

# REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

Análisis de la reactividad de crudos pesados aplicando recobro térmico con catalizadores  
y técnicas espectroscópicas

Adan Yovani León Bermúdez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Especialista en Ingeniería de Yacimientos

Director

Henderson Iván Quintero Pérez

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Emiliano Ariza León

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Especialización en Ingeniería de Yacimientos

Bucaramanga

2024

**Dedicatoria**

A Dios rey celestial, mi fortaleza en todo momento. A la memoria de mis padres, Ana Belén por su amor y apoyo ilimitado en el verdadero camino de la vida, Adan por su amor, sacrificio y comprensión. Gracias madre y padre por el legado que dejaron en mi para luchar y cumplir con los sueños. A mi suegra Edilia Parra, por la confianza y apoyo incondicional, por brindarme tantas oportunidades en los momentos más difíciles, Dios te llene de bendiciones.

Cada momento especial de mi vida, como este logro lo quiero dedicar a mi esposa Liset por llenarme de amor, motivación y esperanza. A mis hijos Natalie y Dylan por ser ese motor y dejarme ver lo hermosa y maravillosa que es la vida. Lis, Natalie y Dylan, ustedes son mi verdadero motivo de felicidad. La luz y las bendiciones de Dios siempre estén en nuestro hogar y en el corazón de nuestras futuras generaciones.

## **Agradecimientos**

De manera muy especial, agradezco:

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos EIP, por brindarme el apoyo y la oportunidad de realizar estos estudios.

A los grupos: Grupo de Investigaciones en Corrosión, Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Grupo de Investigación Recobro Mejorado, Laboratorio de Microscopía y al laboratorio de Espectrometría de Masas de la Universidad Industrial de Santander, por su valiosa colaboración y por ofrecerme espacios de análisis y debate en el campo de la investigación. Mi agradecimiento también a las personas profesionales y amigos que forman parte de estos grupos, cuyas experiencias enriquecedoras contribuyeron a mi desarrollo académico. Al Ph.D, Henderson Iván Quintero Pérez, por su apoyo constante a lo largo de este proyecto.

Mi más profundo agradecimiento al profesor y amigo Emiliano Ariza León por sus valiosos consejos, orientación, enseñanza y colaboración constante a lo largo de este proceso. A los profesores Darío Yesid Peña y Daniel Ricardo Molina, por su motivación constante y las experiencias compartidas, tanto en el ámbito profesional como en la vida personal. A mi sobrino Edinson Mendoza, por ser un amigo incondicional, siempre brindándome apoyo.

Gracias a todos por ser parte fundamental de este logro.

# REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

## Tabla de contenido

1. ESTADO DEL ARTE DE LA TÉCNICA DE INYECCIÓN DE VAPOR CON CATALIZADORES.....	12
1.1 Métodos de Recobro Mejorado .....	12
1.1.1    Proceso de Inyección de Vapor .....	13
1.1.2    Proceso de Inyección de Vapor con Catalizadores .....	16
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo General.....	21
2.2 Objetivos específicos .....	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Materiales.....	22
3.2 Pruebas de Acuatermólisis Catalítica.....	22
3.3 Pruebas de Caracterización .....	24
3.3.1 Análisis Composicional SARA .....	24
3.3.2 Medición de la Viscosidad.....	25
3.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo .....	27
3.4 Modelos de Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales PLS.....	28
4. RESULTADOS .....	31
4.1 Caracterización de Crudos Obtenidos en Condiciones Termocatalíticas .....	31
4.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ATR y Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales, PLS.....	39
5. CONCLUSIONES .....	47
6. RECOMENDACIONES .....	49
7. BIBLIOGRAFÍA.....	50
ANEXOS .....	54

Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades de crudos convencionales, crudos pesados y extrapesados.....	122
<b>Tabla 2.</b> Energías de activación promedio para la ruptura de algunos enlaces presentes en los hidrocarburos.....	19
<b>Tabla 3.</b> Análisis FT-IR para crudos y sus fracciones.....	27
<b>Tabla 4.</b> Propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos.....	31
<b>Tabla 5.</b> Parámetros estadísticos de los modelos PLS de las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados.....	44

# REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático de un yacimiento de petróleo multicapa. ....	15
<b>Figura 2.</b> Esquema de un proceso de inyección continua de vapor. ....	16
<b>Figura 3.</b> Síntesis de la acuatermólisis catalítica. ....	17
<b>Figura 4.</b> Subprocesos de la acuatermólisis. ....	18
<b>Figura 5.</b> Reacciones de acuatermólisis en resinas y asfáltenos. ....	19
<b>Figura 6.</b> Diagrama del equipo para pruebas termoquímicas: 1- Baño de arena fluidizada, 2- reactor, 3- óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), 4- motor de velocidad variable, 5- controlador de temperatura y flujo de aire, 6- compresor de aire. ....	23
<b>Figura 7.</b> Metodología de fraccionamiento SARA. ....	24
<b>Figura 8.</b> Montaje para la medición de la viscosidad de crudos. ....	25
<b>Figura 9.</b> Espectrómetro de infrarrojo Nicolet™ Summit™ FTIR - ATR. ....	27
<b>Figura 10.</b> Análisis composicional: a-distribución SARA y b- variación de las fracciones SARA. ....	32
<b>Figura 11.</b> Curvas de viscosidad para crudos en condiciones de acuatermólisis: a- crudo A, b- crudo B, y c- crudo C. ....	34
<b>Figura 12.</b> Efecto de la acuatermólisis catalítica sobre la reducción de viscosidad en crudos pesados (@ 35 °C). ....	35
<b>Figura 13.</b> Espectros de masas MALDI TOF-TOF para crudos mejorados con la acuatermólisis catalítica: a- crudo A, Y b- asfaltenos del crudo a. ....	37
<b>Figura 14.</b> Distribución de pesos moleculares promedio obtenidos por espectrometría de masas MALDI TOF-TOF: a- crudos, y b- asfaltenos. ....	38
<b>Figura 15.</b> Espectros de infrarrojo FTIR-ATR: a- crudo C y b- asfaltenos C. ....	40

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

**Figura 16.** Caracterización mediante parámetros moleculares promedio de espectroscopia de infrarrojo: a- análisis de crudos, y b- análisis de asfaltenos. ....41

**Figura 17.** Gráficos de dispersión de entre los valores medidos y predichos en modelos PLS: a-Saturados, b-aromáticos, c-resinas, d-asfaltenos y e-viscosidad (@60 °C).....45

# REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

## Resumen

**Título:** Análisis de la reactividad de crudos pesados aplicando recobro térmico con catalizadores y técnicas espectroscópicas\*

**Autor:** Adan Yovani León Bermúdez\*\*

**Palabras Clave:** Crudos pesados, naftenato de hierro, acuatermolisis catalítica, espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, modelos PLS.

### Descripción:

Los métodos de recobro mejorado son fundamentales para extraer el crudo remanente de los yacimientos, en donde procesos de inyección de vapor son considerados como una ruta prometedora. Por lo tanto, en este estudio, se evaluó el efecto termoquímico con catalizador en la mejora de las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados colombianos, utilizando el proceso de inyección de vapor con precursores liposolubles de catalizadores. Las pruebas de interacción fluido-fluido se realizaron sobre tres crudos pesados (A, B y C) en condiciones representativas de inyección de vapor con naftenato de hierro (NFe 100ppm/Fe) en un reactor batch, a 270 °C y 800 psi, durante 66 horas. Se analizaron propiedades fisicoquímicas como viscosidad y análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

Los resultados mostraron que los crudos A, C y B, tratados termoquímicamente con NFe, presentaron reducciones de viscosidad (@60°C) del 10.3, 33.8 y 44.4%, respectivamente, en comparación con el crudo original. Estos cambios están relacionados con modificaciones estructurales de las fracciones del crudo, siendo los crudos con mayores alteraciones en su composición SARA los que mostraron mayores reducciones de viscosidad. Esta disminución de viscosidad está vinculada con el aumento de componentes ligeros y la disminución de fracciones pesadas.

Adicionalmente, los parámetros moleculares promedio de aromaticidad, oxidación y sulfuración obtenidos por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR confirmaron que la reactividad de los crudos está asociada con la naturaleza químicas de sus especies. Con la finalidad de relacionar las propiedades fisicoquímicas y la información FTIR-ATR se desarrollaron modelos multivariados por mínimos cuadrados parciales (PLS). Los modelos para las fracciones SARA y viscosidad mostraron coeficientes de correlación R<sup>2</sup> y CV-q<sup>2</sup> en el intervalo de 0.982 a 0.999, y entre 0.946 a 0.997, indicando que los modelos PLS son una herramienta adecuada para controlar y analizar las condiciones operacionales en el recobro mejorado de crudos pesados.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Henderson Iván Quintero Pérez Ph.D, Codirector; Emiliano Ariza León Ph.D.

## Abstract

**Title:** Analysis of the reactivity of heavy crude oils using thermal recovery with catalysts and spectroscopic techniques\*.

**Author:** Adan Yovani León Bermúdez. \*\*

**Key Words:** Heavy crude oils, iron naphthenate, catalytic aquathermolysis, FTIR-ATR infrared spectroscopy, PLS models.

Enhanced oil recovery (EOR) methods are crucial for extracting the remaining oil from reservoirs, where steam injection processes being considered a promising pathway. Therefore, in this study, the thermochemical effect with a catalyst on the improvement of the physicochemical properties of Colombian heavy crudes was evaluated, using a steam injection process with liposoluble catalyst precursors. Fluid-fluid interaction tests were conducted on three heavy crudes (A, B, and C) under representative steam injection conditions with iron naphthenate (NFe 100 ppm/Fe) in a batch reactor at 270 °C and 800 psi for 66 hours. Physicochemical properties such as viscosity and SARA analysis (saturates, aromatics, resins, and asphaltenes) were assessed.

The results showed that crudes A, C, and B, thermochemically treated with NFe, exhibited viscosity reductions (@60°C) of 10.3, 33.8, and 44.4%, respectively, compared to the original crude. These changes are associated with structural modifications in the crude oil fractions, with crudes showing more significant alterations in their SARA composition achieving greater viscosity reductions. This decrease in viscosity is linked to an increase in light components and a decrease in heavy fractions.

Additionally, the average molecular parameters of aromaticity, oxidation, and sulfurization obtained by FTIR-ATR infrared spectroscopy confirmed that the reactivity of the crudes is related to the chemical nature of their species. To relate the physicochemical properties and FTIR-ATR information, multivariate models using partial least squares (PLS) were developed. The models for the SARA fractions and viscosity showed correlation coefficients ( $R^2$ ) and cross-validation ( $CV-q^2$ ) in the range of 0.982 to 0.999, and between 0.946 to 0.997, indicating that PLS models are a suitable tool for controlling and analyzing operational conditions in enhanced recovery of heavy crudes.

---

\* Degree work

\*\* Physico-Chemical Engineering Faculty. School of Petroleum Engineering. Director: Henderson Iván Quintero Pérez Ph.D, Codirector; Emiliano Ariza León Ph.D.

### Introducción

Diferentes estadísticas mundiales indican la existencia de reservas probadas de petróleo, en donde el 70 % está constituido por crudos pesados, extrapesados y arenas bituminosas, los cuales se consolidan como el foco y desafío para la industria petrolera actual, principalmente para el área de recobro mejorado. Considerando lo anterior, Colombia no es ajeno a esta situación, teniendo en cuenta que la producción de crudo pesado y extra pesado en los últimos años ha aumentado y su proyección indica que su participación podría alcanzar cifras superiores al 60 % en los próximos años (Alboudwarej et al., 2006; Malagón et al., 2016).

Teniendo en cuenta las características de composición y movilidad de los crudos pesados, la explotación de estos yacimientos por métodos de producción primaria y secundaria es limitada. Consecuentemente, para mejorar estos inconvenientes existe la necesidad de realizar constantes estudios para el desarrollo de nuevas herramientas y tecnologías direccionadas al recobro mejorado de crudos pesados, con la finalidad de fortalecer la industria y la academia. Dentro de los métodos de recobro mejorado, los procesos de recobro térmico juegan un papel importante y tienen como propósito principal aumentar la temperatura del yacimiento para generar diferentes mecanismos de recuperación que permitan incrementar el factor de recobro. Estos mecanismos incluyen efectos como la reducción de la viscosidad y el mejoramiento del crudo y, están relacionados de gran manera al tipo de crudo presente en el medio poroso y las condiciones operacionales establecidas durante el proceso. Los procesos de recobro térmico están asociados principalmente a la inyección cíclica y continua de vapor, las cuales pueden aplicarse de manera híbrida en conjunto con solventes y catalizadores (Mohammed et al., 2013; Hao et al., 2015; Cao et al., 2016).

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

En este sentido, la inyección de vapor en presencia de catalizadores conocida como acuatermólisis catalítica, permite mejorar las propiedades del crudo en el yacimiento a partir de un amplio número de reacciones, y bajo condiciones apropiadas se da lugar a la formación de nuevas especies que conducen a la producción de hidrocarburos de menor peso molecular (Montgomery et al., 2013; Huang et al., 2019). De esta manera, el mejoramiento del crudo con la tecnología híbrida de inyección de vapor permite no solo producir fluidos de mayor valor comercial, sino a su vez genera un incremento en el factor de recobro de petróleo.

En la actualidad se han reportado estudios de la tecnología híbrida de inyección de vapor para aumentar la producción de crudos pesados, pero existe la necesidad de establecer las mejores condiciones de operación como temperatura, tiempo de reacción y tipo de catalizador en crudos pesados, teniendo en cuenta que el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas depende del rompimiento de los enlaces químicos y de la presencia de ciertas especies químicas (Desouky et al., 2013; Zhao et al., 2014; Li et al., 2020). Por tanto, este trabajo de investigación pretende dar solución a la pregunta del problema ¿Cuál es el impacto de la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados colombianos sobre la eficiencia del proceso de inyección de vapor con catalizadores liposolubles?

Para cumplir lo anterior, en este proyecto se busca incluir como aspectos a tener en cuenta la naturaleza de los crudos para comprender su reactividad en el proceso de acuatermólisis catalítica, usando técnicas contempladas de análisis de separación SARA, Viscosidad, espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas MALDI TOF-TOF, entre otras. Finalmente, con los resultados de caracterización en conjunto con la información de FTIR-ATR se considera desarrollar modelos multivariados mediante mínimos cuadrados parciales PLS, siendo una herramienta de gran interés para evaluar las condiciones de recobro térmico sobre la calidad de los crudos mejorados en cortos periodos de tiempo. Lo anterior, permitirá contribuir sobre el conocimiento del efecto de la tecnología de acuatermólisis catalítica en diferentes escenarios y la evaluación integral del posible desempeño del proceso en condiciones de yacimiento.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

### 1. ESTADO DEL ARTE DE LA TÉCNICA DE INYECCIÓN DE VAPOR CON CATALIZADORES

#### 1.1 Métodos de Recobro Mejorado

Los crudos no convencionales principalmente los crudos pesados, crudos extrapesados y bitumen representan una parte importante de las reservas mundiales de petróleo totales. Las tendencias mundiales muestran un aumento en las reservas de crudos pesados y extrapesados, en donde se proyecta que dos tercios del petróleo original en sitio (OOIP) tiende a permanecer como petróleo remanente después de agotados los métodos de recuperación primaria y secundaria (Alboudwarej et al., 2006; Kokal et al., 2010).

Los crudos pesados y extrapesados se caracterizan por tener bajos valores API, viscosidades superiores a 1000 cp, y de acuerdo a su composición presentan mayores contenidos de resinas y asfaltenos, con cantidades considerables de metales pesados y heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno en los intervalos comprendidos entre 1.3-10.2, 0.6-3.3 y 1.4-3.0 % en peso, respectivamente. En la tabla 1 se muestra el intervalo de la distribución composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y las propiedades representativas para diferentes clases de crudos del mundo (Santos et al., 2014).

**Tabla 1.** Propiedades de crudos convencionales, crudos pesados y extrapesados.

Clase de crudo	Asfaltenos	Resinas	Saturados + Aromáticos	Viscosidad, Cp	API
Convencional	< 0.1 – 12	3 – 22	67 – 97	Intermedio:	Liviano: API ≥ 31
Medio y Pesado	5 – 15	14 – 39	24 – 64	10 - 100	Medio: 22 ≤ API < 31
Extrapesado	7 - 29	29 - 39	< 39	Extrapesado: 100 - 10000	Pesado: 10 ≤ API < 22 Extrapesado: API ≤ 10

*Fuente: Santos et al., 2014.*

Los crudos pesados y extrapesados presentan retos en la explotación, transporte y refinación, dado que estos crudos poseen propiedades particulares como mayor contenido de resinas y asfaltenos en comparación con los crudos convencionales,

## **REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES**

lo cual hace imposible su producción de forma natural. A partir de numerosas investigaciones y desarrollo de diferentes tecnologías se ha reportado que los procesos térmicos como la inyección de vapor permite no solo la producción de estos crudos, sino que además permite obtener altos porcentajes de recobro. Asimismo, con la técnica de inyección de vapor se obtienen efectos favorables en las etapas como drenaje gravitacional, inyección de energía al yacimiento en forma de calor, destilación y difusión de hidrocarburos livianos para lograr extraer mayores cantidades de crudo. Sin embargo, la tasa de recuperación depende de las propiedades particulares del crudo y yacimiento.

El recobro mejorado (EOR) se refiere a los métodos aplicados para reducir la saturación de petróleo residual después de los métodos de recuperación primaria y secundaria. Los procesos de recuperación mejorados utilizan efectos térmicos y químicos para modificar el comportamiento de fases y mejorar tanto la relación de movilidad como la interacción roca-fluido. El incremento de la temperatura induce la expansión de los fluidos, debido a la formación de hidrocarburos livianos como consecuencia de cierto grado de rotura en los componentes del crudo original. Por tanto, la variación composicional generada produce un efecto significativo en la reducción de la viscosidad y el mejoramiento del crudo (Donaldson & Chilingarian, 1985; Green & Willhite, 1998). Dentro de los principales procesos que utilizan métodos térmicos se destacan la inyección cíclica de vapor, la inyección continua de vapor y la combustión in situ. Por tal motivo, estos procesos han sido estudiados y aplicados tanto de forma convencional como de manera híbrida que incluyen la coinyección de vapor con solventes y catalizadores, entre otros (Muraza et al. 2015; Ahmad et al., 2019).

### **1.1.1 Proceso de Inyección de Vapor**

La inyección de vapor en sus diferentes modalidades se constituye como la técnica predominante para la explotación de yacimientos de crudo pesado, aportando un incremento alrededor del 10 a 50 % del petróleo original en sitio (OOIP). La inyección de vapor de agua tiene como propósito principal aumentar la temperatura del yacimiento para favorecer la ocurrencia de una serie de mecanismos de

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

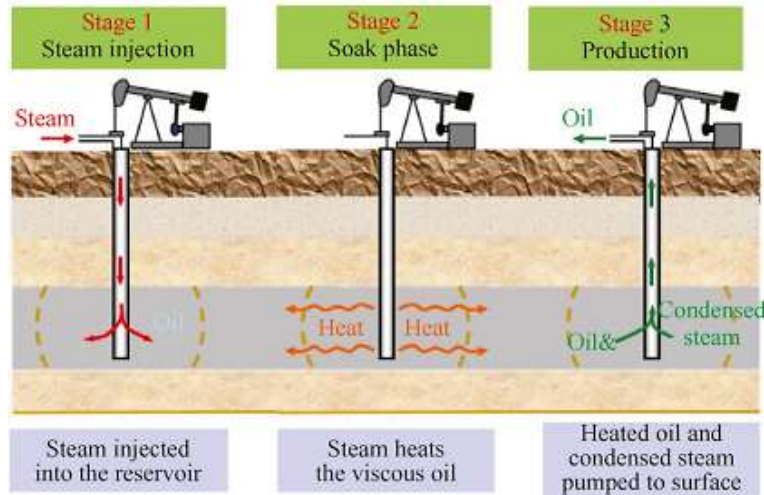
recuperación que permitan incrementar el factor de recobro de petróleo (petróleo recuperado/petróleo original en sitio).

La presencia del vapor en el yacimiento y su inevitable contacto con los fluidos presentes en el medio poroso genera efectos tales como: la reducción de la viscosidad del crudo, la expansión térmica de los fluidos, pequeños cambios en la mojabilidad de la roca y la destilación de las fracciones livianas del crudo. La intensidad con la que actúa cada uno de estos mecanismos está directamente relacionado con la energía suministrada con el vapor y el tipo de crudo presente en el yacimiento; mientras que para un crudo pesado prima la reducción de la viscosidad, para crudos más livianos se hace más evidente la destilación de los volátiles. En relación al proceso de inyección de vapor se puede realizar de manera cíclica o continua. Sin embargo, varios autores consideran que la inyección cíclica en algunos casos puede actuar como un proceso de estímulo previo a la inyección de manera continua (Kokal et al., 2010; Chunsheng et al., 2017).

**- Inyección cíclica de vapor:** La estimulación con vapor cíclico es una técnica en donde se estimulan los pozos mediante la inyección de vapor a alta presión y temperatura durante un periodo prolongado y posteriormente se abren de nuevo a producción. Durante la inyección cíclica se estimulan la producción mediante la generación de una cámara de vapor en las cercanías de los pozos. Este proceso se caracteriza por tres etapas: inyección, remojo y producción. Durante la etapa de inyección, la producción es detenida para de esta manera inyectar vapor de forma continua por una o tres semanas. Posteriormente, el pozo es cerrado tanto en inyección como en producción, con el propósito de permitir la transferencia y distribución del calor inyectado. Finalmente, el pozo es abierto y su producción de petróleo incrementa significativamente durante los primeros meses hasta que declina a la tasa original o inicial. La duración y condiciones de operación de cada una de estas etapas está relacionada con las propiedades del fluido y el yacimiento (Fan et al., 2022). Por ejemplo, el pozo vertical está ubicado en el centro del yacimiento, y este puede incluir una o varias capas delgadas y diferentes capas

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

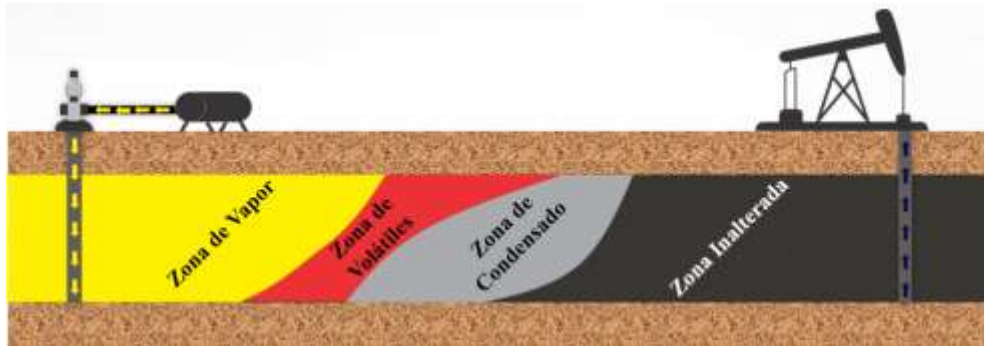
permeables separadas por capas intermedias. En la figura 1 se muestran algunos supuestos de modelos.



Fuente: Gomaa et al., 2023.

**Figura 1.** Diagrama esquemático de un yacimiento de petróleo multicapa.

- **Inyección continua de vapor.** Mediante un arreglo geométrico de pozos productores e inyectores, este proceso busca inyectar de forma continua vapor a las formaciones de interés. De esta forma, se generan no solo efectos térmicos, sino, además, se logran efectos significativos de desplazamiento producto de la posterior condensación del vapor de agua. Al ingresar el vapor al yacimiento, este se eleva por diferencia de densidades hasta que encuentra una barrera impermeable. Con el transcurrir del tiempo y asociado a la continuidad de la inyección, se forma la denominada zona de vapor. Las fracciones livianas del aceite que se encuentran en este espacio se vaporizan formando conjuntamente una sola fase en estado vapor. A medida que esta fase se mueve en el yacimiento, transfiere calor, y su temperatura disminuye, dando lugar a fenómenos de condensación que forman el banco de agua caliente y aceite destilado. La vaporización, transporte y condensación de las fracciones de aceite establecen un proceso dinámico, y mantienen un banco de destilado que empuja el aceite del yacimiento hacia los pozos de producción como se representa en la figura 2 (Alikhlalov et al., 2011).



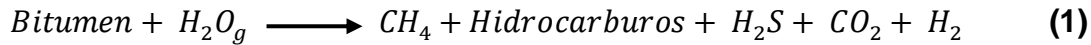
Fuente: Alikhlalov et al., 2011.

**Figura 2.** Esquema de un proceso de inyección continua de vapor.

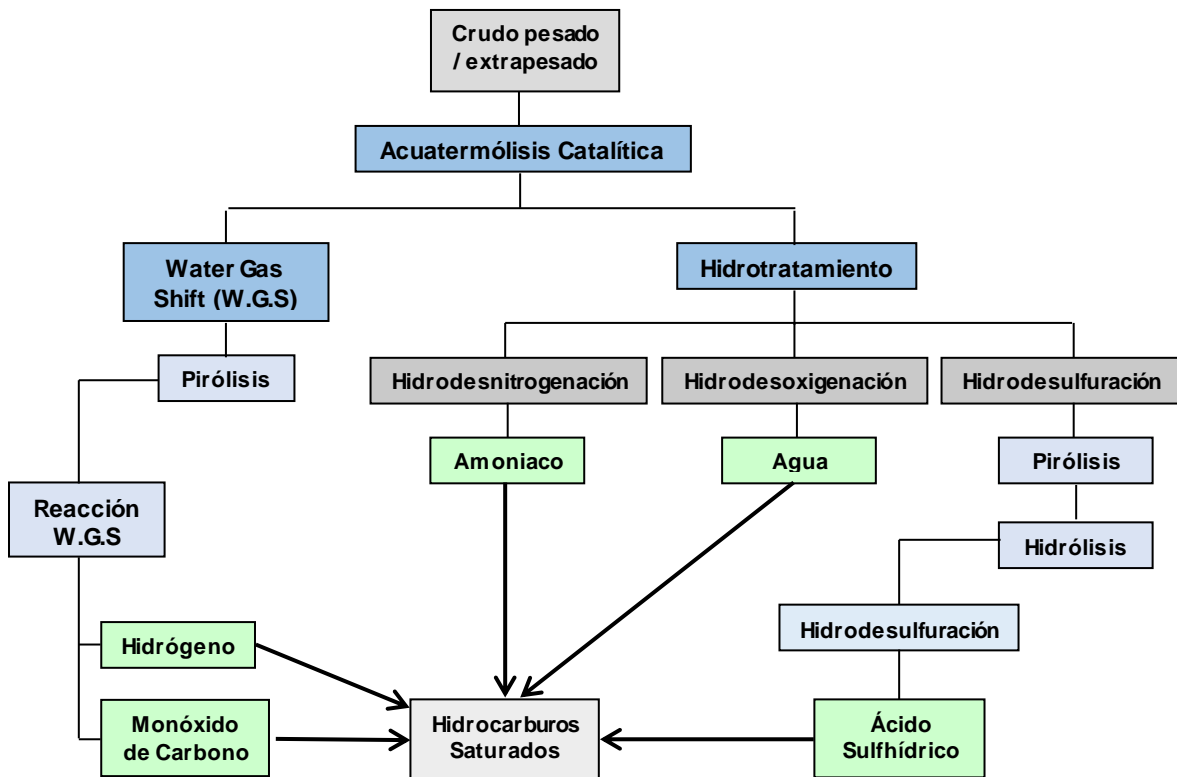
### 1.1.2 Proceso de Inyección de Vapor con Catalizadores

Durante la inyección de vapor, en un volumen determinado del yacimiento, se generan las condiciones de presión y temperatura adecuadas para que el vapor de agua inyectado reaccione con algunos hidrocarburos y minerales del yacimiento. Esto genera efectos adicionales como cambios en la composición y propiedades del crudo de forma permanente. De esta manera, aunque por más de treinta años este proceso térmico fue considerado como un proceso netamente físico, los resultados de investigaciones y proyectos a escala comercial comprobaron la hipótesis de la ocurrencia de estas reacciones químicas. Hyne (1986), definió estas reacciones químicas como acuatermólisis, haciendo referencia al proceso químico que resulta del contacto del aceite pesado o arenas petrolíferas con agua a altas temperaturas sin importar su fase. Diferentes investigadores han enfocado sus esfuerzos en establecer un esquema de reacción para este fenómeno químico (Lamoureux et al., 2005, Huang et al., 2019). Sin embargo, el esquema con mayor aceptación ha sido el planteado por Hyne (1986), teniendo en cuenta las condiciones de las pruebas experimentales realizadas y los productos evidenciados tanto a nivel de laboratorio como los primeros proyectos pilotos. La ecuación 1 esquematiza la reacción general de la acuatermólisis, resaltando la producción de dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, monóxido de carbono e hidrocarburos de menor peso molecular.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



La conversión de la fase líquida del crudo a condiciones convencionales del proceso es baja, a menos de que las reacciones sean catalizadas por metales de transición o minerales, obteniendo resultados análogos a los que ocurren en procesos a temperaturas más elevadas como las alcanzadas durante la combustión in situ. Por tanto, el uso de catalizadores puede mejorar la reacción de pirólisis al disminuir la energía de activación en el rompimiento de los enlaces. En la figura 3, se muestra el esquema general de las reacciones en el proceso de acuatermolisis en presencia de catalizadores. En forma general la acuatermolisis catalítica está compuesta por las reacciones de Water Gas Shift e hidrotratamiento, los cuales son llevados a cabo por las reacciones de pirólisis, hidrólisis, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO), e hidrocarburos livianos y amoníaco  $\text{NH}_3$  (Hyne, 1986; Muraza et al., 2015).

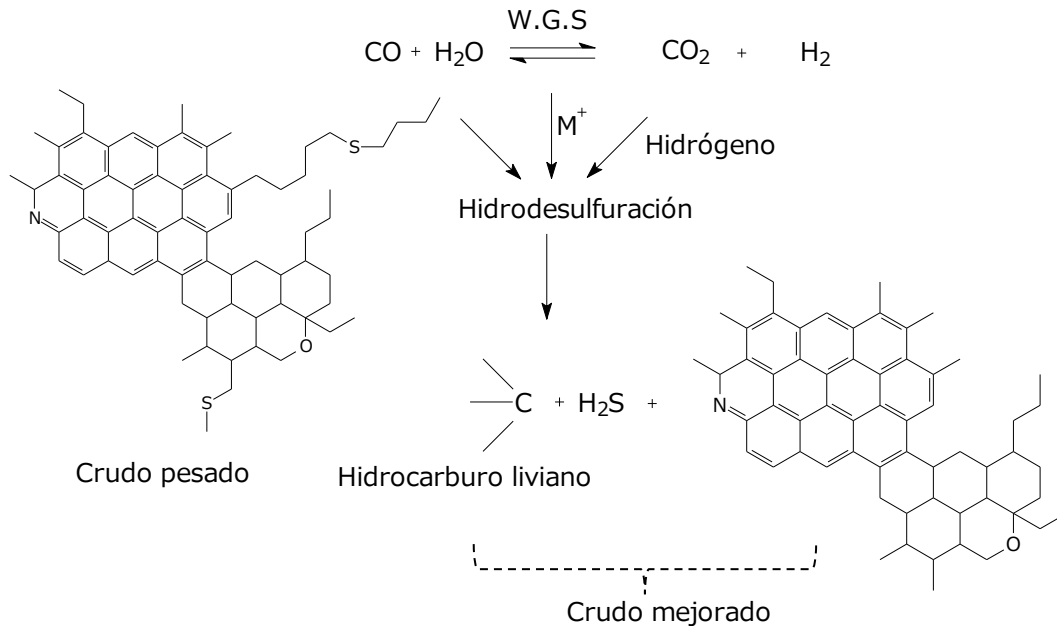


Fuente: Hyne, (1986).

Figura 3. Síntesis de la acuatermolisis catalítica.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

En la figura 4 se representa un esquema general de la participación de los compuestos organosulfurados de las familias sulfuros y disulfuros, tales como el tiolano y el tiofeno son los principales iniciadores de las secuencias de acuatermólisis (Hyne 1986; Fajun et al., 2014).



Fuente: Fajun et al., 2014.

**Figura 4.** Subprocesos de la acuatermólisis.

De esta manera, la presencia de este tipo de estructuras químicas en el crudo es de vital importancia para la ocurrencia de los subprocesos mencionados. La figura 4 esquematiza las reacciones ocurridas durante el proceso de acuatermólisis, haciendo énfasis en el rompimiento de los componentes organosulfurados del crudo y los subprocesos anteriormente mencionados. En cuanto a la ventana de temperatura donde la acuatermólisis ha sido establecida se encuentra en un rango de 200 a 300 °C, donde la producción de residuos sólidos (coque) y de gas es poco significativa. Sin embargo, a temperaturas típicas del proceso de inyección de vapor el producto obtenido en mayor proporción es el ácido sulfhídrico. Esto se debe a que la energía de activación necesaria para la ruptura de los enlaces carbono-azufre es menor en comparación que la energía necesaria para el rompimiento de enlaces

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

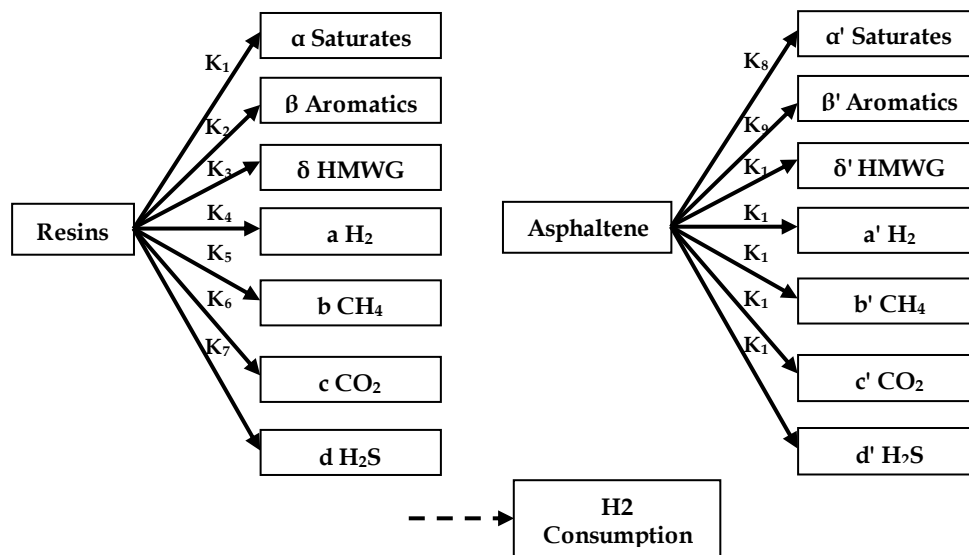
carbono-oxígeno y carbono-carbono, como se reporta en la tabla 2 (Zhang et al., 2012).

**Tabla 2.** Energías de activación promedio para la ruptura de algunos enlaces presentes en los hidrocarburos.

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

Fuente: Zhang et al., 2012.

Combinando los resultados del análisis de destilación simulada y los reportes de literatura, se puede indicar que el proceso de inyección con vapor en presencia catalizadores está gobernado por las reacciones de acuatermólisis en donde las fracciones complejas como las fracciones de resinas y asfaltenos producen nuevas especies de menor complejidad como fracciones de saturados, fracción de aromáticos y gases  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  y gases de mayor peso molecular HMWG, entre otros (Kapadia et al., 2013; Montgomery et al., 2013; Huang et al., 2019). Con la finalidad de esclarecer los resultados, en la figura 5 se muestran las reacciones paralelas de primer orden representativas en este proceso.



Fuente: Huang et al., 2019

**Figura 5.** Reacciones de acuatermólisis en resinas y asfáltenos.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

Los coeficientes estequiométricos de las reacciones se obtienen a partir de los resultados del balance de masa, cromatografía de gases y el peso molecular promedio de los reactivos y los productos. La conversión de la fase líquida del crudo a condiciones convencionales del proceso es muy baja a menos de que las reacciones sean catalizadas por metales pesados o por minerales, obteniendo resultados análogos a los que ocurren en procesos a temperaturas superiores a 300 °C. El resultado de la acuatermolisis de crudos pesados bajo efecto de catalizadores y condiciones adecuadas de temperatura y composición, lleva al incremento de la fracción de saturados y aromáticos, y en simultáneo a la disminución de asfaltenos y resinas, disminuyendo a su vez el peso molecular aparente y su viscosidad. Desde que este efecto empezó a considerarse posible, diferentes estudios han sido realizados para evaluar la viabilidad del mejoramiento *in situ* a condiciones de un proceso de inyección de vapor usando tanto catalizadores comerciales como experimentales (Kapadia et al., 2015; Salas-Chia et al., 2023).

Por otra parte, varios investigadores han realizado estudios de interacción roca-fluido en autoclaves y equipos de desplazamiento, los cuales han centrado su interés en la mejora de propiedades del crudo como gravedad API, relación hidrogeno-carbono, análisis SARA y viscosidad (Mecón et al., 2022; Urazov et al., 2022; Abdelsalam et al., 2023). De la misma manera, generar mejoras sobre el crudo en yacimiento podría visualizarse como un mecanismo de recuperación adicional durante el proceso de recobro mejorado, pues la reducción de la viscosidad de forma permanente facilitaría su movimiento en el medio poroso. Adicionalmente, no solo se estaría aumentando la producción, sino a su vez se estarían produciendo fluidos con mayor valor comercial, disminuyendo así la intensidad de los tratamientos implementados a nivel de refinería y transporte.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo General

Analizar la reactividad de crudos pesados aplicando recobro térmico con catalizadores y técnicas espectroscópicas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Establecer el efecto de la acuatermolisis catalítica para tres (3) crudos pesados colombianos en un reactor batch, a partir de condiciones constantes de temperatura, concentración de catalizador y tiempo de reacción previamente establecidas.
- Analizar el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados en condiciones de acuatermolisis catalítica, a partir del análisis de viscosidad, composición SARA y distribución de peso molecular por espectrometría de masas MALDI-TOF.
- Evaluar la relación entre la reactividad del proceso de la acuatermolisis catalítica sobre las propiedades de los crudos pesados, usando espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR y modelos multivariados.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

Para las pruebas de reactividad fueron seleccionados tres (3) crudos pesados colombianos con gravedad °API en el intervalo de 8 a 12.8. Para las pruebas de reactividad se utilizó naftenato de hierro (6% en peso de hierro, Strem Chemicals). La separación de asfaltenos y maltenos se realizó siguiendo las normas ASTM D6560 y ASTM D2007. La separación de las fracciones SARA se realizó en presencia de diferentes disolventes como n-heptano (99%, Sigma-Aldrich), diclorometano (99.5%, Fisher Scientific) y metanol (99.8%, Fisher Scientific). Adicionalmente, se utilizaron como materiales adsorbentes gel de sílice (Sigma-Aldrich, P/N 214396), alúmina (Sigma-Aldrich, P/N 199443) y Florisil (Sigma-Aldrich, P/N46384).

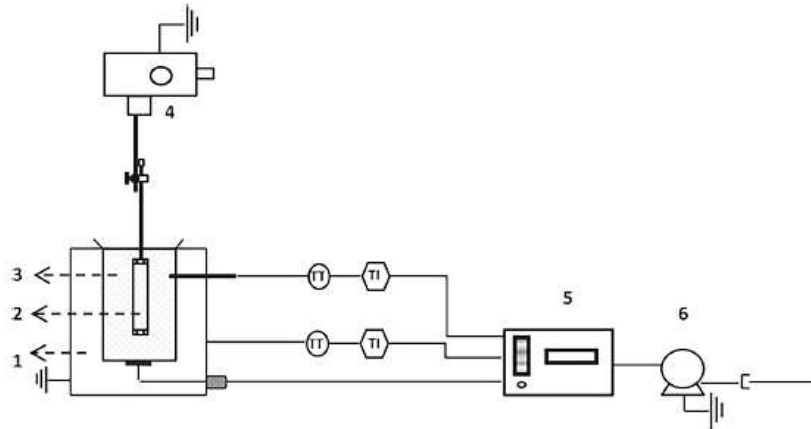
#### 3.2 Pruebas de Acuatermólisis Catalítica

Las pruebas de reactividad se realizaron en un reactor batch de 170 cm<sup>3</sup> a escala laboratorio. El cilindro y las líneas del reactor fueron fabricadas en acero inoxidable 316 con la finalidad de establecer condiciones seguras de integridad. Para cada una de las pruebas se agregan cantidades de crudo y agua con proporción en masa de 2:1. Las reacciones se realizaron bajo condiciones de temperatura y presión a 270 °C y 800 psi, durante 66 horas de reacción. En el proceso se utilizó naftenato de hierro como precursor con concentración de 100 ppm con respecto al ion metálico de hierro. Adicionalmente, el reactor se presurizó con nitrógeno a temperatura ambiente para garantizar la presión deseada a condiciones de yacimiento. Antes de iniciar las pruebas de reactividad el reactor se debe purgar tres (3) veces con nitrógeno para asegurar la eliminación de trazas de aire.

El dispositivo y cada una de las partes involucradas para el desarrollo de las pruebas se muestran en la figura 6. Por una parte, el calentamiento lo proporciona el baño de arena fluidizada (1) y el controlador de temperatura (5) con resistencias eléctricas

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

de 220V. El reactor (2) contiene una válvula de aguja Bonnet por donde entra el gas nitrógeno y sale los gases después de la reacción. El reactor se presuriza con N<sub>2</sub> a temperatura ambiente a presión inicial requerida para asegurar la presión de saturación de vapor a la temperatura de 270 °C.



**Fuente:** Nunez et al., 2020

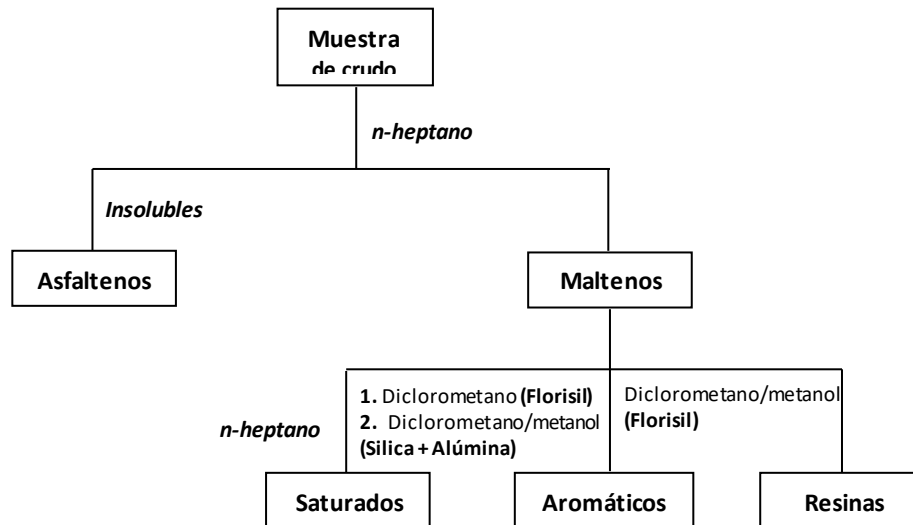
**Figura 6.** Diagrama del equipo para pruebas termoquímicas: 1- Baño de arena fluidizada, 2- reactor, 3- óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 4- motor de velocidad variable, 5- controlador de temperatura y flujo de aire, 6- compresor de aire.

El reactor se conecta por el cuello al agitador mecánico del motor de velocidad variable (4) para mantener homogénea la mezcla de fluidos. El baño fluidizado es un recipiente cilíndrico que contiene partículas de óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3). Estas partículas se mantienen como un lecho fluidizado a condiciones isotérmicas, mediante la inyección de aire con un compresor (6). Después del tiempo de reacción el reactor se retira del sistema y se deja enfriar hasta temperatura ambiente usando un baño de agua con hielo. El crudo mejorado y el agua se separan empleando una centrífuga Hettich Universal 320 R, con una velocidad de 15000 rpm durante 20 minutos. Finalmente, se realiza el balance de masa de los productos por gravimetría (León et al., 2024).

### 3.3 Pruebas de Caracterización

#### 3.3.1 Análisis Composicional SARA

El proceso de separación SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) corresponde a los procedimientos descritos en las normas ASTM D6560 y ASTM D2007 como se ilustra en la Figura 7.



Fuente: León et al., 2017

**Figura 7.** Metodología de fraccionamiento SARA.

En el proceso de separación se adicionan 40 ml de n-heptano sobre 1 gramo de crudo previamente pesado en un balón esmerilado de 250 ml. Luego, el balón con la mezcla es sometido a calentamiento en reflujo por un periodo de 1 hora. Una vez terminado el proceso de calentamiento la mezcla se deja en reposo durante 24 horas. Posteriormente la mezcla es filtrada usando papel Whatman número 42 con ayuda de una bomba de vacío, en donde es retenida la fracción de asfaltenos. El papel filtro y los asfaltenos son calentados en un horno a 95 °C durante 24 horas. Los asfaltenos se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet con n-heptano para remover los maltenos aun presentes. Adicionalmente, la muestra de asfaltenos se somete a una segunda extracción Soxhlet con tolueno. Finalmente, el tolueno es separado de los asfaltenos por rotovaporación.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

El fraccionamiento de los maltenos (saturados, aromáticos y resinas) se realizó mediante cromatografía de columna abierta usando solventes de diferente polaridad. En este montaje se utilizaron dos columnas una encima de otra, cada una con una fase estacionaria diferente. La columna superior se empaco con Florisil (~20 cm de altura), mientras la columna inferior fue empacada con los adsorbentes silica gel (~20 cm de altura, parte inferior de la columna) y alúmina (~20 cm de altura, parte superior de la columna). Se agregó aproximadamente 1 g de maltenos en la columna superior, y se adicionaron 150 ml de n-heptano como eluyente para separar la fracción de saturados. La separación de los aromáticos se llevó a cabo con 100 ml de una mezcla diclorometano/metanol en una proporción 3:1. Luego, para la separación de las resinas se utilizaron 100 ml de una mezcla tolueno/metanol en la misma proporción. Finalmente, cada una de las fracciones fueron separadas libres de solvente por rotovaporación (León et al., 2017).

### 3.3.2 Medición de la Viscosidad

Para la medición de la viscosidad se utilizó el viscosímetro rotacional First Pro Plus®, marca Lamy Rheology Instruments©. Para la obtención de la curva de viscosidad tanto para los tres crudos originales como para los crudos mejorados durante la acuatermólisis catalítica, se realizaron mediciones bajo condiciones de temperatura de 35, 45 y 60 °C. Para los ensayos se empleó el husillo número 7 a una velocidad de 300 rpm (figura 8).



Fuente: Autor

**Figura 8.** Montaje para la medición de la viscosidad de crudos.

### 3.3.3 Espectrometría de masas MALDI – TOF

La técnica de espectrometría de masas MALDI TOF-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight) permite obtener iones en fase gaseosa, a partir de moléculas de los hidrocarburos. Las moléculas se ionizan en una variedad de fragmentos debido al efecto inducido por el método de ionización. Por tanto, la información del patrón de fragmentos ionizados puede ser usado para el análisis de un compuesto o mezcla de interés. Los iones generados son acelerados y separados de acuerdo con su relación masa/carga ( $m/z$ ), por la acción de un campo eléctrico pulsante y su registro es adquirido por el analizador de tiempo de vuelo con base en su relación  $m/z$ . De esta manera, los iones son representados en un espectro de masas de acuerdo a la intensidad o abundancia generada en función de la relación  $m/z$  (Pantoja et al., 2013; Zheng et al., 2015; Wu et al., 2024).

Las muestras de crudo y asfaltenos fueron disueltas en tolueno a una concentración de 2000 ppm, y luego se adicionó una alícuota de 1  $\mu$ l en el spot del target (porta muestras). Para la toma de espectros se utilizó una mezcla de péptidos como agente de calibración, el cual es depositado junto con la matriz en el spot del target.

Los espectros de masa MALDI TOF-TOF fueron adquiridos con el software Flexcontrol en el equipo ultraflex extreme de Bruker Daltonics, usando como fuente de iones un analizador TOF con láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd: YAG, 355nm), con rango de masas de hasta 500.000 Da con precisión de 1ppm. Posteriormente, los espectros adquiridos con el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo fueron procesados y suavizados con el software flexanalysis 3.3. Finalmente, el peso molecular promedio para cada una de las muestras se puede definir como la distribución de pesos moleculares del conjunto de iones,  $m/z$  (Lozano et al., 2016). El peso molecular se calculó con la ecuación 2.

$$PM = \frac{\sum I_i PM_i}{\sum I_i} \quad (2)$$

Donde: PM es el peso molecular promedio,  $I_i$  y  $PM_i$  son la intensidad y el peso molecular para cada especie  $m/z$ .

### 3.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo FTIR-ATR para los crudos originales y los crudos mejorados en condiciones de la acuatermolisis catalítica se realizó en un espectrómetro Nicolet™ Summit™ FTIR con una celda ATR, y un cristal de reflexión de diamante como se ilustra en la figura 9.



Fuente: Autor

**Figura 9.** Espectrómetro de infrarrojo Nicolet™ Summit™ FTIR - ATR.

La medición de los espectros se realizó en un solo paso en el rango de longitud de onda entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En la tabla 3 se muestran las principales señales del espectro de infrarrojo asociadas por grupo funcional y tipo de compuesto para crudos y sus fracciones.

**Tabla 3.** Análisis FT-IR para crudos y sus fracciones.

Longitud de onda, $\text{cm}^{-1}$	Tipo de compuesto
720	Movimiento $(\text{CH}_2)_n$ cadenas alifáticas con $n \geq 4$
745	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano =CH (4H)
810	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano =CH (2H, 3H)
860	Deformación de enlaces CH aromáticos fuera del plano, =CH
1030	Grupo sulfoxido, S=O
1375	Flexión simétrica del grupo metil, $-\text{CH}_3$
1455	Flexión simétrica del grupo metileno, $-\text{CH}_2$
1600	Estiramiento del enlace aromático, C=C
1710	Estiramiento grupo carboxílico, $-\text{C}=\text{O}$
2850	Estiramiento simétrico, $-\text{RCH}_2$
2860	Estiramiento simétrico, $-\text{RCH}_3$
2920	Estiramiento asimétrico, $-\text{RCH}_2$
2950	Estiramiento asimétrico, $-\text{RCH}_3$

**Fuente:** Li et al., 2013, Yusupova et al., 2017; Armynah et al., 2018; Afanasjeva et al., 2018

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

Para el análisis y comparación de los crudos y asfaltenos antes y después del proceso de acuatermolisis se seleccionaron los siguientes parámetros moleculares promedio: P<sub>1</sub>: A<sub>1600</sub>/A<sub>720</sub> (aromaticidad), P<sub>2</sub>: A<sub>1710</sub>/A<sub>1465</sub> (oxidación) y P<sub>3</sub>: A<sub>1030</sub>/A<sub>1465</sub> (sulfuración).

### 3.4 Modelos de Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales PLS

Es posible suponer que las propiedades fisicoquímicas de los crudos están relacionadas de una forma proporcional con la información del espectro de infrarrojo. Para determinar esta relación se ha seleccionado el método de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en el intervalo de longitud de onda entre 500 y 4000 cm<sup>-1</sup>. Los archivos espectrales se transformaron con el programa OMNIC Paradigm al formato ASCII y se exportaron a Statgraphics Centurion XVII (versión libre) para realizar los modelos. Entre tanto, una forma de mejorar la precisión de los modelos puede ser ajustando una reducción dimensional. Es importante mencionar que el tratamiento de la información no afecta la capacidad de predicción de los modelos y se reduce el tiempo de análisis. Por una parte, en los modelos por mínimos cuadrados parciales (PLS) se realiza una reducción de dimensionalidad de las variables independientes, y al mismo tiempo se genera una nueva proyección de características antes de la regresión final. Por tanto, la nueva información generada tiene dos propósitos: primero, generar menos variables independientes y, segundo, preservar la mayor información posible de los datos originales (Wold et al., 2001).

Para estimar los modelos PLS y la calidad de su predicción se empleó el método de regresión de validación cruzada (CV) con exclusión de uno. El propósito de la validación cruzada consiste en estimar n modelos de calibración, donde cada una de las n muestras de calibración se omite una a la vez. Cada modelo de calibración resultante se utiliza para determinar el valor de la variable dependiente de la muestra omitida, la cual actúa como una muestra de validación independiente. El proceso de omitir una muestra se repite hasta que se hayan omitido todas las muestras de calibración. Entre tanto, el mejor modelo de predicción es seleccionado de acuerdo al mayor valor del coeficiente de correlación al cuadrado para las

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

propiedades con validación cruzada CV-q<sup>2</sup> (ASTM E1655, 2005; Molina et al., 2007; Long et al., 202332). Los errores cuadráticos medios de calibración (RMSEC) y los errores cuadráticos medios de validación cruzada (RMSECV) se pueden calcular con las ecuaciones 3 y 4 (Ali et al., 2021).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,pre})^2} \quad (3)$$

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,pre(V)})^2} \quad (4)$$

Donde:  $y_{i,exp}$  representa el valor experimental para una muestra  $i$ , y  $n$  representa el número de muestras. Por otra parte, las variables  $y_{i,pre}$  y  $y_{i,pre(V)}$  representan los valores predichos en los modelos de calibración y validación.

En el Análisis PLS se descompone la matriz de variables independientes ( $X$ ) (Ecuación 5) y la matriz de variables dependientes ( $Y$ ) mediante combinaciones lineales correspondientes (Ecuación 6) (Vervoort et al., 2020).

$$X = TP^t + E \quad (5)$$

$$Y = UQ^t + F \quad (6)$$

Los vectores de error  $E$  y  $F$  ajustan el ruido del conjunto de datos de las variables dependientes ( $Y$ ) e independientes ( $X$ ). Asimismo, el modelo de linealidad se define de la siguiente manera (Ecuación 7).

$$Y = XB + E_{pre} \quad (7)$$

Siendo  $B$  y  $E_{pre}$  los coeficientes de linealidad del modelo y el error de predicción, respectivamente. Por otro lado, los coeficientes  $B$  se determinan con los pesos ( $W$ ) y las cargas ( $P$  y  $Q$ ) del modelo (Ecuación 8):

$$B = W(P^tW)Q^t \quad (8)$$

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

Por otro lado, la calidad de los modelos se puede determinar con los coeficientes de correlación  $R^2$  y los valores ajustados de  $R^2_{adj}$  usando las ecuaciones 9 y 10, respectivamente. En este caso, cuando los valores de los coeficientes  $R^2$  y  $R^2_{adj}$  sean mas cercanos a 1, el modelo tiene mejor rendimiento y es un indicador de la calidad del ajuste de la información (Ali et al., 2021).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,pre})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \bar{y}_{i,pre})^2} \quad (9)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{VAR_E}{VAR_T} \quad (10)$$

Donde:  $VAR_E = SSE/n$  y  $VAR_T = SS_T/n$  son estimaciones de las varianzas de los errores y las observaciones.

#### 4. RESULTADOS

##### 4.1 Caracterización de Crudos Obtenidos en Condiciones Termocatalíticas

En la Tabla 4 se muestran las propiedades fisicoquímicas de los crudos empleados para las pruebas de inyección de vapor con catalizadores, en condiciones estáticas a escala laboratorio.

**Tabla 4.** Propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos.

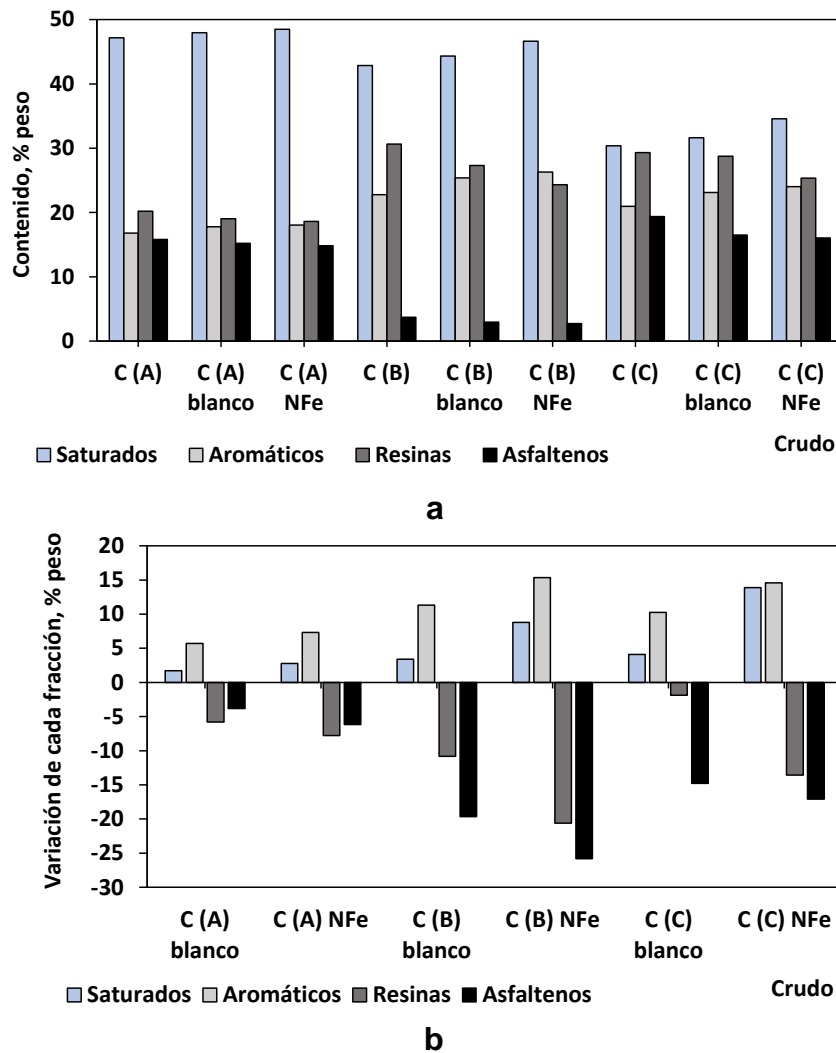
<b>Propiedad</b>	<b>Crudo A</b>	<b>Crudo B</b>	<b>Crudo C</b>
Gravedad API	7.8	12.3	12.4
Saturados, % peso	47.2	42.9	30.4
Aromáticos, % peso	16.8	22.8	20.9
Resinas, % peso	20.2	30.6	29.3
Asfaltenos, % peso	15.8	3.7	19.5
viscosidad cP @ 45 °C	372529.8	8317.4	42658.6
<b>Destilación ASTMD7169, (%Peso)</b>	<b>Temperatura, °C</b>		
5	264.6	278.7	213.5
10	318.3	319.5	272.5
20	397.1	381	352.9
30	466.1	430.3	423.4
40	546.5	479.3	498.2
50	627	535.5	591.2
60	686.7	599.3	677.9
70		665.5	
Fracción 540 °C+	39.1	50.7	44.1

Los resultados muestran que los valores de gravedad °API de los crudos seleccionados corresponden a crudos pesados (10 a 22.3 °API) y extrapesados (menores a 10 °API) en comparación a otros crudos de referencia (Sánchez et al., 2014). Por otra parte, la amplia variación composicional SARA y las viscosidades

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

permite indicar que los crudos presentan una variación significativa en sus componentes. La curva de destilación y el alto contenido de fracciones con punto de ebullición superiores a 540 °C (540 °C+) indica que los crudos son adecuados para el análisis del efecto de la acuatermolisis catalítica en presencia nافتنato de hierro (Khalil et al., 2017; Li et al., 2018).

En la figura 10 se muestra la distribución de la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los crudos originales (C), los blancos sometidos a condiciones de inyección de vapor (C blanco) y los sometidos a condiciones de inyección de vapor con nافتنato de hierro (C NFe).



Fuente: Autor

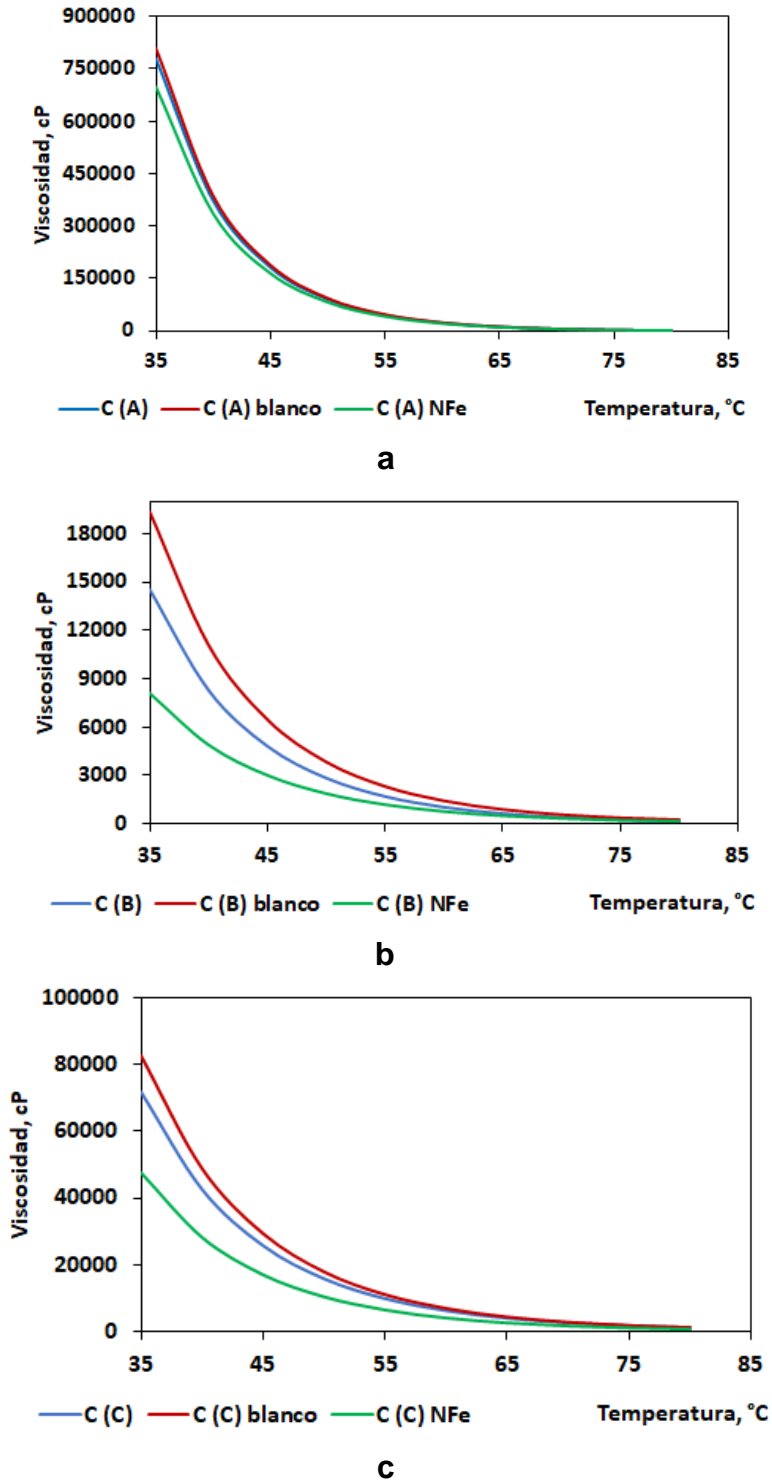
**Figura 10.** Análisis composicional: a-distribución SARA y b- variación de las fracciones SARA.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

En los resultados se aprecia un incremento en el contenido de la fracción de saturados y aromáticos en todos los crudos mejorados. Por una parte, en las pruebas realizadas en ausencia de catalizador se presentó un incremento porcentual en el contenido de saturados y aromáticos en el intervalo de 1.7 a 4.1 %, y entre 5.7 a 11.3 %, respectivamente. Entre tanto, los crudos mejorados en presencia de catalizador obtuvieron los mayores incrementos porcentuales en la fracción de saturados y aromáticos en el intervalo de 2.8 a 13.9 %, y de 7.3 y 11.4 % con respecto a los crudos originales. De igual manera, la conversión de asfaltenos y resinas fue mayor para las pruebas con catalizador, en donde se obtuvieron reducciones porcentuales en el intervalo de 6.2 a 25.8, y entre 7.8 a 20.6 %. Sin embargo, en las pruebas sin catalizadores la reducción porcentual en el contenido de asfaltenos y resinas estuvo en el intervalo de 3.8 a 19.6, y entre 1.9 a 10.8 %, respectivamente.

Se puede observar claramente que el precursor naftenato de hierro aplicado bajo las mismas condiciones termocatalíticas proporcionan diferencias significativas en la composición de los crudos mejorados en comparación a los crudos de partida. La disminución en el contenido de resinas y asfaltenos puede explicarse por la conversión hacia las fracciones de saturados y aromáticos (Vakhin et al., 2018, Li et al., 2018; Li et al., 2023). Esto indica que el naftenato de hierro puede promover la transformación de componentes pesados en componentes ligeros. A diferencia de los crudos B y C, los resultados permiten observar que el crudo A presenta un ligero cambio en las fracciones SARA bajo las condiciones experimentales dadas. Lo cual indica, que los crudos seleccionados presentan diferencias en la reactividad, y esto se debe posiblemente a la naturaleza de sus constituyentes. La figura 11 muestra el comportamiento de la viscosidad de los tres crudos originales (A, B y C) y los crudos mejorados bajo las condiciones experimentales establecidas. En condiciones de inyección de vapor sin naftenato de hierro los tres crudos (crudo blanco) presentan un aumento de la viscosidad en todo el intervalo de la temperatura. Lo anterior sucede debido a que algunas fracciones de los crudos experimentan reacciones de rupturas de enlaces y policondensación (Ovalles et al., 2015).

# REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



Fuente: Autor

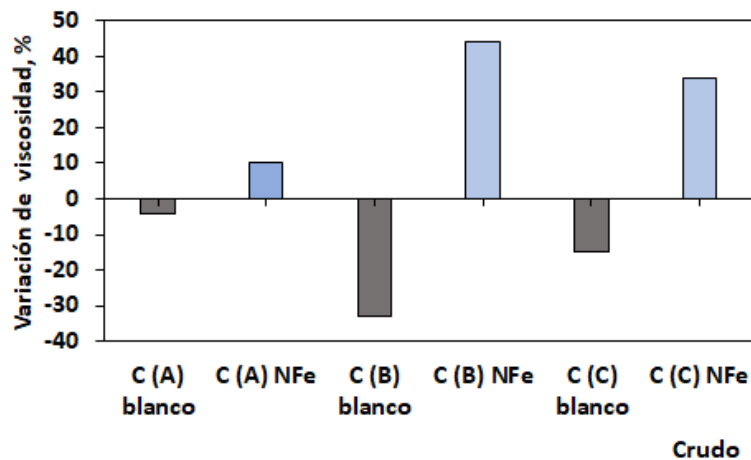
**Figura 11.** Curvas de viscosidad para crudos en condiciones de acuatermólisis: a- crudo A, b- crudo B, y c- crudo C.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

Por otra parte, la adición de naftenato de hierro mejora la reducción de viscosidad de los crudos, en donde esta reducción es significativa para temperaturas menores a 55 °C. Por ejemplo, la figura 12 muestra la reducción de viscosidad de los crudos mejorados con relación al crudo original. La reducción de la viscosidad ( $\Delta\mu$ ) se determinó con la ecuación 11.

$$\Delta\mu (\%) = \frac{100 \cdot (\mu_o - \mu)}{\mu_o} \quad (11)$$

Donde  $\Delta\mu (\%)$  es el porcentaje de reducción de viscosidad,  $\mu_o$  y  $\mu$  son las viscosidades del crudo original y del crudo mejorado. La viscosidad para ambos crudos esta expresada en centipoise (cP).



Fuente: Autor

**Figura 12.** Efecto de la acuatermolisis catalítica sobre la reducción de viscosidad en crudos pesados (@ 35 °C).

La adición del catalizador muestra un efecto significativo en la reducción de la viscosidad en el orden ascendente para el crudo A, C y B con valores alrededor de 10.3, 33.8 y 44.4 %, respectivamente. Mientras los crudos A, C y B en ausencia del catalizador mostraron incrementos en la viscosidad alrededor de 4.1 (-4.1), 15.2 (-15.2) y 32.9 % (-32.9). En este caso, los valores negativos reportados en la figura 7 indican que la viscosidad del crudo mejorado después de las pruebas térmicas es

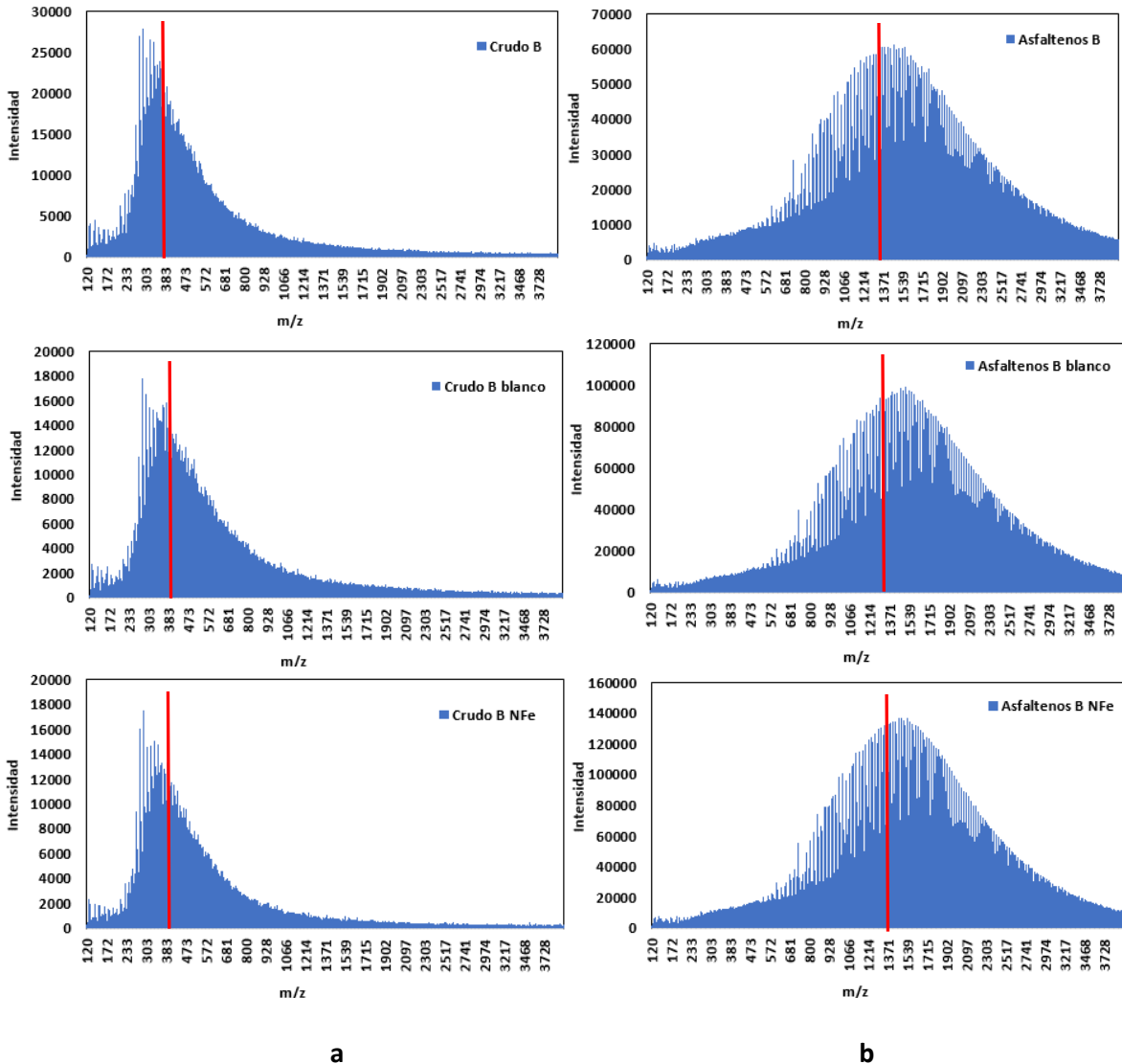
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

mayor a la viscosidad del crudo original. Los resultados indican que el naftenato de hierro es un precursor que demuestra eficiencia en la reducción de viscosidad de los crudos pesados, y su efecto es comparable con otros precursores aplicados en otras investigaciones (Li et al., 2028; Hu et al., 2023; Shi et al., 2023). Aunque la temperatura tiene un efecto significativo sobre el comportamiento de las reacciones por craqueo térmico; los resultados muestran que el uso del precursor de naftenato de hierro presenta un efecto favorable en las propiedades fisicoquímicas de los crudos como lo indica la tendencia de las curvas de viscosidad. Lo anterior se debe a la capacidad del hidrógeno en medio para regular las reacciones de radicales libres y la policondensación de hidrocarburos (Chen et al., 2010; Huang et al., 2019).

La figura 13 muestra los resultados sobre la distribución de pesos moleculares  $m/z$ , para el crudo B y sus crudos mejorados obtenidos en condiciones de inyección de vapor e inyección de vapor con naftenato de hierro. Asimismo, se muestran los asfaltenos extraídos del crudo B y de los crudos mejorados. En relación a los crudos y sus asfaltenos, se observa que sus constituyentes cubren un amplio intervalo de pesos moleculares de acuerdo a la relación  $m/z$ . Tanto el crudo A y sus crudos mejorados presentan mayor abundancia en el rango de masa entre 120 y 1500  $m/z$ . Mientras, los asfaltenos procedentes de los crudos muestran mayor abundancia en el rango de masa de 170 a 3500  $m/z$ , aproximadamente. En los anexos A, se muestran los resultados restantes para los crudos A y B, y sus asfaltenos.

La distribución de los iones en los espectros de masas revela que las especies constituyentes de los crudos presentan diferente complejidad, y esta complejidad se puede organizar en el orden descendente como crudo A > crudo C > crudo B. Por otra parte, en la gráfica 9 se reporta el peso molecular promedio de los crudos y sus asfaltenos, los cuales fueron determinados a partir de las intensidades y la relación  $m/z$  de cada especie. Los espectros de masas por MALDI TOF indican que los procesos termocatalíticos a condiciones de yacimiento (@ 27 °C y 800 psi) producen disminuciones significativas en las intensidades de las especies  $m/z$ . Adicionalmente, la influencia en gran medida sobre la distribución de las especies tanto en el crudo como en los asfaltenos la ejerce el catalizador a base de hierro.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



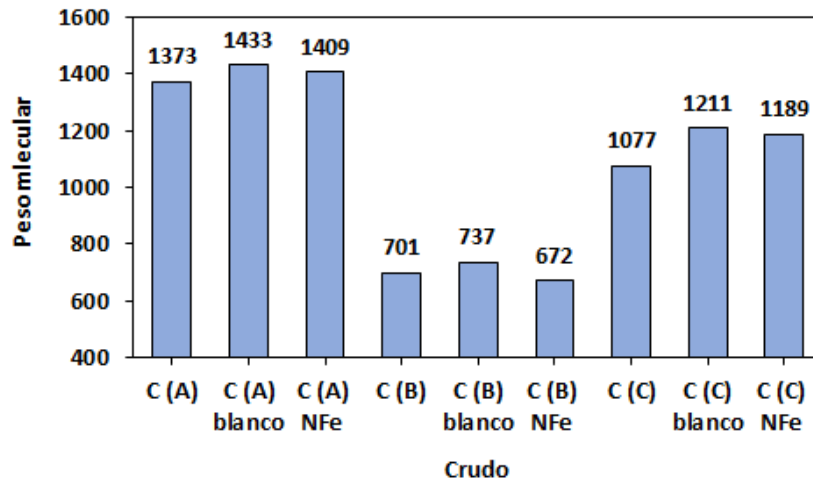
Fuente: Autor

**Figura 13.** Espectros de masas MALDI TOF-TOF para crudos mejorados con la acuatermolisis catalítica: a- crudo A, Y b- asfaltenos del crudo a.

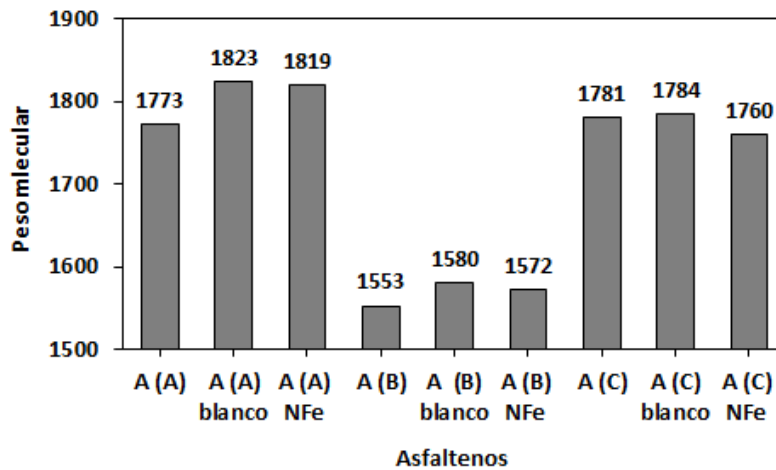
En la figura 14 se observa la distribución de pesos moleculares promedio para los crudos originales, los crudos mejorados y la fracción de asfaltenos obtenidos a partir del crudo. Es importante considerar que la técnica de espectrometría de masas MALDI TOF-TOF permite la ionización de fracciones polares como asfaltenos, resinas y aromáticos. En el caso de los compuestos no polares y débilmente polares como la fracción de saturados no es posible contemplar con exactitud su contenido. Sin embargo, para analizar este tipo de especies se pueden convertir en

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

compuestos fuertemente polares mediante síntesis química y luego analizarlos para determinar sus propiedades (Zhou et al., 2012, Li et al., 2022).



a



b

Fuente: Autor

**Figura 14.** Distribución de pesos moleculares promedio obtenidos por espectrometría de masas MALDI TOF-TOF: a- crudos, y b- asfaltenos.

Los resultados permiten observar que la distribución de los pesos moleculares de tanto de los crudos como de los asfaltenos después de los procesos térmicos son mayores en comparación a las muestras originales. Lo anterior se puede esclarecer al considerar que las fracciones complejas de los hidrocarburos, y tomando como ejemplo los asfaltenos están constituidos por estructuras aromáticas y cadenas

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

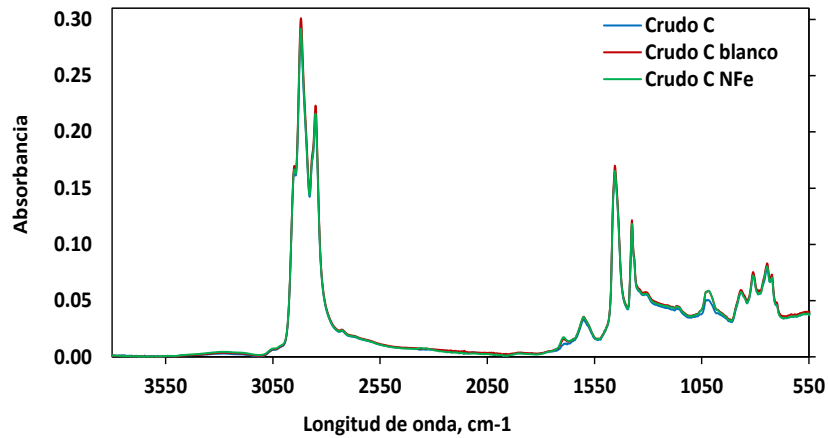
alquílicas, pero durante las condiciones térmicas una parte de los asfaltenos se transforman en nuevas fracciones de saturados, aromáticos, resinas. Como resultado se obtiene una segunda parte de asfaltenos con mayor condensación de anillos aromáticos y menor número de cadenas alquílicas. Sin embargo, los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con catalizadores y sus asfaltenos presentan una leve disminución en el peso molecular promedio en comparación a las muestras obtenidas en condiciones de inyección de vapor sin catalizador.

Es importante considerar que en las condiciones experimentales de esta investigación están dentro de la ventana operativa entre 200 y 300 °C, y bajo estas condiciones la reacción principal parece ser la del agua, que participa como catalizador, reactivo y disolvente. A su vez, la interacción química entre el petróleo crudo y el agua se genera por la presencia de compuestos organosulfurados (Hyne, 1986; Zhang et al., 2020). Adicionalmente, a partir de algunos resultados reportados en literatura se ha logrado establecer que en los procesos térmicos e incluyendo la acuatermólisis catalítica se presentan mecanismos de reacción asociados a la condensación, hidrogenación, isomerización, oxigenación, desulfuración y apertura de anillo, entre otras (Poutsma et al., 1990; D. Alharthy et al., 2022; Zhang et al., 2022).

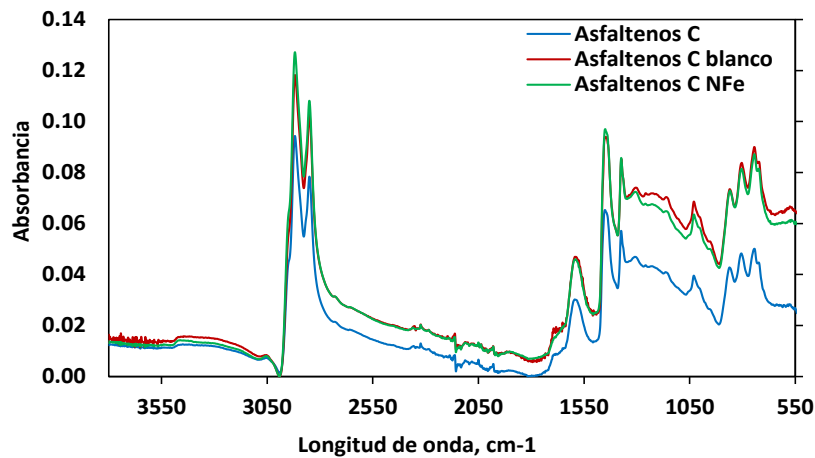
### **4.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ATR y Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales, PLS**

La Figura 15a muestra los espectros de infrarrojo FTIR-ATR del crudo original C, los crudos obtenidos después de los tratamientos térmicos. Además, en la figura 15b se muestran los espectros de la fracción de asfaltenos del crudo C antes y después de la acuatermólisis. Los espectros de la figura 15 muestran que los crudos y sus asfaltenos antes y después de los procesos térmicos generan absorbancias con diferentes intensidades para longitudes de ondas semejante, debido a las múltiples reacciones generadas. Los espectros de infrarrojo FTIR-ATR para los crudos A y B, y sus fracciones de asfaltenos se reportan en el anexo B.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



a



b

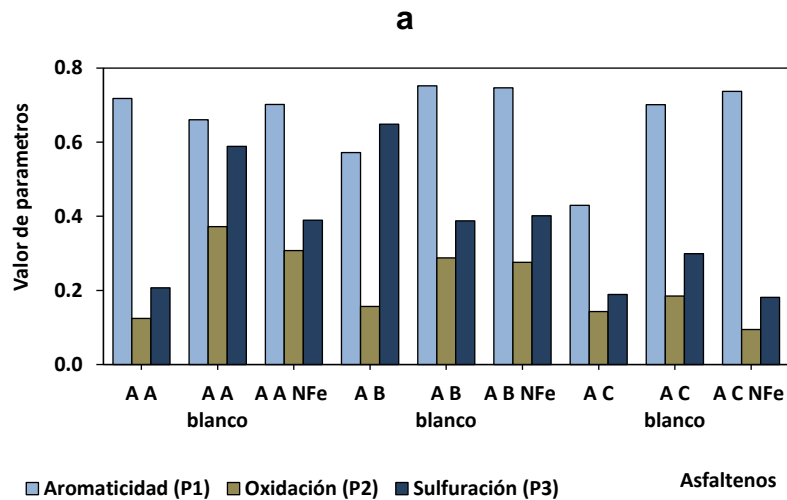
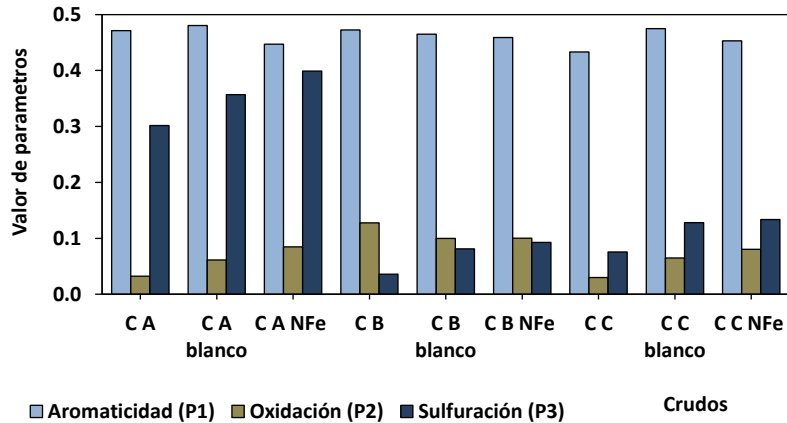
Fuente: Autor

**Figura 15.** Espectros de infrarrojo FTIR-ATR: a- crudo C y b- asfaltenos C.

En la figura 16 se muestran los parámetros moleculares promedio determinados para los crudos originales y mejorados con la fracción de asfaltenos. El parámetro molecular promedio de aromaticidad (P1) para los crudos mejorados A y B muestra una leve disminución después del proceso de inyección de vapor, pero la disminución incrementa en presencia de nftenato de hierro. Una posible

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

explicación es que estos dos crudos generen un mayor contenido de compuestos aromáticos simples de menor peso molecular con cadenas alifáticas largas, durante el proceso de reactividad. Adicionalmente, lo anterior también puede atribuirse a la rotura de puentes alquilo entre anillos aromáticos.



Fuente: Autor

**Figura 16.** Caracterización mediante parámetros moleculares promedio de espectroscopia de infrarrojo: a- análisis de crudos, y b- análisis de asfaltenos.

El parámetro de oxidación no presenta una tendencia definida, pero sus valores incrementan en los crudos mejorados A y C, mientras disminuye para los crudos mejorados procedentes del crudo B. El aumento del parámetro de oxidación en los crudos mejorados puede ser debido a la disminución de los grupos metileno,  $-CH_2$

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

o a la conservación de la concentración de grupos carbonilo y éster, entre otros. Por otra parte, los resultados muestran que gran parte de los asfaltenos presentan un incremento en el parámetro de aromaticidad, y al mismo tiempo un incremento en el parámetro de oxidación. Lo anterior está relacionado con el aumento en el número de enlaces C=C en las estructuras aromáticas, en comparación con la disminución de los grupos metilo y metileno en estructuras alquílicas. Por otra parte, si disminuye la cantidad de estructuras alquílicas y disminuye el parámetro de oxidación, se puede indicar que en las reacciones se produce la escisión de los enlaces carbono-oxígeno.

Es importante mencionar que normalmente el azufre en los crudos y sus fracciones se encuentra distribuido en forma de sulfuros alifáticos, aromáticos y naftenicos (Kayukova et al., 2012). En condiciones térmicas la desulfuración se debe al rompimiento de los enlaces R-S-R. Por tanto, las nuevas especies tienden a participar en reacciones de condensación de anillos aromáticos, y reacciones de oxidación para aumentar el contenido de sulfoxidos -S=O. Los resultados muestran, que el contenido de sulfoxidos aumenta en los crudos mejorados procedentes de los tres crudos A, B y C, siendo mayor para los crudos obtenidos en presencia de naftenato de hierro. En este sentido, el aumento del parámetro de sulfuración se debe a la formación de grupos sulfoxidos por oxidación y a la disminución de especies -CH<sub>2</sub> en las fracciones alifáticas (Vakhin et al., 2018). Los asfaltenos no presentan una tendencia definida en el parámetro de sulfuración, pero los cambios se deben principalmente a las reacciones de oxidación y distribución del contenido de cadenas alquílicas.

Los resultados de caracterización de análisis composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos) y las curvas de viscosidad de los crudos mejorados muestran que su variación depende de las propiedades fisicoquímicas de los crudos iniciales, y a su vez del efecto de las condiciones experimentales establecidas en esta investigación. Por otra parte, es importante considerar, que los crudos están constituidos por una amplia variedad de componentes de menor a mayor complejidad, y esto hace difícil realizar un análisis de manera individual, porque

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

cada crudo presenta una reactividad diferente. Así mismo, los crudos originales y mejorados durante la acuatermólisis con y sin catalizador muestran señales semejantes en los espectros de infrarrojo, pero con diferencias de intensidad. Por tanto, para establecer una relación entre las propiedades físicas y la naturaleza química de los crudos se ha establecido un análisis multivariado mediante regresión de mínimos cuadrados parciales PLS usando la información de espectroscopia de FTIR-ATR.

Con el propósito de cumplir lo anterior, fueron generados los modelos de calibración para cada una de las fracciones SARA y la viscosidad medida a 60 °C para los crudos. Para la construcción de los modelos fueron seleccionados los intervalos de con mayor información espectral, los cuales correspondieron a los intervalos de 1800 a 680  $\text{cm}^{-1}$  y de 3000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, a la información de los espectros se les realizaron pretratamientos de normalización, y el número adecuado de variables latentes para cada modelo se determinó con una validación cruzada. Utilizando las intensidades de las regiones adecuadas del espectro de infrarrojo y el software The Unscrambler 10.0.0 (descarga gratuita), se calcularon los coeficientes para cada uno de los modelos mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) como se muestra en la tabla 5.

Los resultados muestran que el número de componentes principales (CP) fue menor a 4 para los modelos obtenidos. Además, estos valores fueron menores a los reportados en otras investigaciones, lo cual indica que la confianza de los modelos es aceptable (Orrego et al., 2014; León et al, 2024). La calidad en la obtención de los modelos de calibración y predicción se debe a la adecuada selección de la información de los espectros de infrarrojo y la precisión de los ensayos de viscosidad y análisis SARA. Por lo tanto, se puede indicar que los modelos presentan una incertidumbre baja.

En general, los modelos de predicción de las fracciones SARA muestran coeficientes de calibración  $R^2$  con valores en el intervalo de 0.991 a 0.999. Entre tanto, los modelos presentaron adecuados coeficientes de predicción  $CV-q^2$ , en el intervalo de 0.941 a 0.997.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

**Tabla 5.** Parámetros estadísticos de los modelos PLS de las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados.

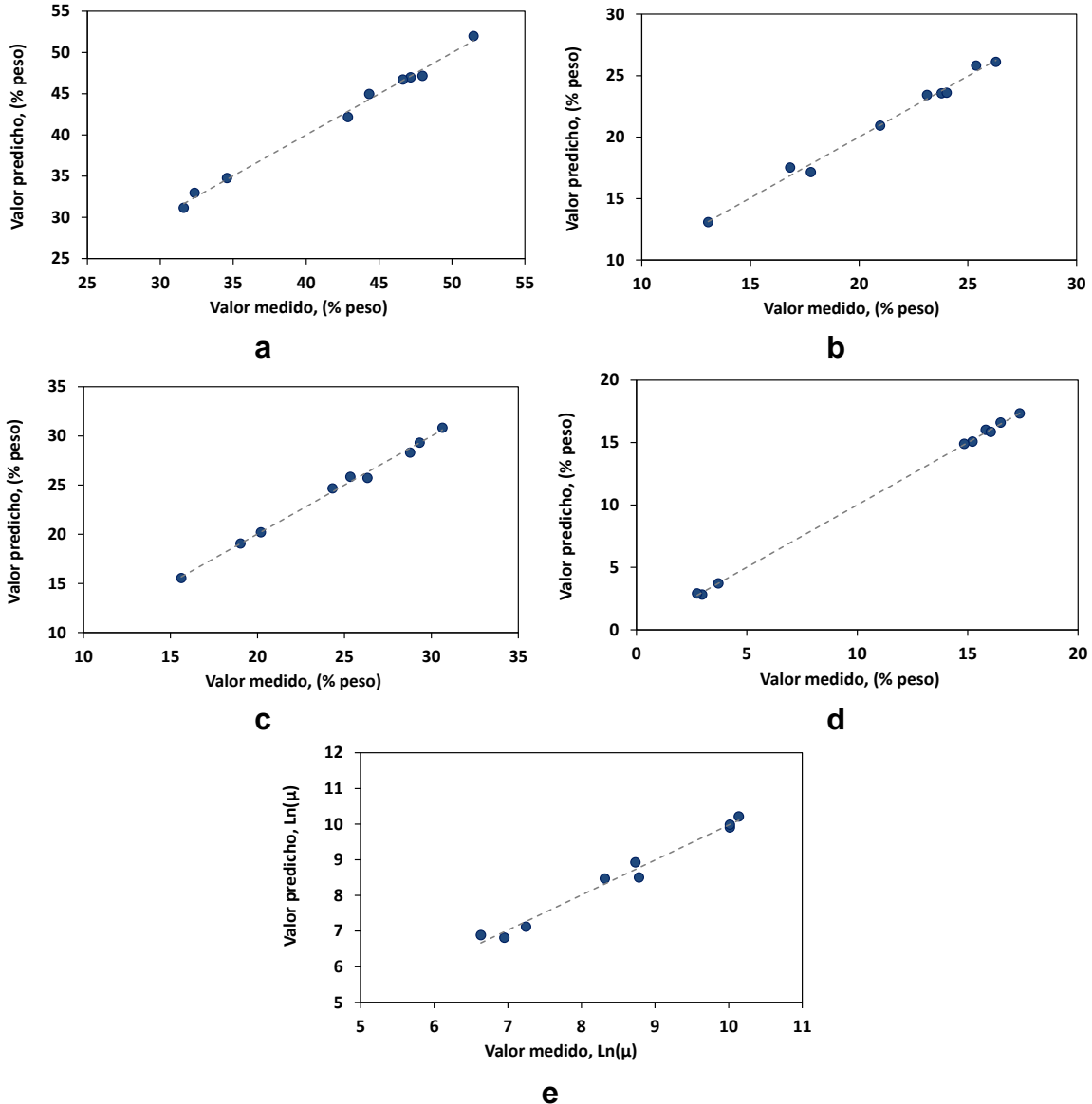
Variable	Longitud de onda, cm <sup>-1</sup>	Tratamiento	CP	Coefficiente R <sup>2</sup>	Coefficiente CV-q <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEV
Saturados, % peso	3100 - 700	Normalización por área	3	0.994	0.941	0.526	1.915
Aromáticos, % peso	1800 - 700	Primera derivada	3	0.991	0.974	0.401	0.756
Resinas, % peso	1800 - 700	Normalización por área	4	0.995	0.978	0.327	0.805
Asfaltenos, % peso	1800 - 700	Normalización por área	3	0.999	0.997	0.132	0.335
Viscosidad (Lnμ @60 °C),	3000 - 2700	Normalización por área	3	0.982	0.945	0.169	0.337

Los resultados obtenidos para los coeficientes R<sup>2</sup> y CV-q<sup>2</sup> podrían explicarse si se considera que los crudos originales y los crudos mejorados procedentes de las pruebas de reactividad presentan cantidades considerables de especies con estructuras moleculares semejantes. Por otra parte, el coeficiente de calibración R<sup>2</sup> fue menor para la propiedad de viscosidad. El resultado anterior se atribuye a la amplia variación de los valores de viscosidad (@ 60°C) obtenidos para los crudos originales y mejorados, los cuales mostraron un intervalo de viscosidad (@ 60 °C) comprendido entre 760 y 25260 cP. Adicionalmente, con el propósito de disminuir la incertidumbre del modelo fue necesario transformar los valores originales de la propiedad de viscosidad con valores de logaritmos naturales. En forma general los valores de los parámetros estadísticos para los modelos PLS muestran que existe un alto grado de correlación entre las propiedades fisicoquímicas de los crudos y la información de sus espectros FTIR-ATR.

La Figura 17 muestra la relación entre los valores medidos (experimentales) y los valores predichos. La tendencia de los resultados indica que existen tendencias satisfactorias para las propiedades de análisis SARA y viscosidad de los crudos originales e incluyendo los crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor con y sin catalizador. De esta manera, a partir del buen ajuste de los modelos se

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

puede indicar que 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.



Fuente: Autor

**Figura 17.** Gráficos de dispersión de entre los valores medidos y predichos en modelos PLS: a-Saturados, b-aromáticos, c-resinas, d-asfaltenos y e-viscosidad (@60 °C).

En forma general los modelos PLS de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mostraron excelentes tendencias de acuerdo a la descripción de los parámetros estadísticos y los gráficos de dispersión. Así mismo, se puede indicar que el análisis

## **REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES**

de los datos de FTIR-ATR se pueden utilizar como una herramienta complementaria para determinar el efecto del proceso de recobro térmico de inyección de vapor con catalizadores sobre las propiedades fisicoquímicas de un crudo mejorado en cortos periodos de tiempo. En esta investigación se observa en gran medida que los modelos desarrollados por mínimos cuadrados parciales PLS están relacionados a la química de la composición de los crudos y el tratamiento de la información de los espectros de FTIR-ATR, siendo una relación interdisciplinaria de la ciencia experimental, las técnicas analíticas y la estadística. Adicionalmente, se puede prever que la metodología se puede aplicar sea en condiciones de laboratorio como en campo para el control y el análisis de las condiciones operacionales sobre la variación composicional de los crudos pesados, y su contribución en el recobro mejorado de crudos pesados.

### 5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Los valores de temperatura a 270 °C y la concentración del precursor naftenato de hierro de 100 ppm con respecto al ion metálico presentaron un efecto favorable sobre el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados cuando son sometidos en procesos de inyección de vapor. Lo anterior se debe a que la adición de naftenato de hierro y la presencia de vapor generan una sinergia sobre las reacciones químicas en los hidrocarburos, y al mismo tiempo sobre sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, es necesario considerar factores como la naturaleza de los crudos originales, los cuales son un parámetro determinante cuando estos son sometidos a las mismas condiciones termocatalíticas.

- El naftenato de hierro presenta una reacción catalítica favorable sobre la variación composicional SARA y la reducción de viscosidad de los crudos pesados. Los tres crudos seleccionados presentaron incrementos de viscosidad cuando fueron sometidos a condiciones de inyección de vapor sin naftenato de hierro. Sin embargo, cuando los crudos A, B y C fueron sometidos a condiciones de inyección de vapor en presencia de naftenato de hierro mostraron reducciones de viscosidad medidas a 60 °C alrededor de 10.3, 44.4 y 33.8 %, respectivamente. Lo anterior está relacionado con los cambios en la estructura química de las fracciones del crudo, teniendo en cuenta que los crudos que presentaron mayores cambios en su composición SARA mostraron mayores reducciones de viscosidad. Adicionalmente, la reducción de viscosidad se relaciona con el aumento en los componentes ligeros del crudo y una disminución en el contenido de fracciones pesadas.

- Para relacionar el efecto de las condiciones de vapor con y sin catalizador a escala laboratorio sobre los crudos pesados se desarrollaron modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas, mediante el uso de la información de los espectros de infrarrojo y métodos quimiométricos. Los modelos por mínimos cuadrados parciales PLS para las fracciones SARA mostraron coeficientes de correlación  $R^2$  y CV- $q^2$  en

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

el intervalo de 0.994 a 0.999, y entre 0.941 a 0.997, respectivamente. Sin embargo, la propiedad de viscosidad mostró los menores valores de los coeficientes  $R^2$  y  $CV-q^2$  debido a que el conjunto de crudos una amplia variación de los valores de viscosidad (@ 60°C) en el intervalo de 760 y 25260 cP. Finalmente, a partir de los parámetros estadísticos y las graficas de dispersión se puede indicar que la metodología de quimiometria desarrollada en este trabajo puede considerarse como un instrumento adecuado, para el control y el análisis de las condiciones operacionales sobre la variación composicional de los crudos pesados, y su contribución en el recobro mejorado de crudos pesados.

## **6. RECOMENDACIONES**

- Para el análisis del proceso de inyección de vapor con catalizadores sobre crudos pesados de diferente naturaleza, se debe sugiere evaluar la concentración del precursor para cada crudo por separado y determinar la concentración adecuada sobre el cambio de sus propiedades fisicoquímicas. Lo anterior se debe a que los crudos reaccionan de manera distinta en condiciones termocatalíticas. Realizar este tipo de estudios permite reconocer aquellos crudos que son más sensibles a estos procesos térmicos.
- Es importante complementar los estudios de interacción roca-fluido con la realización de pruebas de desplazamiento teniendo en cuenta las mejores condiciones representativas de la inyección de vapor con catalizadores, con el propósito de comprender el comportamiento de los crudos pesados y su porcentaje de extracción en condiciones dinámicas.
- Evaluar la factibilidad económica de la implementación del naftenato de hierro como catalizador en procesos de inyección de vapor sobre crudos pesados colombianos, mediante herramientas de simulación.

### 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Abdelsalam, Y. I., Aliev, F. A., Mirzayev, O. O., Sitnov, S. A., Katnov, V. E., Akhmetzyanova, L. A., ... & Vakhin, A. V. (2023). quathermolysis of Heavy Crude Oil: Comparison Study of the Performance of Ni (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Water-Soluble Catalysts. *Catalysts*, 13(5), 873.
2. Ahmad, M. A., Samsuri, S., & Amran, N. A. (2019). Methods for Enhancing Recovery of heavy crude oil. In *Processing of Heavy Crude Oils-Challenges and Opportunities*. IntechOpen.
3. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., ... & West, C. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18(2), 38-58.
4. Ali, S. I., Lalji, S. M., Haneef, J., Ahsan, U., Khan, M. A., & Yousaf, N. (2021). Estimation of asphaltene adsorption on MgO nanoparticles using ensemble learning. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 208, 104220.
5. Alikhlalov, K., & Dindoruk, B. (2011, October). Conversion of cyclic steam injection to continous steam injection. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-146612). SPE.
6. American Society for Testing and Materials E1655. *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*; 2005.
7. Cao, Y. B., Zhang, L. L., & Xia, D. H. (2016). Catalytic aquathermolysis of Shengli heavy crude oil with an amphiphilic cobalt catalyst. *Petroleum Science*, 13, 463-475.
8. Chen, Y., He, J., Wang, Y., & Li, P. (2010). GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Energy*, 35(8), 3454-3460.
9. D. Alharthy, R., El-Nagar, R. A., & Ghanem, A. (2022). Laboratory experiments on the in situ upgrading of heavy crude oil using catalytic aquathermolysis by acidic ionic liquid. *Materials*, 15(17), 5959.
10. Desouky, S., Betiha, M., Badawi, A., Ghanem, A., & Khalil, S. (2013). Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 7(8), 638-643.
11. Fan, T., Xu, W., Zheng, W., Jiang, W., Jiang, X., Wang, T., & Dong, X. (2022). A Production Performance Model of the Cyclic Steam Stimulation Process in Multilayer Heavy Oil Reservoirs. *Energies*, 15(5), 1757.
12. Gomaa, S., Salem, K. G., & El-hoshoudy, A. N. (2023). Recovery of Heavy Oil and Extra Heavy Oil; Current Status, New Trends, and Enhancement Techniques. *Petroleum*.
13. Hao, H. R., Su, H. J., Chen, G., Zhao, J. R., & Hong, L. (2015). Viscosity reduction of heavy oil by aquathermolysis with coordination complex at low temperature. *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 8(1).
14. Hu, R. Field Application Test Of Heavy Oil Catalytic Hydrothermal Cracking Modification And Viscosity Reduction Technology In China. *Journal of Applied Science and Engineering*, 27(6), 2625-2641.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

15. Huang, S., Cao, M., Huang, Q., Liu, B., & Jiang, J. (2019). Study on reaction equations of heavy oil aquathermolysis with superheated steam. *International journal of environmental science and technology*, 16, 5023-5032.
16. Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation.
17. Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, 131, 270-289.
18. Khalil, M., Liu, N., & Lee, R. L. (2017). Catalytic aquathermolysis of heavy crude oil using surface-modified hematite nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(15), 4572-4579.
19. Kokal, S., & Al-Kaabi, A. (2010). Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64(1), 64.
20. Lamoureux-Var, V., & Lorant, F. (2005, April). Experimental evaluation of H<sub>2</sub>S yields in reservoir rocks submitted to steam injection. In *IOR 2005-13th European Symposium on Improved Oil Recovery* (pp. cp-12). European Association of Geoscientists & Engineers.
21. 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.
22. León, A. Y., Núñez-Méndez, K. S., Salas-Chia, L. M., Orozco-Agamez, J. C., Peña-Ballesteros, D. Y., Martínez-Vertel, J. J., ... & Molina-Velasco, D. R. (2024). Prediction of some physicochemical properties in Colombian crude oils upgraded by catalytic aquathermolysis using UV–VIS spectroscopy associated with chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 310, 123965.
23. Li, H., Li, S., Wu, J., Xie, L., Liang, Y., Zhang, Y., ... & Shi, Q. (2022). Molecular characterization of aromatics in petroleum fractions by combining silica sulfuric acid sulfonation with electrospray ionization high-resolution mass spectrometry. *Fuel*, 317, 123463.
24. Li, K., Akeredolu, B. A., Renehan, A. M., Yang, Y., Batzle, M., Evans, R. J., ... & Herring, A. M. (2013). Correlation of chemical and physical properties of an Alaska heavy oil from the Ugnu formation. *Fuel*, 103, 843-849.
25. Li, Y. R., Li, Q. Y., Wang, X. D., Yu, L. G., & Yang, J. J. (2018). Aquathermolysis of heavy crude oil with ferric oleate catalyst. *Petroleum Science*, 15, 613-624.
26. Li, Y., Wang, Z., Hu, Z., Xu, B., Li, Y., Pu, W., & Zhao, J. (2021). A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil. *Petroleum*, 7(2), 117-122.
27. Li, Y., Zhang, S., Wang, Y., Qi, G., Yu, T., Xin, X., ... & Chen, G. (2023). Oil-Soluble Exogenous Catalysts and Reservoir Minerals Synergistically Catalyze the Aquathermolysis of Heavy Oil. *Molecules*, 28(19), 6766.
28. Long, J., Xu, T., & Fan, C. (2023). Practical Online Characterization of the Properties of Hydrocracking Bottom Oil via Near-Infrared Spectroscopy. *Processes*, 11(3), 829.
29. Lozano, D. C. P., Orrego-Ruiz, J. A., Barrow, M. P., Hernandez, R. C., & Mejía-Ospino, E. (2016). Analysis of the molecular weight distribution of vacuum

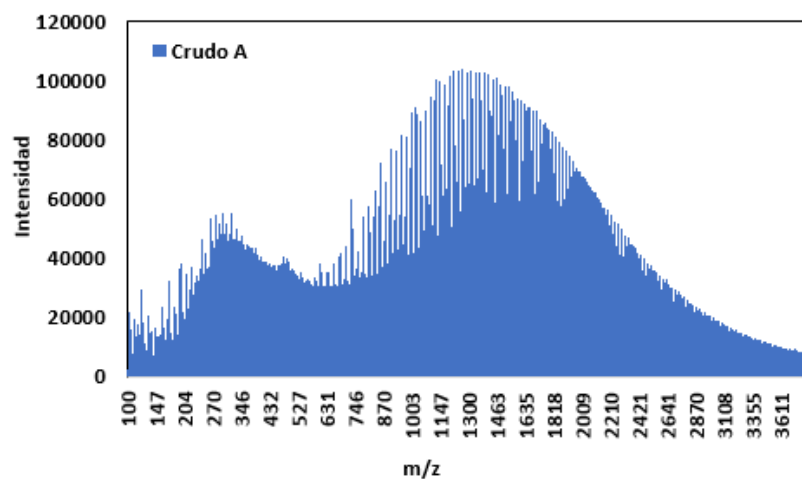
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

- residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. *Fuel*, 171, 247-252.
30. Malagón, J., Montoya, G., & Ruiz, C. (2016). La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD).
  31. Mohammed, M. A., & Babadagli, T. (2013, June). Efficiency of solvent retrieval during steam-over-solvent injection in fractured reservoirs (SOS-FR) method: core scale experimentation. In *SPE Canada Heavy Oil Conference* (pp. SPE-165528). SPE.
  32. Molina, Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial least-squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy & fuels*, 21(3), 1674-1680.
  33. Montgomery, W., Court, R. W., Rees, A. C., & Sephton, M. A. (2013). High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery. *Fuel*, 113, 426-434.
  34. Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219-231.
  35. Nunez-Mendez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Munoz, S. F., Leon, P. A., & Leon, A. Y. (2021). Effect of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of a Colombian crude oil. *Energy & Fuels*, 35(6), 5231-5240.
  36. Orrego-Ruiz, J. A., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2014). PLS models for determination of SARA analysis of Colombian vacuum residues and molecular distillation fractions using MIR-ATR. *Revista ION*, 27(1), 43-48.
  37. 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(1), 286-297.
  38. Pantoja, P. A., Mendes, M. A., & Nascimento, C. A. O. (2013). Contribution of mass spectrometry in assessing quality of petroleum fractions: The use of mass spectrometry for assessing asphaltenes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109, 198-205.
  39. Poutsma, M. L. (1990). Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal. *Energy & Fuels*, 4(2), 113-131.
  40. Salas-Chia, L. M., Naranjo, P. A. L., & Bermúdez, A. Y. L. (2023). Effect of Rock on Aquathermolysis Reactions at Laboratory Scale (A Review). *Petroleum Chemistry*, 63(3), 241-256.
  41. Sánchez-Minero, F., Sánchez-Reyna, G., Ancheyta, J., & Marroquin, G. (2014). Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils. *Fuel*, 138, 193-199.
  42. Santos, R. G. D., Loh, W., Bannwart, A. C., & Trevisan, O. V. (2014). An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 571-590.
  43. Shi, H., Mao, Z., Ran, L., Ru, C., Guo, S., & Dong, H. (2023). Heavy oil viscosity reduction through aquathermolysis catalyzed by Ni<sub>20</sub> (NiO) 80 nanocatalyst. *Fuel Processing Technology*, 250, 107911.

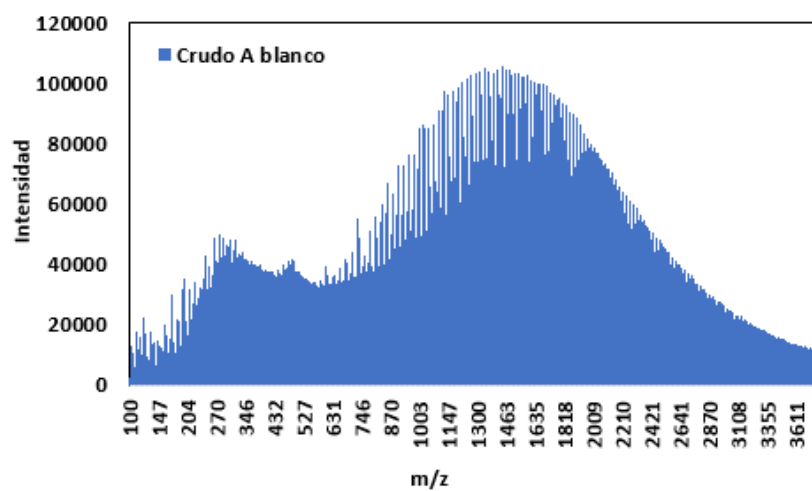
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

44. Urazov, K. K., Sviridenko, N. N., Iovik, Y. A., Kolobova, E. N., Grabchenko, M. V., Kurzina, I. A., & Mukhamatdinov, I. I. (2022). Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*, 12(10), 1154.
45. Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. 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.
46. Vervoort, S., & Wolff, M. (2020). Multivariate spectra analysis: PLSR vs. PCA+MLR. *Engineering Proceedings*, 2(1), 83.
47. Wold, S., Sjöström, M., & Eriksson, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 58(2), 109-130.
48. Wu, J. X., Li, S. F., Li, Q. F., Yan, F., Zhou, Q. L., Ma, S., ... & Shi, Q. (2024). Characterization of chemical composition of high viscosity heavy oils: Macroscopic properties, and semi-quantitative analysis of molecular composition using high-resolution mass spectrometry. *Petroleum Science*.
49. Yusupova, T. N., Ganeeva, Y. M., Romanov, G. V., Barskaya, E. E., Morozov, V. I., Okhotnikova, E. S., & Vakhin, A. V. (2017). Change in the structural-group composition of bitumen asphaltenes upon thermal bitumen recovery. *Petroleum Chemistry*, 57, 198-202.
50. Zhang, J., Han, F., Yang, Z., Zhang, L., Wang, X., Zhang, X., ... & Lin, R. (2020). Significance of aquathermolysis reaction on heavy oil recovery during the steam-assisted gravity drainage process. *Energy & Fuels*, 34(5), 5426-5435.
51. Zhang, W., Li, Q., Li, Y., Dong, S., Peng, S., & Chen, G. (2022). Viscosity Reduction and Mechanism of Aquathermolysis of Heavy Oil Co-Catalyzed by Bentonite and Transition Metal Complexes. *Catalysts*, 12(11), 1383.
52. Zhang, Z., Barrufet, M., Lane, R., & Mamora, D. (2012, June). Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition. In *SPE Canada Heavy Oil Conference* (pp. SPE-157981). SPE.
53. Zhao, F., Wang, X., Wang, Y., & Shi, Y. (2014). The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. *J. Chem. Pharm. Res*, 6(5), 2037-2041.
54. Zheng, C., Zhu, M., & Zhang, D. (2015). Characterisation of asphaltenes extracted from an Indonesian oil sand using NMR, DEPT and MALDI-TOF. *Energy Procedia*, 75, 847-852.
55. Zhou, X., Shi, Q., Zhang, Y., Zhao, S., Zhang, R., Chung, K. H., & Xu, C. (2012). Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 84(7), 3192-3199.

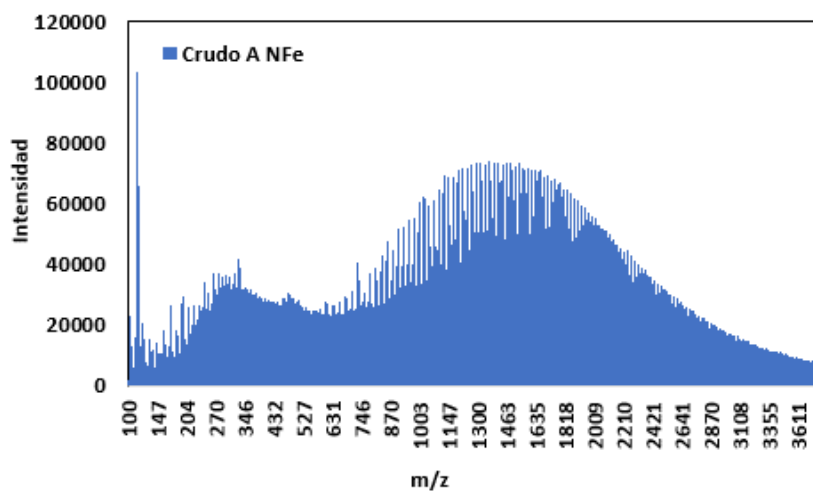
ANEXOS A. Espectros MALDI TOF.



a



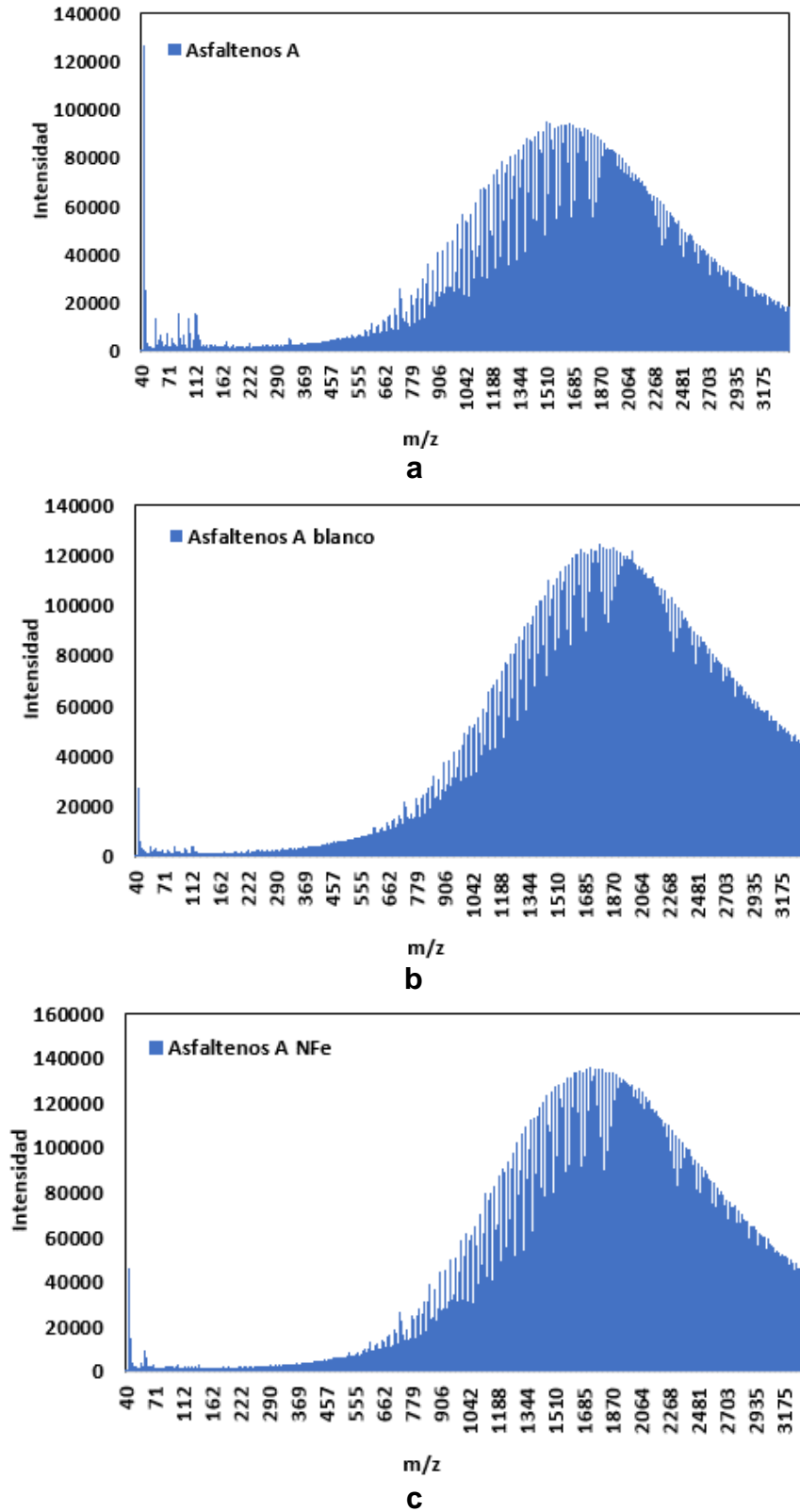
b



c

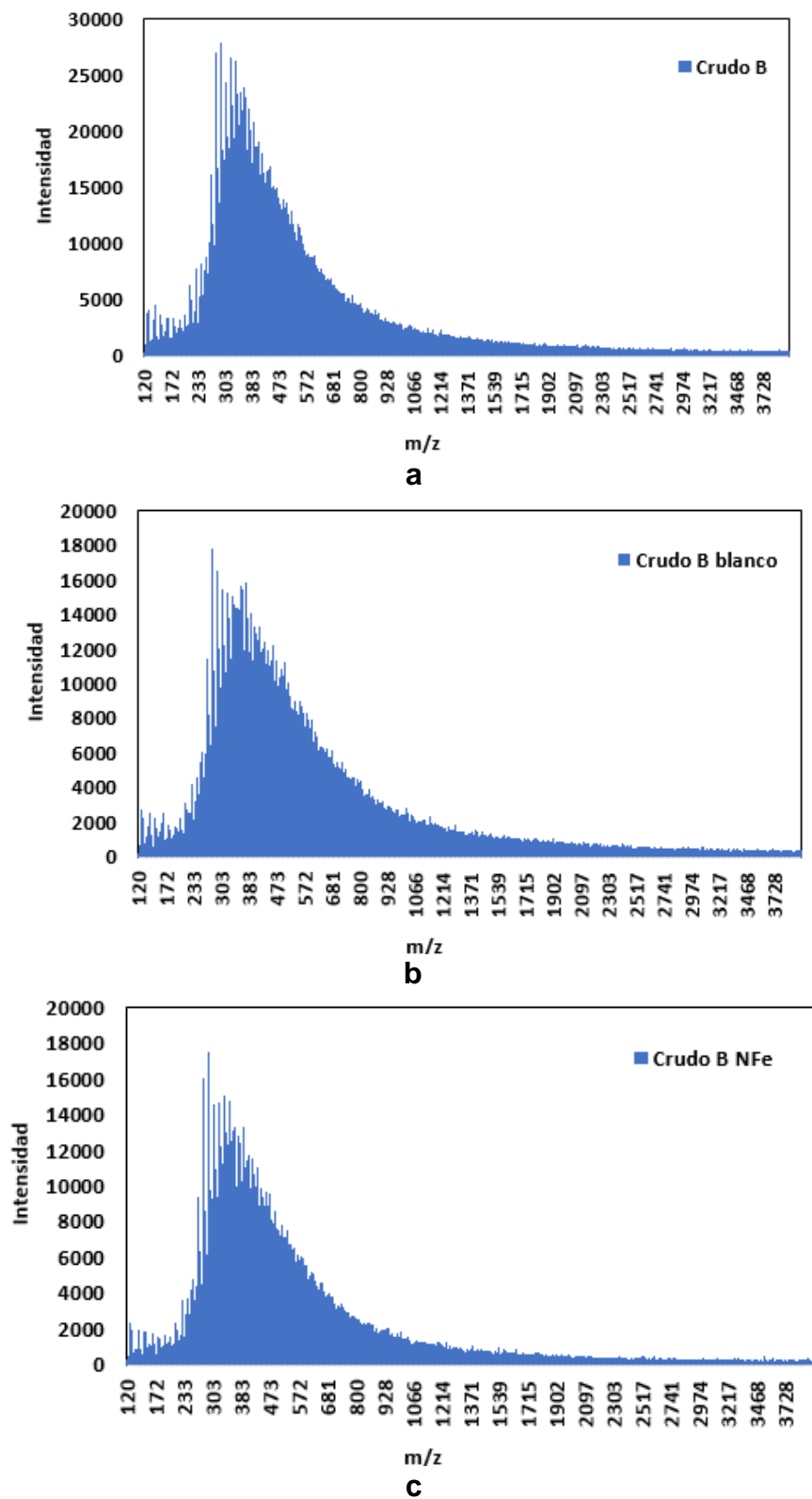
Figura A1. Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Crudo A, b- Crudo A blanco y c- Crudo A NFe.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



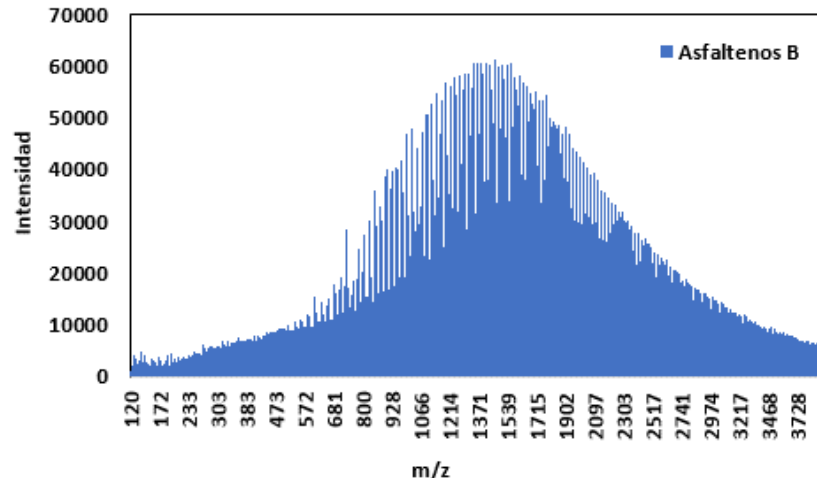
**Figura A2.** Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Asfaltenos A, b- C Asfaltenos A blanco y c- Asfaltenos A NFe.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

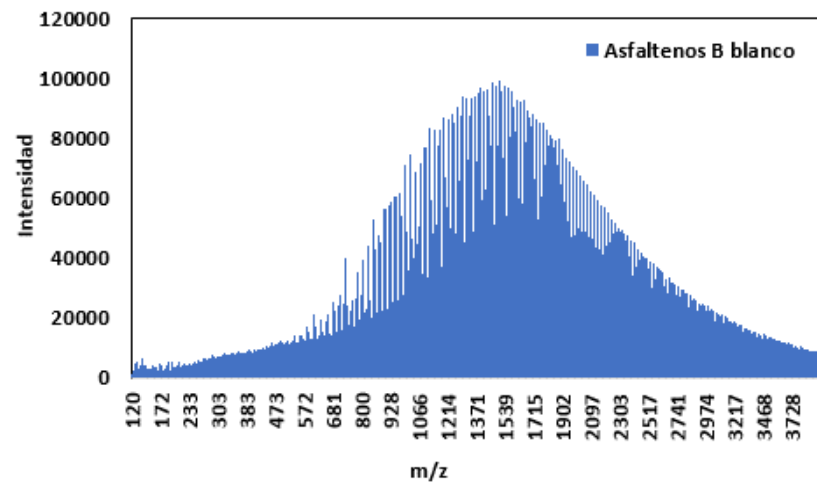


**Figura A3.** Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Crudo B, b- Crudo B blanco y c- Crudo B NFe.

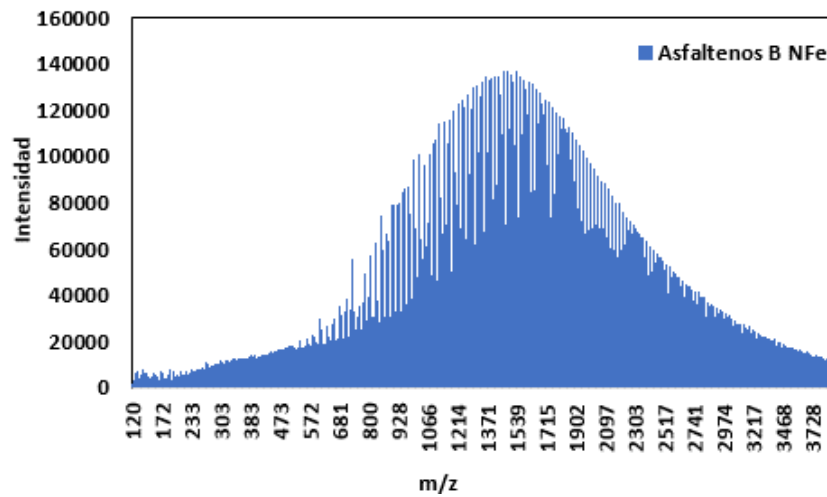
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



a



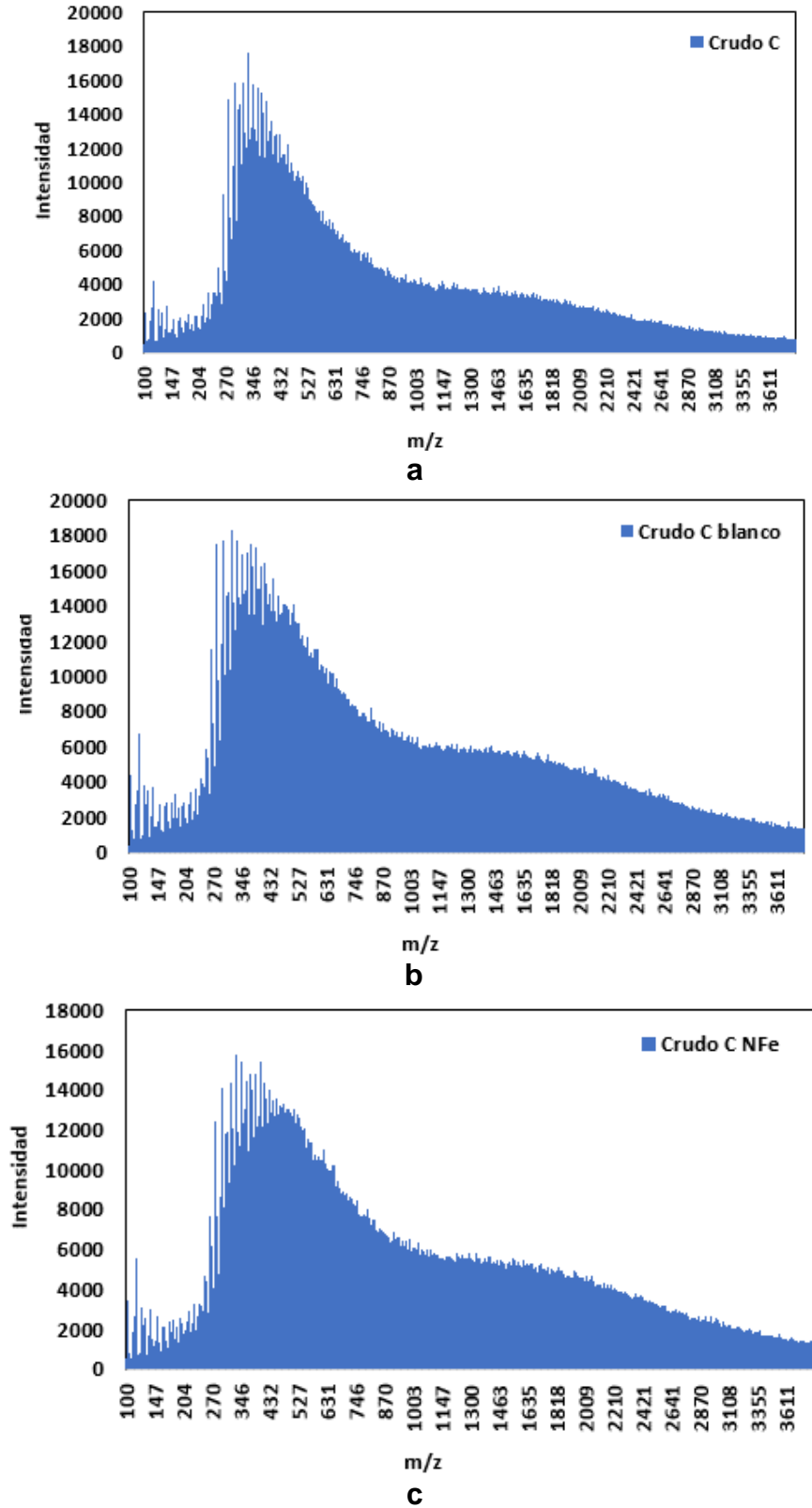
b



c

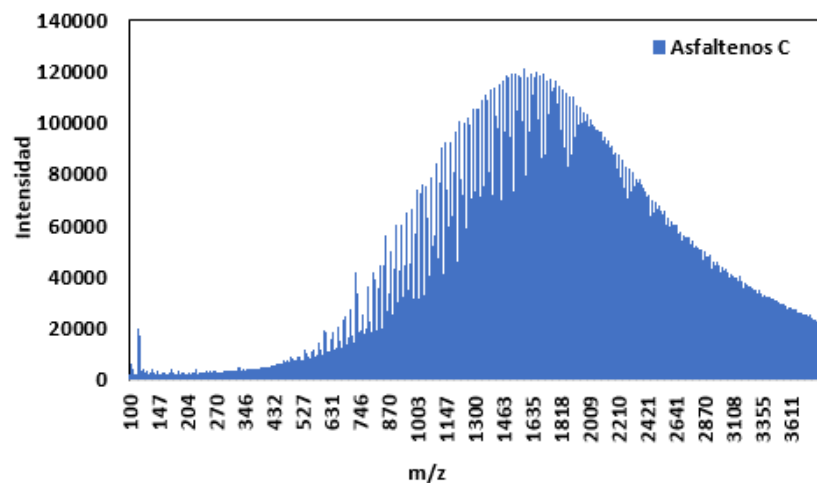
**Figura A4.** Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Asfaltenos B, b- C Asfaltenos B blanco y c- Asfaltenos B NFe.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

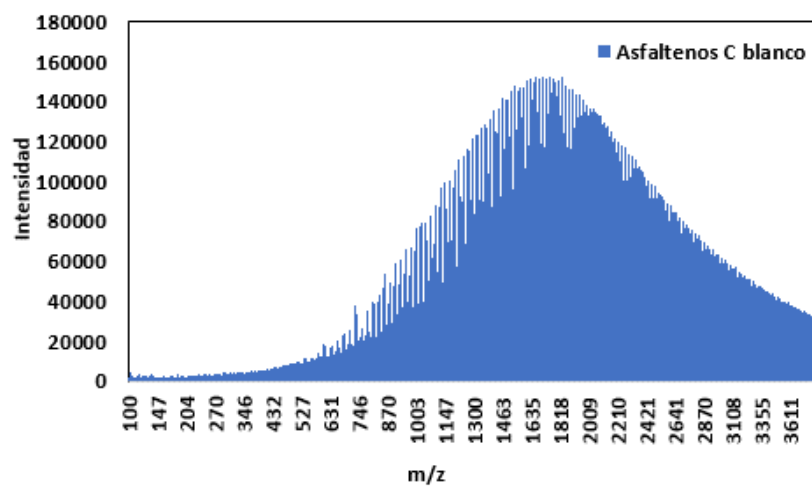


**Figura A5.** