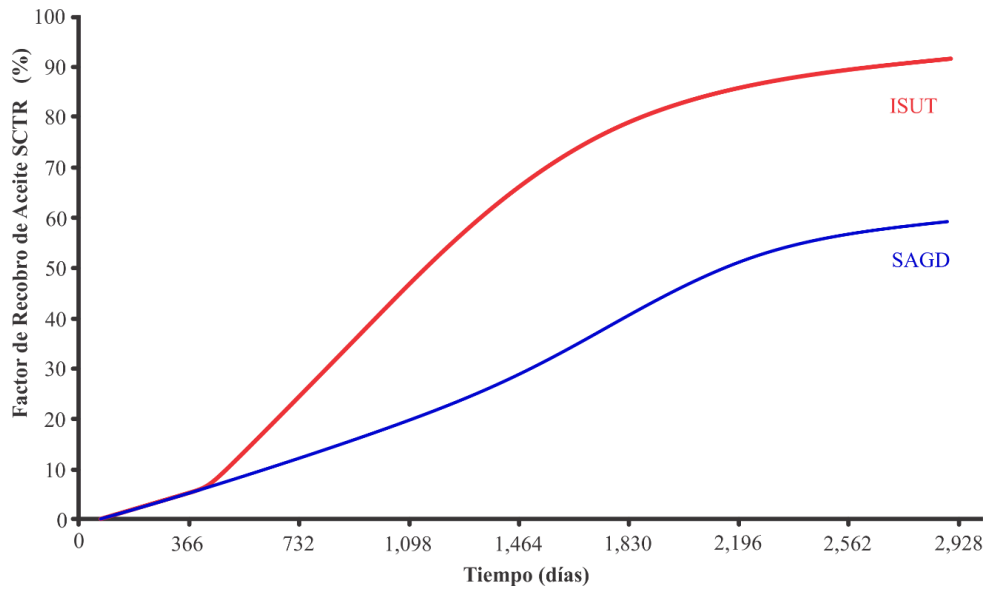
Nota: Tomado de: Chavez-Morales, S., & Pereira-Almao, P. (2016). Experimental and Numerical Simulation of Combined Enhanced Oil Recovery with In Situ Upgrading in a Naturally Fractured Reservoir. <https://doi.org/10.2118/181207-ms>.

El esquema de reacciones involucra que el efecto del mejoramiento puede representarse como la conversión de un pseudocomponente pesado en uno más liviano. Los resultados de la

simulación muestran que el componente más pesado (VR) tiende a no producirse con el tiempo, producto del mejoramiento que está ocurriendo en el crudo, mientras que la producción de nafta y destilados incrementó considerablemente. Al igual que Chavez & Pereira (2016), Nguyen et al. (2017) investigaron la tecnología de mejoramiento *in situ* pero aplicado a un piloto de SAGD con varios patrones de inyección a nivel de laboratorio. El mejoramiento del crudo fue representado mediante el uso de un modelo cinético planteado por Da Silva (2014) en investigaciones previas. En general, este modelo cinético involucró el agrupamiento de cinco pseudocomponentes para la representación del crudo inicial, y la ocurrencia de reacciones entre estos para la representación del efecto de mejoramiento (Figura 10). Las energías de activación y los factores de frecuencia de estas reacciones fueron obtenidos a partir del tratamiento estadístico de los resultados experimentales obtenidos a diferentes tiempos de reacción y temperatura de prueba. En comparación con la técnica convencional, los resultados obtenidos mostraron que en términos de factor de recobro la tecnología de mejoramiento es más eficiente con un incremento de 30 % (Figura 11).



**Figura 10** Esquema de reacciones utilizado por: Nguyen et al., (2017). Adaptado de: Nguyen, N., Chen, Z., Pereira Almaso, P., Scott, C. E., & Maini, B. (2017). Reservoir Simulation and Production Optimization of Bitumen/Heavy Oil via Nanocatalytic in Situ Upgrading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14214–14230. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03819>



**Figura 11** Comparación del factor de recobro obtenido en la técnica convencional y la técnica con mejoramiento in situ realizado por Nguyen et al., (2017). Adaptado de: Nguyen, N., Chen, Z., Pereira Almaso, P., Scott, C. E., & Maini, B. (2017). R Reservoir Simulation and Production Optimization of Bitumen/Heavy Oil via Nanocatalytic in Situ Upgrading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14214–14230. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03819>

Posteriormente, Huang et al., (2017) realizaron un estudio de simulación numérica en donde el crudo pesado es dividido según el análisis SARA, donde el efecto de la acuatermólisis catalítica es representada mediante la transformación de estas fracciones en fracciones más livianas. Durante una prueba realizada se pudo apreciar que las fracciones de resinas y asfáltenos presentaron la mayor conversión, incrementando el rendimiento de aromáticos y saturados, y generando conjuntamente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>. El esquema de reacción planteado se describe a en la ecuación 4.

*Resinas → Saturados*

*Asfaltenos → Saturados*

*Resinas → Aromáticos*

*Asfaltenos → Aromáticos*

*Resinas → H<sub>2</sub>*

*Asfaltenos → H<sub>2</sub>*

*Resinas → CH<sub>4</sub>*

*Asfaltenos → CH<sub>4</sub>*

*Resinas → CO*

*Asfaltenos → CO*

*Resinas → CO<sub>2</sub>*

*Asfaltenos → CO<sub>2</sub>*

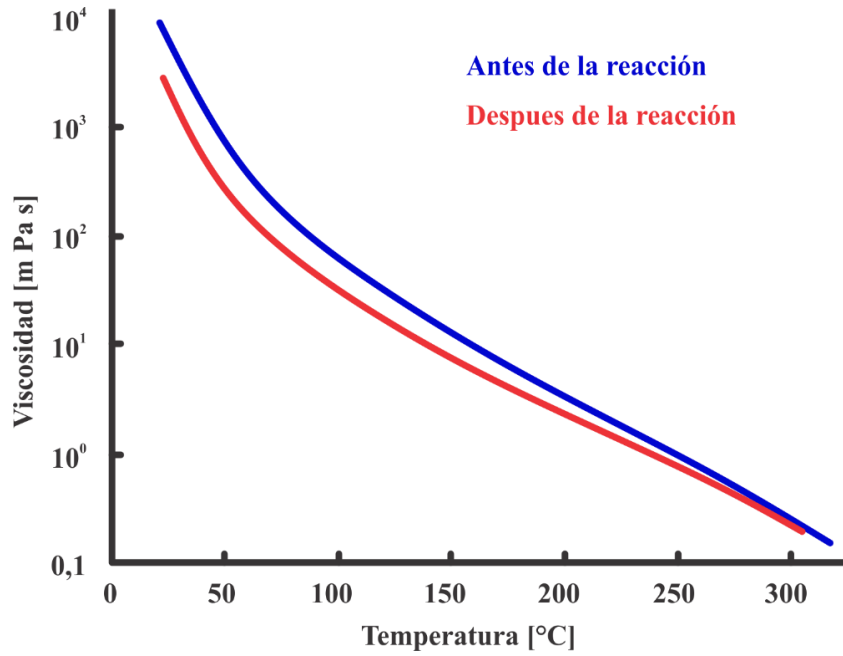
*Resinas → H<sub>2</sub>S*

*Asfaltenos → H<sub>2</sub>*

*Resinas → HMWG*

#### ***Ecuación 4***

El mejoramiento del crudo en términos de reducción de viscosidad y en comparación con el crudo base se muestra en la figura 12. Como se observa en los diferentes casos identificados, los retos más desafiantes en materia de simulación están dirigidos a encontrar la forma más acertada para representar estos cambios en el crudo tanto en función de movilidad como composición. Adicionalmente, es importante resaltar que la conversión también está de gran forma ligada a la temperatura y el tiempo, como lo evidencian los resultados obtenidos a nivel experimental.



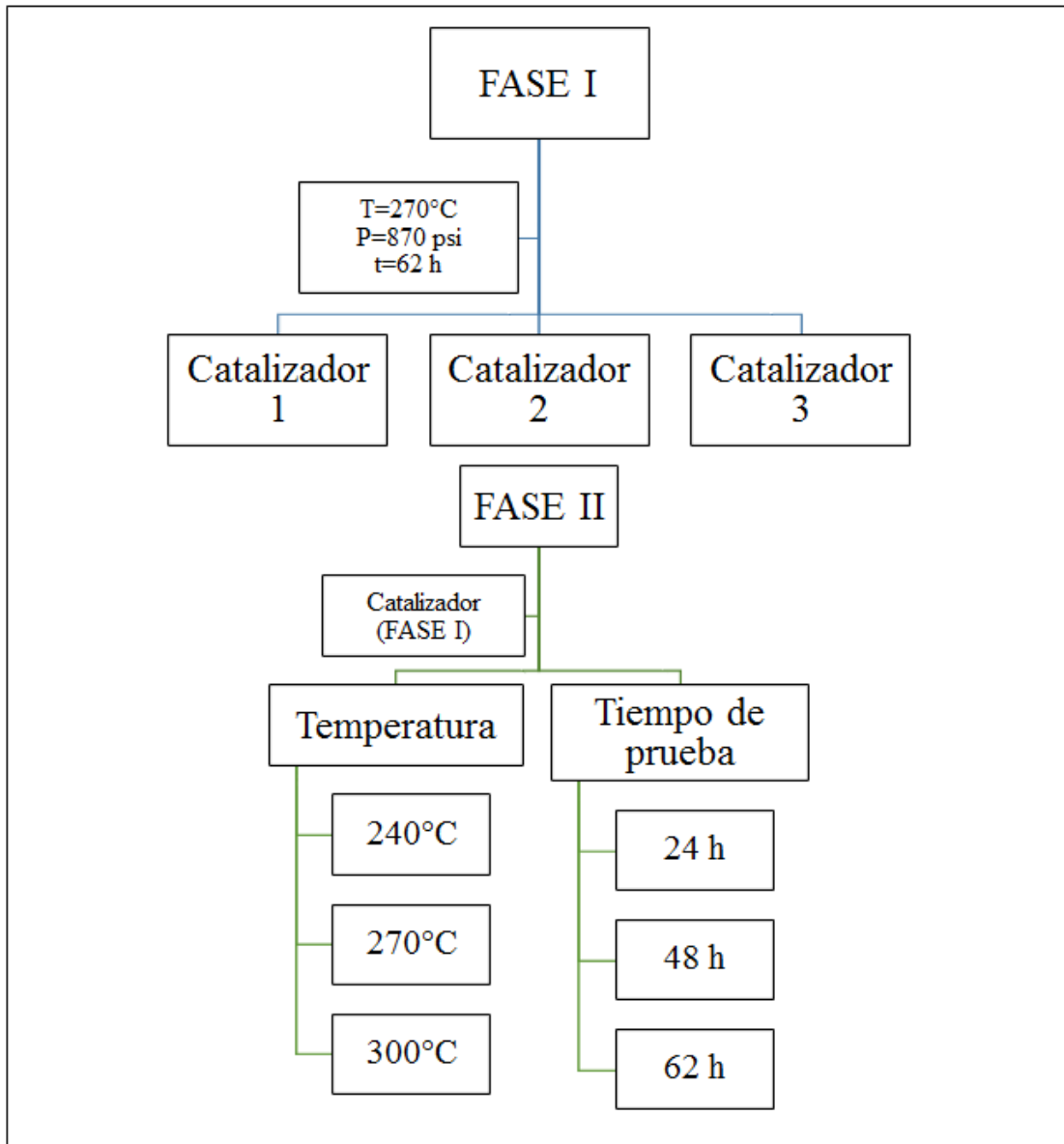
**Figura 12** Comparación del comportamiento reologico antes y despues de las reacciones de acutermólisis en el estudio realizado por Huang et al., (2017). Huang, S., Huang, Q., Liu, H., Cheng, L., Fan, Z., & Zhao, L. (2017). A modified model for aquathermolysis and its application in numerical simulation. Fuel, 207, 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.127>.

## **2. Evaluación experimental del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor**

### **2.1. Diseño experimental**

La consolidación de nuevas tecnologías requiere de una serie de actividades asociadas a estudios de factibilidad, operación de prototipos, y análisis del impacto socioeconómico de los productos en grado de emergencia. Dentro de este proceso, el diseño, ejecución y análisis de experimentos juega un papel fundamental, debido a que estos permiten evaluar un fenómeno en específico ante factores controlados y no controlados, mediante el comportamiento de una o diversas variables respuesta previamente establecidas. El planteamiento del diseño experimental y la selección de los factores controlables definen la profundidad de la investigación tanto a escala de laboratorio como en estudios de simulación numérica.

La presente investigación evaluó experimentalmente la interacción fluido-fluido del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor. A partir de la revisión bibliográfica presentada en el capítulo 1, el diseño experimental planteado involucró como variables el catalizador utilizado, la temperatura de proceso y el tiempo de reacción. El esquema mostrado en la figura 13 muestra las fases establecidas dentro del diseño experimental.



**Figura 13** Descripción del diseño experimental planteado dentro de la investigación.

La fase I de experimentación se enfocó en la sensibilidad del catalizador utilizado durante el proceso, consolidando esta etapa como un diseño con variación de un único factor. Teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a este parámetro, donde existe amplio número de posibilidades relacionadas a la solubilidad del catalizador, el ion metálico actuante, el mecanismo de reacción y

el tipo de catálisis ocurrida, se establecieron tres niveles de variación que involucraran algunos de las diferencias anteriormente mencionadas. La tabla 4 describe algunas de las características de los catalizadores seleccionados. Estos reactivos químicos han tenido aplicabilidad en procesos catalíticos de refinación y petroquímica. De igual manera, los catalizadores seleccionados fueron aplicados previamente por otros autores en estudios de acuatermolisis catalítica, generando resultados representativos en el mejoramiento del crudo (Yi, Li, Ding, & Yu, 2009) (Wang, Chen, He, Li, & Yang, 2010).

Tabla 4.

*Descripción de los catalizadores utilizados en la fase I de la evaluación experimental*

<b>Catalizador</b>	<b>Naturaleza</b>	<b>Tipo de catalisis</b>	<b>Densidad (G/Cc)</b>	<b>Concentración ion metálico (wt %)</b>
Naftenato de hierro	Liposoluble	Catálisis homogénea	0,86632	6
Naftenato de molibdeno	Liposoluble	Catálisis homogénea	1,4464	6
Naftenato de níquel	Disperso	Catálisis homogénea	0,8675	6,5

Nota: Información recopilada de la ficha técnica de los reactivos químicos y mediciones directas de las propiedades en el laboratorio.

Para la evaluación experimental de la presente investigación se utilizó un crudo pesado colombiano de un campo donde actualmente se están llevando pruebas piloto de inyección cíclica y continua de vapor. Este crudo se caracteriza por tener una gravedad API de 12,8° y una viscosidad de 4500 cP. @ 44°C, lo que dificulta su producción por medio de mecanismos de producción primaria. Adicionalmente, los resultados obtenidos durante los pilotos y evaluaciones

experimentales anteriores mostraron la formación de ácido sulfhídrico, lo que evidencia la presencia de componentes organosulfurados en el crudo, y por tanto la ocurrencia de las reacciones de acuatermolisis, consolidándolo como un candidato potencial para la aplicación de tecnologías de mejoramiento *in situ* (Castillo et al., 2018).

Las pruebas experimentales de la fase I fueron realizadas a unas mismas condiciones de temperatura y presión. Estas condiciones se establecieron con base en la ventana operativa presentada en el capítulo anterior. Para una temperatura de 270°C se tiene una presión de saturación de 870 psi, garantizando de esta manera la condición de vapor saturado. Adicionalmente, la relación másica entre el crudo y agua fue 2:1, siendo este un valor establecido a partir de evaluaciones previas del fenómeno (Zhang, Barrufet, Lane, & Mamora, 2012) y las proporciones típicas que se presentan en el yacimiento durante la aplicación de la tecnología. La concentración de los catalizadores fue de 1670 ppm (0,15 wt%) en relación con la masa de crudo utilizada durante la prueba. Teniendo en cuenta la concentración del ion metálico en cada catalizador utilizado (Tabla 5), 1670 ppm de catalizador representan 100 ppm del ion metálico en específico. Este parámetro se estableció con base en los rangos utilizados por otros autores en estudios preliminares (Yi, Li, Ding, & Yu, 2009).

Una vez se seleccionó el catalizador, la fase II de experimentación fue de tipo factorial, evaluando el efecto del tiempo y temperatura de prueba. Estos factores fueron variados en tres niveles, donde las temperaturas establecidas fueron 240°C, 270°C y 300°C, y los tiempos de prueba fueron de 24 h, 48 h y 62 h. Los rangos de las variables se establecieron con base en la ventana operacional de la tecnología, donde se indica que la duración de las reacciones de acuatermolisis es entre 48 y 62 h (Zhang, Barrufet, Lane, & Mamora, 2012). La variación de la temperatura del proceso origina

consecuentemente cambios en la presión de prueba. La respectiva presión a cada condición de temperatura establecida es recopilada en la tabla 5; parámetros adicionales como la relación másica crudo-agua y concentración de catalizador fueron mantenidos constantes. Adicionalmente, se realizó la prueba de reactividad bajo el escenario de acuatermólisis convencional. De esta manera, la fase experimental involucro la realización de doce pruebas de reactividad.

Tabla 5.

*Presión de saturación a las condiciones de temperatura establecidos en la fase II del diseño experimental*

Temperatura (°C)	Presión de operación (psi)
240	485
270	800
300	1250

Nota: Rangos establecidos con base en el comportamiento termodinámica del agua.

## 2.2. Descripción de equipos y protocolos

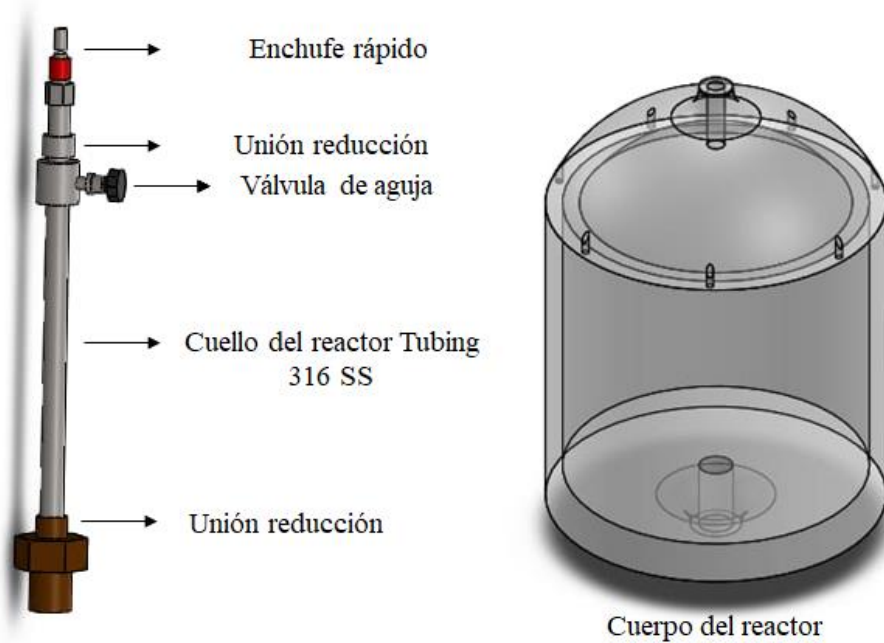
**2.2.1. Montaje experimental.** Los experimentos fueron realizados en un microreactor. Este equipo consiste en un cilindro con un volumen de 16 cm<sup>3</sup>, diámetro nominal de aproximadamente 1 cm y accesorios de acero inoxidable AISI 316 (Swagelok). Durante las pruebas, el microreactor fue sumergido en un baño de arena (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a altas temperaturas, siendo este el fluido de transferencia de calor. Adicionalmente, el sistema de agitación se estableció mediante el uso de agitadores magnéticos, evitando así la ocurrencia de efectos difusionales que pudiesen evitar la cinética de la reacción.

La figura 14 representa un esquema del equipo utilizado para la evaluación experimental de la investigación. Las pruebas fueron presurizadas en atmosfera inerte con nitrógeno gaseoso. La

temperatura del proceso fue monitoreada con un medidor de temperatura digital marca Taylor tipo K-9810.

**2.2.2. Protocolo experimental.** Las pruebas experimentales fueron realizadas siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Inicialmente, se procede a limpiar el microrreactor con Tolueno, con el propósito de retirar cualquier residuo que pudiese haber quedado de pruebas anteriores.
- Luego se cuantifican en una balanza la masa de crudo y catalizador que van a ser cargados en el microrreactor. Para esta investigación, se cargaron 4 g de crudo con el objetivo de tener calidades de vapor características del proceso a escala comercial.
- Posteriormente, se agita el crudo y el catalizador por un tiempo de 5 horas a 100°C. Esta agitación previa permite la disolución del catalizador en el crudo.
- Una vez el microrreactor se ha enfriado, se agrega el agua al reactor. Teniendo en cuenta la relación másica descrita anteriormente, se cargaron 2 g de agua desionizada a cada una de las pruebas realizadas.
- Seguidamente se ajusta el microrreactor y se presuriza con nitrógeno.
- Después se enciende el sistema de calentamiento y se programa a la temperatura deseada. El sistema y la temperatura se mantienen por el tiempo de prueba establecido.
- Finalmente, se apaga el sistema de calentamiento. Cuando el reactor se ha enfriado y se encuentra nuevamente a temperatura ambiente, se procede a su apertura y toma de muestras para su posterior caracterización. La separación del agua se realiza por centrifugación a una temperatura de 80°C y 3000 rpm por 40 min.



*Figura 14* Descripción del microrreactor.

**2.3. Caracterización de muestras**

Teniendo en cuenta los cambios esperados en el crudo producto del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor, se propuso un tren de caracterización que evaluara tanto los cambios a nivel de movilidad del crudo mejorado como los cambios composicionales a los que se les puede atribuir las reducciones de viscosidad. El costo y disponibilidad de las técnicas de caracterización obligó a la selección de algunas muestras aleatorias del diseño experimental para la realización los análisis de destilación simulada y TGA. Estas muestras se escogieron con base en los cambios observados previamente a nivel de densidad y viscosidad debido a que estas propiedades muestran de manera global las variaciones composicionales del crudo. A continuación, se presenta una breve descripción de las pruebas de caracterización seleccionadas:

**2.3.1. Medición de densidad.** La medición de la densidad tanto del crudo base como de los productos obtenidos en los diferentes niveles de experimentación fue realizada mediante la aplicación de la norma ASTM D70-09, siendo este el método de prueba estándar de densidad de materiales bituminosos (Picnómetro).

