

**Análisis del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos
colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor con naftenato de hierro**

Maria Fernanda Sánchez Beltrán y Jessica Paola Suárez Santamaría

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Michell Andrey Jiménez Caballero

M.Sc. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

*A Dios por ponerme siempre donde y con las personas que debo estar.
A mis padres por regalarme la herencia de que la educación es la mejor herramienta para
mejorar mi calidad de vida.*

*A Alejandro Balaguera por acompañarme gran parte de este viaje y por salvarme
(aunque no siempre con tanto éxito) de mis propias torpezas.*

*Al Doctor Adán, a quién admiro profundamente por enseñar para la academia y para la
vida.*

*A María Fernanda Pérez, la mejor amiga que pude encontrar, por ser sostén y abrigo
siempre que lo necesité.*

*A Jairo Ardila y Andrés Amaya por ser los primeros en creer que podría llegar hasta
acá.*

*A la selección femenina de Rugby por enseñarme que el trabajo duro siempre da
frutos.*

*A la Jessica que perdía química en el colegio, por escoger lo que le gustaba, no lo
que se le hacía más fácil.*

A todos aquellos que creyeron en mí, cuando ni yo misma podía hacerlo.

*A Dios nuevamente, porque el nunca pone más peso sobre nuestros hombros del que
podemos soportar.*

Jessica P. Suárez.

Dedicatoria

A Dios, por brindarme sabiduría, persistencia y compromiso a pesar de cualquier obstáculo, guiándome por el mejor camino y decisiones.

A mi mamá, Doris Beltrán, por ser mi motor de fuerza y persistencia, por inculcarme disciplina desde niña, creer en mí, apoyarme en cada aventura y no permitirme rendirme ante nada.

A mi papá, Juan Carlos Sánchez, por enseñarme a sonreír en momentos en los que parecía difícil hacerlo, mirar al frente y seguir adelante, por querer siempre lo mejor para mí.

A mi pequeño hermanito, que ya no es tan pequeño, por ilustrarme la verdadera motivación para lograr cada meta. Él, sí que me enseñó que cada sacrificio tiene su recompensa. Espero seguir siendo su ejemplo y admiración, así como él lo es para mí.

A mi compañero de aventuras, Jhonatan Forero, por ser la luz de mis días grises, por su amor, apoyo incondicional y por tantas risas y ocurrencias tan particulares como él, hacen mi día a día un mejor despertar.

Todos ellos siempre están dispuestos a brindar su mano para levantarme de mis tropiezos y altibajos, merecen cada uno de mis logros.

A mi niña interior, que a veces duda de sí misma y de lo lejos que puede llegar, por fin es real, créelo.

Maria F. Sánchez

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan sus agradecimientos:

Al profesor *Ph.D Adan Yovani León Bermúdez*, director del presente Trabajo de Grado, por permitirnos ser parte de su equipo de trabajo y seminario de investigación, por ser nuestro mentor, por su confianza, su amor por la química, paciencia y por todo el conocimiento transmitido.

Al *M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero*, nuestro querido codirector, por cada aporte, consejo y guía en cada avance hacia esta meta. Valoramos su paciencia, nobleza, sentido del humor y gran conocimiento.

Al *Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC)*, a su director el *Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros*, por permitir la realización de nuestro proyecto de grado en su laboratorio, contando con sus equipos y materiales necesarios y a cada estudiante parte de este, que de una u otra manera contribuyeron en aquellos días largos de investigación.

Al *Grupo de Investigación Recobro Mejorado (GRM)*, a su director, el *M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro* y docentes vinculados que hicieron aportes a nuestro proyecto.

Al *Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM)* por el uso del equipo de resonancia magnética nuclear (RMN-1H).

Al *Ph.D. Daniel Ricardo Molina* por sus valiosas ideas y conocimiento, durante la realización de este proyecto.

Los autores agradecen el apoyo brindado por la Universidad Industrial de Santander (UIS) y sus profesionales a través del proyecto 3914.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Fundamentos teóricos y estado del arte	16
1.1. Inyección de vapor	16
1.2. Acuatermólisis	18
1.3. Acuatermólisis catalítica	20
1.4. Naftenato de hierro.....	25
1.5. Fraccionamiento SARA	28
1.6. Análisis Elemental	34
1.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	34
2. Objetivos.....	40
2.1. Objetivo general	40
2.2. Objetivos específicos.....	40
3. Materiales y métodos.....	40
3.1. Reactivos.....	40
3.2. Diagrama experimental	41
3.3. Métodos	42
3.3.1. Procedimiento de inyección de vapor a escala laboratorio	42
3.4. Pruebas de caracterización	43
3.4.1. Implementación de la metodología de fraccionamiento SARA.....	44
3.4.2. Precipitación de asfaltenos	45
3.4.3. Separación de máltenos	45
3.4.4. Determinación de análisis elemental	46
3.4.5. Medición de la viscosidad	46
3.4.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H	46
3.5. Modelos de predicción por mínimos cuadrados parciales (PLS)	47
3.5.1. Calibración y validación del modelo PLS para el fraccionamiento SARA.....	49

4.	Resultados y análisis.....	50
4.1.	Metodología de fraccionamiento SARA.....	50
4.2.	Determinación de composición elemental.....	52
4.3.	Variación de la viscosidad en los crudos mejorados.....	55
4.4.	Relación de la naturaleza química de los crudos y su reactividad empleando Parámetros Moleculares Promedio.....	58
4.4.1.	Análisis de modelos multivariantes usando espectroscopia de RMN-1H y PLS	60
5.	Conclusiones.....	69
6.	Recomendaciones	70
	Bibliografía.....	71

Lista de Tablas

Tabla 1. Análisis SARA de tres crudos sometidos al proceso de mejoramiento con y sin catalizador.....	23
Tabla 2. Composición SARA del crudo inicial y del crudo después de los tratamientos..... térmicos.....	24
Tabla 3. Tabla de relación entre las fracciones SARA y los disolventes de elución.	41
Tabla 4. Tipos de Hidrógeno presentes en los espectros RMN en los crudos	47
Tabla 5. Matriz X de datos espectrales construida a partir de las regiones de integración ¹ H RMN y vector Y de la fracción saturada (Variable a predecir)	49
Tabla 6. Porcentajes de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo.....	51
Tabla 7. Composición elemental de los asfaltenos de cada crudo estudiado.....	53
Tabla 8. Abundancia por tipo de hidrógeno a partir de espectroscopia de RMN-1H en crudos mejorados.....	61
Tabla 9. Parámetros estadísticos de los modelos PLS para las propiedades de los crudos mejorados.....	62
Tabla 10. Coeficientes para los modelos PLS de las propiedades de los crudos mejorados ...	63

Lista de Figuras

Figura 1. Subprocesos de acuatermólisis	19
Figura 2. Relación entre temperatura y grado de reacción durante la acuatermólisis	21
Figura 3. Estructura Naftenato de hierro, N°CAS 1338-14-3.....	25
Figura 4. Naftenato de Hierro como catalizador en el proceso de acuatermólisis catalítica ...	27
Figura 5. Estructuras químicas comunes de hidrocarburos saturados	28
Figura 6. Estructuras químicas comunes de hidrocarburos aromáticos.....	30
Figura 7. Posibles estructuras químicas de resinas presentes en un crudo colombiano	31
Figura 8. Modelo de estructuras de asfaltenos: a) continental y b) archipiélago.....	32
Figura 9. Tipo de compuestos de azufre presentes en el petróleo	33
Figura 10. Orientación de los espines nucleares en presencia y en ausencia de un campo magnético (B_0).	36
Figura 11. Precesión de una partícula en rotación en un campo magnético	37
Figura 12. Diagrama experimental del proyecto.....	42
Figura 13. Reactor tipo Batch de acero inoxidable AISI 316	43
Figura 14. Metodología de fraccionamiento SARA	44
Figura 15. Análisis SARA de los tres crudos estudiados.....	50
Figura 16. Porcentaje de variación en peso de asfaltenos de los crudos mejorados respecto a los crudos originales	54
Figura 17. Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo 1.	56
Figura 18. Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo 2	56

<i>Figura 19.</i> Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo 3.	57
<i>Figura 20.</i> Porcentaje de reducción de la viscosidad de los crudos mejorados respecto a los crudos originales.	58
<i>Figura 21</i> Espectros RMN-1H del crudo 1: Original, blanco y con catalizador.	59
<i>Figura 22.</i> Correlación entre los valores medidos y predichos para diferentes propiedades fisicoquímicas.	64
<i>Figura 23.</i> Gráfica de coeficientes PLS para el análisis composicional SARA.	66
<i>Figura 24.</i> Gráfica de coeficientes PLS para las viscosidades.	67

Glosario

Acuatermólisis: proceso químico en el cual el agua a alta temperatura se utiliza para descomponer componentes del petróleo crudo, facilitando su extracción y mejorando su calidad.

Acuatermólisis catalítica: proceso similar a la acuatermólisis, pero que involucra el uso de un catalizador para acelerar las reacciones químicas durante el contacto con el agua caliente y el petróleo crudo.

Anillos sustituidos: son anillos aromáticos en los que uno o más átomos de hidrógeno en el anillo han sido reemplazados por otros grupos químicos o átomos, dando lugar a una amplia variedad de compuestos orgánicos con propiedades específicas.

Bitumen: fracción densa y viscosa del petróleo crudo, con una alta concentración de compuestos pesados, que se utiliza en la fabricación de productos asfálticos.

Cadenas alquílicas: secuencias de átomos de carbono e hidrógeno unidos entre sí mediante enlaces sencillos, utilizadas para describir partes de una molécula.

Crudo blanco: término utilizado para describir petróleo crudo sometido al proceso de acuatermólisis.

Crudo catalizado: petróleo crudo sometido a un proceso de refinación catalítica, a menudo in situ con el naftenato de hierro, para mejorar sus propiedades.

Crudo extrapesado: tipo de petróleo crudo aún más denso y viscoso que el crudo pesado, con gravedad API menor a 10.

Crudo original: petróleo crudo en su estado natural, antes de cualquier extracción o proceso de refinación.

Factor de aromaticidad: propiedad que poseen algunas moléculas cíclicas insaturadas, que tienen $4n+2\pi$ electrones conjugados y forman una molécula cerrada.

Parámetros moleculares: valores que describen características moleculares específicas de los compuestos químicos, como su peso molecular, estructura y tamaño, utilizados para comprender la estructura y propiedades de las moléculas.

Viscosidad: resistencia de un fluido a fluir, medida por su coeficiente de viscosidad. En el contexto del petróleo crudo, se refiere a qué tan espeso o fluido es un crudo en particular.

Resumen

Título: Análisis del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor y naftenato de hierro*

Autores: Maria Fernanda Sánchez Beltrán y Jessica Paola Suárez Santamaría†

Palabras Clave: Acuatermólisis, Acuatermólisis Catalítica, Naftenato de Hierro, Resonancia Magnética Nuclear, Fraccionamiento SARA.

Descripción: En la industria petrolera, la producción de crudo liviano ha venido disminuyendo y por tanto en los últimos años se ha mostrado un gran interés por los crudos pesados y extrapesados, teniendo en cuenta que este tipo de crudos representa cerca del 70 % de la producción mundial. Colombia reserva una cantidad considerable de crudos pesados, por lo que el estudio para mitigar los costos de transporte y producción está en constante evolución.

Los crudos se dividen en fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), siendo esta última fracción la responsable de la alta viscosidad del petróleo crudo. Los compuestos presentes en las fracciones pesadas del crudo pueden obstruir catalizadores y generar dificultades en su manejo. Por lo tanto, se ha convertido en un área de investigación prioritaria para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y, en consecuencia, aumentar la eficiencia de su extracción y procesamiento. Este proceso implica inyectar agua caliente y vapor en pozos de petróleo para descomponer los hidrocarburos pesados y obtener una mezcla más ligera. En este estudio, se implementó un catalizador in situ, el naftenato de hierro, que permitió reducir la temperatura y la presión necesarias para el proceso, disminuyendo así los costos energéticos y mejorando la eficiencia.

Los resultados de la acuatermólisis catalítica fueron alentadores. Se logró reducir la viscosidad en los crudos pesados colombianos hasta un 46.3% y se observaron cambios significativos en su composición. En particular, se registró un aumento de hasta un 14.9% en el contenido de saturados y una disminución de hasta un 25.89% en el porcentaje de asfaltenos. Además, empleando la información de RMN-1H y métodos quimiométricos (PLS) se obtuvieron modelos de predicción de las propiedades fisicoquímicas desarrolladas en este proyecto, con un nivel de confianza del 95%; permitiendo obtener predicciones de estas propiedades de una forma más rápida y mucho menos costosa que las convencionales.

* Trabajo de Grado

† Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirector: Michell Andrey Jiménez Caballero, M.Sc. en Química.

Abstract

Title: Analysis of the behavior of the physicochemical properties of colombian crudes subjected to steam injection and iron naphthenate conditions.‡

Author (s): Maria Fernanda Sánchez Beltrán and Jessica Paola Suárez Santamaría§

Key Words: Aquathermolysis, Catalytic Aquathermolysis, Iron Naphthenate, Nuclear Magnetic Resonance, SARA Fractionation.

Description: In the petroleum industry, the production of light crude oil has been decreasing, and as a result, there has been a significant interest in heavy and extra-heavy crude oils in recent years. Considering that heavy crude oils account for approximately 70% of global production, Colombia possesses a substantial reserve of heavy crude oils. Therefore, research to mitigate the costs associated with their transportation and production is continually evolving.

Crude oils are divided into SARA fractions (Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes), with the latter fraction being responsible for the high viscosity of crude oil. Compounds found in the heavy fractions of crude oil can obstruct catalysts and create handling challenges. Consequently, this has become a priority area of research to enhance their physicochemical properties and, consequently, improve extraction and processing efficiency. This process involves injecting hot water and steam into oil wells to break down heavy hydrocarbons and obtain a lighter mixture. In this study, an in-situ catalyst, iron naphthenate, was implemented, reducing the temperature and pressure required for the process and thus lowering energy costs while improving efficiency.

The results of catalytic aquathermolysis were highly promising. Viscosity in Colombian heavy crude oils were reduced by up to 46.3%, accompanied by positive changes in their composition. Particularly, there was an increase of up to 14.9% in the saturates content and a decrease of up to 25.89% in the asphaltenes percentage. Furthermore, using 1H-NMR information and chemometric methods (PLS), prediction models of the physicochemical properties developed in this project were obtained, with a confidence level of 95%; allowing predictions of these properties to be obtained in a faster and much less expensive way than conventional ones.

‡ Degree Work

§ Science Faculty, Chemistry School. Chemistry. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering. Codirector: Michell Andrey Jiménez Caballero, M.Sc. in Chemistry.

Introducción

El 70% del crudo recuperable proviene de reservas de crudo pesado y extrapesado; actualmente, la ciencia ha enfocado sus esfuerzos en estudiar y conocer más de la naturaleza de este tipo de hidrocarburos (Núñez Méndez et al., 2021). Sin embargo, las características propias de estos crudos, como su alta viscosidad, contenido de heteroátomos y gravedad API, ha hecho necesario someter estos crudos a procesos térmicos de recobro mejorado para facilitar su extracción, mejorar su calidad y precio (Ecopetrol S.A., 2014).

Entre los procesos de mejoramiento, la inyección de vapor es una de las más empleadas. Dentro de este proceso se ha descubierto que ocurren una serie de reacciones denominadas “*reacciones de acuatermolisis catalítica*” y surgen como producto de la interacción del crudo pesado y el vapor. El crudo reacciona debido a la energía suministrada por el vapor y por la naturaleza propia del crudo, obteniéndose productos de menor peso molecular (Salas & Núñez, 2020). La adición de un catalizador durante este proceso se denomina *acuatermolisis catalítica*. Diversos autores han investigado las características de catalizadores que brinden la optimización de los crudos y bajo qué parámetros deben llevarse a cabo. En los pocos estudios realizados para crudos colombianos, el naftenato de hierro ha sido el catalizador con los resultados más prometedores.

Actualmente, la industria petrolera enfoca sus estudios en el hallazgo de la estructura de las diferentes fracciones del petróleo, empleando diversas técnicas analíticas para medir propiedades y parámetros, que permiten caracterizar estructuralmente las moléculas deseadas. La Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica analítica que permite caracterizar crudos de alto peso molecular y sus respectivas fracciones (Poveda & Molina-V, 2012), dando información sobre parámetros moleculares, longitud de cadenas alquílicas y porcentajes de compuestos aromáticos (Meléndez, 2014). De igual manera, ofrece

una ventaja en comparación con otras técnicas analíticas, debido a que brindan una caracterización más detallada de las fracciones más pesadas de los crudos. Por otra parte, para simplificar el estudio de los múltiples compuestos que contiene el crudo, se ha empleado el método de fraccionamiento SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Este permite obtener un perfil de las fracciones del crudo mediante la cromatografía de elución, basándose en principios como la solubilidad y la polaridad de las muestras, separándolos en los constituyentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos provenientes del crudo (Ariza León, 2011).

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, esta investigación tuvo por propósito responder la pregunta: *¿Cómo varía el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor y naftenato de hierro?*, por lo que se pretendió caracterizar crudos pesados colombianos por medio del análisis SARA y determinar su comportamiento al ser sometidos a procesos de recuperación mejorada como inyección de vapor, acuatermólisis y acuatermólisis catalítica en presencia de naftenato de hierro, permitiendo así conocer algunos de los cambios en los parámetros fisicoquímicos de sus fracciones después de dichos tratamientos. Los procesos de mejoramiento y caracterización de crudos son fundamentales debido a que ofrecen información sobre los componentes presentes, para así poder determinar la calidad, el costo y brindar información sobre las condiciones en las cuales pueden ocurrir problemas en el transporte, la producción o el factor de recobro en los campos petroleros.

Finalmente, el presente trabajo de grado se compone de seis capítulos, donde en el capítulo I “Fundamentos teóricos y estado del arte”, se presentan algunas definiciones teórico conceptuales de los tratamientos que se llevaron a cabo en los crudos, una contextualización de la metodología empleada y se aborda el enfoque en que diferentes autores, en condiciones similares, han tratado el problema de investigación. En el capítulo II “Objetivos” se propone y

delimita las metas propuestas en el trabajo de investigación. Por su parte, en el capítulo III “Metodología de investigación” se expone el desarrollo de la parte experimental, en donde se describe el procedimiento que se llevó a cabo para el análisis de la variación composicional de los crudos, mencionando los equipos que se emplearon y los tratamientos dados a las muestras. En el capítulo IV “Resultados y análisis” se muestran los resultados obtenidos y se interpretan cada uno de ellos, teniendo en cuenta conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, se muestran las conclusiones del presente trabajo de investigación y se socializan algunas sugerencias para tener en cuenta para investigaciones futuras en el ámbito de la acuatermólisis y la acuatermólisis catalítica con naftenato de hierro en crudos pesados colombianos.

1. Fundamentos teóricos y estado del arte

En Colombia, la industria de los hidrocarburos genera el mayor porcentaje de los recursos aportados por el sector minero energético de la nación (Torres & Gomez, 2020). La mayoría de las reservas de crudos colombianos provienen de campos de extracción de crudos pesados; sin embargo, las características físicas y químicas de estos crudos no los hacen tan apetecibles en el mercado por los elevados costos de su transporte, refinación y producción. Por lo anterior, se hace importante someterlos a procesos de recobro mejorado, como la inyección de vapor e inyección de vapor con métodos híbridos, que permitan optimizar los procesos de recuperación de estos crudos.

1.1. Inyección de vapor

Actualmente, entre los métodos de recobro mejorado más usados en crudos pesados y extrapesados se encuentra la inyección de vapor. En este proceso la energía que se provee es en forma de calor, permitiendo así mejorar las propiedades de flujo del crudo. El craqueo

térmico y los cambios químicos en hidrocarburos suelen ocurrir a temperaturas superiores a los 400 °C. Sin embargo, el proceso de inyección de vapor genera las condiciones óptimas para la producción de la acuatermolisis a temperaturas cercanas a los 300 °C. La eficiencia de este proceso incide en el calor latente, cuya energía representa la necesaria para producir vapor a condiciones de presión y temperatura dada. Además, el volumen ocupado por el vapor es mayor que en otros métodos, permitiendo el contacto de una gran parte del área de crudo pesado y así, más efectividad en la transferencia de calor (Rodríguez & Villamil, 2018; Hyne, 1986).

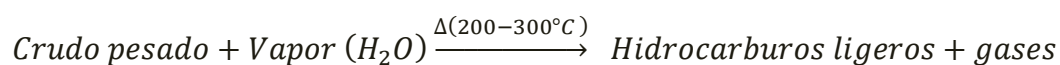
La inyección de vapor en un yacimiento objetivo se divide en cuatro regiones distintas. La primera es la “*zona de vapor*”, situada cerca del pozo inyector, donde ocurre principalmente la destilación de los componentes más ligeros del crudo. A medida que el vapor avanza, se condensa, dando lugar a lo que se conoce como la “*zona caliente multifásica*”. En esta fase, se forma un banco de disolvente donde los componentes livianos se condensan y mezclan nuevamente, debido a que el vapor ya no contiene la misma cantidad de calor en este punto. A medida que este frente avanza, va perdiendo energía y finalmente se forma una “*zona de petróleo y agua fría*” que alcanza la temperatura inicial del yacimiento, conocida como “*zona virgen*”. A lo largo de estas áreas, se observan diversos mecanismos de transporte que facilitan el movimiento de los fluidos. Uno de estos mecanismos implica la evaporación de componentes livianos, donde la presión parcial del vapor en la fase gaseosa reduce la temperatura de ebullición de los hidrocarburos (Rodríguez & Villamil, 2018; Hyne, 1929).

En función de la composición del petróleo crudo y las condiciones térmicas presentes en el proceso, se obtienen diversos productos en proporciones variables. Estos productos contemplan gases como dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos de bajo peso molecular.

1.2. Acuatermolisis

La temperatura óptima para que ocurra la acuatermolisis se sitúa en un rango de 200 a 300 °C. En este intervalo de temperaturas, durante el proceso de inyección de vapor, la energía necesaria para romper los enlaces entre el carbono y el azufre es menor en comparación con la energía requerida para romper los enlaces entre el carbono y el oxígeno, así como los enlaces entre carbono y carbono. Esto significa que la conversión de la fase líquida del petróleo crudo a condiciones típicas del proceso es bastante limitada, a menos que las reacciones sean catalizadas por metales pesados o minerales. En este último caso, se obtienen resultados similares a los que se logran en procesos a temperaturas más elevadas, como los que se experimentan durante la combustión in situ.

La acuatermolisis es un proceso térmico de mejoramiento del petróleo que implica la inyección de agua caliente y vapor en un pozo petrolero para descomponer los hidrocarburos pesados y obtener una mezcla de hidrocarburos más liviana. Este término fue descrito inicialmente por Hyne (1986), quien determinó la reacción general del proceso mostrada en la Ecuación (1).



1

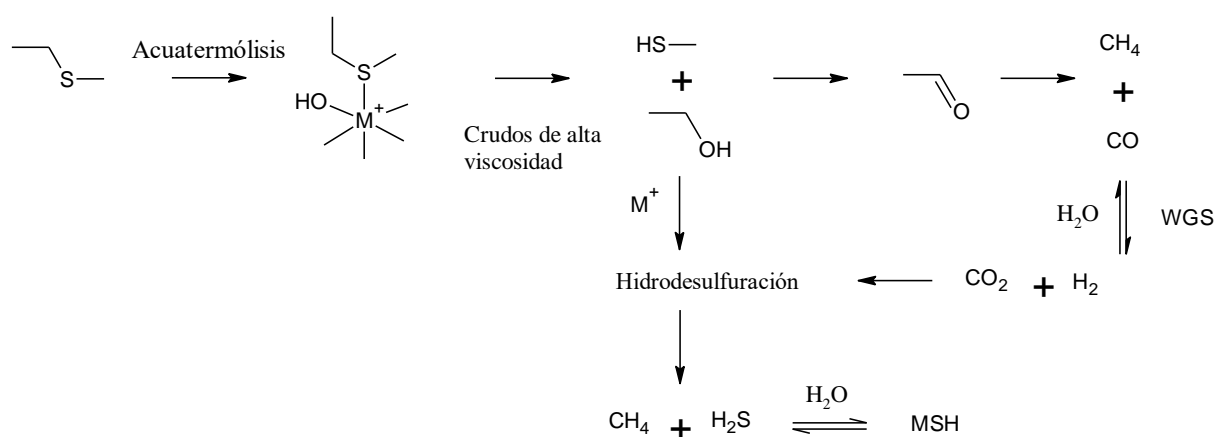
Para que esta serie de reacciones se vean favorecidas, se deben dar ciertas condiciones de temperatura y presión que promueven la ruptura de enlaces C-S, favoreciendo así la formación de hidrocarburos de menor peso molecular. Dentro de los productos obtenidos, se pueden encontrar reacciones como pirólisis, hidrólisis, reacciones de Water Gas Shift e hidrodesulfuración; donde los compuestos órgano-sulfurados son los principales iniciadores de las reacciones de acuatermolisis. La descomposición de los asfaltenos durante el tratamiento

con vapor principalmente involucra los enlaces de sulfuro alifáticos de baja resistencia, los cuales son desestabilizados por grupos funcionales que tienen afinidad por los electrones.

Siguiendo el mecanismo propuesto, se sostiene que los enlaces C-S, que son inherentemente frágiles en el petróleo pesado, se vuelven altamente sensibles a la exposición al vapor, actuando como desencadenantes para iniciar las reacciones químicas generales que constituyen el proceso de acuatermolisis (Muraza & Galadima, 2015). Además, se ha observado que las especies de metales de transición pueden acelerar ciertas reacciones químicas en este proceso, como se ilustra en la Figura 1.

Figura 1

Subprocesos de acuatermolisis



Nota. Adaptado de “Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil” (p.2), por Núñez Méndez et al. (2021) Energy & Fuels, 35(6).

Durante la acuatermolisis los crudos experimentan reacciones químicas que ocurren de manera simultánea y que se interrelacionan entre sí, el producto de una semirreacción puede llegar a ser la materia prima de otra. Las transformaciones químicas que sufre el crudo pueden dar lugar a reacciones competitivas; una vez que se han generado especies sensibles como

carbocationes producidos por escisiones en el enlace carbono azufre, estos pueden recombinarse por reacciones de polimerización de alquenos generando agregados que conducen a un aumento en la viscosidad indeseado (Hyne, 1986). La presencia de estos polímeros de alta viscosidad se asocia a diferentes factores, como el tipo de crudo, el tiempo de acuatermólisis y la acidez lo que representa una dificultad en la aplicación de este proceso.

Cuando se utilizan distintos catalizadores a base de metales de transición en estos métodos, se observa una mayor conversión química del petróleo crudo debido a la acuatermólisis catalítica. Los catalizadores estimulan reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis, hidrólisis y craqueo, lo que mejora las propiedades físico-químicas y reológicas del petróleo crudo (Kudryashov et al., 2017).

La acuatermólisis se utiliza comúnmente en la producción de crudo pesado y extrapesado, ya que estos tipos de crudos contienen una alta proporción de hidrocarburos pesados y viscosos, que son difíciles de extraer y refinar con métodos convencionales.

Aunque la acuatermólisis puede mejorar la calidad del petróleo y aumentar la producción de hidrocarburos livianos, también puede tener impactos ambientales negativos debido a la alta cantidad de agua y energía necesarias para llevar a cabo el proceso. Por lo tanto, es importante implementar medidas adecuadas para minimizar estos impactos y garantizar la sostenibilidad del proceso.

1.3. Acuatermólisis catalítica

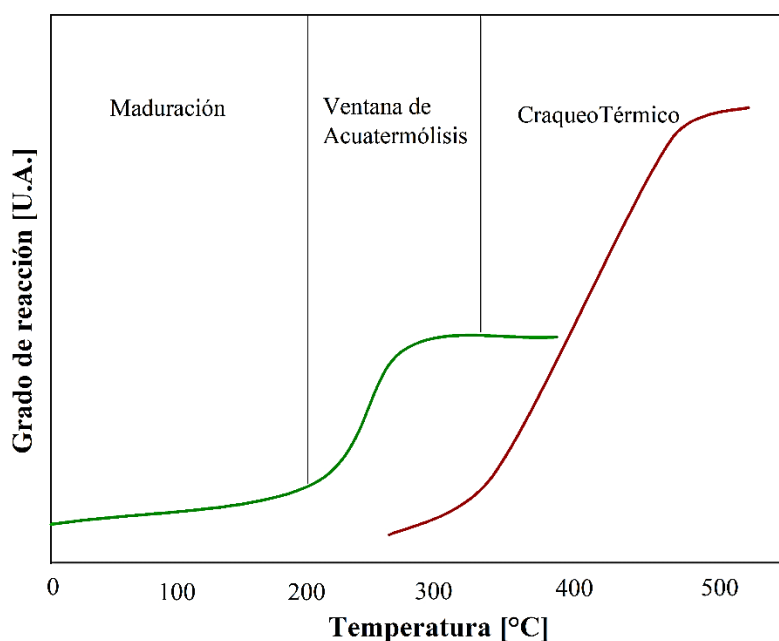
La acuatermólisis catalítica es un proceso de mejoramiento del petróleo que combina la acuatermólisis con la presencia de un catalizador. El catalizador se utiliza para mejorar la eficiencia del proceso y reducir la energía requerida para llevar a cabo la descomposición de los hidrocarburos pesados.

En este proceso, se inyecta una disolución de agua y catalizador en el yacimiento petrolífero, seguida de la inyección de vapor a alta presión. La presencia del catalizador ayuda a descomponer los hidrocarburos pesados a una temperatura y presión más bajas en comparación con la acuatermólisis convencional, lo que reduce los costos energéticos y aumenta la eficiencia del proceso (Sanabria, 2023).

El proceso de acuatermólisis catalítica implica la ruptura de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno del hidrocarburo, así como la adición de grupos hidroxilo a las moléculas resultantes. La presencia del catalizador acelera la tasa de reacción y reduce la energía de activación necesaria para la ruptura de enlaces, lo que permite la formación de productos más rápidamente. La reacción típicamente se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 300 °C y presiones entre 10 y 100 atm, como se puede observar en la Figura 2.

Figura 2

Relación entre temperatura y grado de reacción durante la acuatermólisis



Nota. Adaptado de “Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation” (123) por Hyne, J. (1986).

Además, la acuatermólisis catalítica también puede mejorar la calidad del petróleo y producir una mayor proporción de hidrocarburos de bajo peso molecular, lo que puede resultar en una mayor rentabilidad. Cabe destacar que la selección del catalizador adecuado es crítica para el éxito de la acuatermólisis catalítica. Los catalizadores comunes utilizados en este proceso incluyen zeolitas, aluminosilicatos y otros materiales sólidos que son capaces de catalizar la descomposición de los hidrocarburos. En particular, se observa que los catalizadores pueden estabilizar los radicales libres formados durante la reacción, lo que resulta en la formación de moléculas estables (Salas et al., 2023).

Además, la naturaleza de la muestra influye en la acuatermólisis al tener un efecto catalítico en las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de inyección de vapor. Los estudios han demostrado que la presencia de rocas y minerales en la muestra tiene un efecto significativo en las propiedades físicas y químicas del petróleo crudo sometido a la acuatermólisis (Rivas et al., 1988).

Diversos autores han estudiado la viabilidad del uso de diferentes catalizadores en el proceso de acuatermólisis. Fan et al. (2001) evaluaron el efecto de algunos minerales y un catalizador (preparado empleando iones de VO^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} y otros aditivos) sobre los cambios composicionales en tres crudos pesados pertenecientes noreste de China. Se empleó inyección de vapor en una autoclave a una temperatura de 240 °C. Los resultados arrojaron que los crudos que interaccionaron con minerales y el catalizador presentaron una reducción en su viscosidad, especialmente aquellos minerales con metales de transición presentes en su estructura debido a la capacidad de los metales de acelerar la descomposición del azufre. Los resultados mostraron un incremento en las fracciones saturadas y aromáticas y un decrecimiento en las resinas y los asfaltenos, tal como se evidencia en la Tabla 1.

Tabla 1

Análisis SARA de tres crudos sometidos al proceso de mejoramiento con y sin catalizador

Sistema de reacción	Saturados			Aromáticos			Resinas			Asfaltenos		
	(%p/p)			(%p/p)			(%p/p)			(%p/p)		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
Sin tratamiento	22.1	27.4	23.2	27.4	31.5	28.0	43.6	34.2	42.2	6.9	7.0	7.0
Catalizador, Agua y Mineral	34.3	36.3	32.7	35.8	38.4	37.4	25.0	20.3	25.0	5.0	5.0	4.8

Nota. Adaptado de: “*Studies on the Synergetic Effects of Mineral and Seam on the Composition Changes of Heavy Oils*” (p. 1475-1479), por Fan et al (2001), *Energy & Fuels* 15(3).

Estudios realizados por Yi et al. (2009) acerca de la acuatermólisis catalítica en asfaltenos y resinas empleando catalizadores solubles en agua (NiSO_4 y FeSO_4) y en aceite (naftenato de hierro y naftenato de níquel), arrojaron que existe una actividad catalítica evidenciada por la disminución del peso molecular de asfaltenos y resinas al emplear estos compuestos. Los resultados de los parámetros moleculares promedio mostraron cambios en las estructuras estudiadas, disminuyendo el contenido de asfaltenos y favoreciendo la formación de estructuras menos complejas e inhibiendo las reacciones de policondensación. La secuencia de actividad catalítica es del siguiente orden $\text{NiSO}_4 < \text{FeSO}_4 < \text{NiN}$ (naftenato de níquel) $< \text{FeN}$ (Naftenato de hierro), resaltando que aquellos catalizadores solubles en aceite presentaban mejores capacidades catalíticas.

Vakhin et al. (2018) realizaron un estudio en el cambio de las fracciones del crudo pesado después de someterse a tratamientos térmicos con y sin catalizadores. El experimento se llevó a cabo en un reactor de 300 mL con una presión de 9.0 MPa, una temperatura de 250

°C durante 6 horas con una concentración del catalizador de 1.0% en peso. Según los resultados obtenidos en la Tabla 2, se puede observar que existe un cambio provocado por los procesos de mejoramiento, donde las resinas fue la fracción con mayor variación en función del catalizador, obteniéndose una disminución de hasta 25% en peso.

Tabla 2

Composición SARA del crudo inicial y del crudo después de los tratamientos térmicos

Condiciones Experimentales	Fracciones obtenidas por el análisis SARA (%)			
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
Crudo Inicial	19.69	20.17	42.82	17.32
Tratamiento Térmico	18.44	21.18	43.46	16.98
Tratamiento Térmico con catalizador				
Co	17.85	25.40	37.98	18.77
Ni	19.51	23.44	37.04	20.01
Fe	17.87	20.06	40.91	21.16
Cu	17.76	22.50	39.33	20.41

Nota. Adaptado de: “Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I—changes in composition of saturated hydrocarbons” (p. 1829–1836), por A. V. Vakhin et al., (2018). *Petroleum Science and Technology*, 36(21).

Esta disminución genera un aumento en las fracciones aromáticas. Por otra parte, el incremento en los asfaltenos se debe a rupturas de las cadenas alquílicas en las resinas, generando una adición en el contenido de asfaltenos producto de reacciones de recombinación (Vakhin et al., 2018). El espectro de masas reportado evidenció una disminución en la masa

molecular para los crudos sometidos a los procesos de tratamiento en comparación con el crudo inicial. Lo anterior denota que la calidad del crudo después del proceso de tratamiento térmico fue mejor que el original.

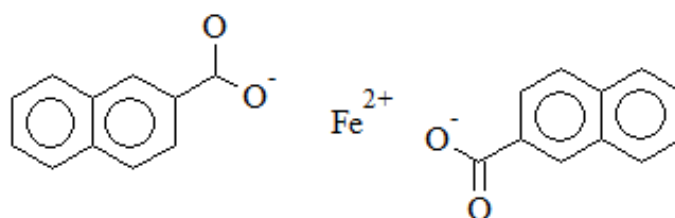
En general, la acuatermolisis catalítica es un proceso térmico prometedor, que puede ofrecer una alternativa más eficiente y sostenible para la producción de hidrocarburos livianos y valiosos a partir de petróleo pesado y extrapesado.

1.4. Naftenato de hierro

El naftenato de hierro es un compuesto químico que se utiliza comúnmente como precursor de catalizador en diversas reacciones químicas. Este es un compuesto soluble en hidrocarburos y se forma a partir de la reacción entre los ácidos nafténicos y sales de hierro. La fórmula química general del naftenato de hierro es $(RCOO)_2Fe$, donde R es un grupo orgánico derivado del ácido nafténico, como se representa a continuación en la Figura 3. El átomo de hierro se une a dos grupos de ácido nafténico por medio de enlaces iónicos, lo que resulta en la formación del naftenato de hierro.

Figura 3

Estructura Naftenato de hierro, N°CAS 1338-14-3



En la industria petrolera, el naftenato de hierro se utiliza como catalizador en la producción de gasolina y otros productos derivados del petróleo. Se ha demostrado que este

compuesto es particularmente efectivo en la hidrogenación de hidrocarburos, la eliminación de impurezas y la mejora de la calidad de los productos finales. Además, el naftenato de hierro también se ha utilizado como catalizador en otras aplicaciones, como la producción de resinas y poliésteres, la producción de pinturas y tintas, y en la fabricación de productos químicos orgánicos.

Diversos autores han empleado el naftenato de hierro en sus investigaciones, demostrando los prometedores resultados que tiene este catalizador en mejorar algunas propiedades en crudos colombianos. Una evidencia de ello es el trabajo de investigación llevado a cabo por León (2019), donde se evaluó experimentalmente el efecto de la acuatermólisis catalítica en un crudo colombiano de 12,8 °API empleando tres catalizadores. Los resultados de la evaluación del catalizador arrojaron una mayor eficiencia para el naftenato de hierro a 300 °C, con un tiempo de reacción de 72 h, obteniendo una reducción de la viscosidad promedio de 67%, en comparación de el naftenato de níquel y molibdeno para quienes los resultados de viscosidad presentaron reducciones del 55 y un 49%, respectivamente.

El estudio del efecto del naftenato de hierro como catalizador en procesos de inyección en crudos colombianos fue realizado por Salas & Núñez (2020), quienes evaluaron el efecto en la variación de la concentración del naftenato de hierro y el naftenato de molibdeno sobre algunas propiedades fisicoquímicas de un crudo colombiano en procesos de acuatermólisis catalítica. Este estudio demostró que la inyección de vapor en presencia de naftenato de hierro a una concentración de 100 ppm muestra una reducción de la viscosidad de hasta el 53% en comparación con el crudo inicial estudiado, demostrando que no existe una relación directa entre la concentración del catalizador y el mejoramiento del crudo.

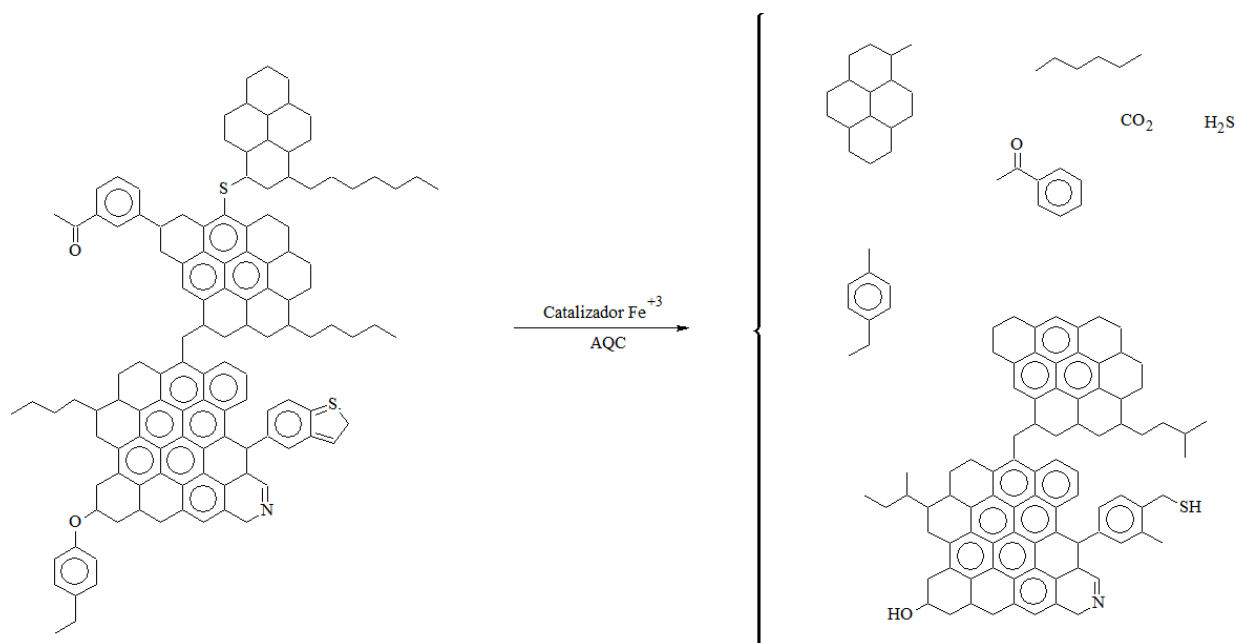
Con base en lo expuesto anteriormente, los catalizadores en el proceso de acuatermólisis mejoran la selectividad de las reacciones, inhibiendo los radicales libres

evitando que éstos se polimericen y policondensen, resultando en estructuras de más bajo peso molecular; promoviendo la formación de cadenas alquílicas y estructuras más simples, tal como se evidencia en la *Figura 4*.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el uso de naftenato de hierro como catalizador puede tener algunos riesgos para la salud y el medio ambiente. La exposición prolongada al naftenato de hierro puede provocar irritación de la piel, los ojos y el tracto respiratorio, y su liberación al medio ambiente puede tener impactos negativos en los ecosistemas acuáticos.

Figura 4

Naftenato de Hierro como catalizador en el proceso de acuatermolisis catalítica



Nota: Adaptado de "Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil". (p. 5-6), por C. Li et al., (2019), *Elsevier Ltd*,

1.5. Fraccionamiento SARA

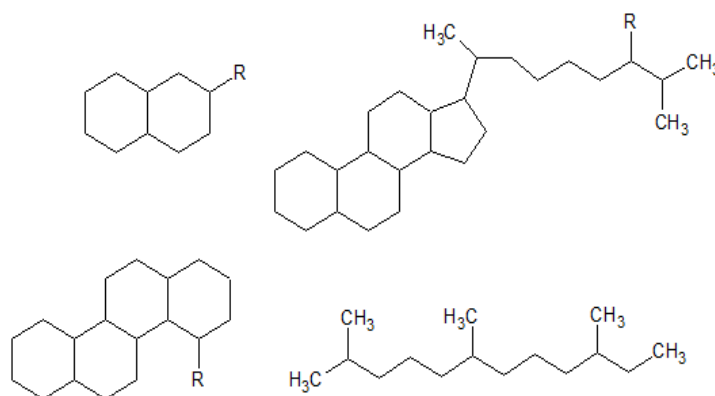
La técnica de fraccionamiento SARA es una técnica de separación que busca la discriminación de los crudos en cuatro especies químicas, basándose en sus diferencias de solubilidad y polaridad (Maity et al., 2010); apoyándose en la cromatografía de adsorción en columna abierta, como la herramienta para obtener las fracciones. Las cuatro especies químicas que componen el fraccionamiento SARA son:

1.5.1. Saturados

Se representa mediante largas cadenas alquílicas independientes o con anillos nafténicos, también conocidos como aceites blancos no polares. La estructura química exacta de los hidrocarburos saturados en la fracción SARA varía según la composición del petróleo crudo de origen y las condiciones del proceso de fraccionamiento. Sin embargo, en general, estos hidrocarburos se componen de cadenas de carbono que varían en longitud y pueden contener grupos funcionales, como metilo (-CH₃) o etilo (-CH₂CH₃) unidos a la cadena principal. A continuación, algunos ejemplos en la Figura 5.

Figura 5

Estructuras químicas comunes de hidrocarburos saturados



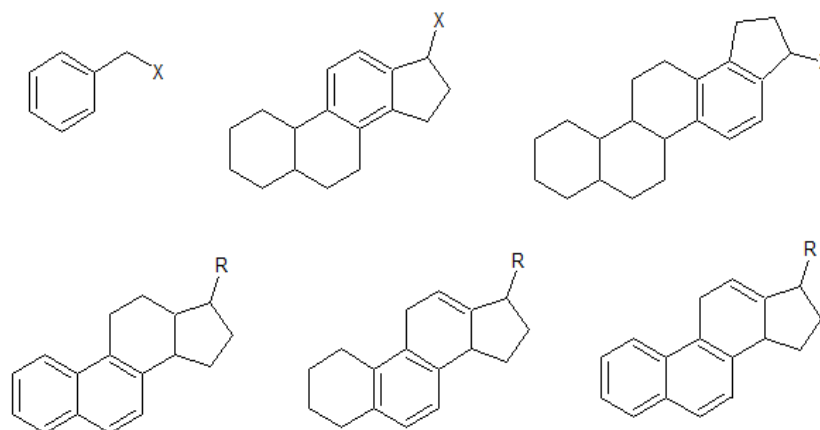
Nota. Adaptado de: ‘‘Evaluación del efecto de la reacción de desplazamiento de agua en la conversión de residuales de vacío utilizando nanopartículas como catalizadores’’ por Vázquez, (2009). [Tesis pregrado].’’

Una forma común de caracterizar los hidrocarburos saturados es mediante el análisis de su punto de ebullición, ya que este depende del tamaño y la forma de la molécula. Además, mediante la espectroscopia RMN se puede obtener información sobre su estructura molecular.

Otras propiedades físicas que se utilizan para caracterizar los hidrocarburos saturados son su densidad, viscosidad, solubilidad y reactividad química. Por ejemplo, los hidrocarburos saturados de cadena larga tienen una mayor viscosidad y punto de ebullición que los de cadena corta, y su reactividad química puede estar influenciada por la presencia de grupos funcionales en su estructura.

1.5.2. Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados estables en las que dominan anillos insaturados como el benceno y naftaleno, y pueden estar sustituidas por cadenas parafínicas, hidrocarburos cíclicos insaturados de seis o más carbonos y anillos nafténicos (Ariza, 2016). Dado su amplio contenido de anillos, como se observa en la Figura 6, se les confieren propiedades notables.

Figura 6*Estructuras químicas comunes de hidrocarburos aromáticos*

Nota. Adaptado de: ‘‘Evaluación del efecto de la reacción de desplazamiento de agua en la conversión de residuales de vacío utilizando nanopartículas como catalizadores’’ por Vázquez, (2009). [Tesis pregrado].

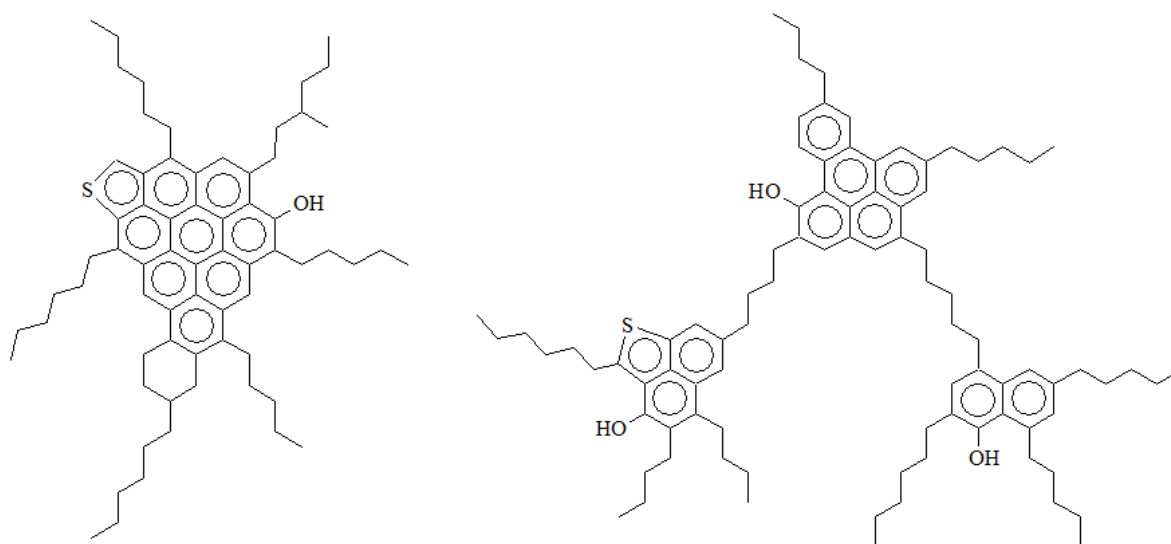
Se puede encontrar información de los aromáticos mediante técnicas analíticas como la espectroscopia RMN, espectrometría de masas MS, cromatografía de gases GC y cromatografía líquida LC, entre otras. La espectroscopía de RMN es particularmente útil para identificar los aromáticos ya que estos compuestos muestran señales en una región específica del espectro, conocida como la región de desplazamiento químico de los protones aromáticos.

1.5.3. Resinas

Las resinas están compuestas por anillos aromáticos, grupos alquilo y cicloalcanos; además de presentar en su estructura heteroátomos como nitrógeno, azufre, oxígeno y metales como vanadio y níquel, tal como se muestra en la Figura 7.

Figura 7

Posibles estructuras químicas de resinas presentes en un crudo colombiano



Nota. Adaptado de: “Separación y caracterización de Resinas y Asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular” (p.64), por Uriel Navarro y Lina Navarro et al., (2004), *CT&F* 2(5).

A pesar de las similitudes que puedan llegar a presentar las resinas en comparación con los asfaltenos, estas estructuras difieren en que presentan una mayor cantidad de cadenas alifáticas y un número menor de anillos aromáticos en su estructura, generando una fracción de menor peso molecular comparada con los asfaltenos.

1.5.4 Asfaltenos

La definición de asfaltenos se basa en las propiedades que tiene esta fracción al interactuar con algunos disolventes, ya que son insolubles en *n*-alcanos como el *n*-heptano y solubles en compuestos aromáticos como tolueno (Sepulveda, 2018). Estudios coinciden en que están compuestos por anillos aromáticos policondensados y cadenas laterales alifáticas (Morantes, 2019), son hidrocarburos complejos de alto peso molecular. Por otro lado, los asfaltenos tienen un contenido de compuestos aromáticos que oscila entre el 40 % y el 60 %,

acompañado de una relación atómica H/C situada en el rango de 1 a 1.2. Se destaca que un porcentaje significativo de los anillos aromáticos está interconectado en la estructura intermolecular de los asfaltenos. Esta conexión molecular contribuye a la conformación de moléculas de asfaltenos con formas aplanadas.

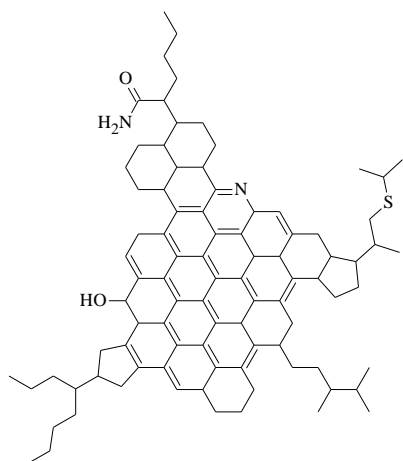
Por la complejidad de su composición, no constan de una estructura molecular definida; sin embargo, Durand et al., (2010) propusieron dos modelos, el archipiélago y el continental que se pueden observar en la Figura 8.

El modelo “continental” consta de un monómero compuesto por hidrocarburos aromáticos policíclicos sustituidos por algunas cadenas alquílicas; este modelo asegura que las interacciones entre los anillos aromáticos son las responsables de la aglomeración de estructuras poliaromáticas, y las repulsiones estéricas de las cadenas alifáticas delimitan la estructura. Por otra parte, el modelo “archipiélago” propone que los asfaltenos están conformados por monómeros individuales de grupos policondensados con 3 o 4 anillos aromáticos unidos entre sí por cadenas alifáticas (Groenzin & Mullins, 2000).

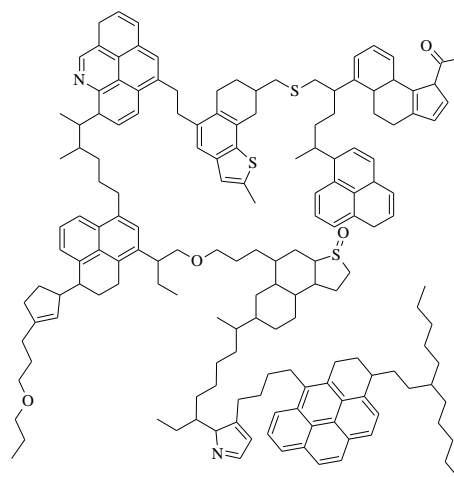
Figura 8

Modelo de estructuras de asfaltenos: a) continental y b) archipiélago

a)



b)



Nota. Adaptado de “Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation” (p.1052), por Durand et al. (2010) *Energy & Fuels*, 24(2).

Los asfaltenos presentan heteroátomos principalmente en forma de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se halla mayormente como parte de conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre establecen enlaces entre ellos en estructuras tanto cíclicas como lineales. El azufre predomina principalmente en forma de tiofenos, que constituyen típicamente entre el 65 % y el 85 %, mientras que el resto se encuentra en grupos sulfídicos, en la Figura 9 se contemplan los compuestos azufrados más comunes en petróleo. El nitrógeno se asocia con grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo pirrólico el predominante. Los grupos relacionados con el oxígeno incluyen hidroxilo, carbonilo, carboxilo y éter. Los heteroátomos mencionados anteriormente, son los responsables del envenenamiento de los catalizadores en procesos de refinación y la obstrucción de las tuberías en los oleoductos, es por ello que, un alto contenido de asfaltenos en los crudos representa un mayor peso molecular produciendo crudos más pesados, menos apetecibles para la industria.

Figura 9

Tipo de compuestos de azufre presentes en el petróleo

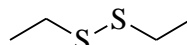
Mercaptanos



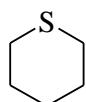
Sulfuros



Disulfuros



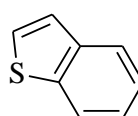
Sulfuros cíclicos



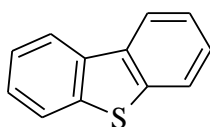
Tiofeno



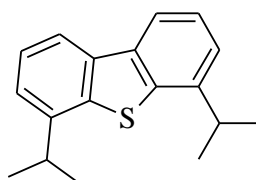
Benzotiofeno



Dibenzotiofeno



Dialquildibenzotiofeno



1.6. Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica que determina el contenido total de hidrogeno, carbono, nitrógeno y azufre presente en muestras líquidas y sólidas. Esta técnica opera usando la oxidación por medio de la combustión en presencia de oxígeno a la temperatura aproximada de 1000 °C (Ariza, 2016).

En el proceso de combustión se obtienen productos como CO₂, H₂O, N₂, y SO₂ estos compuestos son transportados usando Helio, donde posteriormente se separan y se miden empleando la masa inicial de la muestra y la muestra patrón suministrada. De esta manera se puede obtener el contenido porcentual de los elementos de interés, presentes en cada muestra.

En la industria petrolera, la determinación del contenido de azufre es de vital importancia, ya que influye significativamente en la estrategia de procesamiento del crudo y en el valor comercial de los productos resultantes.

1.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica analítica empleada para la caracterización de la composición química de muestras. En el contexto del petróleo, su aplicación radica en la identificación y cuantificación de diversos componentes, incluyendo hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Además de estas capacidades, la RMN proporciona información detallada sobre la estructura molecular de los hidrocarburos, aportando parámetros moleculares promedio derivados de los espectros. Estos parámetros resultan fundamentales para analizar las fracciones de aromáticos y parafinas presentes en los crudos. Esta técnica se basa en medir la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias de alrededor de 4 a 900 MHz (Skoog et al., 2009). En comparación con otras técnicas analíticas los núcleos atómicos son los que participan en este proceso de

absorción; esta técnica se basa en la proposición de W. Pauli (1924), denotando que algunos núcleos atómicos presentan propiedades de espín y momento magnético. Un núcleo con un número atómico impar o un número de masa impar tiene un espín nuclear que puede ser observado por el espectro de RMN (Wade & Simek, 2017).

Para describir la propiedad de espín que poseen los núcleos atómicos se hace necesario emplear la mecánica cuántica, se puede suponer que los núcleos giran alrededor de un eje, por lo tanto, poseen un espín nuclear, denominado número cuántico de spin (I). Este valor I es único para cada uno de los isótopos de la tabla periódica y depende de la cantidad de protones y neutrones que constituyen el núcleo atómico (García González et al., 2022). El movimiento asociado a este espín origina un campo magnético, generando un momento magnético nuclear μ , que se relaciona con el momento angular mediante la Ecuación 2, donde γ corresponde a la constante giromagnética asociada a cada núcleo atómico.

$$\mu = \gamma p \quad 2$$

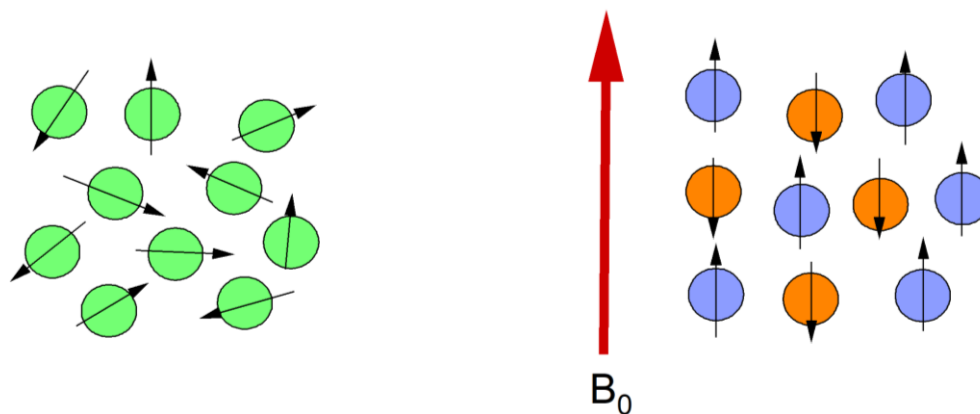
Sí se tiene una muestra en ausencia de un campo magnético, el espín de los átomos se orientará de manera aleatoria, sin embargo, al exponer la muestra a un campo magnético externo (B_0) los núcleos se alinearán respecto a este campo externo, esto puede ser de forma paralela (α) o antiparalela (β). Las dos orientaciones poseen energías diferentes siendo la paralela la de menor energía, esta diferencia de energía depende de la magnitud del campo magnético (Mcmurry, 2009) y está representada por la Ecuación 3 para un núcleo con número cuántico de espín $1/2$, siendo h la constante de Planck.

$$\Delta\varepsilon = \frac{\gamma h}{2\pi} \beta_0 \quad 3$$

Figura 10

Orientación de los espines nucleares en presencia y en ausencia de un campo magnético

(B_0).



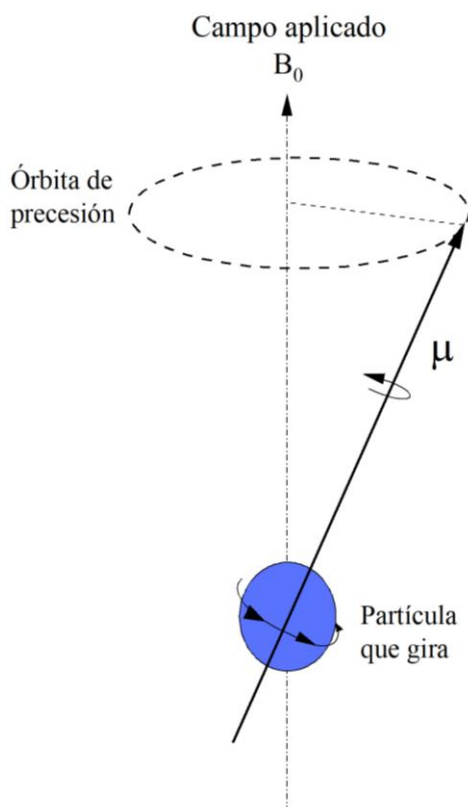
Nota. Adaptado de “*Química Orgánica (7a. ed)*” (p.441), por Mcmurry. (2009) México D.F. Cengage Learning Editores.

Sí los núcleos atómicos son irradiados con una frecuencia específica, los espines cambian su orientación, invirtiendo su espín al estado de mayor energía, generando un estado de “resonancia” con la radiación aplicada.

El núcleo atómico al ser una partícula en rotación en un campo magnético aplicado presenta un movimiento de precesión (alrededor del eje z), ilustrado en la Figura 11.

Figura 11

Precesión de una partícula en rotación en un campo magnético



Nota. Adaptado de “Principios de análisis instrumental (9a. ed)” (p.502), por Skoog et al., (2008) México D.F. Cengage Learning Editores.

La frecuencia de precesión ν_0 , o frecuencia *de Larmor* es proporcional al campo magnético aplicado y a la constante giromagnética como se representa en la ecuación 4.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad 4$$

Sí los núcleos atómicos son irradiados con una radiofrecuencia apropiada cómo la procedente de una bobina, y la radiación electromagnética generada es perpendicular a la dirección del campo magnético B_0 , los espines de los núcleos podrán interactuar con esta radiación, es decir sí la frecuencia de rotación del vector magnetización de la radiación es igual

a la frecuencia de precesión del núcleo, puede ocurrir una inversión en la orientación del espín generando un fenómeno de absorción (Skoog et al., 2009). Esta situación se denomina *condición de resonancia* y se da cuando la frecuencia de la radiación que es emitida coincide con la frecuencia de *Larmor*, la absorción es medida por el equipo y se percibe como una señal (Laurella, 2017).

Posterior a este periodo de excitación producto de la absorción de radiación, los núcleos deben volver a su estado inicial, este proceso se conoce como relajación que puede ser *longitudinal (espín -red)* o *transversal (espín-espín)*. La relajación o retorno del espín a su posición de equilibrio también genera una señal, una onda electromagnética que se hace cero una vez el sistema ha vuelto a su estado inicial.

Las señales son tratadas por medio del procesamiento del espectro de RMN-1H; esto implica la corrección de fase, ajuste de línea base, integración y atribución de señales y análisis e interpretación de señales de resonancia a los grupos de protones en una molécula mediante el análisis del desplazamiento químico, la multiplicidad, los acoplamientos y la correlación de protones. Las señales de RMN se representan comúnmente en forma de espectros y se analizan con relación a dos características principales: frecuencia e intensidad.

Un espectro de RMN-1H es un gráfico que representa la frecuencia de resonancia (cambio o desplazamiento químicos) en relación con la intensidad de absorción de la energía sentida por los núcleos. Este espectro generalmente se calibra en unidades adimensionales conocidas como "partes por millón (ppm)". Aunque la escala horizontal es una escala de frecuencia, las unidades se convierten en ppm para que la escala tenga los mismos números independientemente de la fuerza del campo magnético en el cual se realiza la medición.

La escala en ppm, se referencia comúnmente a la resonancia de alguna sustancia estándar, cuya frecuencia se elige como 0.0 ppm. La diferencia de frecuencia entre la resonancia de un núcleo y la resonancia de un componente de referencia se conoce como

cambio químico. El tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) es el componente de referencia usualmente escogido para ambos núcleos, tanto para RMN-1H y RMN-13C y es normalmente añadido directamente a la solución de la sustancia a ser examinada.

En el análisis de RMN del petróleo, se utiliza una muestra disuelta en cloroformo-*d*, y se coloca en un tubo de vidrio especial para la resonancia magnética. La muestra se somete a un campo magnético fuerte, y se emiten pulsos de radiofrecuencia que inducen a los núcleos de hidrógeno y carbono a emitir señales detectables.

Esta técnica se destaca asociando la información de las señales con tablas de correlación y ecuaciones empíricas para la construcción de los parámetros estructurales; es una técnica que permite proponer una relación entre el tipo de H presente en una estructura química, brindando así una herramienta para la caracterización rápida y relativamente económica, en el estudio de los hidrocarburos (Speight, 2014).

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Analizar el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos en condiciones de inyección de vapor y naftenato de hierro.

2.2. Objetivos específicos

Implementar la metodología de fraccionamiento SARA para la caracterización de crudos pesados sometidos al proceso de acuatermólisis y acuatermólisis con naftenato de hierro como catalizador.

Analizar la variación composicional de los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con naftenato de hierro, a partir del análisis SARA y propiedades fisicoquímicas como viscosidad, entre otras.

Relacionar la naturaleza de los crudos pesados iniciales y su reactividad en el proceso de acuatermólisis catalítica, usando parámetros moleculares promedio de espectroscopia de RMN-1H.

2. Materiales y métodos

3.1. Reactivos

Los tres crudos colombianos empleados para el estudio fueron crudos pesados con una gravedad API en el rango de 10 a 12 °API. Para el proceso del fraccionamiento SARA se llevó a cabo la preparación de tres disoluciones, cuyas proporciones se muestran en la

Tabla 3. Para la preparación de las columnas de cromatografía por elución, se empleó florisil para la primera columna y una mezcla en proporción 1:1 de sílica y alúmina para la segunda columna. Por otro lado, para la precipitación de los asfaltenos, se usó n-heptano y tolueno, y se abordará en la *sección 3.4.2*.

Tabla 3

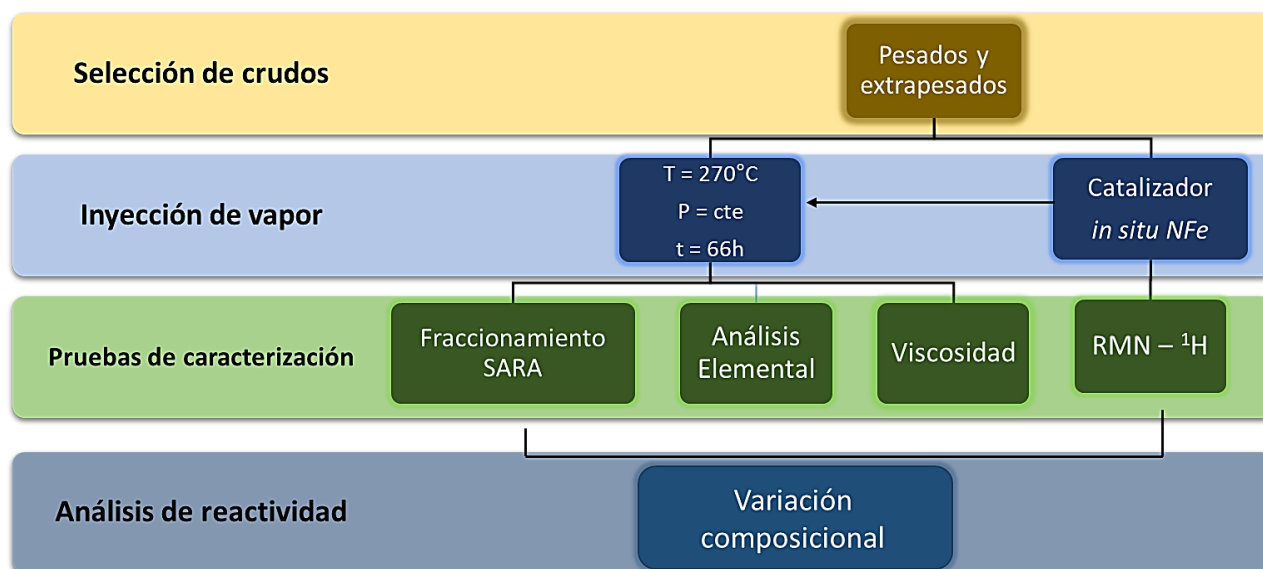
Tabla de relación entre las fracciones SARA y los disolventes de elución.

Disolvente	Fracción por extraer
Tolueno	Asfaltenos
<i>n</i> -Heptano	Saturados y asfaltenos
Diclorometano/Metanol (70-30)	Aromáticos
Tolueno/Metanol (70-30)	Resinas

3.2. Diagrama experimental

En este apartado se describe la metodología empleada para realizar la implementación del fraccionamiento SARA a escala laboratorio y el uso de técnicas analíticas utilizadas para cumplir con los objetivos propuestos en la presente investigación. El planteamiento del diseño experimental empleado se muestra en la Figura 12, iniciando desde la selección de crudos hasta su respectivo análisis de reactividad.

El diseño experimental fue seleccionado teniendo en cuenta estudios como Salas & Núñez, (2020), donde se determinaron las condiciones operacionales apropiadas para el catalizador con base en el rendimiento y los resultados obtenidos; contemplando la temperatura (270 °C), el tiempo (66 h) y la concentración del catalizador de 100 ppm con respecto al ion metálico y una presión de 5.5MPa.

Figura 12*Diagrama experimental del proyecto*

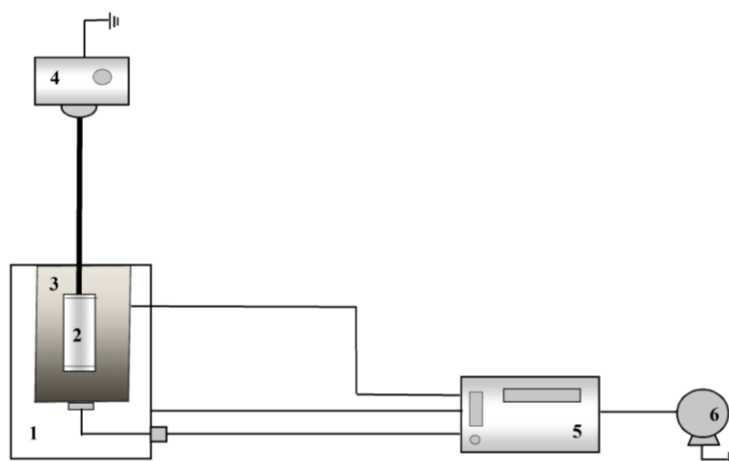
1.3. Métodos

1.3.1. Procedimiento de inyección de vapor a escala laboratorio

El proceso de inyección de vapor e inyección de vapor con catalizador se realizó en un reactor tipo Batch marca AISI 316 (Swagelok), perteneciente al Laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC). El equipo se ilustra en la Figura 13 y consta de tres sistemas; un sistema térmico compuesto por una mezcla de arena con óxido de aluminio que se calienta por medio de una resistencia eléctrica, un sistema mecánico que se encarga de la agitación del reactor y finalmente, un sistema de suministro de aire que busca mantener la arena en un flujo constante.

Figura 13

Reactor tipo Batch de acero inoxidable AISI 316



Nota. EL reactor se compone de: (1) Baño de arena, (2) reactor discontinuo, (3) arena (Al_2O_3), (4) agitador mecánico, (5) control de temperatura, (6) compresor. Adaptado de “Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil” (p.2) por Núñez Méndez et al. (2021) *Energy & Fuels*, 35(6).

El reactor se sometió a calentamiento por medio del sistema térmico y una vez alcanzó una temperatura de 270 °C, se adicionó 25 g de crudo y 12,5 g de agua, el sistema fue llevado a presurización con nitrógeno a una temperatura constante de 5.51 MPa; transcurrido un período de 66 horas, se retiró el reactor y se apagó el equipo.

La metodología empleada para los crudos de acuatermolisis con catalizador es igual, lo que varía es la adición del catalizador que corresponde a una concentración de 100 ppm.

1.4. Pruebas de caracterización

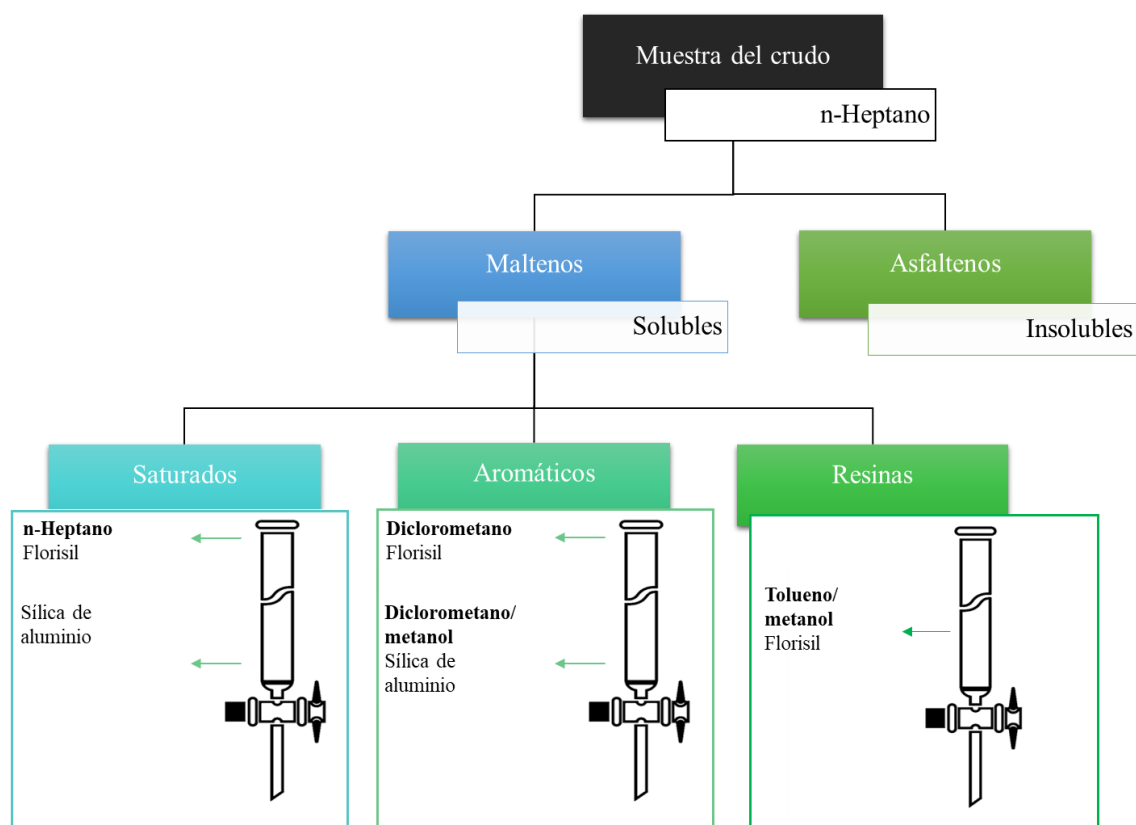
Para evaluar la variación composicional de los crudos, se llevaron a cabo los siguientes procedimientos:

1.4.1. Implementación de la metodología de fraccionamiento SARA

El proceso de fraccionamiento SARA se llevó a cabo en el laboratorio del grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander. El proceso de separación de asfaltenos corresponde al descrito por la norma ASTM D6560 y se describe en la Figura 14.

Figura 14

Metodología de fraccionamiento SARA



Nota. Adaptado de “Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asfaltenes Fractions in Toluene” (p. 3870), por A. Y. León et al., (2017), *Energy & Fuels*, 31(4).

1.4.2. Precipitación de asfaltenos

Para la separación inicial, se tomaron los tres crudos colombianos que fueron mezclados con *n*-heptano en proporción 5:1, donde se pusieron en calentamiento y reflujo por 60 minutos. Luego de ello, se dejaron en reposo por más de 24 horas para posteriormente realizar la filtración; este proceso se llevó a cabo con ayuda de una bomba de vacío, obteniendo en el papel filtro el precipitado.

La parte soluble producto de la filtración se sometió a rotoevaporación y la fracción insoluble fue llevada al horno por más de 24 h a una temperatura de 60 °C donde posteriormente los insolubles en *n*-heptano se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet con *n*-heptano para obtener la fracción de los asfaltenos, con el objetivo de remover los maltenos aun presentes en los insolubles en *n*-heptano recuperados durante la filtración inicial. Adicionalmente, la extracción Soxhlet con tolueno se llevó a cabo para remover los insolubles en tolueno de la fracción de los asfaltenos.

1.4.3. Separación de maltenos

Para la separación de los maltenos en sus fracciones más livianas y pesadas se realizó un montaje de cromatografía de columna abierta siguiendo especificaciones de la norma ASTM D2007-11. En este montaje se usaron dos columnas, cada una con una fase estacionaria diferente (florisil y sílica de aluminio, respectivamente). En ellas se adicionaron disolventes de polaridad ascendente, apreciados en la

Tabla 3.

Se tomó 1 g de cada crudo y se empleó *n*-heptano (150 mL) como eluyente para separar las fracciones saturadas; para los aromáticos se llevó a cabo la separación con una mezcla diclorometano y metanol en una proporción 3:1 y finalmente, para las resinas se utilizó una mezcla tolueno metanol en la misma proporción. Todo el disolvente se eliminó por medio de rotoevaporación.

1.4.4. Determinación de análisis elemental

La determinación del análisis elemental se realizó para las muestras de asfaltenos de los crudos iniciales, crudos con acuatermólisis y crudos con acuatermólisis Catalítica. Estas pruebas fueron realizadas en un analizador elemental de combustión a alta temperatura de la marca “Elementar” modelo “Vario EL Cube”, perteneciente al Laboratorio de Química Analítica de la Escuela de Química en la Universidad Industrial de Santander. La toma de muestras se realizó por triplicado con el método 10 mg 120 s, donde se logró determinar porcentajes de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre para todas las muestras.

1.4.5. Medición de la viscosidad

Para la medición de la viscosidad se utilizó el viscosímetro rotacional First Pro Plus®, perteneciente a la empresa Lamy Rheology Instruments©, equipado con seis husillos rotatorios. Este equipo permite realizar mediciones en una escala de temperatura de -50 °C a 300 °C; sin embargo, las temperaturas empleadas en el presente diseño experimental fueron de 35, 40 y 45 °C. Para la medición de la viscosidad se empleó el husillo número 7 a una velocidad de 300 rpm y con un tiempo de medición de 60 s.

1.4.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H

Para obtener los espectros de RMN-¹H se usó el equipo Bruker Avance III 9.4 T perteneciente a la Universidad Industrial de Santander con una frecuencia de resonancia de 400 MHz, empleando una solución de 4% p/p de cloroformo deuterado (CDCl₃). Toda la información fue tratada con el software Mestre-Nova R v 3.0 aplicando el tratamiento de corrección de línea base, selección de TMS, ajuste de fase manual, selección de regiones e integración; el tratamiento fue realizado tres veces para cada muestra y se emplearon las regiones de integración reportadas en la Tabla 4.

Tabla 4*Tipos de Hidrógeno presentes en los espectros RMN en los crudos*

No.	δH (ppm)	Tipo de Hidrógeno
H1	0,5-1,0	CH ₃ de parafinas (n- y iso-); hidrógenos parafínicos γ y más a sistemas aromáticos
H2	1,0-1,7	CH ₂ de parafinas (n- y iso-), CH de isoparafinas, CH y CH ₂ de naftenos; hidrógenos parafínicos β a sistemas aromáticos
H3	1,7-1,9	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β -CH ₂ a sistemas aromáticos
H4	1,9-2,1	α -CH ₂ de olefinas
H5	2,1-2,4	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
H6	2,4-3,5	α -CH y α -CH ₂ a carbonos aromáticos
H7	3,5-4,5	puente CH ₂ o CH
H8	4,5-6,0	CH y CH ₂ de olefinas
H9	6,0-7,2	CH de anillos mono-aromáticos
H10	7,2-8,3	CH de di-anillos aromáticos y algunos tri- y tetra-anillos aromáticos
H11	8,3-8,9	CH de algunos tri- y tetra-anillos aromáticos
H12	8,9-9,3	CH de algunos tetra-anillos aromáticos

Nota. Adaptada de “Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H-NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils” (p. 186), por Molina V et al. (2010), Fuel, 89.

1.5. Modelos de predicción por mínimos cuadrados parciales (PLS)

A partir de los parámetros obtenidos por medio de la técnica de RMN-1H se realizaron modelos quimio métricos para obtener la predicción del fraccionamiento SARA y las viscosidades a través del análisis de datos. Estos modelos se desarrollaron por medio de

modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales o PLS, siendo este uno de los métodos más utilizados en quimiometría (Alciaturi et al., 2003). Para lo anterior, se empleó el software Statgraphics Centurion XVII en su versión DEMO con una licencia de 30 días.

El modelo desarrollado permitió la estimación de los valores presentes en las propiedades de interés, se tomaron nueve muestras realizando el modelo en dos pasos: calibración y predicción. Debido a que no es posible la determinación de cada una de las líneas espectrales con respecto a los tipos estructurales presentes en las muestras, se realizó la asignación de una porción del espectro a grupos estructurales específicos (Molina et al., 2007).

Estas regiones descritas en la Tabla 4 conformaron la matriz de datos, denominadas variables independientes. Las variables dependientes fueron las fracciones SARA y las viscosidades. La construcción del modelo se realizó teniendo en cuenta la Ecuación (5), donde Y es la matriz n por m de las n muestras de las m variables dependientes (propiedad a predecir), X es la matriz n por p de las n muestras de las p variables independientes, β es la matriz n por p de parámetros del modelo y E es la matriz n por m de errores.

$$Y = \beta X + E \quad 5$$

Para la construcción de todos los modelos se empleó el sistema de “validación cruzada” empleando la modalidad: *sacar uno a la vez* que permitió determinar la capacidad predictiva de las variables, teniendo en cuenta el número de componentes a incluir para permitir un ajuste apropiado con base a la baja disposición de muestras.

3.5.1. Calibración y validación del modelo PLS para el fraccionamiento

SARA

Para el desarrollo PLS de este modelo se construyó una matriz con los datos de las regiones de integración obtenidas en el tratamiento de los espectros RMN-1H, representadas en la Tabla 5.

Tabla 5

Matriz X de datos espectrales construida a partir de las regiones de integración RMN-1H y vector Y de la fracción saturada (Variable a predecir)

X	1H1	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H1	1H1	Y	42,8
	2H1	2H	...									2H1	44,3	
	3H1												47,1	
=	...												47,1	
	...												46,7	
	29H1									29H	46,3	

Los modelos de las propiedades fisicoquímicas se representan con la Ecuación (6) generalizada, donde θ_i representa cada propiedad, H_i son las 12 señales de hidrógeno proporcionadas por el espectro RMN-1H, α_i y β_i son los coeficientes para cada uno de los modelos PLS.

$$\theta_i = \alpha_i + \sum_{i=1}^n \beta_i H_i \quad 6$$

Para la determinación del número de componentes principales para cada modelo, se evaluaron parámetros estadísticos como (R^2), la R Cuadrada de Predicción (R^2 Predicción) y el error cuadrático medio de predicción (PRESS).

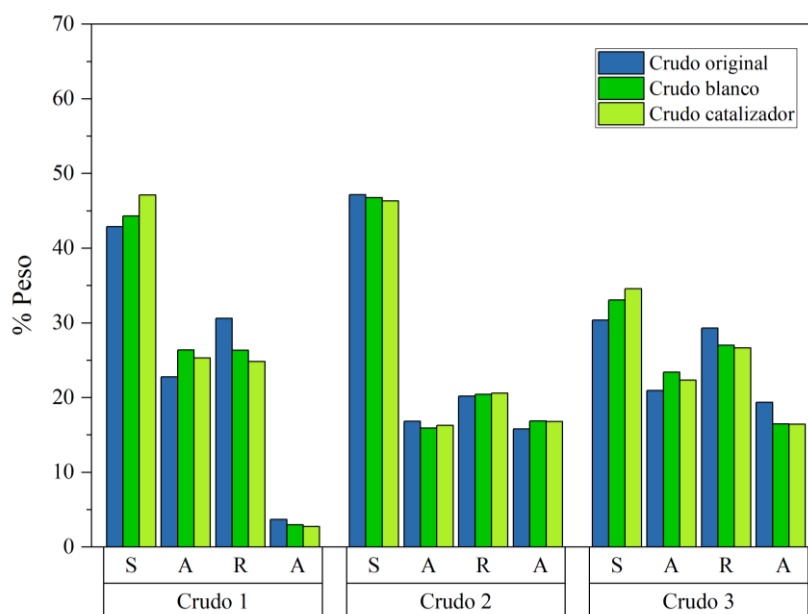
3. Resultados y análisis

4.1. Metodología de fraccionamiento SARA

Para evaluar los cambios fisicoquímicos obtenidos en los procesos de mejoramiento, se empleó la técnica de caracterización SARA. En la *Figura 15* se reporta la gráfica en porcentaje en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de los crudos originales, los blancos y los sometidos a acuatermólisis con catalizador según el procedimiento experimental descrito en la metodología.

Figura 15

Análisis SARA de los tres crudos estudiados



Nota. El gráfico representa los resultados del fraccionamiento SARA para el crudo original, crudo blanco y crudo con catalizador de todas las muestras.

En los crudos 1 y 3 se observa un aumento en la proporción de los saturados y aromáticos y una disminución en los asfaltenos y resinas producto de los procesos de mejoramiento; estos resultados son congruentes con los estudios realizados por Fan et al.

(2001) que se reportan en la Tabla 1 y lo mencionado por Huang et al. (2018) quienes señalan en su investigación que al someterse al proceso de acuatermolisis el contenido de asfaltenos y resinas en crudos pesados disminuye producto de rupturas en los componentes ligeros (saturados y aromáticos).

El crudo 2 en el análisis SARA no mostró una reacción catalítica favorable debido a que los tres crudos (original, blanco y catalizado) no mostraron un cambio significativo de su porcentaje en peso, según lo evidenciado en la Tabla 6. Es importante resaltar que, se realizó una normalización del 100% para los datos de fraccionamiento SARA, teniendo en cuenta que se deben contemplar las pérdidas de fracciones retenidas en el material adsorbente, según la norma ASTM D2007-11, por lo que correspondería idealmente a un 97%. Por otra parte, es necesario considerar que dentro de la normalización del análisis SARA de los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermolisis con y sin catalizadores se presenta una reducción en el peso del crudo inicial debido a la cantidad de los gases producidos, en donde su rendimiento puede oscilar alrededor del 4.5 % en peso.

Tabla 6

Porcentajes de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo

Crudos	Porcentaje en peso del fraccionamiento SARA			
	S	A	R	A
Crudo 1 Original	42,87	22,79	30,63	3,71
Crudo 1 Blanco	44,33	26,37	26,32	2,98
Crudo 1 Catalizado	47,14	25,29	24,82	2,75
Crudo 2 Original	47,17	16,82	20,19	15,82
Crudo 2 Blanco	46,78	15,91	20,42	16,89
Crudo 2 Catalizado	46,34	16,28	20,59	16,80
Crudo 3 Original	30,36	20,97	29,32	19,36
Crudo 3 Blanco	33,06	23,42	27,02	16,50
Crudo 3 Catalizado	34,58	22,33	26,64	16,45

De igual manera se observa que para este crudo el menor contenido de asfaltenos se presenta en el crudo original; este fenómeno puede explicarse debido a reacciones de recombinación de cadenas alquílicas, según lo descrito por Vakhin et al. (2018), donde las cadenas alquílicas presentes en las resinas se rompen y recombinan añadiéndose a la fracción de asfaltenos y lo documentado por Hyne (1986), quien señala que para crudos que producen grandes cantidades de CO₂, este compuesto genera una acidificación del medio acuoso favoreciendo las reacciones de polimerización ácida, la reacción general se muestra en la ecuación 4.



4.2. Determinación de composición elemental

Las variaciones existentes en las propiedades del petróleo crudo se deben a las características iniciales del hidrocarburo y al grado de activación en las reacciones de ruptura de enlaces C-C, C-O y C-S (A. V Vakhin, 2022).

La Tabla 7 presenta la composición elemental (NCHS) de los asfaltenos en porcentaje de peso. A partir de estos datos, se evidencia una leve reducción en el contenido de azufre y nitrógeno presente, en comparación con los crudos originales, indicando posibles rompimientos en los enlaces C-S y C-N, según lo reportado por Li et al. (2018). También se presenta un aumento en el contenido de H en los crudos catalizados probablemente ocasionado por la hidrogenación de cadenas alquílicas.

Tabla 7.*Composición elemental de los asfaltenos de cada crudo estudiado*

Crudos	Porcentaje peso elemental (%)			
	N	C	H	S
Crudo 1 Original	1,541	74,936	11,100	2,570
Crudo 1 Blanco	1,466	81,293	11,890	2,546
Crudo 1 Catalizado	1,422	80,747	11,844	2,542
Crudo 2 Original	1,570	79,132	10,462	4,510
Crudo 2 Blanco	1,504	78,927	10,284	4,494
Crudo 2 Catalizado	1,438	81,312	10,613	4,518
Crudo 3 Original	1,440	82,150	10,880	4,344
Crudo 3 Blanco	1,407	82,034	10,767	4,302
Crudo 3 Catalizado	1,360	81,695	11,095	4,273

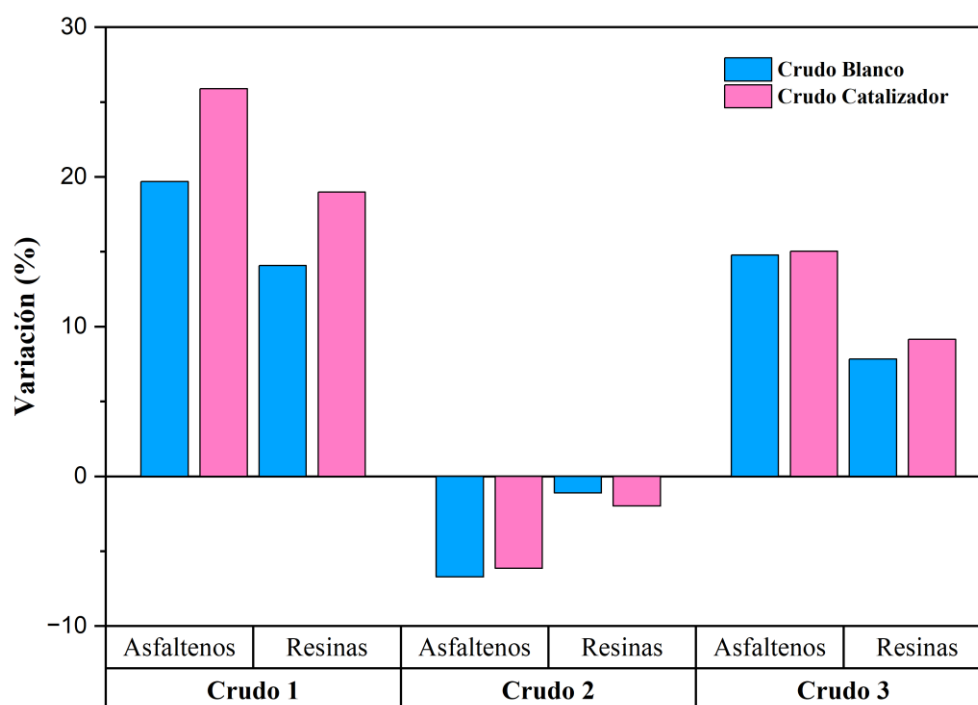
Los resultados obtenidos de la variación en peso de asfaltenos y resinas se aprecian en la *Figura 16*, estos valores fueron obtenidos usando la Ecuación (8), donde % Asf_o es el porcentaje de asfaltenos presente en el crudo original y % Asf_i es el porcentaje de asfaltenos presente en el crudo mejorado (Blanco o catalizador).

$$\% \text{ Variación} = \frac{(\%Asf_o - \%Asf_i)}{\%Asf_o} \times 100$$

Se puede observar que el mayor porcentaje de variación se obtuvo para los asfaltenos; donde el crudo 1 presenta un porcentaje de 25.89% para el catalizador, y 19.69% para el crudo blanco; seguido del crudo 3 que presenta una tendencia semejante obteniendo un 15.02% en porcentaje de reducción para el crudo con catalizador, en comparación con el crudo sometido únicamente al proceso térmico para el que se obtuvo un cambio correspondiente al 14.78%.

Figura 16

Porcentaje de variación en peso de asfaltenos de los crudos mejorados respecto a los crudos originales



Nota. El gráfico representa el porcentaje de variación de los asfaltenos y resinas para los tres crudos estudiados.

El crudo 2 no presentó una actividad favorable para los procesos de acuatermólisis y acuatermólisis catalítica presentando un incremento en la conversión de asfaltenos de hasta

6.72%. El anterior incremento es respaldado por investigaciones realizadas por A. V. Vakhin et al. (2018), donde se reporta un incremento de casi 4% en asfaltenos después de someterse a tratamiento térmico con naftenato de hierro como catalizador.

El anterior análisis revela un importante cambio provocado por la presencia del catalizador en las fracciones de asfaltenos. Estos resultados respaldan las conclusiones de Huang et al., (2018) quienes señalaron que, para el crudo pesado de alta viscosidad, el rompimiento de resinas y asfaltenos es el mecanismo principal de la acuatermólisis.

4.3. Variación de la viscosidad en los crudos mejorados

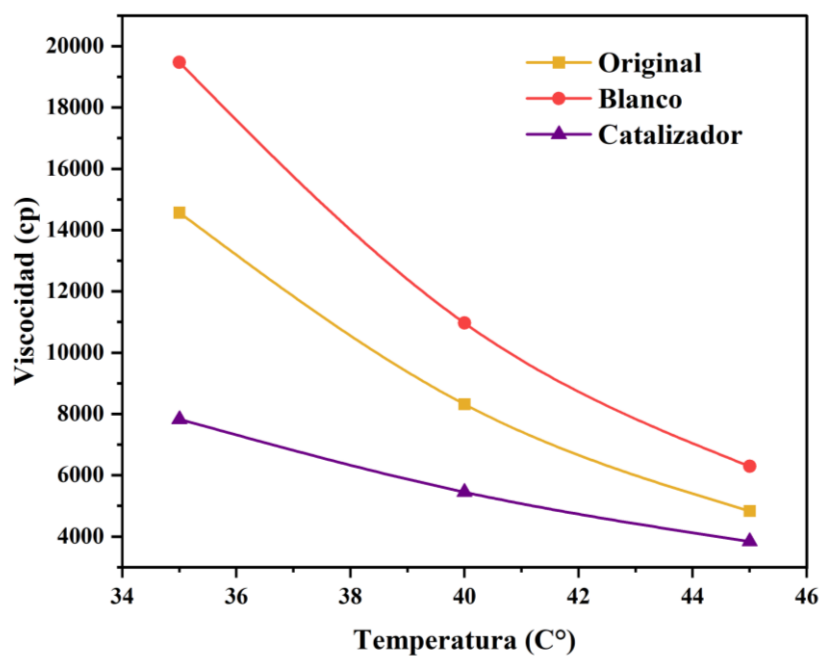
Los tres crudos fueron sometidos a pruebas de viscosidad a las condiciones expuestas en la sección de metodología. La naturaleza de estos crudos les confiere una alta viscosidad por lo tanto resulta importante analizar el comportamiento de esta propiedad al someter los crudos a los procesos de acuatermólisis y acuatermólisis catalítica. Las *Figura 17*, *Figura 18* y *Figura 19* muestran el comportamiento de la viscosidad del crudo original y los mejorados a diferentes temperaturas, las mediciones fueron tomadas a temperatura promedio de superficie; en donde para los tres crudos se evidenciaron valores menores de viscosidad obtenidos para los crudos catalizados.

Sin embargo, en todos los tres crudos estudiados se logra observar un aumento de la viscosidad de la muestra ‘‘Blanco’’, correspondiente a la sometida a inyección de vapor. Lo anterior se justifica en que los crudos pesados sometidos a este proceso térmico experimentan transformaciones químicas que pueden aumentar la viscosidad durante la acuatermólisis. Los productos formados gracias a la ruptura de enlaces C-S se pueden polimerizar, y, por ende, aumentar la viscosidad (Ovalles et al., 2015).

Figura 17

Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo

1.

**Figura 18**

Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo

2.

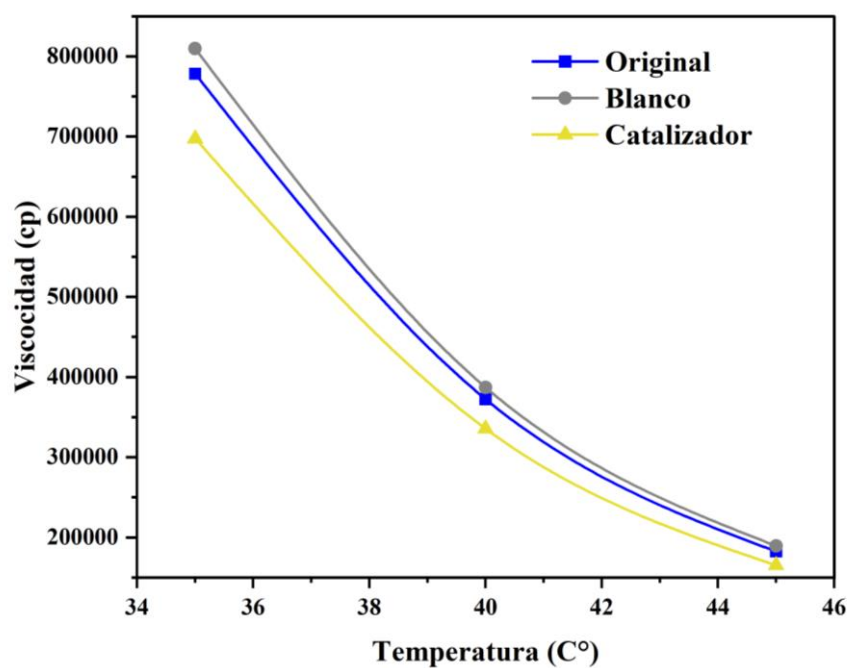
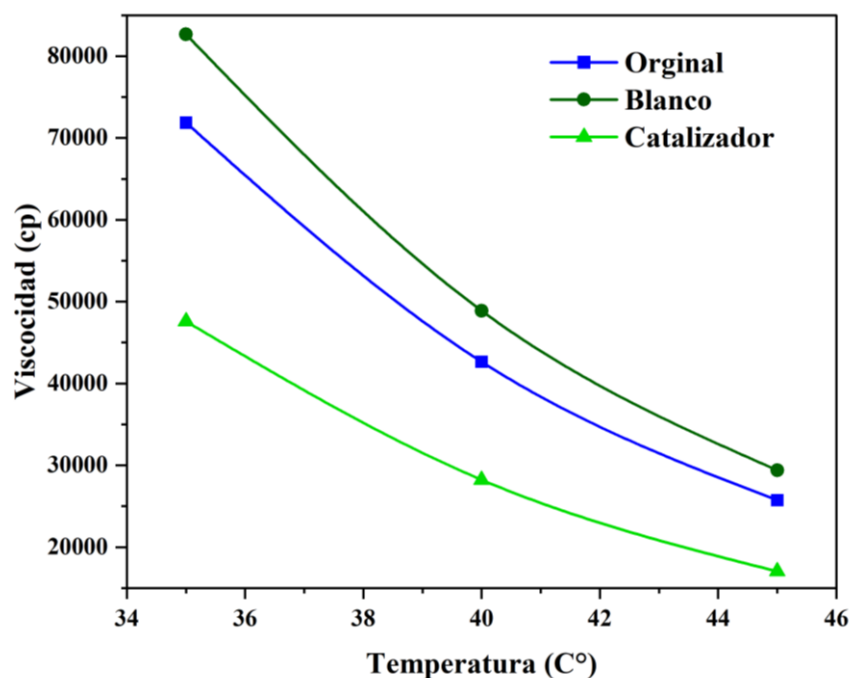


Figura 19

Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura para las muestras del crudo

3.



Los resultados reportados de reducción de la viscosidad fueron estimados con la ecuación 9 y los resultados se presentan en la *Figura 20*.

$$\% \text{ Reducción } \mu = \frac{(\mu_o - \mu_i)}{\mu_o} \times 100 \quad 9$$

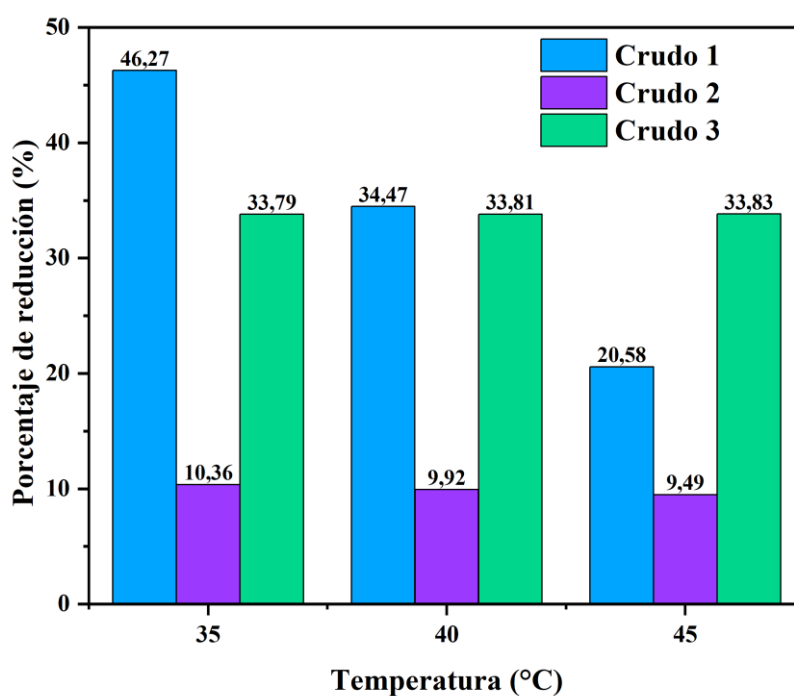
Donde μ_o es el valor de la viscosidad del crudo original y μ_i es la viscosidad en el crudo mejorado después del tratamiento térmico (Blanco o catalizador).

Para una temperatura de 35°C, se muestra para el crudo1 una reducción de 46.3%, para el crudo 2 de 10.4% y para el crudo 3 de 33.8%. Lo anterior demuestra la eficiencia del catalizador para mejorar esta propiedad en los crudos estudiados, lo cual concuerda con las investigaciones realizadas por León (2019), Salas et al. (2020) y Sanabria (2023), donde se

reporta una disminución en la viscosidad para los crudos estudiados en presencia del Naftenato de Hierro como catalizador a una concentración de 100 ppm.

Figura 20

Porcentaje de reducción de la viscosidad de los crudos mejorados respecto a los crudos originales.



Nota: El gráfico representa la reducción de la viscosidad para los tres crudos catalizados respecto a los originales.

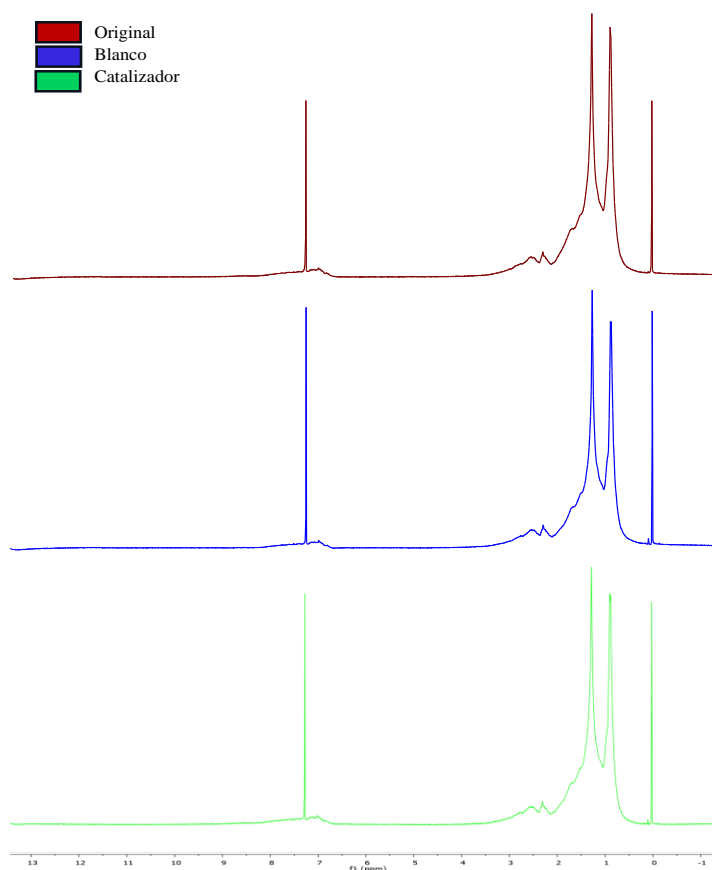
4.4. Relación de la naturaleza química de los crudos y su reactividad empleando Parámetros Moleculares Promedio

Los tres crudos fueron sometidos a análisis mediante la técnica de espectroscopia RMN-1H. Los espectros RMN-1H de los crudos fueron divididos en 12 zonas de integración. La Figura 18 presenta los espectros RMN-1H del crudo 1 (original, blanco y con catalizador)

como ejemplo representativo. En el desplazamiento químico, se identifican cuatro señales distintivas. Las señales correspondientes a los parámetros H9 a H12 está asociada a especies de anillos di-aromáticos, tri-aromáticos y tetra-aromáticos. Las dos señales siguientes están asociadas con hidrógenos parafínicos vinculados a H1 y H2, según la Tabla 4, es decir, el segundo corresponde a hidrógenos alifáticos en la región de 0 a 4 ppm. La siguiente señal se ubica en la región aromática, entre 6 y 9 ppm y corresponde al cloroformo deuterado. El área integrada relacionada con estas regiones refleja un aumento en el área bajo la curva, indicando un incremento en la cantidad de compuestos aromáticos y/o parafínicos al emplear este catalizador.

Figura 21

Espectros RMN-1H del crudo 1: Original, blanco y con catalizador.



4.4.1. Análisis de modelos multivariantes usando espectroscopia de RMN-1H y PLS

Los resultados de caracterización de los crudos mejorados mediante las pruebas de viscosidad y análisis composicional muestran que su variación depende de la naturaleza de los crudos iniciales, y las condiciones de inyección de vapor en presencia de naftenato de hierro. Así mismo, es importante considerar que, aunque los crudos están constituidos por una gran variedad de componentes de menor a mayor complejidad, y es difícil realizar su análisis por componentes individuales. Por esta razón, para analizar las propiedades fisicoquímicas como viscosidad y análisis SARA de los tres crudos colombianos seleccionados y sus crudos mejorados en condiciones de acuatermolisis con y sin catalizador en este trabajo se aplicó el análisis multivariado mediante regresión de mínimos cuadrados parciales PLS usando la información de espectroscopia de RMN-1H.

Para el propósito anterior, en este trabajo se propone un conjunto de parámetros para clasificar los fragmentos potenciales presentes en los petróleos crudos, basados en la integración de señales de espectros de RMN-1H de alta resolución. El análisis de la información de RMN-1H se llevó a cabo dividiendo el espectro en 12 regiones, o intervalos de frecuencia, para reducir la cantidad de datos entrantes: H1 (0,5-1,0 ppm), H2 (1,0-1,7 ppm), H3 (1,7 -1,9 ppm), H4 (1,9-2,1 ppm), H5 (2,1-2,4 ppm), H6 (2,4-3,5 ppm), H7 (3,5-4,5 ppm), H8 (4,5-6,0 ppm), H9 (6,0-7,2 ppm), H10 (7,2-8,3 ppm), H11 (8,3-8,9 ppm) y H12 (8,9-9,3 ppm).

Los 12 parámetros desde H1 a H12 para las 9 muestras en estudio mostraron valores de desviación estándar como se muestra en la

Tabla 8. Por tanto, los resultados de la desviación significativa (std) en cada tipo de hidrogeno permiten corroborar que el proceso híbrido de inyección de vapor produce una variación estructural en los crudos mejorados y sus cambios dependen del crudo de partida.

Tabla 8

Abundancia por tipo de hidrógeno a partir de espectroscopia de RMN-1H en crudos mejorados

Crudo	Factor	H 1	H 2	H 3	H 4	H 5	H 6	H 7	H 8	H 9	H 10	H 11	H 12
Crudo 1	Min	25.01	45.85	5.38	2.96	4.08	8.79	0.78	0.14	2.11	2.63	0.41	0.07
	Max	25.50	46.93	6.11	3.06	4.28	8.96	0.90	0.22	2.50	2.77	0.48	0.12
	Std	0.26	0.54	0.38	0.05	0.10	0.10	0.07	0.04	0.20	0.07	0.04	0.03
Crudo 2	Min	20.86	45.86	4.59	2.51	4.05	9.66	0.99	0.24	2.12	3.33	0.59	0.15
	Max	24.88	47.59	5.47	3.13	4.17	10.63	1.28	0.32	2.65	3.78	0.73	0.23
	Std	2.01	0.99	0.44	0.31	0.06	0.49	0.16	0.04	0.28	0.24	0.08	0.04
Crudo 3	Min	21.47	47.07	4.36	2.30	3.87	8.77	0.91	0.18	2.16	2.84	0.54	0.13
	Max	25.08	49.42	5.34	2.92	3.96	9.68	1.23	0.49	2.51	3.81	0.65	0.20
	Std	1.81	1.23	0.49	0.31	0.05	0.46	0.16	0.17	0.18	0.49	0.06	0.04

Los resultados de la cuantificación de hidrógeno mediante la integración de señales del espectro de RMN-1H permite evidenciar que existe una alta proporción de hidrógeno alifático (H1 a H4) en comparación con el contenido de hidrógeno aromático (H5 a H9). Adicionalmente, se puede indicar que dependiendo de la naturaleza del crudo original estos experimentan diferentes reacciones químicas cuando son sometidos a condiciones de inyección de vapor. Utilizando las intensidades de las regiones del espectro RMN-1H y el software Statgraphics Centurion XVII, se calcularon los coeficientes para cada uno de los modelos mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). En la Tabla 9 se muestran los

parámetros estadísticos como coeficiente de correlación R^2 , coeficiente de validación cruzada $CV-q^2$ y el parámetro P-value.

Tabla 9

Parámetros estadísticos de los modelos PLS para las propiedades de los crudos mejorados.

Propiedad	Componentes principales	R^2 Cal	$CV-q^2$	P-value
Saturados, % Peso	6	99.85	92.32	0.0046
Aromáticos, % Peso	7	99.99	98.08	0.0187
Resinas, % Peso	5	99,82	90,69	0,0044
Asfaltenos, % Peso	3	98.98	94.92	0.0001
Viscosidad 35 °C, Pa.s	5	99.93	93.99	0.0020
Viscosidad 40 °C, Pa.s	5	99.94	94.19	0.0017
Viscosidad 45 °C, Pa.s	5	99.95	94.27	0.0015

Los modelos fueron desarrollados con un número de componentes principales en el intervalo de 5 a 7. Además, los coeficientes de calibración para los modelos fueron superiores a 98 %, y los valores de P-value fueron inferiores a 0.05. Por tanto, los resultados permiten indicar que los modelos desarrollados en este estudio tienen un nivel de confianza del 95%. Por otro lado, los modelos obtenidos por el método PLS presentaron coeficientes de validación cruzada $CV-q^2$ superiores a 90.69. A partir de los resultados se puede observar que la calidad de los modelos del análisis composicional SARA están en el orden creciente como Resinas < Saturados < asfaltenos < aromáticos. Entre tanto, los coeficientes $CV-q^2$ para las viscosidades en el intervalo de temperatura entre 35 y 45 °C estuvieron alrededor de 94 %. Los valores de los parámetros estadísticos para los modelos PLS mostraron que existe un alto grado de

correlación entre las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados y los espectros RMN-1H. Los coeficientes de los modelos para las fracciones SARA y las viscosidades generadas a partir de los datos de RMN-1H se muestran en la Tabla 10

Tabla 10

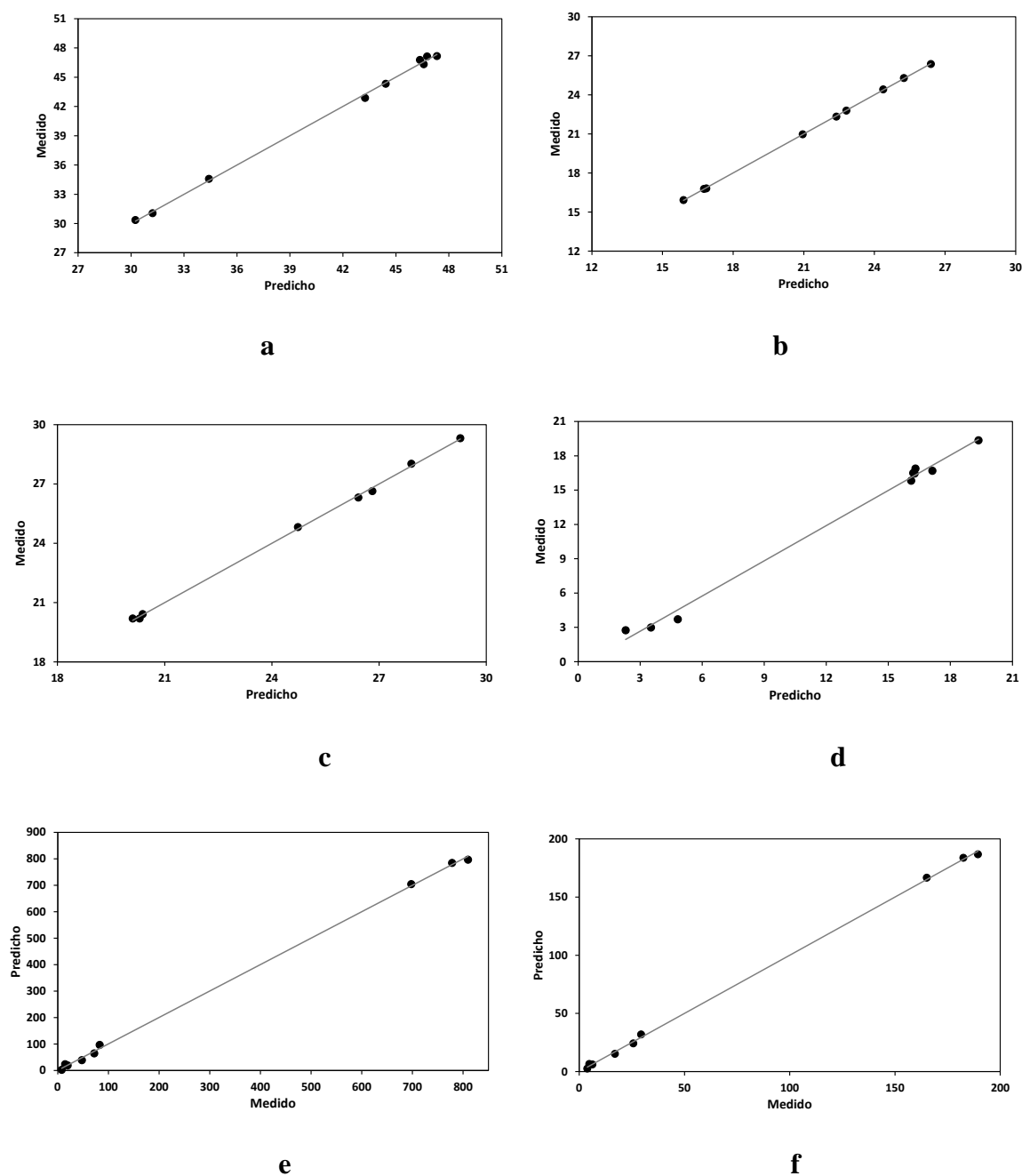
Coefficientes para los modelos PLS de las propiedades de los crudos mejorados

Parámetro	Saturados,	Aromáticos,	Resinas,	Asfaltenos,	Viscosidad	Viscosidad	Viscosidad
	% peso	% peso	% peso	% peso	35°C, cP.	40°C, cP.	45°C, cP.
Constante	43.533	45.749	57,310	-75.825	-3322.11	-1640.080	-837.392
H1	0.262	-0.188	0,1484	-0.670			
H2	-3.945	1.461	1,4135	1.693	-119.293	-54.423	-25.032
H3		-3.064	0,527		-47.321	-21.189	-9.401
H4		-0.032	0,737	-6.766	-238.978	-113.769	-56.252
H5	27.196		-10,404		1016.960	474.221	226.088
H6	3.540	-1.524	-3,401	0.737	323.506	153.830	74.826
H7	-6.699	3.993	10,914	3.133	-726.862	-347.381	-170.921
H8	-2.975	-12.147		8.753			
H9	17.859	-18.146	-8,040	5.798	943.051	436.448	204.887
H10	-5.896			3.018	160.732	85.671	46.916
H11	11.789	-10.542	-13,385	8.411	986.934	465.217	223.973
H12	77.323	-74.797	-37,848	18.879	2941.770	1334.431	612.762

La *Figura 22* muestra que los valores predichos y medidos presentan tendencias satisfactorias para las propiedades fisicoquímicas de los crudos colombianos e incluyendo los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con y sin catalizador. De esta manera se puede indicar que los modelos establecidos muestran buen ajuste.

Figura 22

Correlación entre los valores medidos y predichos para diferentes propiedades fisicoquímicas.



Con base en los parámetros estadísticos y la tendencia de los resultados previstos para las propiedades como análisis composicional y viscosidad, es posible relacionar las propiedades fisicoquímicas de los crudos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de

RMN-1H y el análisis multivariado PLS. Por lo tanto, la metodología de quimiometría desarrollada en este trabajo puede considerarse como un instrumento adecuado, y a su vez puede demostrar una buena aproximación con los procedimientos estándar.

En forma general, se puede indicar que los modelos PLS desarrollados son adecuados para correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados con la información de las regiones de RMN-1H. En la figura 23 y 24 se representan los coeficientes estandarizados (β) para las propiedades de análisis composicional SARA y las viscosidades medidas a las temperaturas de 35, 40 y 45 °C. El signo negativo en el coeficiente tiene como significado un efecto negativo sobre la variable dependiente, es decir que contribuye al decrecimiento de la propiedad fisicoquímica, caso opuesto cuando la magnitud del coeficiente es mayor, indicando contribuye al incremento de la variable dependiente.

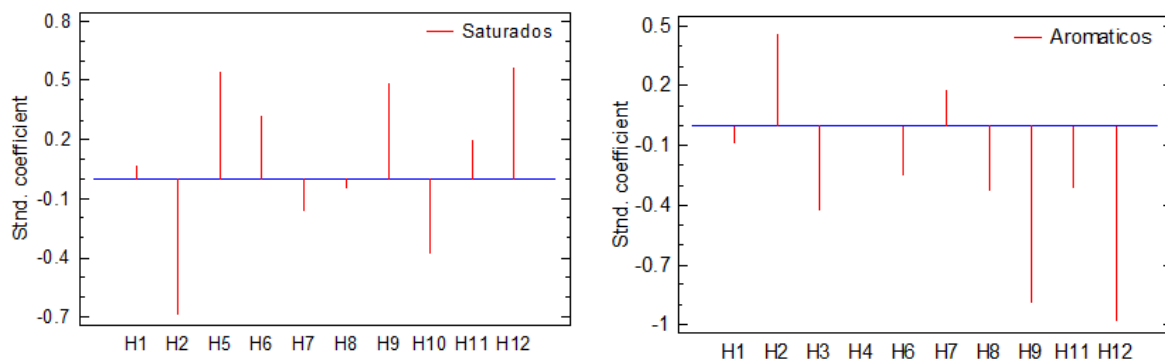
A partir de la información de las regiones de RMN-1H y los coeficientes de la figura 23, se puede indicar que el contenido de asfaltenos presenta una fuerte relación con el contenido de especies aromáticas y poliaromáticas, y posiblemente al contenido de hidrógenos parafínicos β a sistemas aromáticos. Por otra parte, se puede observar que no existe una tendencia entre las áreas de RMN-1H por tipo de especies aromáticas y alifáticas con el contenido de la fracción de saturados, aromáticos y resinas, pero la correlación es interesante. Lo anterior se puede esclarecer teniendo en cuenta que los protones totales de los crudos están conformados por la contribución de las especies que conforman las familias de las fracciones, por ello la relación del contenido de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas están influenciados por la presencia de un gran número de especies. Por otra parte, los resultados muestran que la relación entre las áreas de RMN-1H para la viscosidad a diferentes temperaturas presentan la misma tendencia, pero cambia su magnitud al igual que el coeficiente independiente α . También se evidencia que la presencia de estructuras aromáticas y poliaromáticas asignadas por las regiones H9 a H12 favorece el aumento de la viscosidad,

mientras que el contenido de estructuras parafínicas y sustitución de anillos aromáticos la disminuyen.

Los modelos obtenidos para las propiedades como análisis SARA y viscosidades de los crudos mostraron excelentes tendencias de acuerdo a la descripción de los parámetros estadísticos. Así mismo, se puede indicar que el análisis de los datos de RMN-1H se puede utilizar para determinar el efecto de un proceso de recobro EOR con inyección de vapor sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo mejorado. En esta investigación se observa claramente que los modelos PLS están ligados a la química de la composición de los crudos y el tratamiento de la información de los espectros de RMN-1H, siendo una contribución entre las ciencias experimentales, la estadística y las técnicas analíticas. Por lo tanto, se puede prever la aplicación en línea tanto en condiciones de laboratorio como en campo de esta metodología para el control y la optimización de las condiciones operacionales sobre la variación composicional de los crudos pesados, y su contribución en la extracción de crudos pesados.

Figura 23

Gráfica de coeficientes PLS para el análisis composicional SARA.



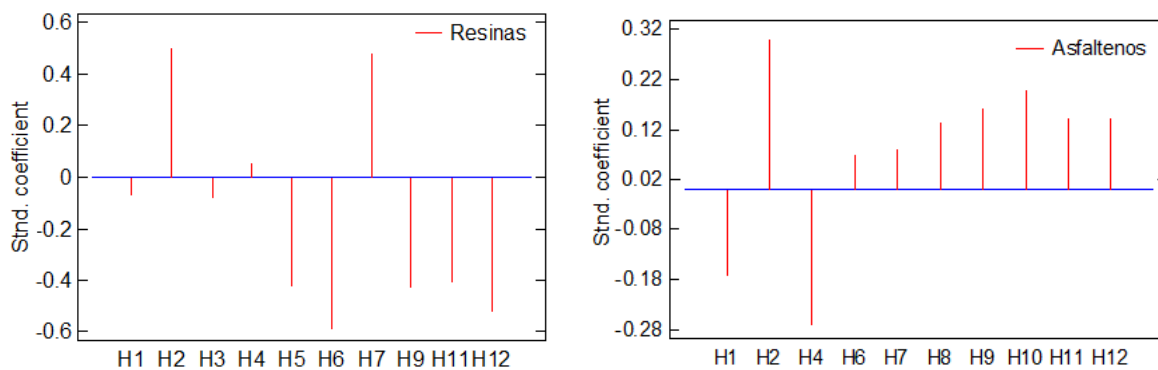
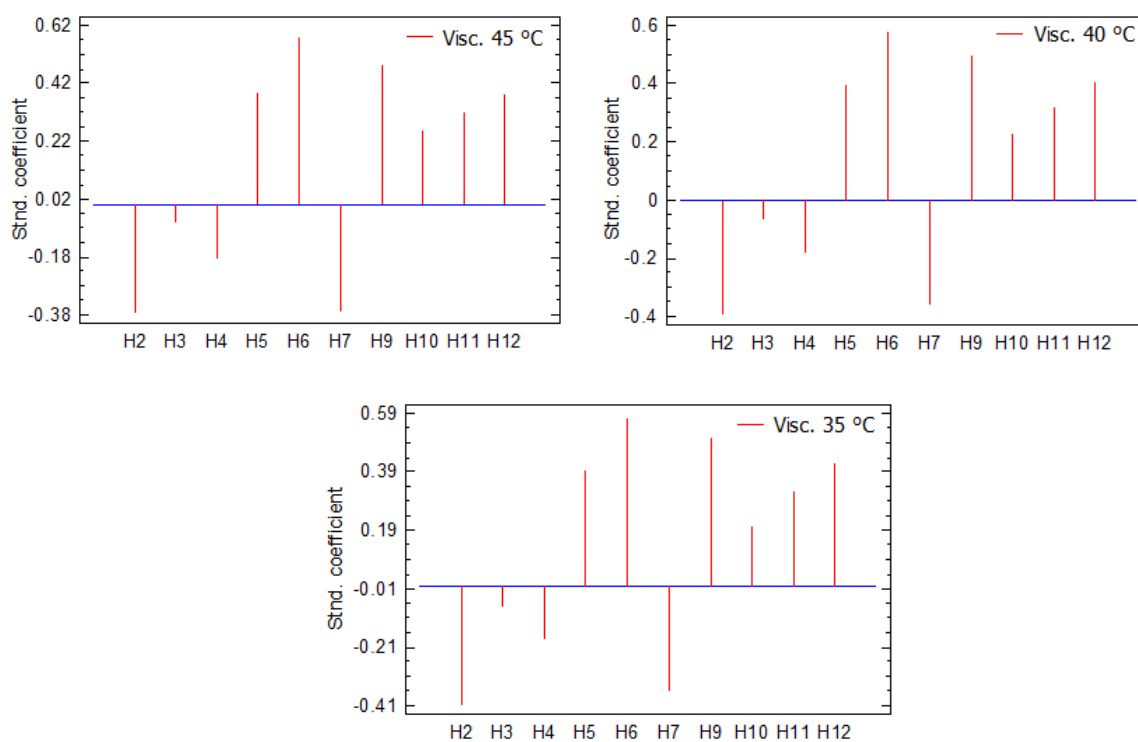


Figura 24

Gráfica de coeficientes PLS para las viscosidades.



En general, los estudios realizados mostraron el efecto del naftenato de hierro sobre los crudos presentaron variaciones importantes en el contenido de resinas y asfaltenos, esta disminución puede atribuirse a cambios en la estructura de los asfaltenos, y un aumento en el contenido de saturados. El fenómeno podría explicarse por la capacidad de coordinación que presenta el hierro con compuestos orgánicos de azufre, esta afinidad podría generar una activación del átomo de carbono adyacente al azufre permitiendo que sea atacado por un

nucleófilo como el agua ocasionando una ruptura entre el enlace C-S (Fan et al., 2001). Lo anterior también podría explicar por qué los crudos sometidos exclusivamente al proceso térmico no presentaron variaciones tan destacadas como los catalizados.

La disminución en la viscosidad podría darse por la capacidad del naftenato de hierro de favorecer la ocurrencia de reacciones de desalquilación e hidrogenación en las fracciones más complejas del crudo (resinas y asfaltenos) dando lugar a moléculas de menor peso molecular, como compuestos aromáticos y alifáticos, respaldando resultados similares a los obtenidos por otros autores en crudos colombianos sometidos a condiciones semejantes. (P. León, 2019; Núñez-Méndez et al., 2021; Salas & Núñez, 2020). La adición del catalizador produce una mejoría en las propiedades de los crudos colombianos estudiados, esta mejoría se presenta de diferente magnitud, pero con tendencias similares para cada crudo y su naturaleza promoviendo la formación de productos más livianos debido a las múltiples reacciones que ocurren entre el crudo y el catalizador. Finalmente, a partir de los resultados se logró determinar que el crudo original 2 y sus crudos mejorados mediante acuatermolisis y acuatermolisis catalítica fueron los que menos cambiaron en su composición SARA y viscosidad, mientras que el crudo 1 fue el que más cambio en sus propiedades seguido del crudo 3. A pesar que la naturaleza de los tres crudos de partida son crudos pesados, se puede indicar que estos crudos presentan una reactividad diferente y depende de las especies constituyentes.

4. Conclusiones

Según el análisis de la variación composicional en los crudos, se observaron cambios favorables para dos de los tres crudos estudiados; obteniéndose un aumento en la fracción saturada y una disminución en los asfáltenos de hasta 25.89% para el proceso de mejoramiento con catalizador.

El naftenato de hierro presenta una reacción catalítica favorable en la disminución de la viscosidad en los crudos pesados colombianos. Esta reducción se relaciona a cambios en la estructura química del crudo, ya que aquellos crudos con mayor porcentaje de conversión en sus fracciones SARA presentaron una mayor reducción de la viscosidad; lo anterior también puede apoyarse en que existe un aumento en los componentes ligeros del crudo y una disminución en los pesados.

Para relacionar el efecto de las condiciones de vapor con y sin catalizador se desarrollaron modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con y sin catalizador, usando la información de RMN-1H y métodos quimiométricos (PLS). Todos los modelos desarrollados con RMN-1H-PLS mostraron coeficientes de correlación R^2 superiores a 99 %. Así mismo, los modelos obtenidos presentaron coeficientes de validación cruzada $CV-q^2$ superiores a 90.6. Además, los valores de P-value fueron inferiores a 0.05, lo cual puede indicar que los modelos desarrollados en este estudio tienen un nivel de confianza del 95%.

Finalmente, para la determinación exitosa de los cambios composicionales del proceso de acuatermolisis y acuatermolisis catalítica con naftenato de hierro, se debe tener en cuenta la naturaleza del crudo, por lo que tanto el catalizador como el proceso de mejoramiento térmico se relaciona de una manera distinta al interactuar con cada crudo; sin embargo, realizar este tipo de análisis resulta importante ya que permite reconocer aquellos crudos que son más sensibles a estos procesos térmicos.

5. Recomendaciones

Con el propósito de aumentar la producción intelectual relacionada al presente tema de investigación, las autoras recomiendan indagar en los siguientes aspectos:

Implementar más pruebas complementarias como espectrometría de masas MS-MALDI TOF, espectroscopia de RMN-13C, destilación simulada y gravedad API.

Realizar pruebas de desplazamiento en condiciones representativas de la inyección de vapor con catalizadores, con la finalidad de comprender el comportamiento de los crudos pesados en condiciones dinámicas.

Analizar desde el punto de vista financiero la factibilidad de la implementación del Naftenato de hierro como catalizador en procesos de inyección de vapor, mediante herramientas de simulación con CMG.

6. Bibliografía

- Alciaturi, C., Escobar, M., de la Cruz, C., & Rincón, C. (2003). Partial least squares (PLS) regression and its application to coal analysis. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 26, 197–204. <https://produccioncientificaluz.org/index.php/tecnica/article/view/5823>
- Ariza, D. (2016). *Separación fraccionamiento y caracterización de resinas de un crudo pesado colombiano mediante técnicas espectroscópicas* [Universidad Industrial de Santander]. https://uids-primo.hosted.exlibrisgroup.com/permalink/f/1gjmsqs/uids_bucaramanga178228
- Ariza León, E. (2011). DE LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS QUÉ ES CLAVE PARA DIAGNOSTICAR LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS. *Fuentes, el reventón energético*, 9(1). <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2419>
- Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J.-M., Verstraete, J., Espinat, D., & Quoineaud, A.-A. (2010). Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*, 24(2), 1051–1062. <https://doi.org/10.1021/ef900599v>
- Ecopetrol S.A. (2014). El petróleo y su mundo. *Unidad de Comunicaciones Corporativas de Ecopetrol*, 31. <https://files.ecopetrol.com.co/web/esp/el-petroleo-y-su-mundo-comprimido.pdf>
- 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 & Fuels*, 15. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>
- García González, M. A., Sánchez Mendonza, E., Waksman Minsky, N. H., & Saucedo, A. L. (2022). Fundamentos y analogías para entender mejor la espectroscopía de RMN.

- Educación química*, 33(4), 3–13.
<https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2022.4.0.81520>
- Groenzin, H., & Mullins, O. C. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy & Fuels*, 14(3), 677–684.
<https://doi.org/10.1021/ef990225z>
- Huang, S., Cao, M., & Cheng, L. (2018). Experimental Study on Aquathermolysis of Different Viscosity Heavy Oil with Superheated Steam. *Energy & Fuels*, 32(4), 4850–4858. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00181>
- Hyne, J. (1986). *Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation*.
<https://archive.org/details/aquathermolysiss00hyne>
- Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V, Vakhin, A., Sitnov, S. A., Akhmadiyarov, A., Varfolomeev, M., & Nourgaliev, D. (2017). Catalytic heavy oil upgrading by steam injection with using of transition metals catalysts. *Neftyanoe khozyaystvo - Oil Industry*, 30–34. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-8-30-34>
- Laurella, S. (2017). *Resonancia magnética nuclear una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares* (1a ed.). Universidad Nacional de La plata.
- León, A. Y., Guzman, A., Laverde, D., Chaudhari, R. V, Subramaniam, B., & Bravo-Suárez, J. J. (2017). Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene. *Energy & Fuels*, 31(4), 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>
- León, P. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor* [Tesis de Maestría, Universidad

- Industrial de Santander]. https://uids-primero.hosted.exlibrisgroup.com/permalink/f/1gjmsqs/uids_bucaramanga187742
- Li, C., Huang, W., Zhou, C., & Chen, Y. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. *Fuel*, 257, 115779. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115779>
- Li, Y.-R., Li, Q.-Y., Wang, X.-D., Yu, L.-G., & Yang, J. (2018). Aquathermolysis of heavy crude oil with ferric oleate catalyst. *Petroleum Science*, 15. <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0246-x>
- Maity, S., Ancheyta, J., & Marroquín, G. (2010). Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels*, 14(5). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100230k>
- Mcmurry, J. (2009). *Química Orgánica* (7a ed.).
- Meléndez, L. (2014). *Predicción de Propiedades fisicoquímicas de Productos Destilados del Delayed Coking de Fondos de Vacío a Partir de Parámetros Estructurales Determinados por Espectroscopía Infrarroja Ftir-atr y Métodos Quimiométricos*. Universidad Industrial de Santander.
- Molina, Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels*, 21(3), 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/ef060335n>
- Molina V, D., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2010). Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*, 89(1), 185–192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.021>

- Morantes, L. (2019). *Estudio comparativo de sub-fracciones de asfaltenos en sistemas modelo: estructura, agregación y estabilidad coloidal* [Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander].
<https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/3f86b1e0-6fe8-4803-b58e-199ea46cc655/content>
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, *157*, 219–231.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
- Núñez Méndez, K., Salas-Chia, L., Molina-V, D., Muñoz Navarro, S., León, P., & León, A. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy & Fuels*, *35*.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142>
- Ovalles, C., Rivero, V., & Salazar, A. (2015). Downhole Upgrading of Orinoco Basin Extra-Heavy Crude Oil Using Hydrogen Donors under Steam Injection Conditions. Effect of the Presence of Iron Nanocatalysts. *Catalysts*, *5*, 286–297.
<https://doi.org/10.3390/catal5010286>
- Poveda, J., & Molina-V, D. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *84–85*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>
- Rivas, O., Campos, E., & Borges, L. (1988). Experimental Evaluation of Transition Metals Salt Solutions as Additives in Steam Recovery Processes. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://onepetro.org/SPEATCE/proceedings-abstract/88SPE/All-88SPE/SPE-18076-MS/72417>
- Rodríguez, S., & Villamil, D. (2018). *EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE UN PROYECTO PILOTO DE INYECCIÓN CONTINUA DE VAPOR, USANDO LAS*

LÍNEAS DE TENDENCIAS OBTENIDAS DE LOS KPIS Y LAS PROPIEDADES DEL YACIMIENTO DE UN ESTUDIO DE CASO [Fundación Universidad de América]. <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7200>

Salas, L., León, P., & Mousalli, V. (2023). INFLUENCIA DE PARÁMETROS OPERACIONALES DE LA INYECCIÓN DE VAPOR SOBRE LAS PROPIEDADES DE CRUDOS PESADOS SOMETIDOS A REACCIONES DE ACUATERMÓLISIS. *Fuentes, El reventón energético*, 21(1), 65–81. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/14381/13015>

Salas, L., & Núñez, M. (2020). *Efecto de la concentración de catalizador sobre la acuatermólisis catalítica en procesos de inyección continua de vapor*. https://uids-primo.hosted.exlibrisgroup.com/primo-explore/fulldisplay?docid=uids_bucaramanga189151&context=L&vid=UIDS&lang=es_CO&search_scope=uids_completo&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=uids_tab&query=any,contains,Efecto%20de%20la%20concentraci%C3%B3n%20de%20catalizador%20sobre%20la%20acuaterm%C3%B3lisis%20catal%C3%A9tica%20en%20procesos%20de%20inyecc%C3%B3n%20continua%20de%20vapor.&mode=Basic

Sanabria, J. (2023). *Caracterización fisicoquímica de un crudo pesado sometido a acuatermólisis catalítica mediante métodos convencionales y técnicas analíticas* [Universidad Industrial de Santander]. <https://noesis.uis.edu.co/items/9bb548b9-4276-4b61-a809-b5ba63e83611>

Sepulveda, S. (2018). *CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS Y SUBFRACCIONES DERIVADOS DE ASFALTITAS PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIONES GEOGRAFICAS DE COLOMBIA* [recurso electronico]. UIS. <https://uids-primo.hosted.exlibrisgroup.com/primo->

explore/fulldisplay?docid=uids_bucaramanga185225&context=L&vid=UIDS&lang=es_CO&search_scope=uids_completo&adaptor=Local%20Search%20Engine&ab=uids_tab&query=any,contains,CARACTERIZACION%20ESTRUCTURAL%20DE%20ASFALTENOS%20Y%20SUBFRACCIONES%20DERIVADOS%20DE%20ASFALTITAS%20PROVENIENTES%20DE%20DIFERENTES%20REGIONES%20GEOGRAFICAS%20DE%20COLOMBIA%20&mode=Basic

Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2009). *Principios de análisis instrumental* (6a ed.).

Speight, J. (2014). ANALYTICAL METHODS. En *Handbook of Petroleum Product Analysis* (Vol. 53, pp. 26–47).

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118986370.ch2>

Vakhin, A., Firdavs, A., Sergey, K., & Igor, A. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I – changes in composition of saturated hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*.

Vakhin, A. V. (2022). Rock Mineral Components’ Effects on Heavy and Shale Oil Transformation during Aquathermolysis. *Energies*, 15(16).

<https://doi.org/10.3390/en15166047>

Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S.

A., Mukhamatdinov, I. I., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2018).

Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I–changes in composition of saturated hydrocarbons. *Petroleum*

Science and Technology, 36(21), 1829–1836.

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

Vazquez, N. (2009). *Evaluación del efecto de la reacción de desplazamiento de agua en la conversión de residuales de vacío utilizando nanopartículas como catalizadores*.

<http://saber.ucv.ve/handle/10872/17293>

Wade, L., & Simek, J. (2017). *Organic chemistry* (9a ed.).

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>