**2.3.2. Medición de los cambios de viscosidad.** La viscosidad dinámica de las muestras obtenidas y el crudo base fue realizada mediante un reómetro Anton Parr con geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro. El equipo se encuentra equipado con un baño de temperatura (Julabo F-32) y funciona bajo el software RheoPlus V3.62. Para cada ensayo se requirió alrededor de 1 g de muestra, la cual se ubicó sobre el plato fijo del reómetro. Las curvas de viscosidad fueron construidas en función de la temperatura, en el intervalo comprendido entre 20°C y 50 °C, con una tasa de enfriamiento de 0.64 °C min<sup>-1</sup> y una velocidad de deformación constante de 1 s<sup>-1</sup>.

**2.3.3. Destilación simulada por cromatografía gaseosa.** La cromatografía gaseosa es una técnica de separación, donde las moléculas de una mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y una fase móvil gaseosa o gas portador como helio, hidrogeno, argón, nitrógeno, entre otros. Los compuestos se mueven a lo largo de la columna manteniendo un equilibrio de partición entre la fase móvil y la fase estacionaria, y por tanto el tiempo de retención depende de la afinidad de los compuestos con la fase y de la temperatura de vaporización (León et al., 2017).

La destilación simulada se realiza según la norma ASTM D7169 para muestras con puntos de ebullición de hasta 720° C. En general, este análisis permite obtener la distribución de puntos de ebullición de componentes hidrocarburos que pueden ser crudos pesados, crudos extrapesados, fondos de vacío, entre otros. La prueba de caracterización es realizada en un cromatógrafo de gases

HP 6890, y se requiere alrededor de 0.2 gr de muestra. Para procesos de refinería y tratamiento, la destilación simulada es constantemente establecida como parámetro de evaluación debido a que permite cuantificar que tan eficiente fue un proceso en términos de mejoramiento o ganancia de compuesto más livianos. La tabla 6 recopila los pseudocomponentes identificados en cada intervalo de temperatura, donde la ganancia de componentes más livianos se ve reflejado como un aumento del porcentaje en peso a bajas temperaturas (100-250°C).

**2.3.4. Resonancia magnética nuclear.** La resonancia magnética nuclear es una técnica analítica de caracterización que permite analizar muestras de diferente naturaleza mediante la presencia de un campo magnético y la inducción de ondas de radiación de radiofrecuencia. Su principio físico de funcionamiento consiste en la perturbación de los espines magnéticos de los átomos de una molécula que inicialmente se encontraba en equilibrio. Esa perturbación se induce mediante un intenso campo magnético, y el análisis de la técnica se enfoca en el tiempo que las moléculas tardan en volver a su estadio inicial de equilibrio.

La interpretación de los tiempos de relajación y la intensidad de absorción permite identificar la distribución de los grupos funcionales de la muestra de interés. Aunque los componentes hidrocarburos están constituidos por un amplio número de compuestos, la resonancia magnética nuclear permite la caracterización química de los principales grupos funcionales a partir de regiones o rangos específicos de los espectros. Por tanto, la relación entre la naturaleza de los crudos mejorados y las condiciones de reactividad en el proceso de acuatermólisis en presencia de catalizadores se realizó a partir de parámetros moleculares promedio usando la información de espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H. En general, estos parámetros pueden ser usados para clasificar los

posibles grupos o fragmentos estructurales presentes en estructuras hipotéticas de los crudos, las cuales han sido estudiadas a partir de correlaciones por varios autores (Silva et al., 2004; Poveda et al., 2012; Hauser et al., 2014; Sujit et al., 2015; Zheng et al., 2015). Las pruebas fueron realizadas en el equipo Bruker AVIII de 400 MHz y campo de 9.4 T. Adicionalmente, las muestras se diluyeron en una solución de cloroformo deuterado CDCl<sub>3</sub> y TMS (tetrametilsilano) a una concentración aproximada de 4 % en peso (% wt).

Tabla 6.

*Pseudocomponentes identificados en las curvas de destilación simulada*

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

**Nota:** Datos tomados del reporte enviado por el laboratorio que realizó el respectivo análisis.

Los espectros obtenidos fueron interpretados mediante el software MestReNova de acuerdo a la asignación de señales integradas reportadas en la tabla 7. La interpretación de los espectros bajo las áreas de integración descritas permitió la determinación de la concentración de hidrogeno

alifático y aromático en el intervalo comprendido entre 0 – 0.5 y entre 6 a 9 ppm, respectivamente. Considerando la complejidad estructural de los crudos y para simplificar el análisis composicional se propusieron tres parámetros estructurales promedio por intensidad de átomos de hidrogeno (Hiroyuki et al., 2000; Yasar et al., 2009; Ren et al., 2011; Poveda et al., 2012; Daaou et al., 2015; Duarte et al., 2016). Las ecuaciones 5, 6 y 7 describen la expresión matemática para determinar el número promedio de carbonos alifáticos en cadenas alquílicas, el número de anillos sustituidos y el factor de aromaticidad, respectivamente.

$$n = \frac{(H_{\alpha}+H_{\beta}+H_{\gamma})}{H_{\alpha}} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$r = \left[ 0.25 \left( 4.12 + \frac{H_{\gamma}}{H_{\beta}} \right) - 1 \right] \left[ \frac{n-1}{2} \right] \quad \text{Ecuación 6}$$

$$f_a = \frac{H_{ar}}{H_{ar}+H_{al}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Tabla 7.

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

<b>Tipo de H</b>	<b>Definición</b>	<b>Desplazamiento</b>
<b>H<math>\alpha</math></b>	Átomo de hidrogeno $\alpha$ de cadenas alquílicas en anillos aromáticos.	0.5 – 1.0
<b>H<math>\beta</math></b>	Átomo de hidrogeno $\beta$ de cadenas alquílicas en anillos aromáticos.	1.0 – 1.9
<b>H<math>\gamma</math></b>	Átomo de hidrogeno del grupo metil (CH <sub>3</sub> ) terminal de cadenas alquílicas en anillos aromáticos.	1.9 – 4.5
<b>Har</b>	Átomos de hidrogeno aromático.	6.0 – 9.0
<b>Hm</b>	Átomos de hidrogeno en mono aromáticos.	6.0 – 7.2
<b>H<sub>D-T</sub></b>	Átomos de hidrogeno en di-tetra aromáticos.	7.2 – 9.0
<b>R<sub>CH2</sub></b>	Átomos de hidrogeno en carbonos CH <sub>2</sub> (Puentes CH <sub>2</sub> entre anillos aromáticos)	3.5 – 4.5

Nota: Tomado 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*, 84-85, 1–7. doi:10.1016/j.petrol.2012.01.005

**2.3.5. Análisis termogravimétrico, TGA.** El análisis por termogravimetría constituye una técnica analítica que permite obtener una relación directa entre la masa de la muestra y la temperatura, o el tiempo asociado a los aumentos de temperatura. Este análisis se realizó en una atmosfera inerte controlada en presencia de un gas inerte. Las pruebas fueron realizadas en una balanza termogravimétrica serie Q500. Para cada análisis se requiere aproximadamente 10 mg de muestra. Adicionalmente, el proceso de descomposición térmica se realizó en atmosfera de nitrógeno con flujo de 50 ml/min. A diferencia de la destilación simulada, el TGA proporciona información valiosa para identificar la cinética de las zonas correspondientes a vaporización y descomposición térmica de la muestra. Estas zonas se pueden identificar por el cambio de pendiente en determinados rangos de temperatura (Jaber et al., 2000).

### **3. Modelos de simulación numérica para la implementación de la tecnología**

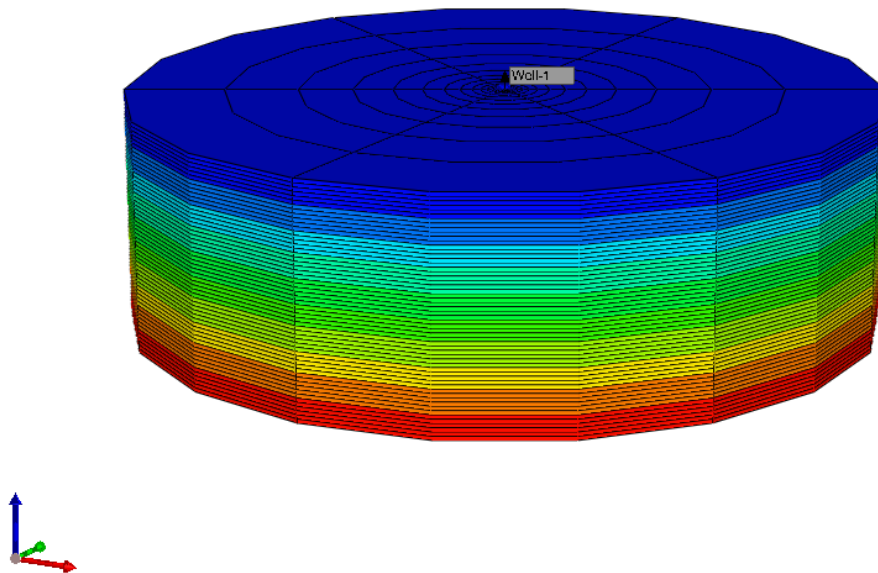
Al finalizar tanto las pruebas experimentales como la caracterización de las muestras obtenidas, se procedió a la construcción de un modelo conceptual de simulación numérica que representara la realización de un piloto de la tecnología, tanto en inyección cíclica como continua de vapor. La información obtenida permitiría evaluar de forma cuantitativa el efecto del uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor. De esta manera, este capítulo describe el desarrollo tanto del modelo estático como dinámico utilizados en la presente investigación.

#### **3.1. Descripción del modelo estático de simulación**

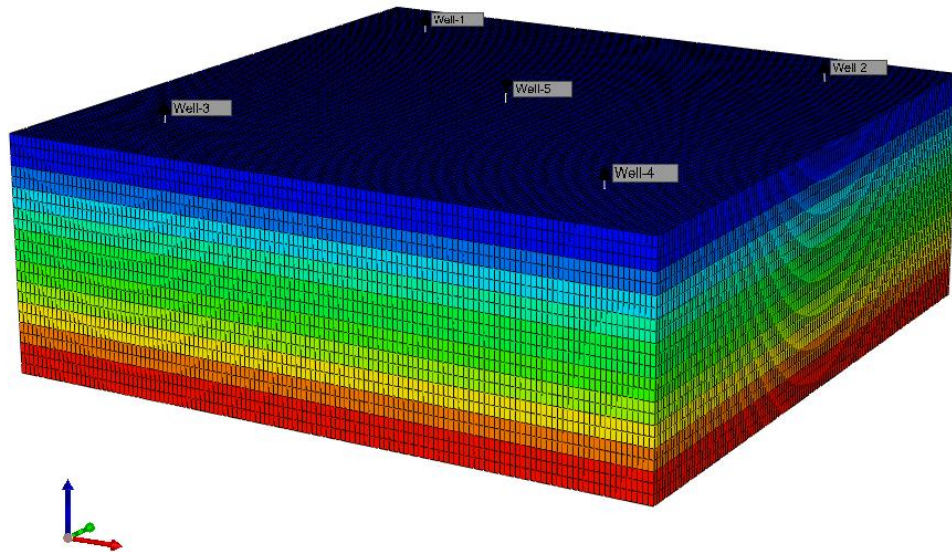
Con el objetivo de estimar el efecto del uso de catalizadores sobre el factor de recobro de petróleo, se construyeron modelos conceptuales que permitieran simplificar o contrarrestar el efecto de otras variables sobre el proceso. La herramienta comercial utilizada en la presente investigación fue el simulador de procesos térmicos STARS (Thermal & Advanced Processes Simulator) desarrollada por la compañía canadiense CMG (Computer Modelling Group). Este software permite la representación de procesos de recobro térmico como inyección de vapor, inyección de aire, solventes y químicos.

En primera instancia, para la representación del proceso de inyección cíclica se construyó un modelo radial con un área de 2.5 acres (108900 ft<sup>2</sup>), 21 divisiones en el radio y 6 angulares. Por otro lado, un modelo cartesiano de 10 acres con un patrón de cinco puntos invertido de 5 acres, fue construido para la representación de la inyección continua. El tamaño de celda fue 5 ft en todas las direcciones, siendo este un valor establecido y adecuado para la representación de este

tipo de procesos (León & Bernal, 2015). La distribución de las propiedades petrofísicas, los datos PVT de los fluidos, mojabilidad e inicialización utilizados de ambos modelos, obedecen a las características de un campo colombiano de interés, donde actualmente se realizan pilotos de procesos de inyección de vapor. El espesor bruto representado es de alrededor de 115 ft donde el tope de la formación fue establecido a 1920 ft de profundidad. Se representaron tres areniscas separadas consecuentemente por dos formaciones de arcilla. La diferenciación entre estos dos tipos de roca se realizó mediante la caracterización de sus propiedades térmicas y petrofísicas. Datos adicionales de la descripción del modelo son recopilados en la tabla 8. La vista 3D de la de los modelos estáticos construidos es mostrado en las figuras 15 y 16.



**Figura 15** Vista 3D del modelo radial.



*Figura 16* Vista 3D del modelo cartesiano.

**3.1.1. Descripción y ajuste del modelo de fluidos.** Teniendo en cuenta el mejoramiento ocurrido en el crudo durante la aplicación de la tecnología, el cual se evidencia en cambios de composición y reducción de viscosidad, se hizo necesaria la caracterización detallada del modelo de fluidos involucrado a los modelos de simulación propuestos. Una de las limitantes de la herramienta STARS es que no permite el modelamiento de crudos composicionales, por lo que se usó como herramienta complementaria el software WinProp (Fluid Property Characterization Tool) de la compañía CMG. WinProp es un componente integral en el modelado avanzado en la simulación de yacimientos, y es invaluable para los procesos especiales y de múltiples fases, donde existen variaciones de composición.

Tabla 8.

*Datos entrada para la construcción del modelo estático de simulación*

Parámetro	Valor
Porosidad (%)	26
Permeabilidad (mD)	Arena 1: 920
	Arena 2: 1225
	Arena 3: 1015
Compresibilidad de la formación (1/psi)	Areniscas: 0.0005
	Arcillas: 0.00003467
Temperatura (°F)	112
Presión de referencia (psi)	950
Presión de fondo pozos productores (psi)	500
Conductividad térmica (BTU/ft*día*°F)	Areniscas: 24
	Arcillas: 30
Capacidad volumétrica de calentamiento (BTU/ft <sup>3</sup> *°F)	Areniscas: 30
	Arcillas: 40
	Crudo: 1.6
	Agua: 12.6
	Gas: 0.25

Nota: Datos recopilados de estudios previos de simulación numérica en el campo de interés.

Las fases presentes en el yacimiento son generalmente crudo, agua y gas. El comportamiento de los componentes hidrocarburos tanto en el yacimiento como en superficie son determinados con base en su composición química y las condiciones de presión y temperatura, donde el comportamiento esta de gran manera ligado a la naturaleza de los multicomponentes presentes en

el fluido. Adicionalmente, el agua está presente en los yacimientos tanto de crudo como gas, y su producción ocurre de forma natural junto a los demás fluidos presentes en el yacimiento. Sin embargo, su presencia no altera el equilibrio de fase de los componentes hidrocarburos. Por esta razón, sus propiedades son calculadas de forma independiente.

Para la presente investigación, el crudo fue representado mediante cinco pseudocomponentes, seleccionados a partir de estudios previos de simulación numérica de la tecnología de mejoramiento *in situ* (Chávez & Pereira, 2016) (Nguyen et al., 2017). Los rangos composicionales de los pseudocomponentes son presentados en la tabla 9. Generalmente, la representación de los crudos pesados se realiza mediante el agrupamiento de todos los componentes más pesados que la fracción  $C_6$ , en un pseudocomponente adicional denominado  $C_{7+}$ . Sin embargo, la representación del fenómeno de interés en particular requiere de una separación más exhaustiva.

Inicialmente, los hidrocarburos son modelados mediante la ecuación de estado de Peng Robinson. El ajuste de propiedades como el factor volumétrico, la relación gas-aceite, densidad y la presión de saturación se realiza mediante la regresión de pruebas PVT como la prueba de liberación diferencial y separador. Finalmente, los valores experimentales de viscosidad se ajustan mediante el uso del modelo de Pedersen modificado (1987). Los pseudocomponentes establecidos fueron generados con base en la composición del crudo presentada en la tabla 10. La obtención de los componentes hasta la fracción  $C_{45+}$  fueron obtenidos a partir de la división del componente  $C_{30+}$ , siendo este un proceso realizado por la herramienta computacional mediante la opción *plus fraction splitting*.

Tabla 9.

*Pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo base*

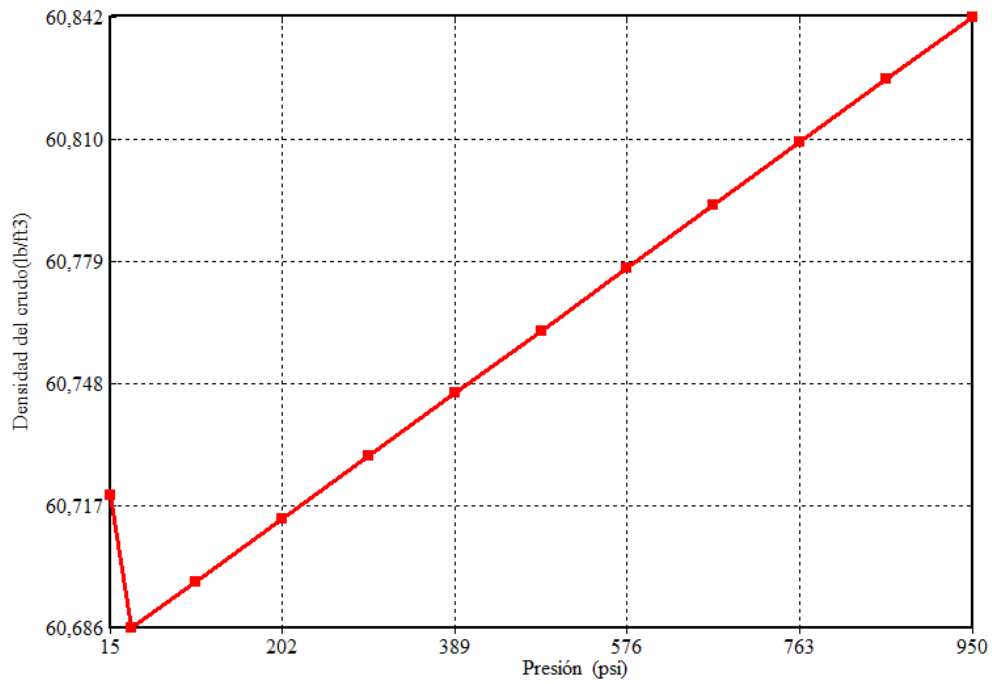
<b>Pseudocomponentes</b>	<b>Temperatura de ebullición (°C)</b>	<b>Componentes</b>
Gases	<IBP (initial boiling point)	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
Naftenos	IBP-216	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>
Destilados	216-343	C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>
Vacuum gas oil (VGO)	343-545	C <sub>21</sub> -C <sub>44</sub>
Residuo (VR)	545>	C <sub>45+</sub>

Para el modelo radial se desarrolló un modelo de fluidos que representara un crudo con bajas cantidades de gas teniendo en cuenta que los rangos de viscosidad permitidos por la ventana operativa de la inyección cíclica son más altos, en comparación con los aplicables para la inyección continua; esto se establece con base en la inyektividad y dinamismo característico de cada modalidad de inyección. De esta manera, se obtuvo el modelamiento de un crudo con una gravedad API de 12,8°, y viscosidad en yacimiento de alrededor de 4600 cP. Las figuras 17, 18 y 19 muestran el comportamiento del factor volumétrico, viscosidad y densidad del crudo para el modelo radial propuesto. Las propiedades y fracciones molares de los pseudocomponentes al finalizar el ajuste del comportamiento PVT son recopilados en la tabla 11.

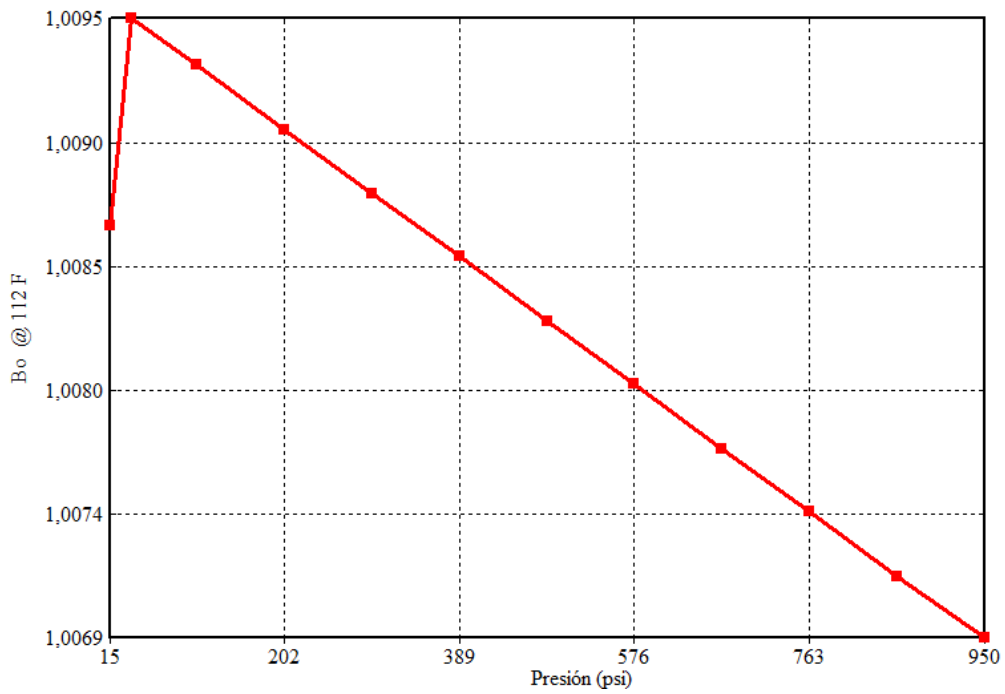
Tabla 10.

*Composición del crudo base*

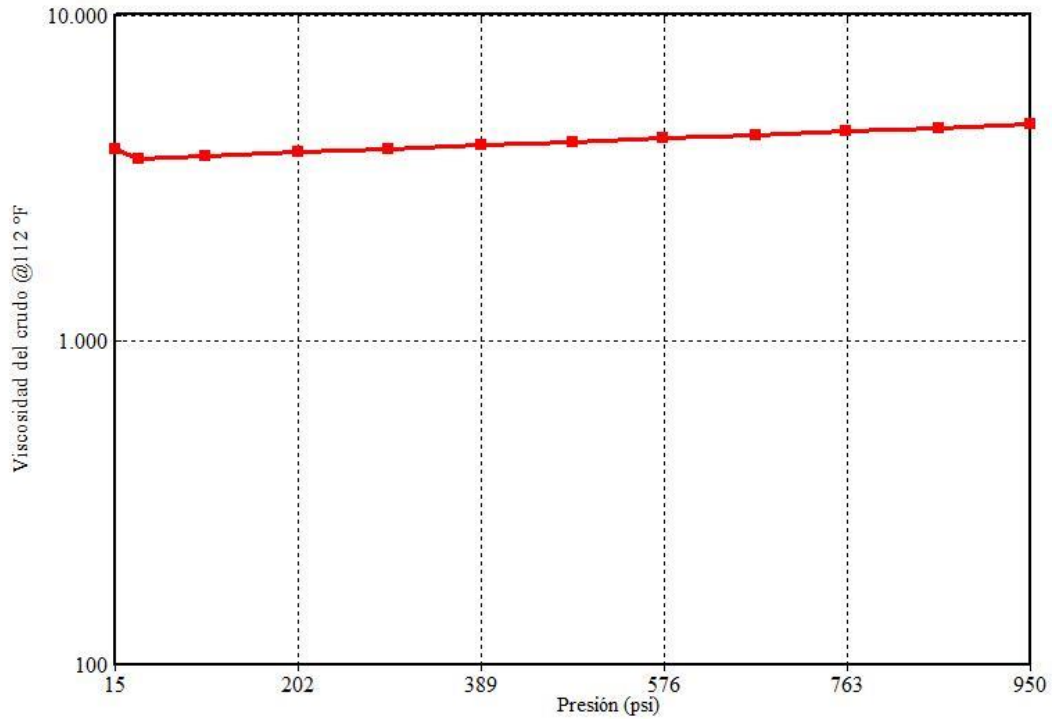
<b>Componente</b>	<b>Fracción molar (%)</b>	<b>Componente</b>	<b>Fracción molar (%)</b>
C1	0.8499	C16	2.0722
C2	0.0979	C17	2.2499
C3	0.0339	C18	2.2028
i-C4	0.00529	C19	2.3117
n-C4	0.0053	C20	2.4446
i-C5	0.00084	C21	2.4675
n-C5	0.000459	C22	2.5332
C6	0.00017	C23	2.1874
C7	4.9991E-05	C22	2.3525
C8	0.0585	C23	2.1382
C9	0.1316	C24	2.1020
C10	0.3959	C25	2.2210
C11	0.6247	C26	2.0249
C12	1.0495	C27	2.2450
C13	1.4628	C28	1.6340
C14	1.7035	C29	2.0672
C15	2.0212	C30+	60.9955



**Figura 17** Comportamiento de la densidad del crudo vs. Presión para el modelo radial de inyección cíclica de vapor.



**Figura 18** Comportamiento del factor volumétrico de formación del crudo vs. Presión para el modelo el modelo radial de inyección cíclica de vapor.



**Figura 19** Comportamiento de la viscosidad del crudo vs. Presión para el modelo radial de inyección cíclica de vapor.

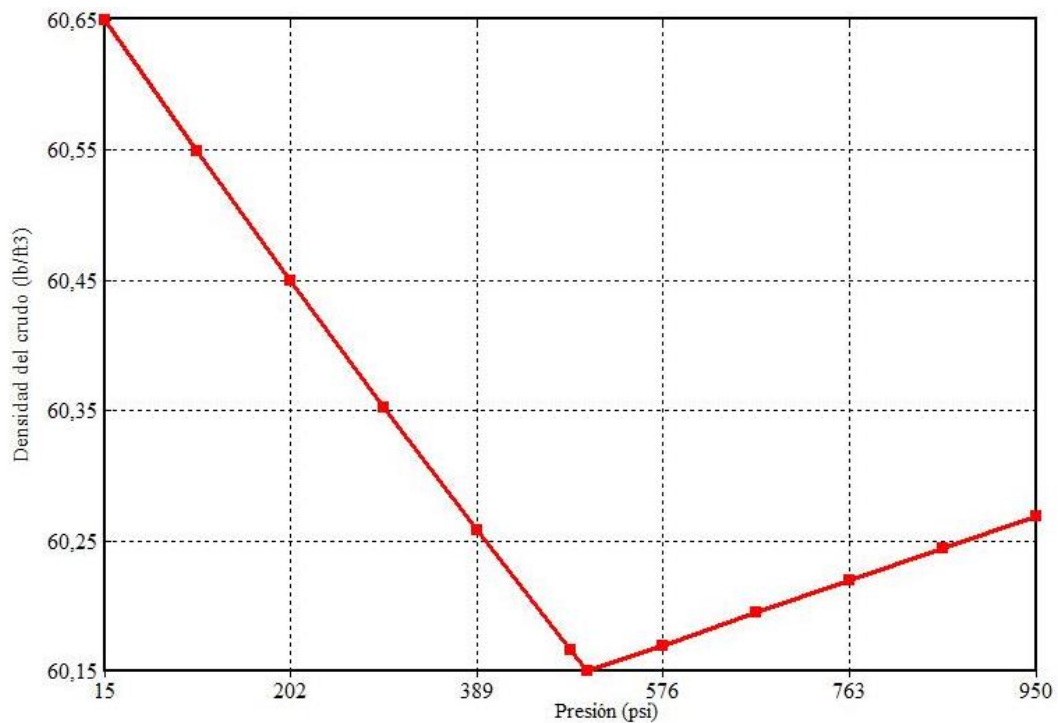
Tabla 11.

*Propiedades de los pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo para el modelo de inyección cíclica de vapor*

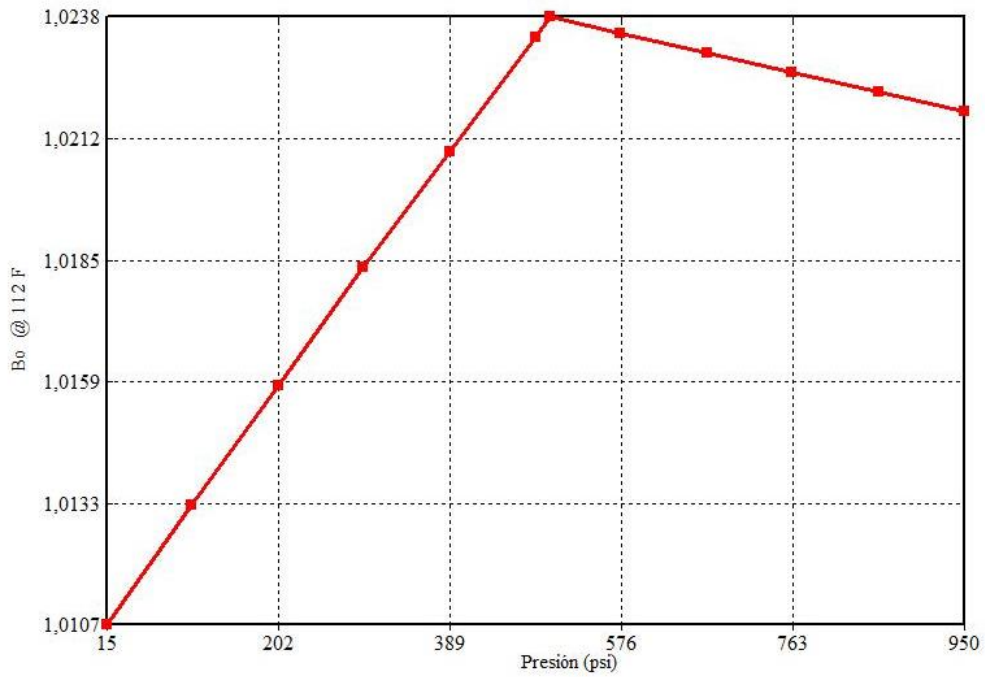
Pseudocomponente	Pc (atm)	Tc (°K)	Factor acéntrico	Peso molecular	Fracción molar
<b>Gases</b>	46.366	213.243	0.024	18.842	0.0099
<b>Naftenos</b>	23.063	645.542	0.484	148.621	0.02262
<b>Destilados</b>	17.093	736.531	0.693	224.624	0.1402
<b>VGO</b>	13.457	930.29	1.081	328.63	0.63038
<b>VR</b>	8.205	1074.186	1.401	504.41	0.19682

Nota: Datos tomados del ajuste realizado en la herramienta Winprop.

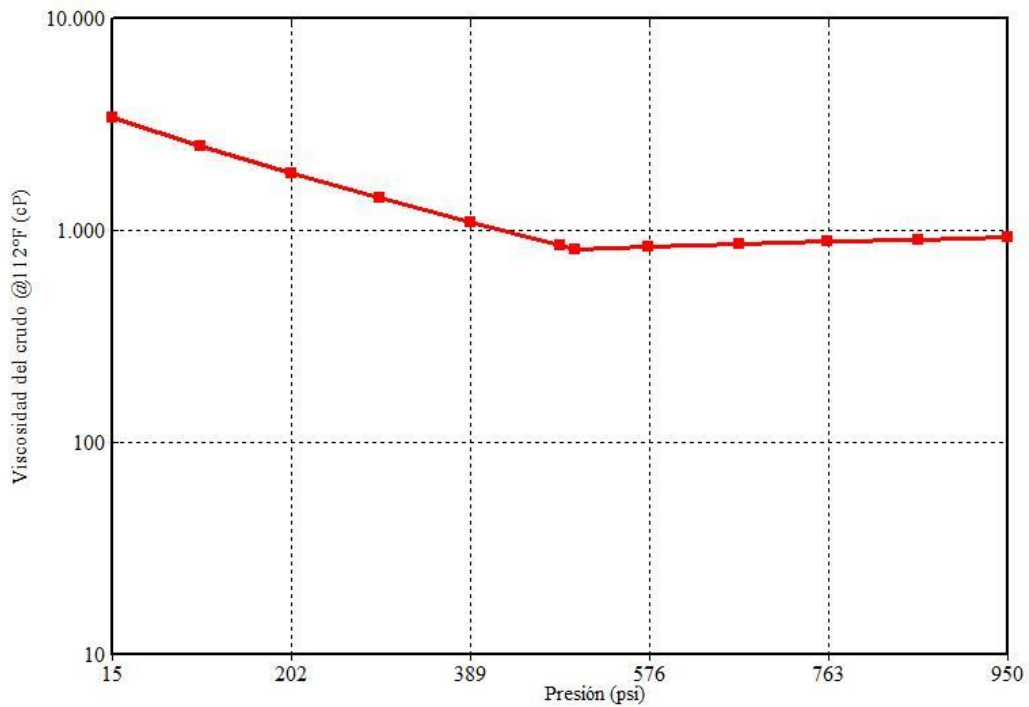
Para el caso de inyección continua de vapor, se modeló un crudo con una mayor cantidad del pseudocomponente gaseoso. De esta manera, el PVT modelado obedece a un crudo vivo con viscosidad en yacimiento de alrededor de 1000 cP, siendo esto coherente con la ventana operativa de la inyección continua de vapor. Adicionalmente, el valor de presión de burbuja ajustado fue de 500 psi. Las figuras 20 y 21 muestran el comportamiento del factor volumétrico, viscosidad y densidad del crudo para el modelo cartesiano propuesto. Las propiedades y fracciones molares de los pseudocomponentes al finalizar el ajuste del comportamiento PVT son recopilados en la tabla 12.



**Figura 20** Comportamiento de la densidad del crudo vs. Presión para el modelo cartesiano de inyección continua de vapor.



**Figura 21** Comportamiento del factor volumétrico de formación del crudo vs. Presión para el modelo el modelo cartesiano de inyección continua de vapor.



**Figura 22** Comportamiento de la viscosidad del crudo vs. Presión para el modelo cartesiano de inyección continua de vapor.

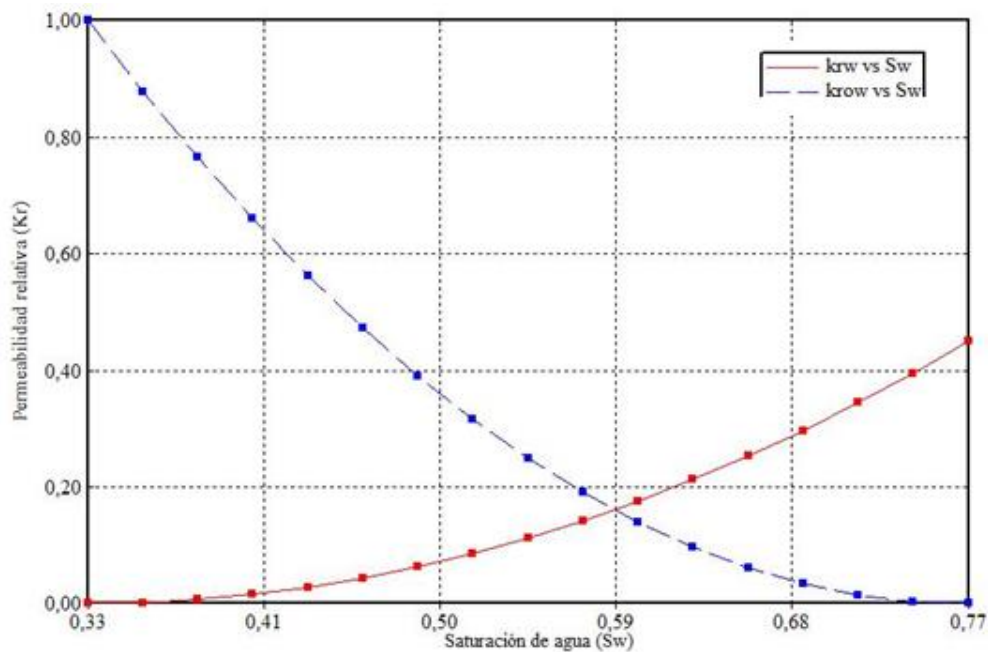
Tabla 12.

*Propiedades de los pseudocomponentes establecidos para la representación del crudo para el modelo de inyección continua de vapor*

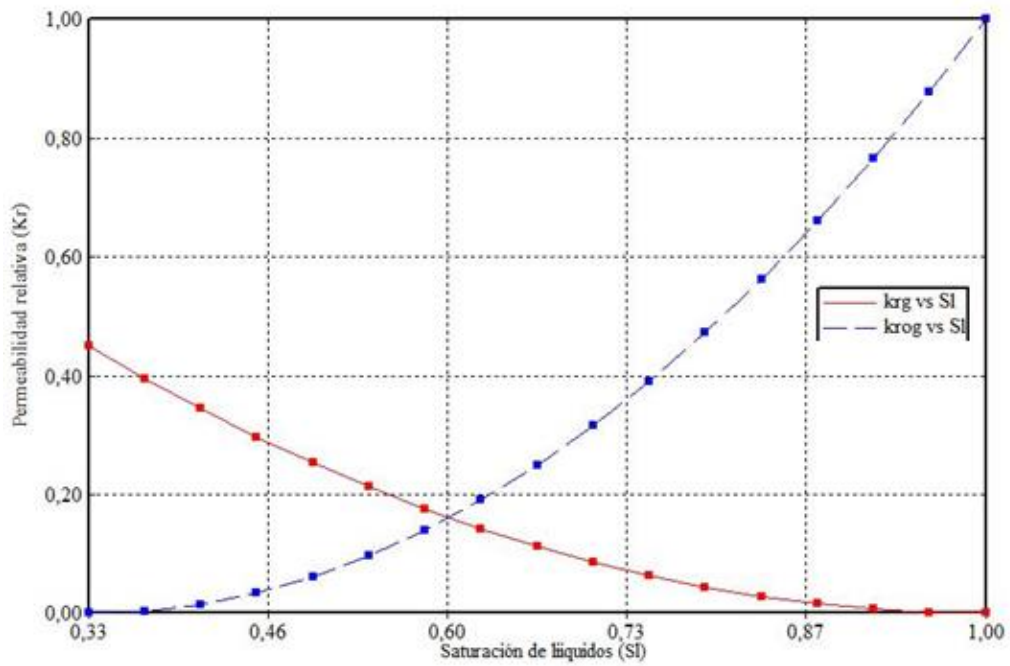
Pseudocomponente	Pc (atm)	Tc (°K)	Factor acéntrico	Peso molecular	Fracción molar
<b>Gases</b>	35.269	170.59	0.024	18.842	0.0899
<b>Naftenos</b>	34.101	688.64	0.484	148.621	0.0159
<b>Destilados</b>	17.092	736.531	0.693	224.624	0.346
<b>VGO</b>	10.186	877.190	1.08	473.986	0.389
<b>VR</b>	6.422	989.292	1.401	630.495	0.1588

Nota: Datos tomados del ajuste realizado en la herramienta Winprop.

Finalmente, se ingresaron las curvas de permeabilidades relativas, representando la interacción de las fases caracterizadas en el modelo de fluidos. Las figuras 23 y 24 corresponden a las interacciones de un sistema agua-aceite, y liquido-gas, respectivamente. Según las curvas ingresadas, el modelo construido obedece a un yacimiento mojado por agua.



**Figura 23** Curvas de permeabilidades relativas para un sistema agua-aceite.

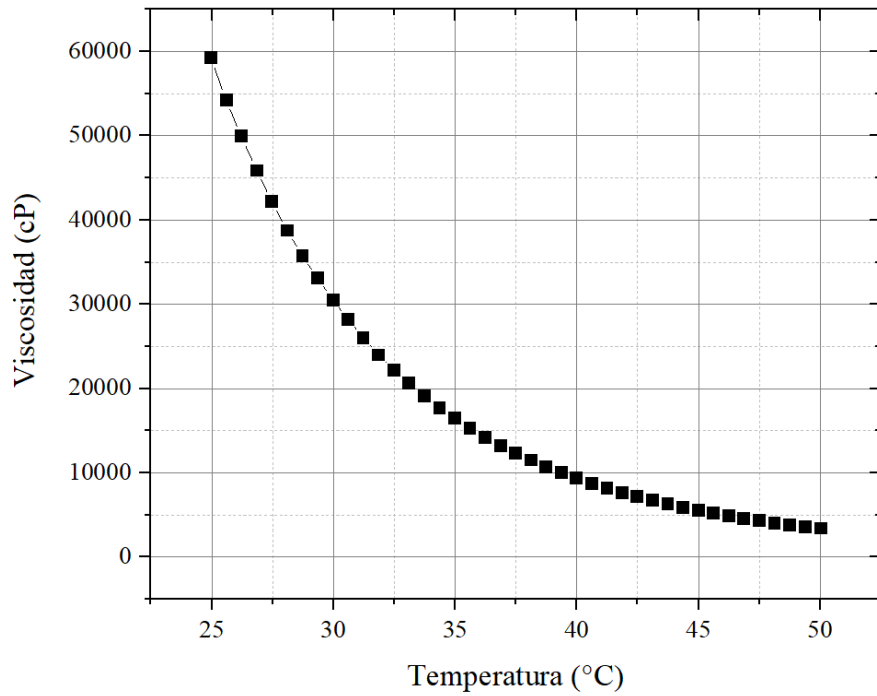


**Figura 24** Curvas de permeabilidades relativas para un sistema gas-liquido.

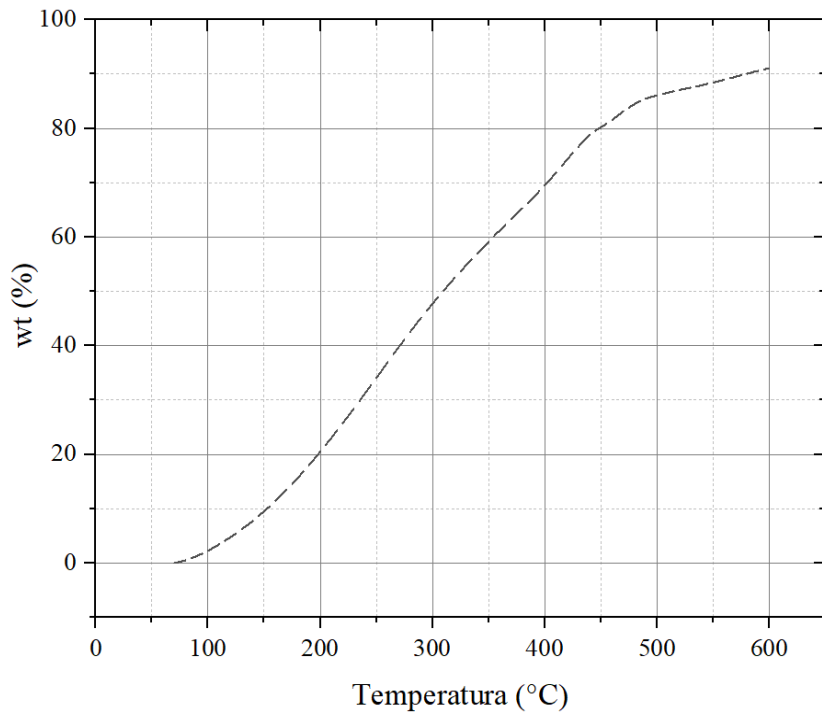
#### 4. Descripción de resultados

##### 4.1. Caracterización fisicoquímica del crudo base

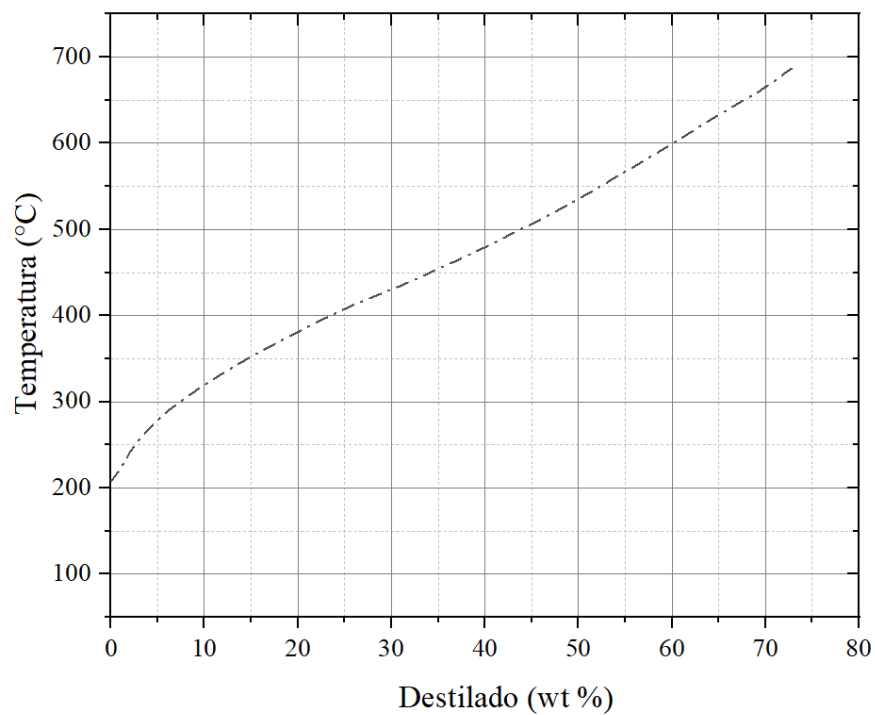
El crudo seleccionado para las pruebas experimentales fue previamente caracterizado mediante análisis de viscosidad, densidad, destilación simulada, resonancia magnética nuclear y termogravimetría. En general, este crudo se caracteriza por tener un porcentaje en peso de azufre de 1,506 %, siendo este un factor favorable para la ocurrencia de las reacciones de acuatermólisis. Las figuras 25, 26 y 27 presenta la viscosidad, destilación simulada y análisis termogravimétrico del crudo base. Como se observa en las gráficas presentadas, el crudo seleccionado se caracteriza por tener altas viscosidades, con valores a presión atmosférica y temperatura de yacimiento (112 °F) de alrededor de 3590 cP. Por otro lado, la densidad medida mediante el método descrito en el capítulo 2 fue de 0.984 g/cc. Finalmente, tanto la destilación simulada como el análisis termogravimétrico indican que gran parte de los componentes del crudo poseen altos puntos de ebullición, siendo esta una característica propia de los crudos pesados. De acuerdo a las áreas de integración establecidas, es posible visualizar en la figura 28 cuatro señales principales correspondientes a protones alifáticos en las posiciones  $H\alpha$ ,  $H\beta$ , y  $H\gamma$ , y a los protones de anillos aromáticos  $H\alpha$ .



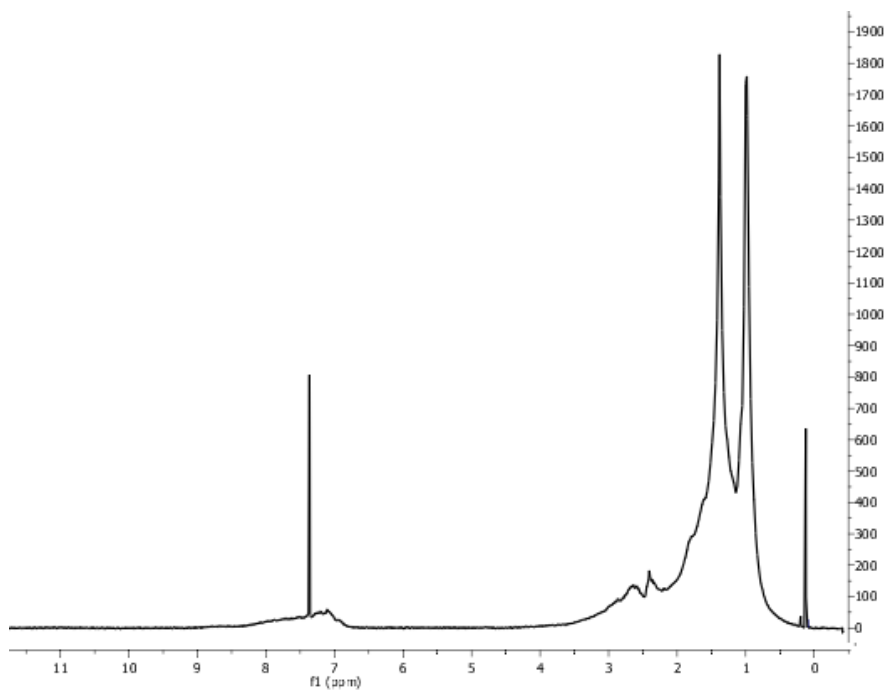
**Figura 25** Comportamiento de la viscosidad vs. Temperatura para el crudo base.



**Figura 26** Análisis termogravimétrico del crudo base.



**Figura 27** Curva de destilación simulada para el crudo base.



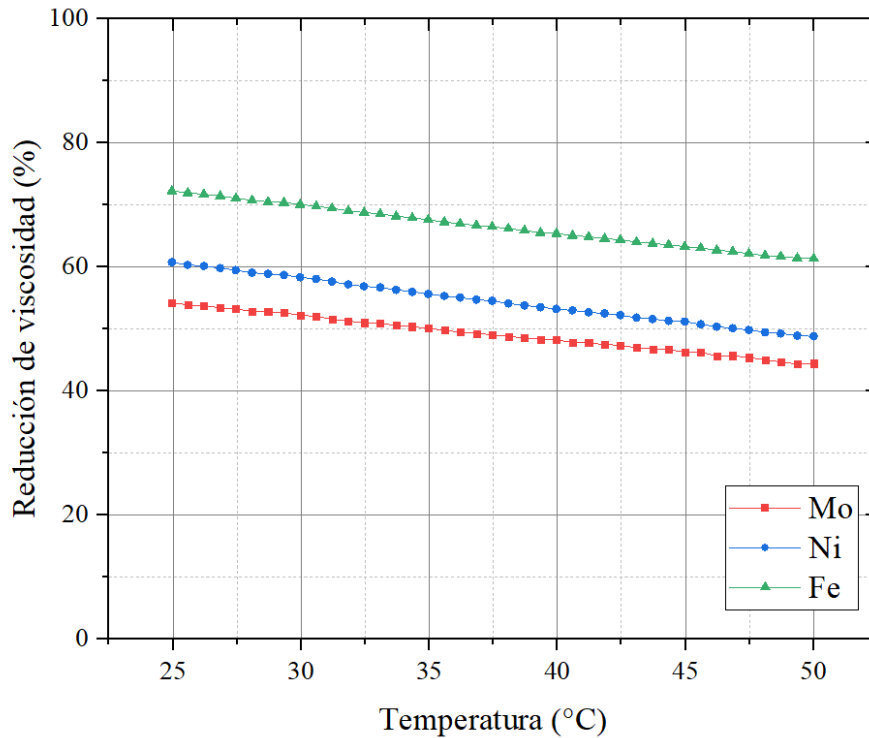
**Figura 28** Espectro RMN 1H del crudo base.

## **4.2. Resultados experimentales**

Las pruebas experimentales fueron realizadas con base en las fases de experimentación descritas en el capítulo 2. Para la caracterización de las muestras, se retiró previamente el agua de la mezcla final mediante centrifugación. Posteriormente las técnicas de caracterización descritas fueron aplicadas.

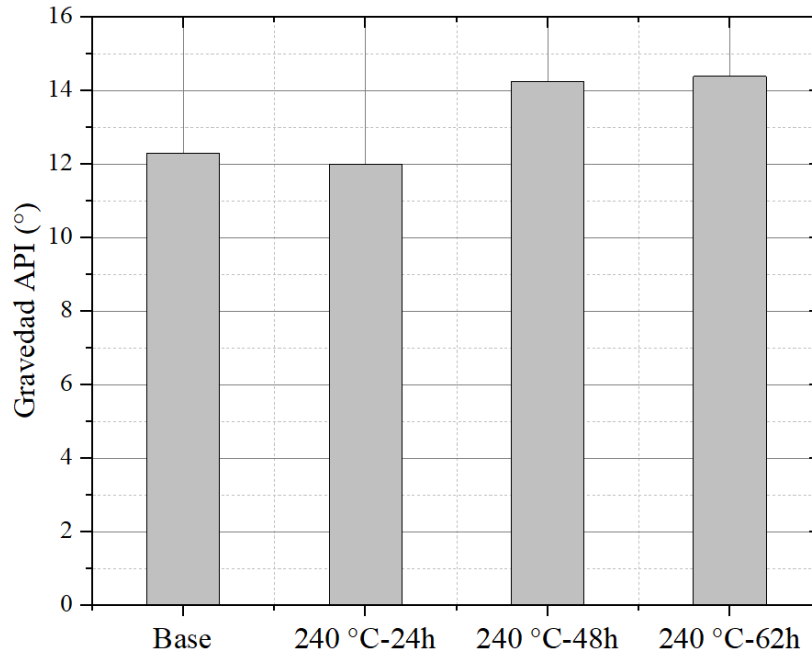
**4.2.1. Resultados Fase I- Evaluación del catalizador.** En primera instancia, los resultados obtenidos en la fase I mostraron que los tres catalizadores seleccionados tuvieron un efecto considerable sobre el mejoramiento del crudo con una eficiencia en orden creciente de Mo<Ni<Fe. Por otro lado, el naftenato de hierro generó una reducción de la viscosidad promedio de 67%, seguido del naftenato de níquel y molibdeno, con reducciones de 55 y 49 %, respectivamente. Las figuras 29 la respectiva reducción de viscosidad a para cada catalizador.

**4.2.2. Resultados Fase II- Evaluación del tiempo y la temperatura.** Con base en los resultados obtenidos en la fase I, se procedió a evaluar el efecto del tiempo y temperatura de reacción utilizando como catalizador el naftenato de hierro. Los resultados obtenidos mostraron que el efecto más representativo es ejercido por la temperatura, pues a temperaturas bajas de proceso como 240°C, no se evidencia cambios representativos en las propiedades del crudo, mientras a 270 °C y 300°C la reducción de viscosidad alcanza valores de hasta 80%.

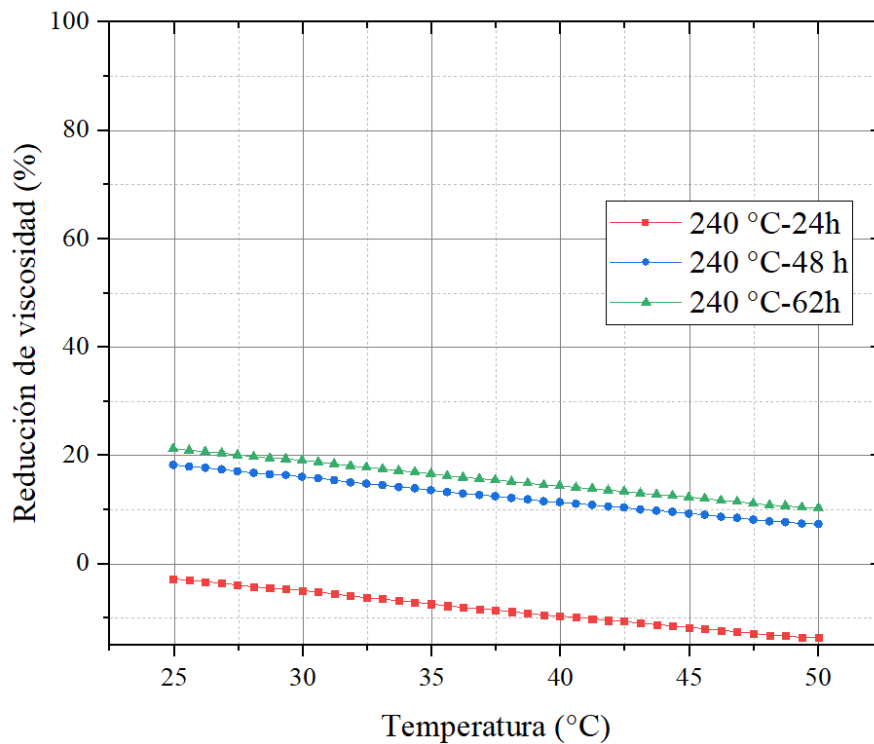


**Figura 29** Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado para cada catalizador.

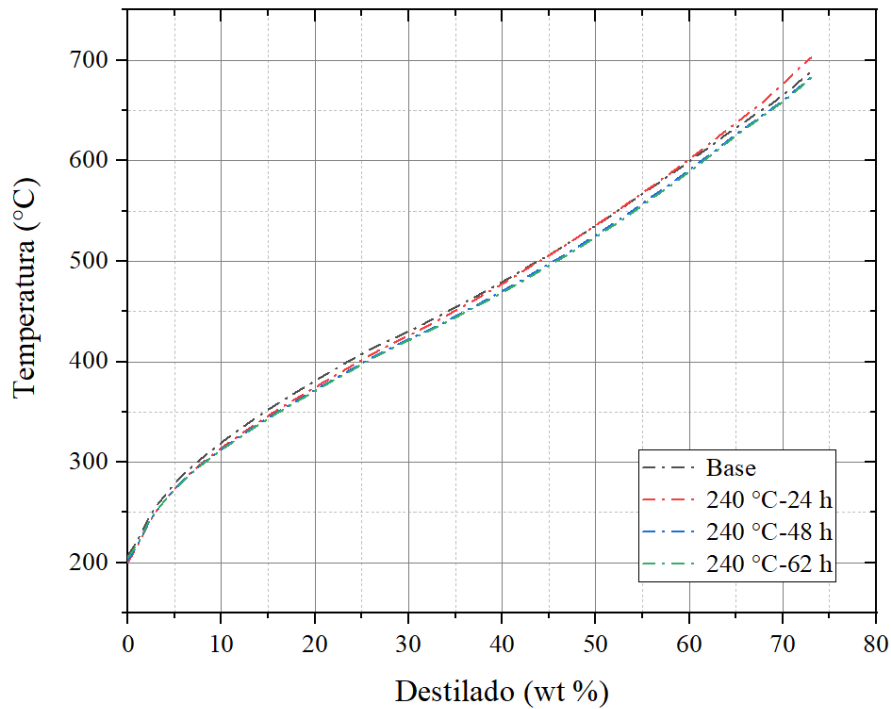
Las pruebas experimentales realizadas a 240°C mostraron que a tiempos y temperaturas bajas de reacción ocurre el efecto de polimerización, donde la baja producción de hidrógeno puede generar moléculas de mayor tamaño. Esto se evidencia con un ligero aumento de la viscosidad y densidad del crudo en la prueba realizada a 24h. Por otro lado, a 48 y 62 h se empieza a evidenciar el efecto positivo del catalizador, logrando una reducción máxima de la viscosidad de hasta 20%, el cual está asociado a un aumento en la gravedad API de 2° y una disminución en la densidad de 0.014 g/cc. Las figuras 30 y 31 muestran la gravedad °API y la reducción de viscosidad para las pruebas realizadas a 240°C y diferentes tiempos de reacción. Adicionalmente, en las pruebas realizadas a 48 h y 62 h las curvas de destilación simulada muestran que existe una ligera ganancia en el porcentaje de destilado obtenido a temperaturas entre 200 y 400°C (Figura 32).



**Figura 30** Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 240°c y diferentes tiempos de reacción.



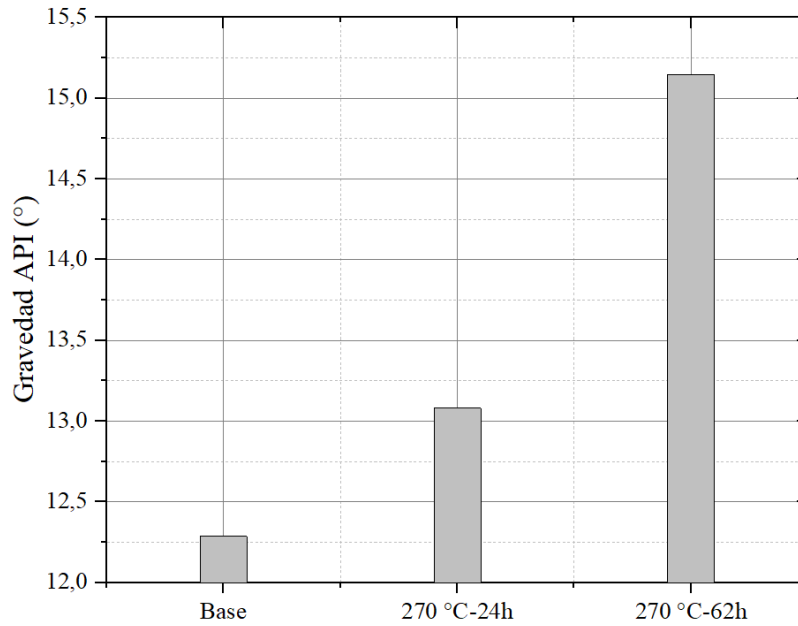
**Figura 31** Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 240 °C y diferentes tiempos de reacción.



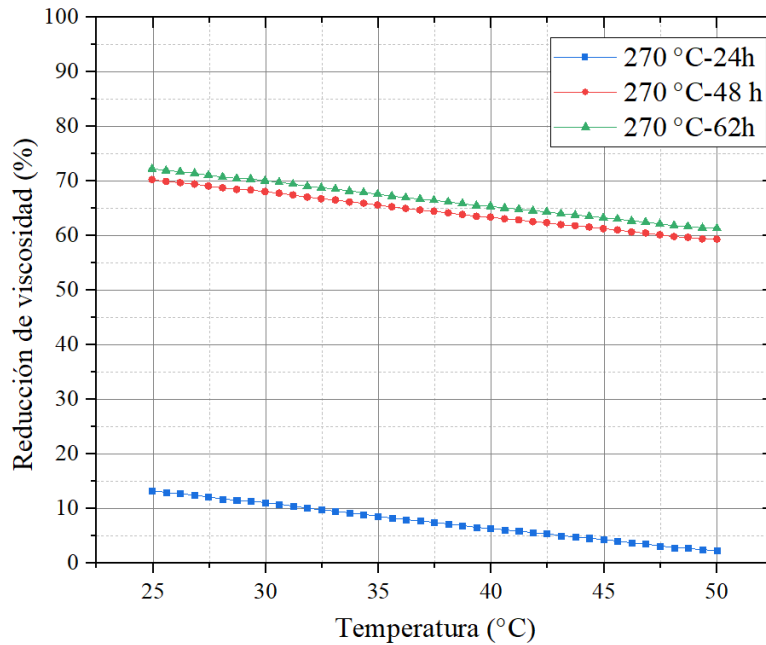
**Figura 32** Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 240 °C y diferentes tiempos de reacción

Por otro lado, las pruebas experimentales realizadas a 270°C confirmaron que a tiempos bajos de reacción el catalizador no ejerce un efecto significativo. Sin embargo, entre 48 y 62 h de prueba se evidencia un aumento en la gravedad API de aproximadamente 3°, y una consecuente disminución en la densidad de 0.0192 g/cc (Figura 33). La viscosidad del crudo se redujo aproximadamente en un 67%. La figura 34 muestra la reducción de la viscosidad en comparación el crudo base. La caracterización por destilación simulada presentada en la figura 35 mostró que existe un ligero cambio en el punto inicial de ebullición de la muestra a 270 °C y 62h, debido a la ganancia de componentes hidrocarburos de menor peso molecular, siendo esto también corroborado mediante el análisis por termogravimetría (figura 36). La figura 37 muestra como

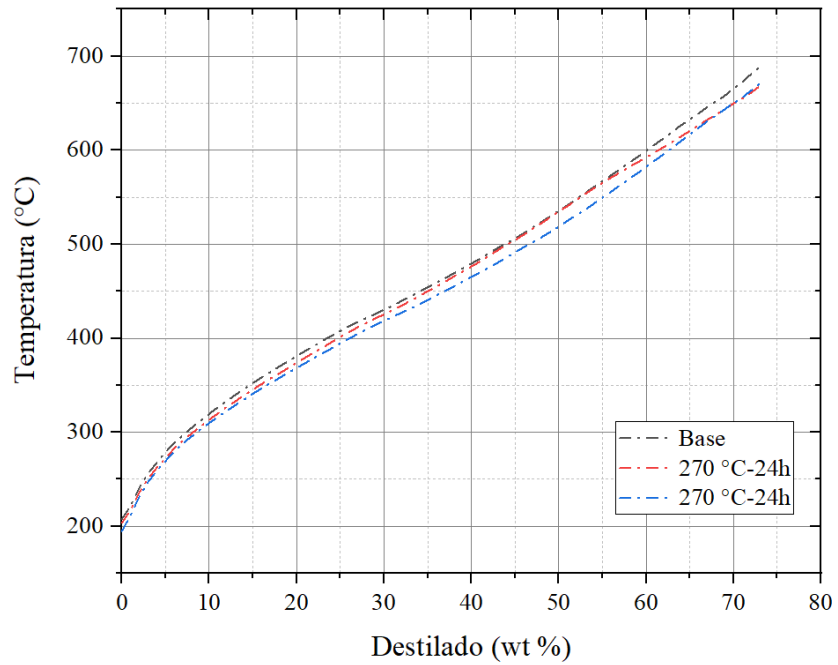
aumenta el porcentaje en peso de los componentes destilados entre 100 y 350 °C, para lo que consecuentemente disminuye la proporción de los componentes destilados entre 400 y 600 °C.



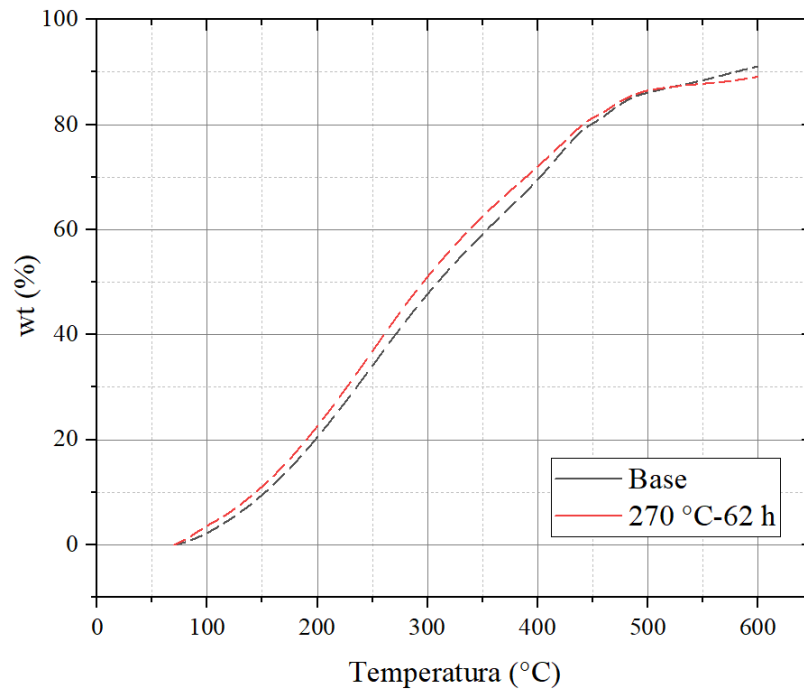
**Figura 33** Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 270°C y diferentes tiempos de reacción.



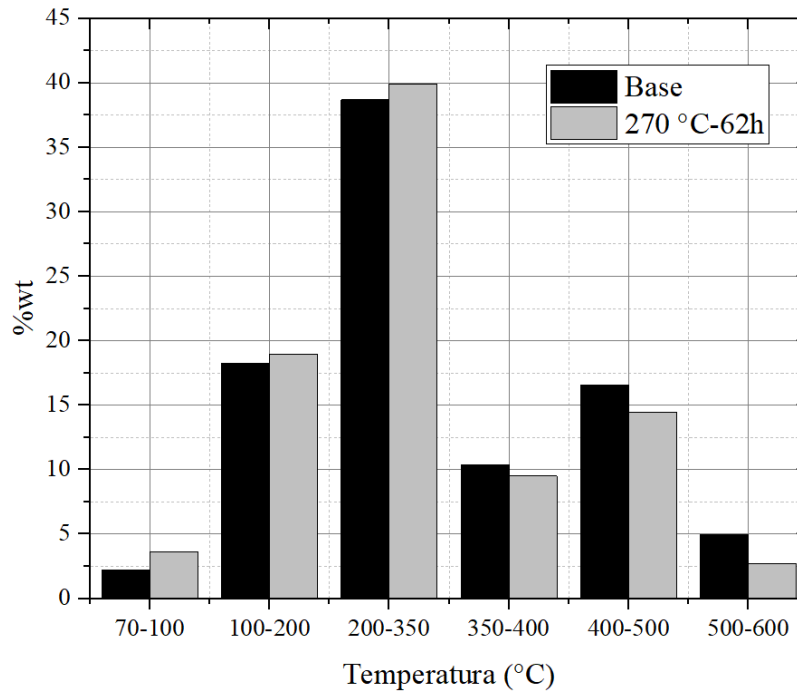
**Figura 34** Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.



**Figura 35** Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.

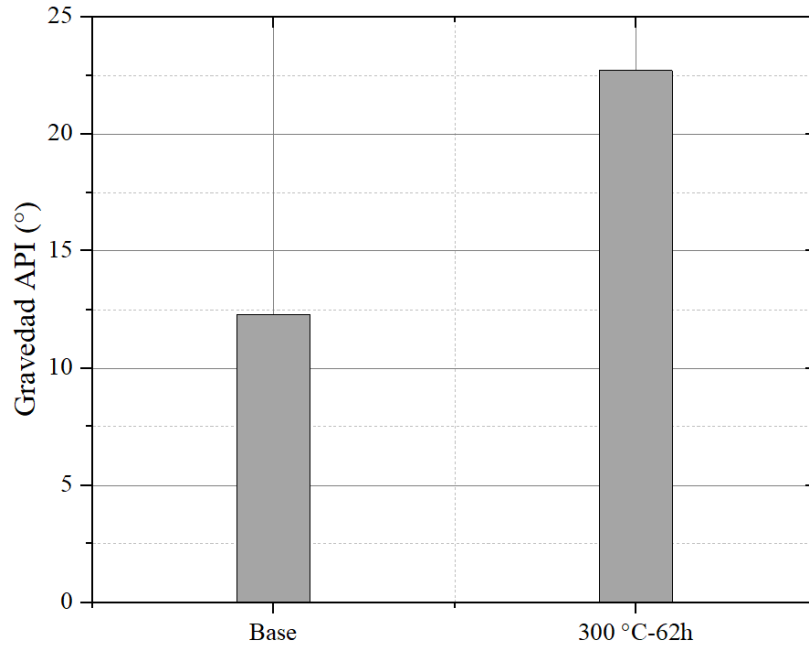


**Figura 36** Curvas obtenidas por termogravimetría para el crudo base y el crudo mejorado a 270 °C y 62 h de reacción.

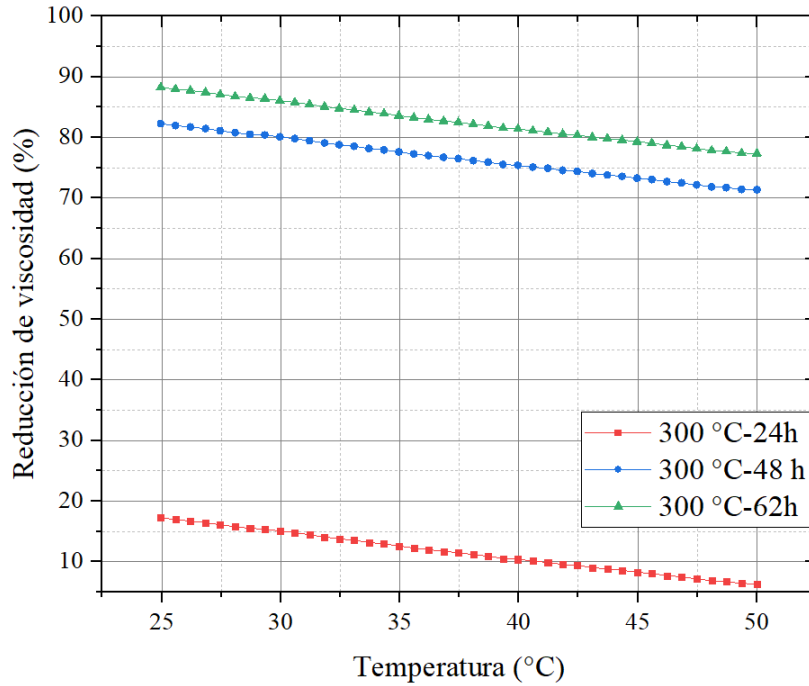


**Figura 37** Porcentaje en peso de componentes destilados para el crudo base y el crudo mejorado a 270 °C y 62 h.

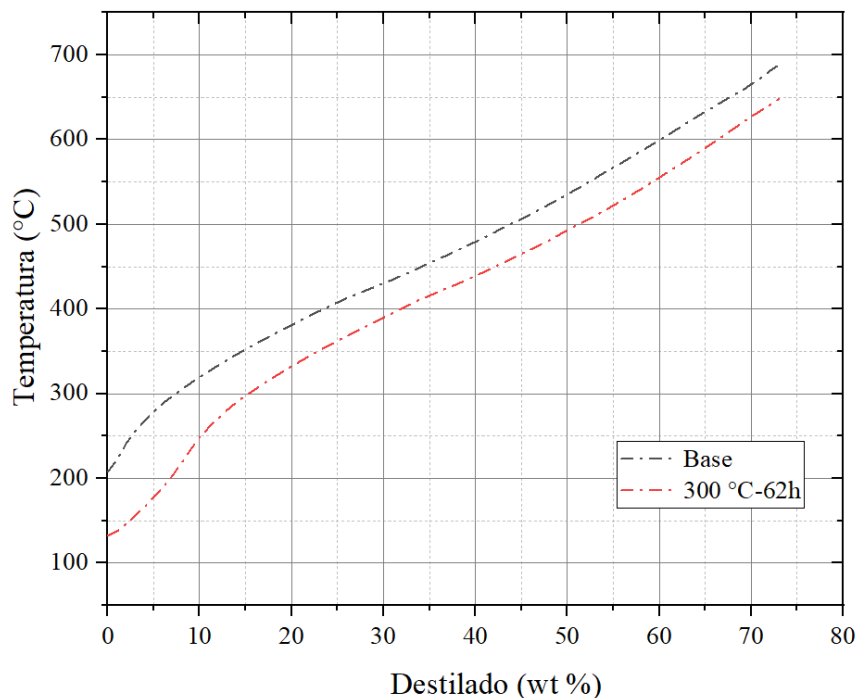
Finalmente, el mayor rendimiento fue observado en las pruebas realizadas a 300 °C, donde se obtuvo una reducción de viscosidad de aproximadamente 80%. En términos de densidad y gravedad API, se identificó una reducción de 0.0665 g/cc y un consecuente aumento de aproximadamente 9°. Adicionalmente, la curva de destilación simulada mostró un cambio en el punto inicial de ebullición de aproximadamente 50°C, y la conversión de la fracción 300 °C + de 8.6%. La reacción con respecto al tiempo de reacción se mantuvo igual con respecto al comportamiento presentado en las demás temperaturas. A 24 h no se repitan cambios significativos, mientras a 48 y 62 h los resultados son representativos y similares. Las figuras 38, 39 y 40 muestran los resultados obtenidos en gravedad °API, viscosidad y destilación simulada anteriormente descritos.



**Figura 38** Gravedad API del crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 de reacción.



**Figura 39** Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo a 300 °C y diferentes tiempos de reacción.



**Figura 40** Curvas de destilación simulada para el crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 h de reacción.

**4.2.3. Resultados obtenidos a partir de resonancia magnética nuclear.** La tabla 13 presenta los máximos y mínimos de los espectros obtenidos a partir de los crudos mejorados en relación con el tipo de catalizador y la temperatura. De acuerdo con los coeficientes de variación calculados, se puede indicar que los parámetros moleculares promedio presentan una medida de dispersión. Asimismo, se observa que existe mayor dispersión en los hidrógenos alifáticos, lo cual permite indicar que las cadenas alquílicas presentan mayor reactividad en comparación a las estructuras aromáticas.

En forma general, en vista de los resultados se puede indicar que los crudos mejorados obtenidos a partir del crudo Teca en condiciones de acuatermolisis catalítica presentan variaciones estructurales que los hacen relevantes para el presente trabajo. Por otra parte, las abundancias relativas de los tipos de hidrogeno  $H\alpha$ ,  $H\beta$ ,  $H\gamma$  representan una mayor intensidad de la señal en comparación con el hidrogeno aromático de los crudos.

Tabla 13.

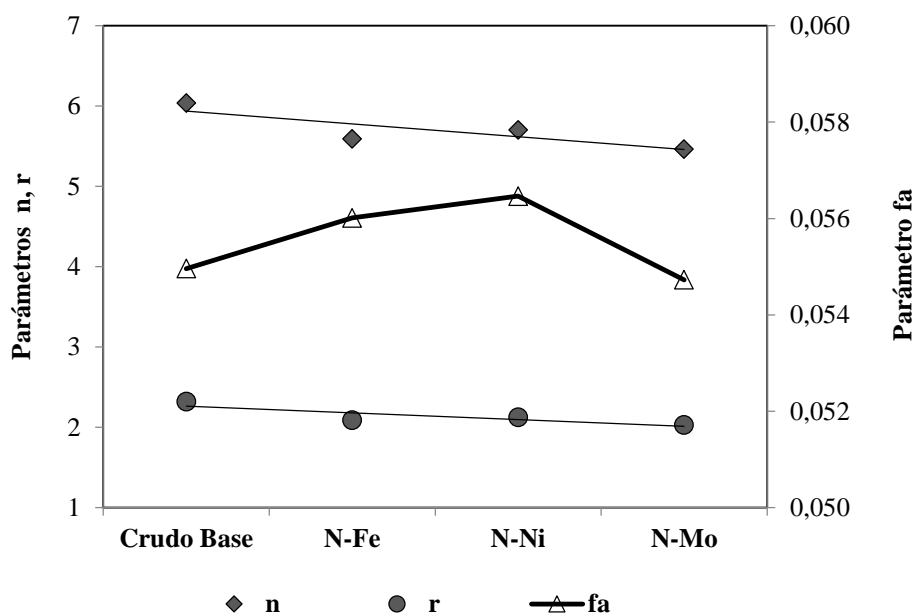
*Coefficiente de variación de los parámetros moleculares obtenidos mediante RMN*

<b>Tipo de H</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>Coefficiente de variación, CV</b>
<b><math>H\alpha</math></b>	15.64	18.46	0.86
<b><math>H\beta</math></b>	50.26	52.08	0.14
<b><math>H\gamma</math></b>	25.15	28.50	0.89
<b><math>H_{ar}</math></b>	5.23	5.65	0.09
<b><math>H_m</math></b>	1.70	2.10	0.11
<b><math>H_{D-T}</math></b>	3.39	3.71	0.02
<b><math>R_{CH2}</math></b>	0.49	0.91	0.51

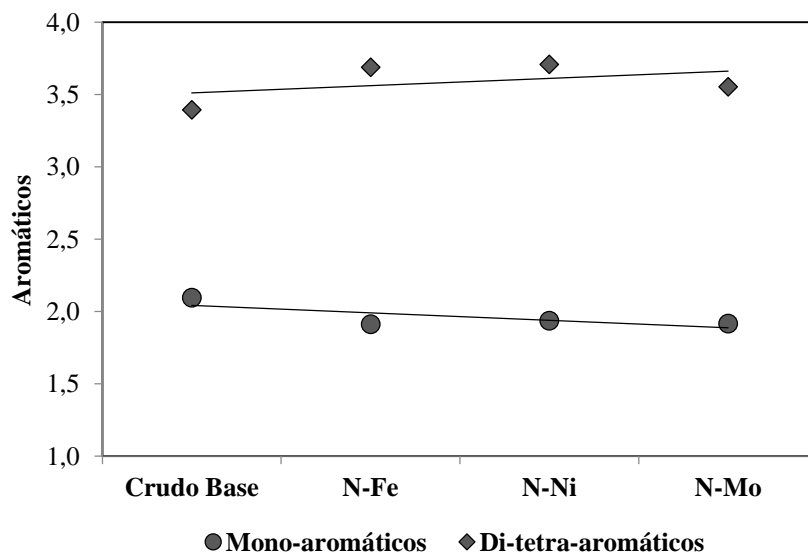
La figura 41 muestra los parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase I de experimentación. Los resultados muestran que el factor aromático de los crudos mejorados presenta diferencias significativas con respecto al crudo base. De la misma manera, el factor de aromaticidad de los crudos mejorados muestra un orden creciente a partir de las sales utilizadas en el orden naftenato de molibdeno > naftenato de hierro > naftenato de níquel. Asimismo, los resultados ilustrados en la figura 42 indican que el crudo mejorado obtenido con naftenato de níquel presenta mayor contenido de especies poliaromáticas y menor contenido de especies aromáticas. En contraste, el crudo mejorado obtenido con naftenato de hierro tiende a formar un mayor contenido de compuestos mono-aromáticos y menor contenido de

especies di-tetra-aromáticos. Por otra parte, se observa que existe un leve cambio significativo en la longitud de cadenas alquílicas, siendo mayor para el crudo mejorado obtenido con la sal naftenato de níquel.

Por tanto, los resultados permiten evidenciar que las reacciones de hidrogenación en presencia de la sal de naftenato de níquel presenta menor eficiencia en la hidrogenación de las especies aromáticas con radicales libres, a partir de las condiciones de las condiciones de reactividad establecidas. Estas observaciones sugieren que existe mayor probabilidad en la formación de especies poliaromáticas condensadas. A partir de los resultados, se puede indicar que la naturaleza de las sales orgánicas influye ampliamente en la forma y distribución del contenido de hidrógeno aromático y alifático sobre los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermolisis.



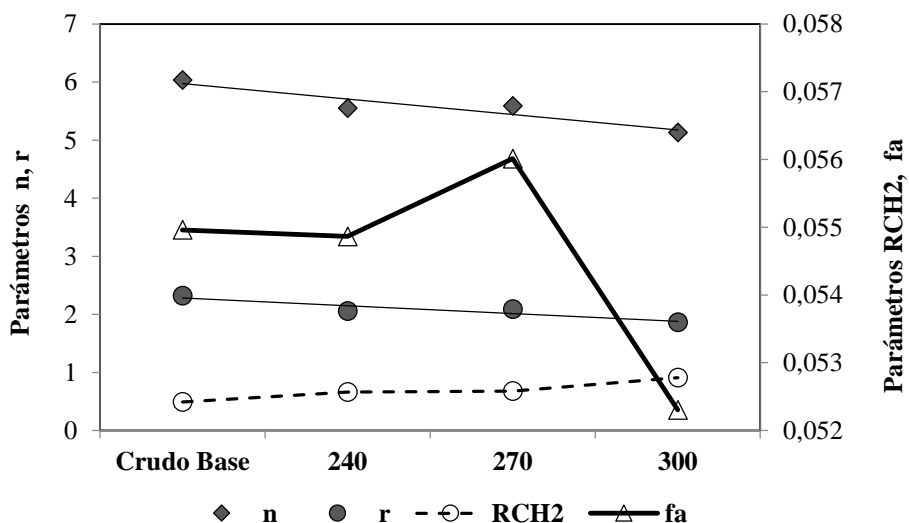
**Figura 41** Parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase I de experimentación.



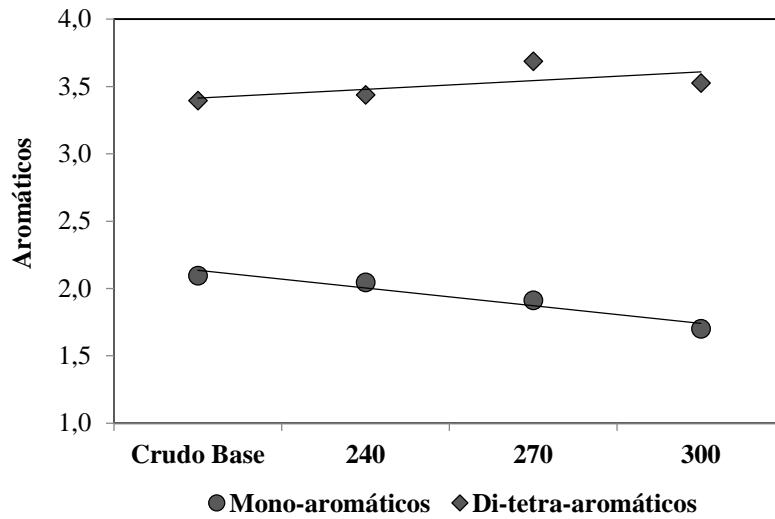
**Figura 42** Distribución de hidrógenos aromáticos para el crudo base y los crudos obtenidos durante la fase I de experimentación.

Los resultados obtenidos de la fase II de experimentación sugieren que los crudos mejorados presentan una menor diferencia en la longitud de cadenas alquílicas en el intervalo de 240 a 270 °C. Sin embargo, este parámetro presenta menores valores a 300 °C, lo cual indica que a mayores temperaturas de reacción gobiernan las reacciones de desalquilación o escisión de cadenas alquílicas (Figura 43). Sin embargo, los resultados de caracterización permiten evidenciar un incremento en el factor de aromaticidad de hidrogeno (fa), en el intervalo de temperatura entre 240 y 270 °C, y luego disminuye significativamente hasta 300 °C. Lo anterior se debe principalmente a las reacciones de condensación como lo indica el incremento de carbonos puente entre anillos aromáticos  $R_{CH_2}$ , la disminución de especies mono-aromáticas y la formación paralela de especies poli aromáticas (Figura 44). Por otra parte, la formación de anillos condensados a 300 °C disminuye ligeramente debido a la transformación en fracciones más livianas. Asimismo, el incremento del factor de aromaticidad (fa) con el aumento de la temperatura se debe

principalmente al cambio de la relación entre las proporciones aromáticas y alquílicas en las nuevas especies. Adicionalmente, se observa una leve disminución en el contenido de anillos sustituidos (r) por cadenas alquílicas con el incremento de la temperatura. Lo anterior se debe a que la escisión de cadenas alquílicas se produce sin afectar significativamente la estructura aromática de las nuevas especies formadas en el crudo mejorado en el intervalo de temperatura de 240 a 300 °C.



**Figura 43** Parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase II de experimentación.



**Figura 44** Distribución de hidrógenos aromáticos para el crudo base y los crudos obtenidos durante la fase II de experimentación.

**4.3. Resultados obtenidos a partir de simulación numérica de yacimientos**

**4.3.1. Simulación numérica del proceso de inyección cíclica de vapor.** A partir del modelo radial descrito en el capítulo anterior, se procedió posteriormente a analizar el comportamiento del modelo bajo el escenario de producción primaria. Teniendo en cuenta las propiedades del crudo modelado y los mecanismos de producción presentes en el yacimiento, las tasas de producción crudo fueron bajas, por lo que el plan de explotación involucró la implementación de la inyección cíclica de vapor después de un año de producción en frío (Figura 45). Las condiciones operacionales del pozo productor e inyector son recopiladas en la tabla 14. Los tiempos de inyección, remojo y producción fueron establecidos como 8 días, 4 días y 6 meses, respectivamente. El tiempo de simulación para todos los modelos presentados fue de 10 años.

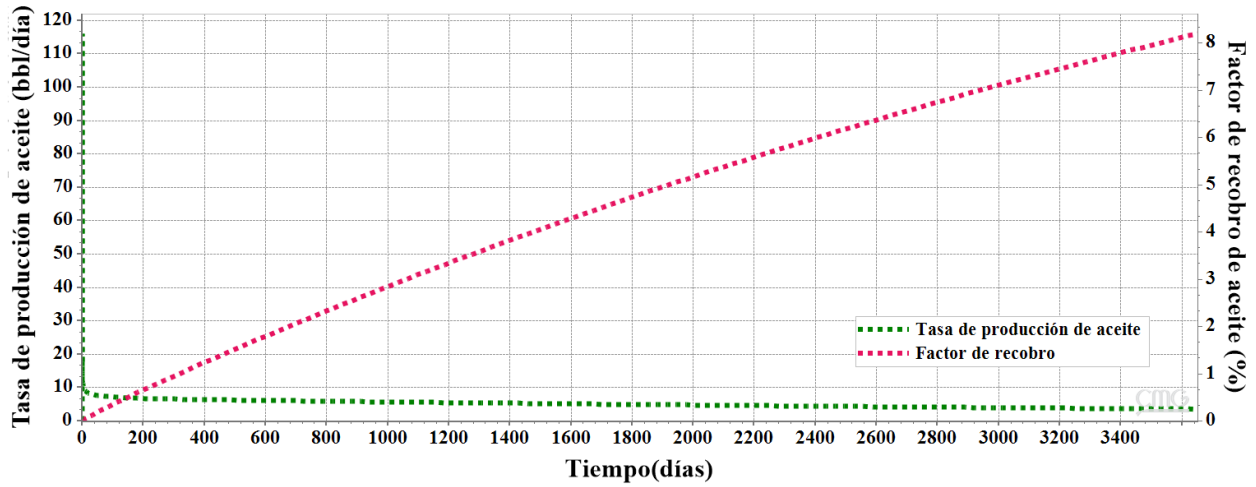


Figura 45 Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo radial bajo el escenario de producción primaria.

Tabla 14.

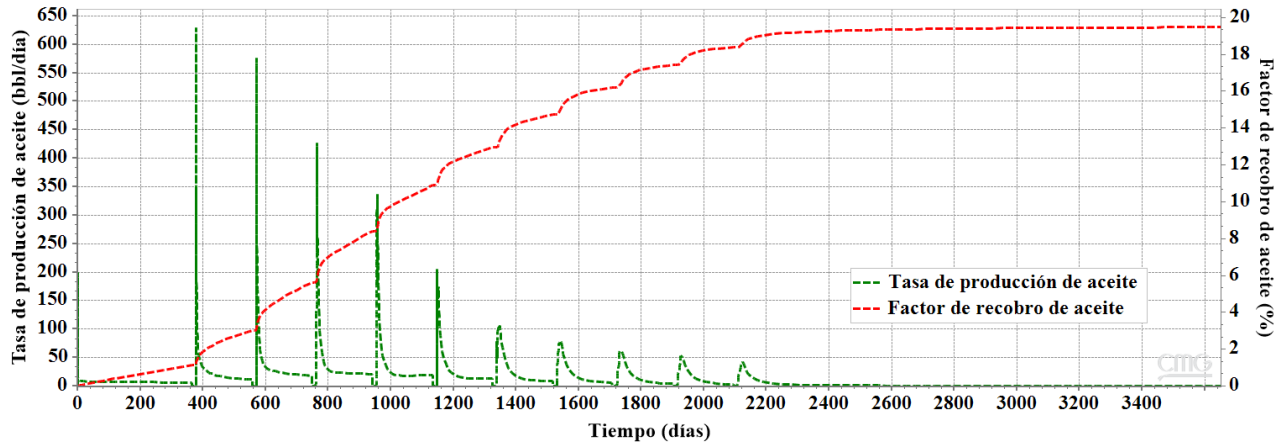
Condiciones operacionales del pozo productor e inyector para la aplicación del proceso de inyección cíclica

Pozo Productor		Pozo Inyector	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Presión de fondo (psi)	600	Presión de fondo (psi)	600
		Tasa de inyección (bbl/día)	1000
		Calidad	0.65
		Temperatura (°C)	572

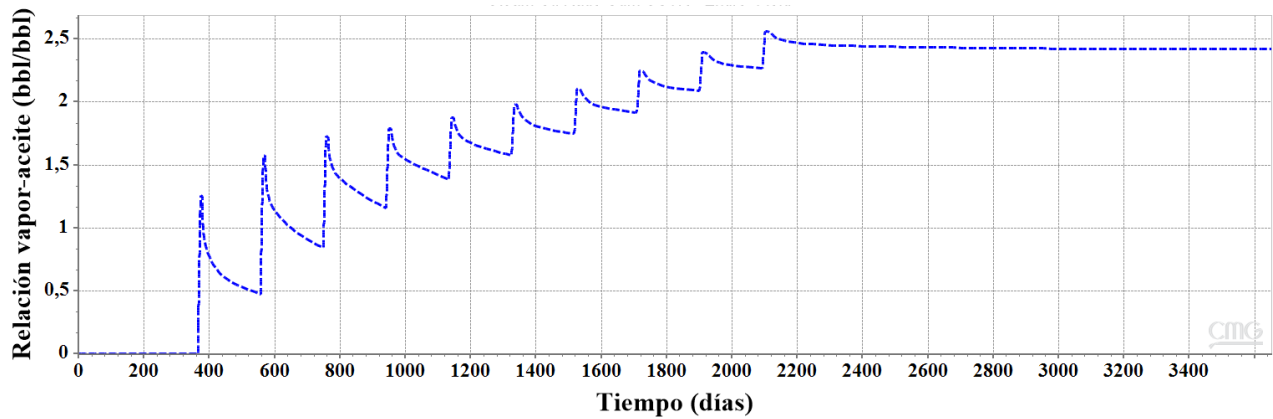
Nota: estos valores fueron establecidos con base en la ventana operacional de la técnica.

La figura 46 muestra el comportamiento de la producción y factor de recobro una vez se implementó el proceso de recuperación térmica. La producción de crudo aumento notablemente, y después de diez ciclos de inyección el factor de recobro alcanzado fue aproximadamente 18 %, siendo este un valor convencionalmente alcanzado por la aplicación de esta técnica. Adicionalmente, el comportamiento de la relación vapor-aceite se mantuvo en el intervalo de 1 a

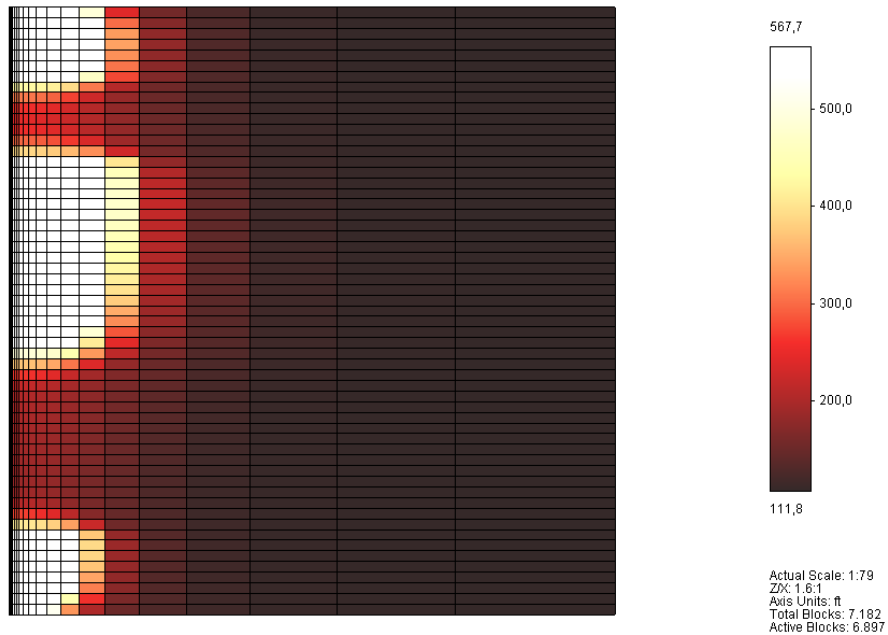
2,5 bbl/bbl, siendo estos también valores normales del proceso (Figura 47). La figura 48 muestra el perfil de temperatura durante uno de los ciclos.



**Figura 46** Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo radial al implementar el proceso de inyección cíclica de vapor.



**Figura 47** Comportamiento de la relación vapor-aceite para el modelo radial al implementar el proceso de inyección cíclica de vapor.



**Figura 48** Vista transversal del perfil de temperatura durante la implementación del proceso de inyección cíclica de vapor.

**4.3.1.1. Simulación numérica del mejoramiento catalítico en el modelo de inyección cíclica de vapor.** Con base en el modelo de fluidos descrito en el capítulo anterior, se establecieron reacciones entre los diferentes pseudocomponentes. La ecuación 8 recopila el esquema de reacción planteado para representar el mejoramiento del crudo en la herramienta computacional. Adicionalmente, la estequiometria de las reacciones fue calculada a partir de la herramienta STARS, alcanzando errores de balance de masa de alrededor de  $10^{-6}$ .

$$VR \rightarrow 1.5349 \text{ VGO } (1)$$

$$VR \rightarrow 2.2456 \text{ Destilados } (2)$$

$$VR \rightarrow 3.39394 \text{ Naftenos } (3)$$

$$VR \rightarrow 26.7707 \text{ Gases } (4)$$

$$VGO \rightarrow 1.46305 \text{ Destilados (5)}$$

$$\text{Destilados} \rightarrow 1.5114 \text{ Nafta (6)}$$

***Ecuación 8***

Los parámetros cinéticos de las reacciones recopiladas en la ecuación 5 fueron establecidos inicialmente a partir de estudios anteriores aplicados al mejoramiento del bitumen de Athabasca en Canadá (Da Silva et al., 2014) (Nguyen, Chen, Pereira Almaso, Scott, & Maini, 2017). Sin embargo, las energías de activación de cada una de las reacciones fueron involucradas posteriormente en un análisis de sensibilidad. La tabla 15 recopila los valores inicialmente utilizados.

Tabla 15.

*Parámetros cinéticos de las reacciones establecidas para representar numéricamente el mejoramiento del crudo*

<b>Reacción</b>	<b>Energía de activación (Btu/lbmol)</b>	<b>Factor de frecuencia</b>	<b>Entalpía (Btu/lbmol)</b>
<b>1</b>	32932	6831	55890
<b>2</b>	18572	3.745	55890
<b>3</b>	24978	16.145	55890
<b>4</b>	63027	$5.486 \times 10^7$	55890
<b>5</b>	30439	704.5	55890
<b>6</b>	155935	$9.15 \times 10^{25}$	55890

El análisis de sensibilidad de las energías de activación fue realizado mediante la herramienta CMOST, siendo este un software de análisis y optimización inteligente de la compañía CMG. Como funciones objetivo de este análisis se estableció la producción acumulativa y el factor de recobro de aceite. Finalmente, 26 experimentos fueron evaluados para analizar el comportamiento

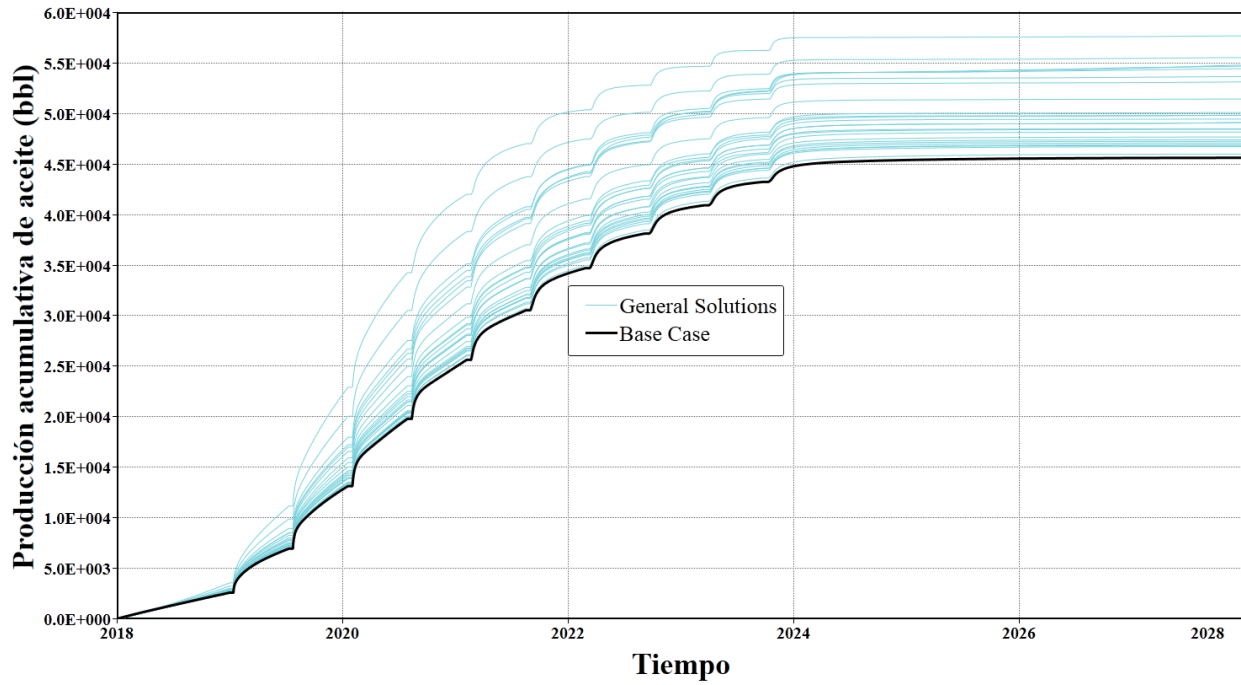
de las funciones objetivo previamente establecidas. La tabla 16 muestra los parámetros utilizados para cada experimento realizado y el comportamiento de las variables respuesta. Adicionalmente, las figuras 49 y 50 muestran gráficamente el comportamiento de las funciones objetivo, donde el caso más optimista reporta un incremento en producción de aproximadamente 6%. Por otro lado, el análisis de sensibilidad realizado indica que la conversión de residuo a destilados es la reacción con mayor incidencia sobre el factor de recobro de aceite (Figura 51).

Tabla 16.

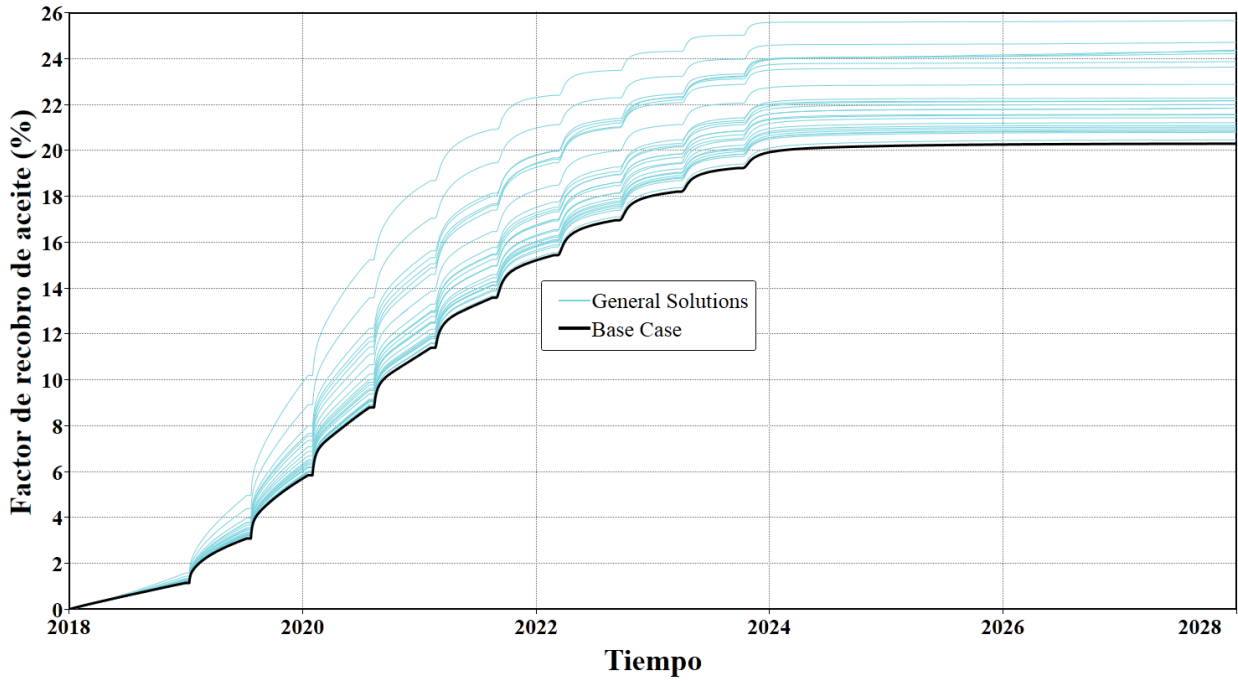
*Datos de los experimentos realizados dentro del análisis de sensibilidad para el proceso de inyección cíclica de vapor*

ID	EACT1 (btu/lbmol)	EACT2 (btu/lbmol)	EACT3 (btu/lbmol)	EACT4 (btu/lbmol)	EACT5 (btu/lbmol)	EACT6 (btu/lbmol)	FR (%)	Prod cum (bbl)
0	31286.02	13929.7	21232.1	59876.32	25873.2	140341.4	20.310	45671.711
2	25029.6	12885.19	20171.22	46404.18	20698.72	129816.2	21.858	49153.867
3	25812.15	11143.84	19640.33	55386.06	25874	136833.4	23.886	53713.137
4	31290	13581.73	21233	53889.08	25227.09	105256	20.802	46778.789
6	24247.05	11492.11	16985.88	52392.1	20698.72	112273.2	24.232	54491.605
7	28159.8	11492.11	15924.1	50895.12	24580.18	112273.2	23.652	53187.09
8	30507.45	11840.38	20702.11	55386.06	19404.9	133324.8	24.346	54749.156
9	24247.05	12188.65	16985.88	58380.02	19404.9	105256	24.386	54838.27
10	28159.8	13581.73	18578.55	58380.02	23286.36	119290.4	20.888	46972.973
12	26594.7	13930	18047.66	56883.04	25227.09	126307.6	20.475	46043.938
13	25812.15	10447.3	19109.44	59877	23933.27	119290.4	25.675	57737.922
14	29724.9	13930	16454.99	50895.12	21992.54	115781.8	21.225	47730.949
15	30507.45	10795.57	18578.55	56883.04	25874	122799	24.724	55598.902
16	29724.9	12885.19	17516.77	52392.1	23286.36	133324.8	21.444	48222.684
17	26594.7	12536.92	17516.77	59877	21345.63	136833.4	22.185	49888.871
18	28942.35	13233.46	19109.44	47901.16	23933.27	126307.6	20.855	46897.418
19	23464.5	13233.46	19640.33	46404.18	22639.45	140342	21.104	47457.152
21	27377.25	12536.92	16454.99	44907.2	21992.54	115781.8	22.177	49870.949
22	29,366	12,031	19,644	51,432	25,052	134060	22.303	50153.668
23	25236.33	13,281	20,078	50,509	23,417	121966.71	20.963	47142.117
24	25,756	12,161	20,773	55,400	24,896	132394.96	22.015	49507.742
25	25029.6	13581.73	16985.88	59877	25874	108764.6	21.032	47296.805

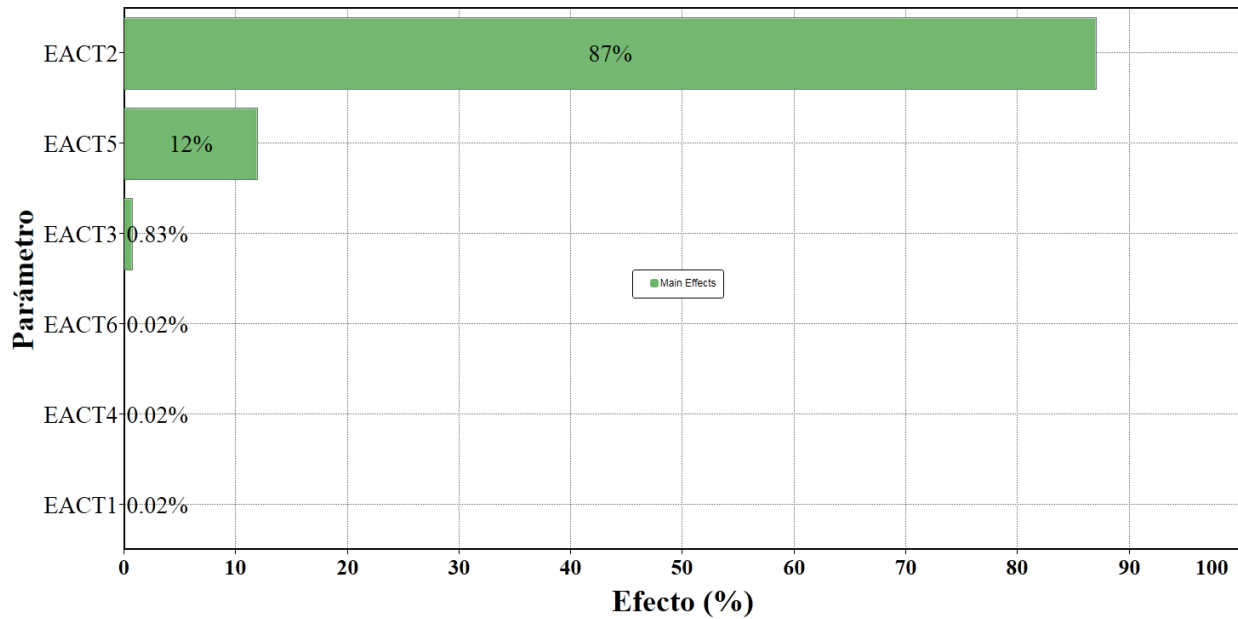
26	29724.9	13581.73	18578.55	44907.2	20698.72	115781.8	21.565	48494.734
27	31290	12536.92	18578.55	46404.18	23286.36	136833.4	21.589	48548.793
28	30507.45	11840.38	18047.66	47901.16	22639.45	108764.6	22.895	51486.219



**Figura 49** Comportamiento de la producción acumulativa de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección cíclica de vapor.

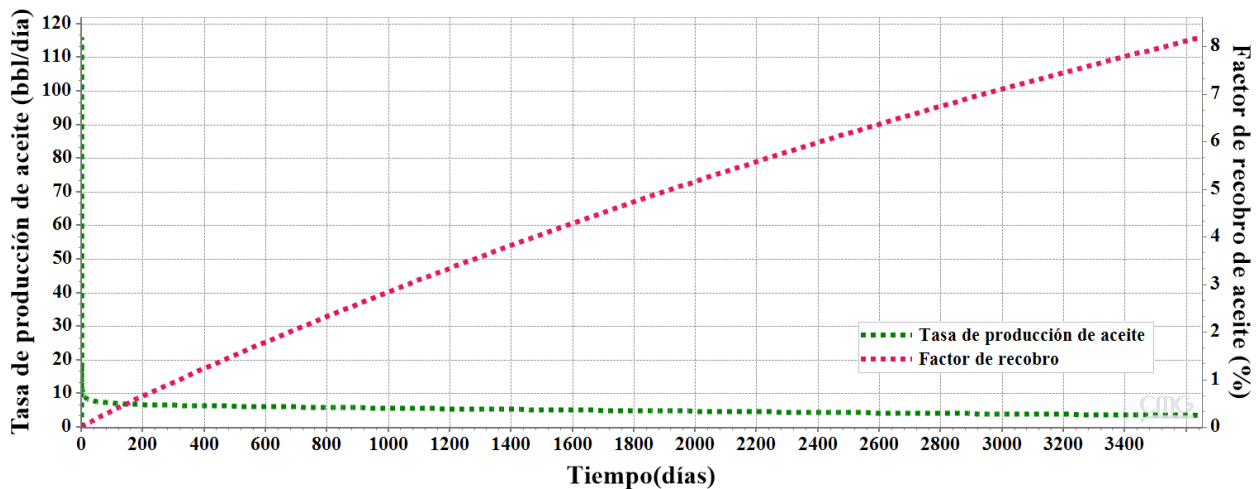


**Figura 50** Comportamiento del factor de recobro de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección cíclica de vapor.



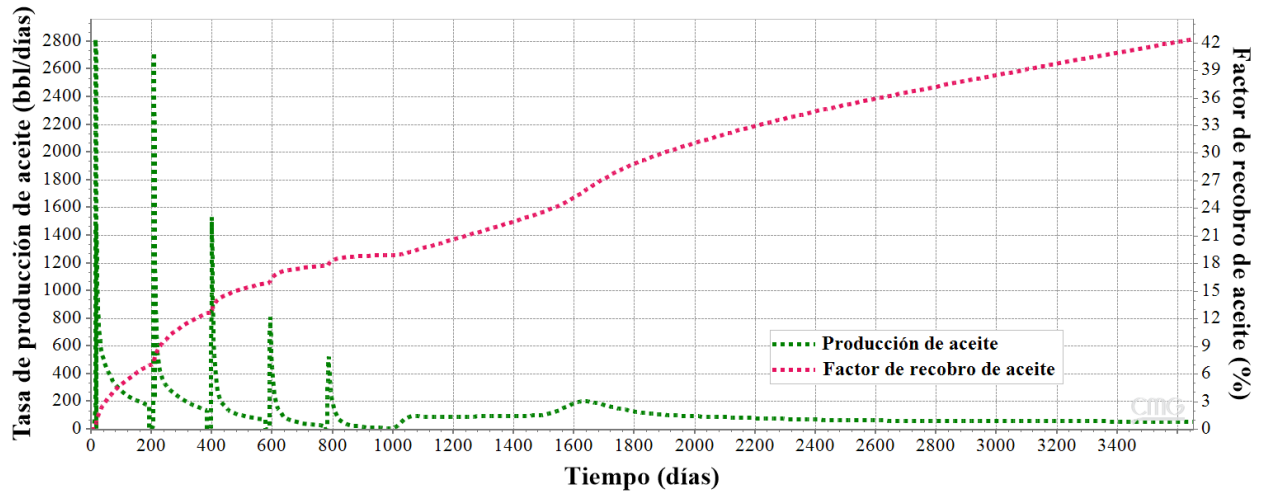
**Figura 51** Influencia de los parámetros involucrados en el análisis de sensibilidad sobre el factor de recobro de hidrocarburos en el proceso de inyección cíclica de vapor.

**4.3.2. Simulación numérica del proceso de inyección continua de vapor.** Partiendo del segundo modelo de fluidos descrito en el capítulo 3, se procedió a analizar el comportamiento de la producción primaria del modelo cartesiano. Teniendo en cuenta que este posee una mayor cantidad de pozos y representa un crudo con mejor movilidad, el factor de recobro de hidrocarburos tiende a hacer un poco más alto que el reportado para el caso anterior. Sin embargo, el aporte de la producción primaria sigue siendo bajo (Figura 52). De esta manera, se procedió a implementar inicialmente un proceso de inyección cíclica de vapor para posteriormente generar la transición a un piloto de inyección continua. El esquema de explotación contempló la realización de cinco ciclos de inyección manteniendo las condiciones operacionales descritas en la tabla 14. Posteriormente, se implementó el proceso de inyección continua manteniendo el esquema de inyección con un patrón de cinco puntos invertido. La tasa de inyección establecida fue de 700 bbl/día.

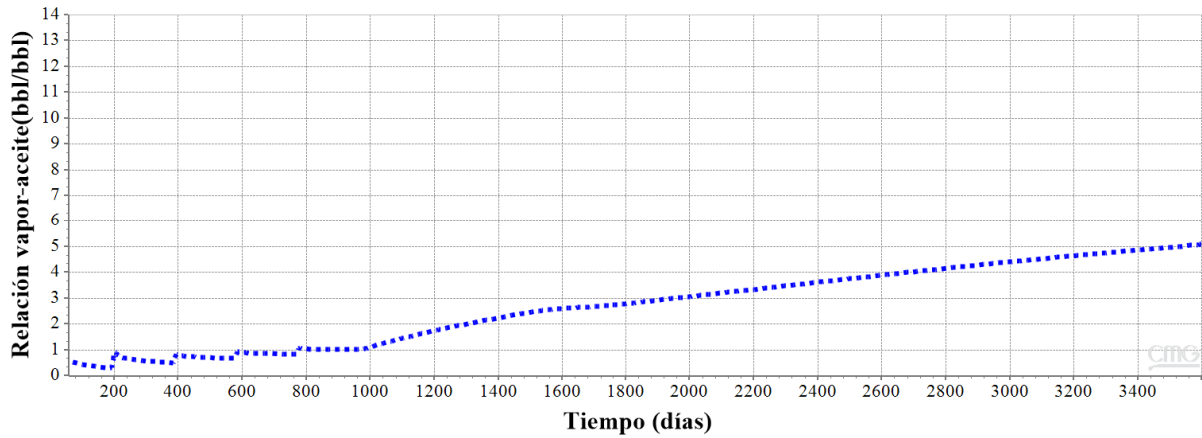


**Figura 52** Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo cartesiano bajo el escenario de producción primaria.

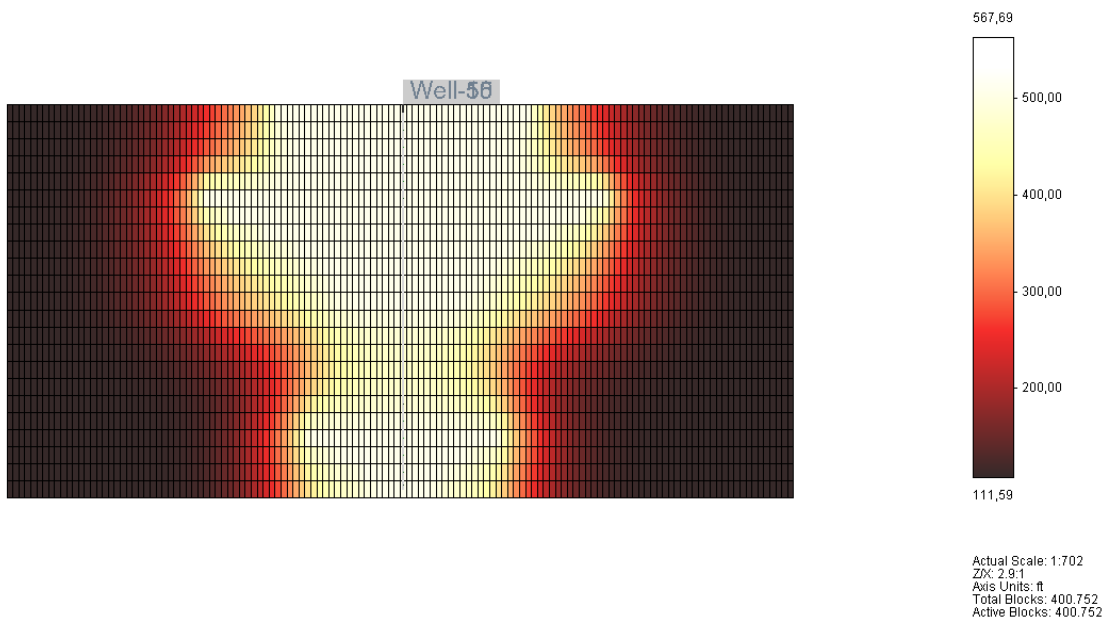
La figura 53 muestra el comportamiento de la producción y factor de recobro una vez se implementó el proceso de recuperación térmica. La producción de crudo aumento notablemente, y después de 5 ciclos de inyección y 6 años de inyección continua el factor de recobro alcanzado fue aproximadamente 42 %. Adicionalmente, el comportamiento de la relación vapor-aceite se mantuvo aproximadamente en 1 bbl/bbl durante la inyección cíclica y posteriormente aumento a valores cercanos a 4 bbl/bbl (Figura 54). La figura 55 muestra el perfil de temperatura durante aplicación del proceso.



**Figura 53** Comportamiento de la tasa de producción y el factor de recobro de aceite para el modelo cartesiano al implementar el proceso de inyección continua de vapor.



**Figura 54** Comportamiento de la relación vapor-aceite para el modelo cartesiano al implementar el proceso de inyección continua de vapor.



**Figura 55** Vista transversal del perfil de temperatura durante la implementación del proceso de inyección continua de vapor.

**4.3.2.1. Simulación numérica del mejoramiento catalítico en el modelo de inyección continua de vapor.** Al igual que en el modelo de inyección cíclica, se establecieron reacciones entre los diferentes pseudocomponentes para representar el mejoramiento del crudo. La ecuación

9 recopila el esquema de reacción planteado para representar este efecto. La estequiometria de estas reacciones difiere de la presentada para el modelo de inyección cíclica, teniendo en cuenta que el ajuste del modelo de fluidos y las propiedades de los pseudocomponentes son diferentes para cada uno de los casos. Estos coeficientes fueron calculados a partir de la herramienta STARS, alcanzando errores de balance de masa de alrededor de  $10^{-6}$ .

$$VR \rightarrow 1.749951 VGO \quad (1)$$

$$VR \rightarrow 3.2003 \text{ Destilados} \quad (2)$$

$$VR \rightarrow 4.838 \text{ Naftenos} \quad (3)$$

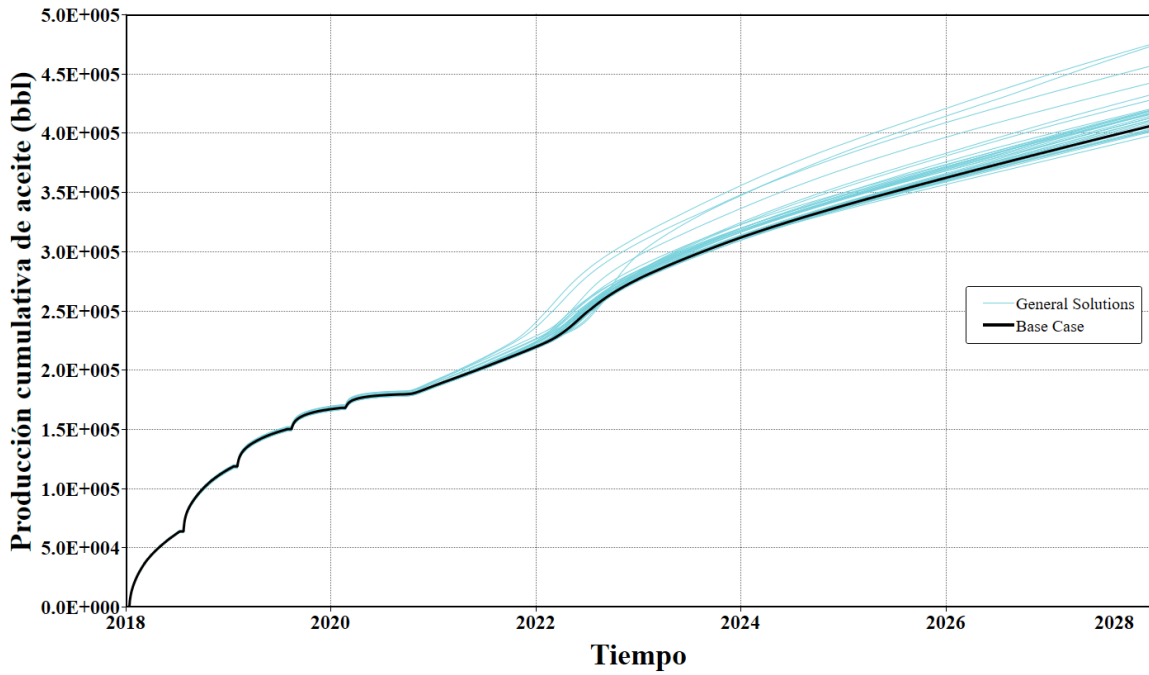
$$VR \rightarrow 38.160 \text{ Gases} \quad (4)$$

$$VGO \rightarrow 1.829 \text{ Destilados} \quad (5)$$

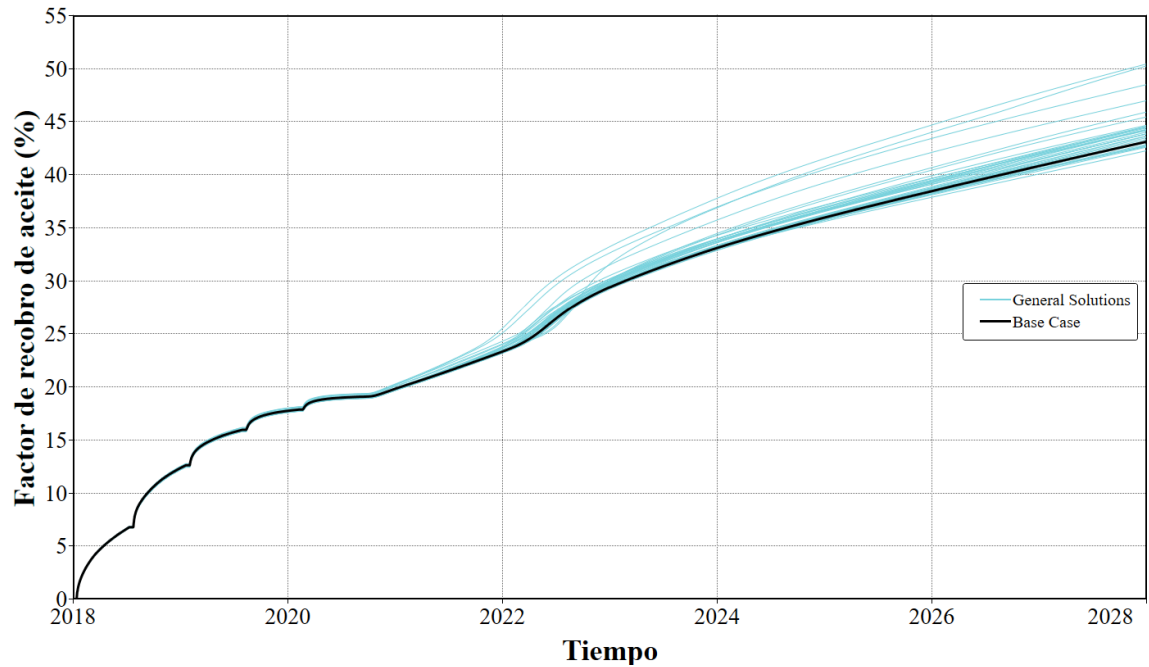
$$\text{Destilados} \rightarrow 1.5111 \text{ Nafta} \quad (6)$$

***Ecuación 9***

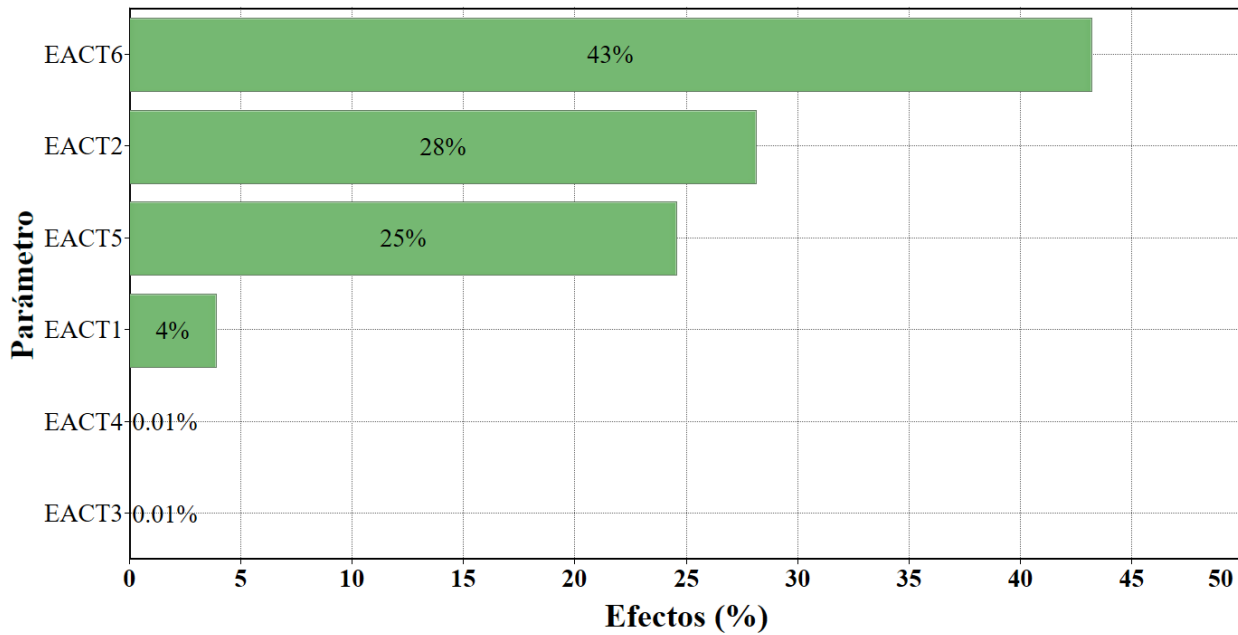
Los parámetros cinéticos inicialmente utilizados para las reacciones fueron los descritos en la tabla 15. Posteriormente, las energías de activación fueron sometidas un análisis de sensibilidad mediante la herramienta CMOST. En total, 33 experimentos fueron evaluados para analizar el comportamiento de las funciones objetivo previamente establecidas. La tabla 17 muestra los parámetros utilizados para cada experimento realizado y el comportamiento de las variables respuesta. Adicionalmente, las figuras 56 y 57 muestran gráficamente el comportamiento de las funciones objetivo. La ocurrencia de las reacciones descritas en la ecuación 6 favorece el incremento del factor de recobro hasta en un 8%. Por otro lado, el análisis de sensibilidad mostró que las reacciones No.2 y No.6 de la ecuación 6 poseen mayor efecto sobre el incremento de las funciones objetivo-establecidas (figura 58).



**Figura 56** Comportamiento de la producción acumulativa de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección continua de vapor.



**Figura 57** Comportamiento del factor de recobro de aceite con respecto a la sensibilización de las energías de activación en el proceso de inyección continua de vapor.



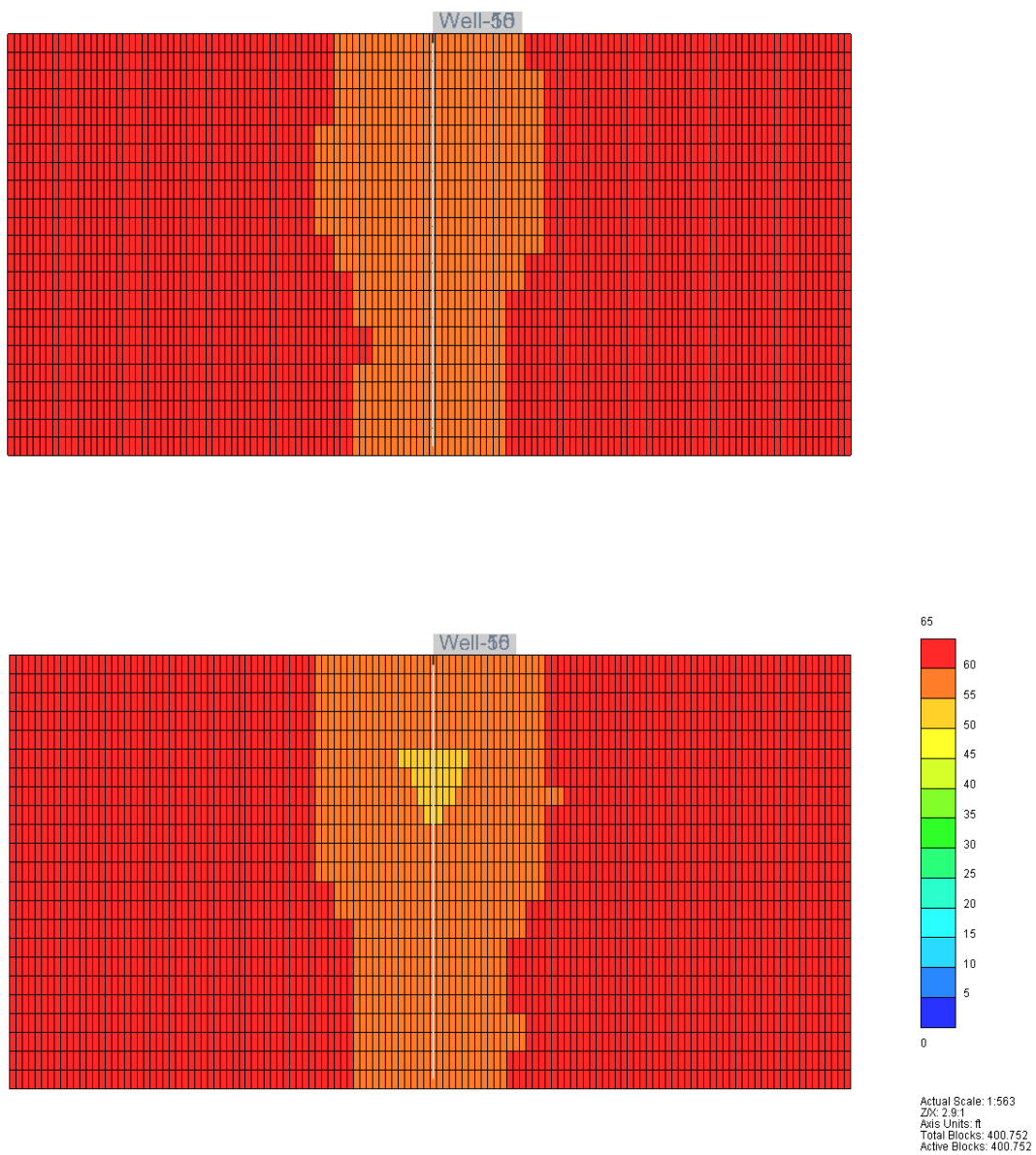
**Figura 58** Influencia de los parámetros involucrados en el análisis de sensibilidad sobre el factor de recobro de hidrocarburos en el proceso de inyección continua de vapor.

Las figuras 59 y 60 muestran el perfil de la viscosidad y densidad del crudo mejorado en contraste con los obtenidos durante la aplicación de la técnica convencional. Al tener en cuenta el efecto generado por el catalizador es posible evidenciar una notable disminución de la densidad del crudo en las zonas más cercanas al pozo inyector donde se mantienen los valores más altos de temperatura. Por otro lado, el perfil de viscosidad para la técnica híbrida presenta valores más bajos debido no solo a las reacciones de mejoramiento ocurridas sino a su vez a una mejor expansión de la zona de vapor.

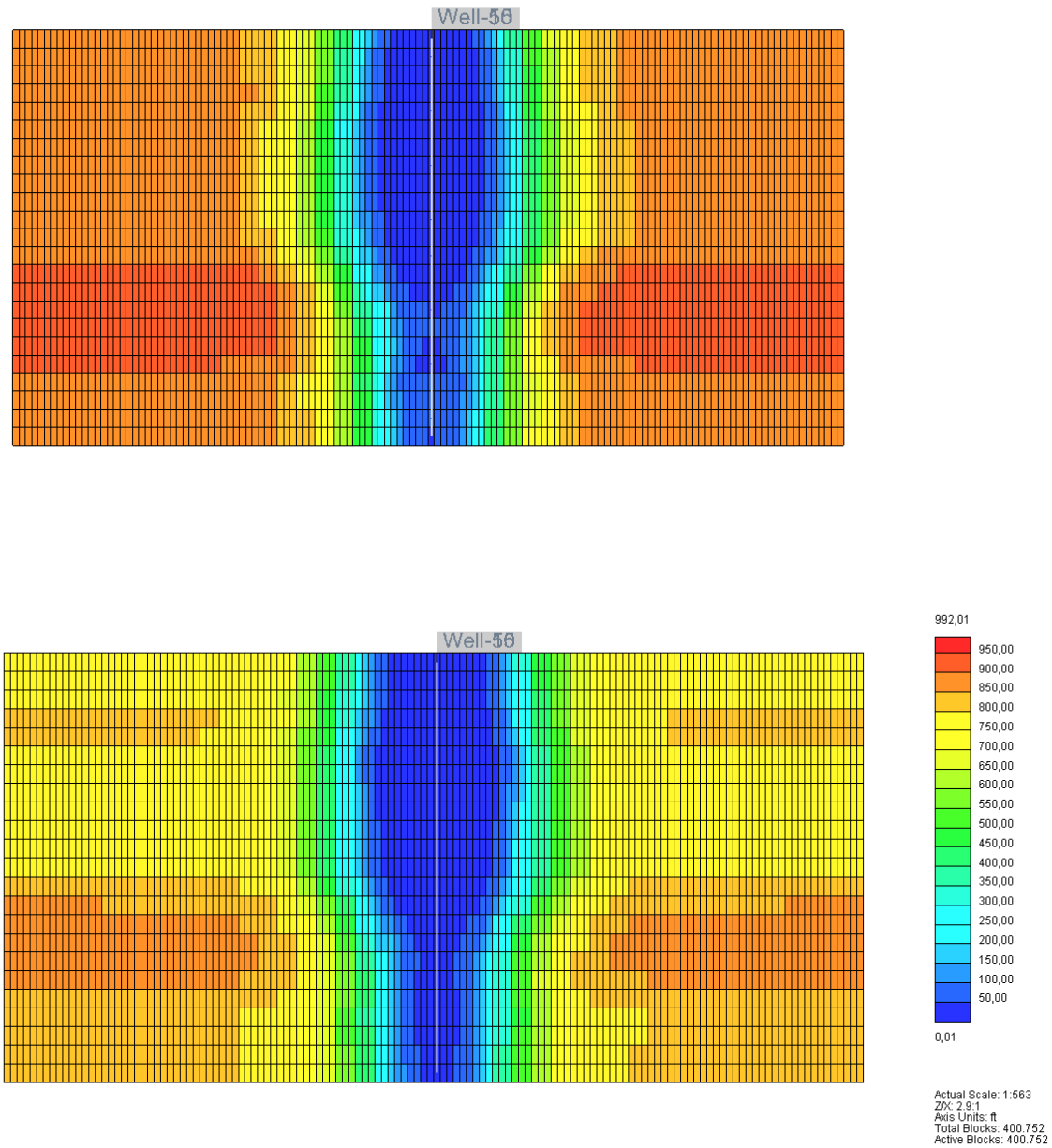
Tabla 17.

*Datos de los experimentos realizados dentro del análisis de sensibilidad para el proceso de inyección continua de vapor*

ID	EACT1 (btu/lbmol)	EACT2 (btu/lbmol)	EACT3 (btu/lbmol)	EACT4 (btu/lbmol)	EACT5 (btu/lbmol)	EACT6 (btu/lbmol)	FR (%)	Prod cum (bbl)
0	32932.622	18572.967	24978.9209	63027.7074	30439	155935	43.15791	406402.09
1	31286.02	22287.55	24978.95	78784.6	30439.05	194919	43.19809	406780.47
2	39519.17	21358.9	31223.7	53573.56	25873.2	132544.6	43.20687	406863.16
3	24699.5	17644.3	23730	59876.32	35004.9	124747.8	44.52883	419311.56
4	36225.91	18572.95	22481.05	53573.56	24351.25	194919	44.69178	420846.06
5	26346.13	15787	26227.9	75633.22	27395.15	187122.2	44.26128	416792.22
6	41165.8	14858.35	29974.75	75633.22	31961	171528.6	44.05451	414845.13
7	29639.39	21358.9	23730	47270.8	31961	179325.4	42.90277	403999.56
8	32932.65	22287.55	26227.9	78784.6	36526.85	140341.4	43.09166	405778.28
9	26346.13	15787	27476.85	56724.94	35004.9	179325.4	44.592	419906.41
10	27992.76	17644.3	31223.7	63027.7	22829.3	163731.8	45.94587	432655.31
11	29639.39	14858.35	29974.75	50422.18	38048.8	155935	44.43529	418430.75
12	37872.54	23216.2	24978.95	47270.8	33482.95	148138.2	42.29675	398292.91
13	24699.5	16715.65	28725.8	59876.32	25873.2	116951	50.29266	473587.47
14	41165.8	13929.7	18734.2	72481.84	28917.1	140341.4	47.01713	442742.97
15	27992.76	20430.25	22481.05	72481.84	30439.05	124747.8	44.31693	417316.19
16	39519.17	19501.6	27476.85	66179.08	33482.95	155935	42.76106	402665.09
17	34579.28	13929.7	18734.2	50422.18	27395.15	116951	50.47332	475288.72
18	37872.54	19501.6	21232.1	69330.46	22829.3	163731.8	45.48371	428303.38
19	36225.91	16715.65	21232.1	56724.94	38048.8	171528.6	44.19527	416170.59
20	34579.28	23216.2	28725.8	69330.46	24351.25	148138.2	43.52608	409869.03
21	31286.02	18572.95	19983.15	63027.7	28917.1	132544.6	43.88301	413230.13
22	38116.698	18293.314	23191.75	49277.769	26176.059	137001.05	42.7986	403018.69
23	32932.644	18907.466	27715.699	61309.602	27123.22	129456.27	43.07081	405581.97
24	29751.981	21612.12	24365.762	52636.24	26378.903	161618.5	43.6554	411086.84
25	36225.91	20430.25	27476.85	72481.84	35004.9	187122.2	42.69834	402074.5
26	32932.65	22287.55	29974.75	50422.18	28917.1	163731.8	42.63234	401453
27	39519.17	14858.35	22481.05	47270.8	30439.05	116951	48.534	457026.78
28	41165.8	17644.3	22481.05	69330.46	38048.8	148138.2	43.36353	408338.41
29	24699.5	21358.9	23730	56724.94	33482.95	179325.4	43.89019	413297.69
30	31286.02	22287.55	19983.15	72481.84	33482.95	194919	43.6857	411372.13
31	29639.39	13929.7	28725.8	63027.7	31961	140341.4	44.54843	419496.13
32	31286.02	16715.65	19983.15	50422.18	31961	124747.8	44.27068	416880.69
33	39519.17	15787	22481.05	59876.32	25873.2	187122.2	43.88614	413259.63



**Figura 59** Perfiles de densidad del crudo para la técnica de inyección continua de vapor convencional y la técnica híbrida.



**Figura 60** Perfiles de viscosidad del crudo para la técnica de inyección continua de vapor convencional y la técnica híbrida.

## 5. Análisis y discusión de resultados

La simulación física de la interacción fluido-fluido de un proceso de inyección de vapor con catalizadores mostró cambios significativos en las propiedades del crudo pesado colombiano. En primera instancia, los resultados obtenidos en la fase I del diseño experimental evidenciaron que cada catalizador tiene una reactividad diferente bajo las mismas condiciones de aplicación y operación (Figura 41). Esto concuerda con el estudio realizado por Clark et al. (1990), quienes evaluaron el efecto de diferentes iones metálicos sobre la reducción de viscosidad del bitumen de Athabasca. Como se observa en la figura 29, el naftenato de hierro podría ser el catalizador más eficiente, debido a que favorece la ocurrencia de reacciones de desalquilación e hidrogenación, y la reducción de la viscosidad del crudo hasta en un 80 %. Estos resultados son similares a los obtenidos por Yi et al. (2009), quien realizó un estudio comparativo entre el naftenato de hierro y el naftenato de níquel, observando mejor eficiencia de los iones metálicos de hierro. Por otro lado, aunque los catalizadores de molibdeno han sido ampliamente aplicados en estudios anteriores de acuatermólisis catalítica y craqueo catalítico (Nares et al., 2006; Wang et al., 2010), el rango de temperatura bajo los cuales se podría implementar en el proceso de inyección de vapor en el campo colombiano de estudio, no favorece totalmente la reducción de la viscosidad.

Zhang et al. (2011) evaluaron experimentalmente el efecto del tiempo y la temperatura de prueba sobre la reducción de viscosidad del crudo en presencia de un acetil-acetona de hierro como catalizador, y un donante de hidrogeno, generando reducciones en la viscosidad de hasta 73%. La presente investigación evaluó este efecto teniendo en cuenta solo la presencia del catalizador, observando de acuerdo a la figura 31, que a tiempos y temperaturas bajas de prueba puede existir

un efecto negativo sobre la viscosidad. Esto puede atribuirse a una insuficiencia en la producción de hidrógeno, que conlleva a que las reacciones de hidrogenación se inhiban, favoreciendo las reacciones de polimerización ácida generando moléculas de hidrocarburos que pueden ser incluso más pesadas que las presentes en el estado inicial. Con base en los resultados presentados en las figuras 49 y 57, se evidencia que el mejoramiento del crudo se puede presentar a nivel de yacimiento durante el proceso de inyección de vapor. Lo anterior debido a que el efecto sobre el mejoramiento del crudo a las condiciones evaluadas se produce entre las primeras 48 h de reacción, y los tiempos característicos de inyección del proceso son superiores tanto en modalidad cíclica como continua.

La variación composicional presentada en la figura 43 muestra la formación de estructuras poliaromáticas, lo cual puede atribuirse al aumento de la formación de radicales libres a medida que aumenta la temperatura. Por otra parte, la disminución del número de anillos sustituidos y el incremento del factor de aromaticidad de hidrógeno es consecuencia de las reacciones de desalquilación y a la disminución del contenido de carbón en las cadenas alquílicas de las especies moleculares producidas. Por tanto, durante el proceso de acuatermólisis se puede evidenciar un aumento en el número de anillos aromáticos, lo cual puede estar asociado principalmente a la agregación de especies de resinas y asfáltenos como lo han determinado otros autores (Yufeng et al., 2009; Zhao et al., 2014; Vakhin et al., 2018).

Ovalles & Rodríguez (2008), Chávez & Pereira (2016) y Nguyen et al. (2017) desarrollaron diferentes estudios de simulación numérica enfocados en representar el mejoramiento in situ del crudo en modelos a escala de laboratorio. Utilizando parte de la metodología que estos autores plantearon, esta investigación representó este fenómeno en una prueba piloto de la tecnología. Para

esto, se representó el crudo base mediante cinco pseudocomponentes, y el mejoramiento del crudo mediante reacciones entre estos componentes.

Según los resultados observados en las figuras 50 y 57, el mejoramiento del crudo en el yacimiento permitiría generar incrementos en el factor de recobro en un intervalo de 4 a 8% en comparación con la técnica convencional, cuando se alcanzan una reducción en las energías de activación del modelo a escala de yacimiento del 25. A diferencia de los estudios anteriores, el incremental obtenido en esta investigación es significativamente menor debido a la escala de aplicación del proceso. Nguyen et al. (2017) reportaron un incremental de 30%, sin embargo, estos resultados obedecen al ajuste de un modelo físico a escala de laboratorio donde las condiciones tienden a ser más ideales.

La comparación entre las dos modalidades de inyección permitió evidenciar que la eficiencia del catalizador en un proceso de inyección cíclica de vapor debe ser mayor en comparación con el proceso continuo. Esto está asociado a la diferencia de los crudos representados para cada proceso, y a que los tiempos de residencia y temperaturas alcanzadas son más bajas durante la aplicación del proceso en modalidad cíclica.

## 6. Conclusiones

El uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor podría generar bajo las condiciones evaluadas un incremento en el factor de recobro de petróleo hasta un 8 %, asociado a una reducción de las energías de activación de hasta un 25 %. Sin embargo, este efecto está ligado en gran medida a la eficiencia del catalizador, la afinidad y reactividad con el hidrocarburo presente en el yacimiento, la transferencia de energía, la modalidad de inyección y la temperatura de la zona de vapor. El comportamiento de estos parámetros incide finalmente sobre la reducción de las energías de activación necesarias para que las reacciones de mejoramiento ocurran.

El naftenato de hierro generó mejores resultados sobre el mejoramiento del crudo pesado colombiano. La reducción de la viscosidad y aumento de la gravedad  $^{\circ}$ API se asocia a cambios en la estructura química del hidrocarburo debido a las reacciones de desalquilación e hidrogenación, y la variación del factor de aromaticidad.

## **7. Recomendaciones**

Para el desarrollo de próximas investigaciones enfocadas en la temática, los autores recomiendan tener en cuenta los siguientes aspectos:

Evaluar el efecto de la concentración de catalizador sobre el mejoramiento del crudo y el incremento del factor de recobro en procesos de inyección de vapor.

Evaluar experimentalmente la acuatermólisis catalítica teniendo en cuenta el efecto ejercido por el medio poroso sobre el mejoramiento del crudo y la movilidad del catalizador.

Analizar desde el punto de vista financiero la factibilidad del uso de catalizadores en procesos de recobro mejorado térmico, teniendo en cuenta los cambios a nivel de infraestructura, costos de operación, la mejora de la calidad del crudo y el incremento de producción.

**Referencias Bibliográficas**

- Andre Hauser, Faisal AlHumaidan, Hassan Al-Rabiah, and Mamun Absi Halabi. (2014). Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2014, 28, 4321-4332.
- Alikhlalov, K., & Dindoruk, B. (2011). Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection. 1–16. <https://doi.org/10.2118/146612-ms>.
- Alexey V. Vakhin, Sergey A. Sitnov, Irek I. Mukhamatdinov, Firdavs A. Aliev, Sergey I. Kudryashov, Igor S. Afanasiev, Oleg V. Petrashov, Mikhail A. Varfolomeev & Danis K. Nurgaliev Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III – changes in composition resins and asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*. DOI: 10.1080/10916466.2018.1514413.
- Alvarado, D. A., & Banzer S, C. (2002). Recuperación térmica de petróleo.
- Belgrave, J. D. M., Moore, R. G., & Ursenbach, M. G. (1994). Gas evolution from the aquathermolysis of heavy oils. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(3), 511–516. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720317>.
- Blevins, T. R. (1990). Steamflooding in the U.S.: A Status Report. *Journal of Petroleum Technology*, 42(05), 548–554. <https://doi.org/10.2118/20401-pa>.
- Castillo, A., Muñoz, S. (2018). Predicción de la generación de H<sub>2</sub>S asociada a la implementación de vapor en procesos de recobro térmico a través del modelamiento numérico de un patrón característico de inyección: Tesis Universidad Industrial de Santander.

- Ce Zheng, Mingming Zhu and Dongke Zhang. (2015). Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF. *Energy Procedia* 75 847 – 852.
- Chavez-Morales, S., & Pereira-Almao, P. (2016). Experimental and Numerical Simulation of Combined Enhanced Oil Recovery with In Situ Upgrading in a Naturally Fractured Reservoir. <https://doi.org/10.2118/181207-ms>.
- Chen, Y., Chao, K., Zhang, X., Dong, B., & Li, J. (2012). Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. *Fuel Processing Technology*, 104, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010>.
- Clark, P., Clarke, R., Hyne, J. et al. 1990. Studies on the Effect of Metal Species on Oil Sands Undergoing Steam Treatments. *AOSTRA Journal of Research* 6 (1): 53-64.
- Curtis, C., Guzmán-garcía, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. (n.d.). Yacimientos de petróleo pesado.
- Da Silva De Andrade, F. J. (2014). Kinetic modeling of catalytic in situ upgrading for Athabasca bitumen, deasphalting pitch and vacuum residue.
- Descalzi, C. (2018). *World Oil Review*. Volume 1.
- Fan, H. F., Liu, Y. J., & Zhong, L. G. (2001). Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. *Energy and Fuels*, 15(6), 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>.
- Fan, H., Liu, Y., Zhang, L., & Zhao, X. (2002). The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. *Fuel*, 81(13), 1733–1738. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00100-X).

- Fajun Zhao, Xiao Wang, Yunlong Wang and Yansong Shi.(2014), The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(5):2037-2041.
- Hama, M. Q., Wei, M., Saleh, L. D., & Bai, B. (2014). Updated Screening Criteria for Steam Flooding Based on Oil Field Projects Data. (1973), 1–19. <https://doi.org/10.2118/170031-ms>.
- Hiroyuki Seki and Fumio Kumata. (2000). Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrodemetallization. *Energy & Fuels* 2000, 14, 980-985.
- Huang, S., Huang, Q., Liu, H., Cheng, L., Fan, Z., & Zhao, L. (2017). A modified model for aquathermolysis and its application in numerical simulation. *Fuel*, 207, 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.127>.
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. *AOSTRA Publication Series*, (no 50), 55, [27] leaves.
- Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, 131, 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>.
- Kokal, B. Y. S., Al-kaabi, A., Advanced, E., & Aramco, S. (2010). Enhanced oil recovery : challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64–69.
- Lamoureux-Var, V., & Lorant, F. (2005). Experimental Evaluation of H<sub>2</sub>S Yields in Reservoir Rocks Submitted to Steam Injection. *13th European Symposium on Improved Oil Recovery*, (January), 1–8. Retrieved from <http://www.earthdoc.org/detail.php?pubid=1544>.

- León, P., & Bernal, D. (2015). Evaluación técnico financiera de la implementación de un proceso de inyección continua de vapor en yacimientos de crudo medio- aplicación campo colombiano. Tesis Universidad Industrial de Santander.
- León, A. (2015). Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción supercrítica en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. Tesis Universidad Industrial de Santander.
- Lucas M. Duarte, Paulo R. Filgueiras, Samantha R.C. Silva, Julio C.M. Dias, Lize M.S.L. Oliveira, Eustáquio V.R. Castro, Marcone A.L. de Oliveira. (2016). Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel* 181 660–669.
- Mateshov, D. (2010). Experimental Study of In Situ Combustion with Decalin and Metallic Catalyst. (December), 74.
- Matthews, C. S. (2007). Steamflooding. *Journal of Petroleum Technology*, 35(03), 465–471. <https://doi.org/10.2118/9993-pa>.
- Mohammad, A. A. A., & Mamora, D. D. (2008). Insitu Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection With Tetralin and Catalyst. <https://doi.org/10.2118/117604-ms>.
- 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>.
- M. Yasar, S. Akmaz, and M. A. Gurkaynak<sup>1</sup>. (2009) Investigation of the Molecular Structure of Turkish Asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 27:1044–1061.
- Mortada Daaou, Asma Larbi, Bruno Martínez-Haya, and Marek Rogalski. A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages

- of extraction and processing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.040>.
- Nguyen, N., Chen, Z., Pereira Almaso, P., Scott, C. E., & Maini, B. (2017). Reservoir Simulation and Production Optimization of Bitumen/Heavy Oil via Nanocatalytic in Situ Upgrading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14214–14230.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03819>.
- Ovalles, C. (1995). Upgrading of extra-heavy crude oil by direct use of methane in the presence of water considerations. 74(8), 1162–1168.
- Ovalles, C., & Rodríguez, H. (2008). Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 47(1), 43–50.
- Poveda, J. C., Molina D. V.(2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 84–85.
- R. C. Silva, P. R. Seidl. (2004).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR for Determining Average Molecular Parameters of Asphaltenes from Vacuum Residue Distillation. *Ann. Magn. Reson.* Vol. 3, Issue 3, 63-67.
- Ren Wenpo; Yang Chaohe; Shan Honghong. (2011). Characterization of Average Molecular Structure of Heavy Oil Fractions by  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Diffraction. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. Vol. 13, No. 3, pp 1-7
- Sepulveda Gaona, J. A., & Escobar Macualo, F. H. (2005). *SIMULACION DE YACIMIENTOS : Principios , Conceptos y Construcción de Mallas*. 284.

- Sujit Mondal, Ravindra Kumar, Veena Bansal and M. B. Patel. (2015). A  $^1\text{H}$  NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products. Mondal et al. *Journal of Analytical Science and Technology*.
- Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., & Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions:  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{6+}$ . *Energy and Fuels*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>.
- Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y., & Hu, S. (2007). A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation. 3–7. <https://doi.org/10.2118/106180-ms>.
- Whicker, M.L. & Sigelman, L. (1991). *Computer simulation applications an introduction*. Newbury Park, CA: Sage
- Yi, Y., Li, S., Ding, F., & Yu, H. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum Science*, 6(2), 194–200. <https://doi.org/10.1007/s12182-009-0031-y>.
- Zhang, Z., Barrufet, M. A., Lane, R. H., & Mamora, D. D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. <https://doi.org/10.2118/157981-ms>.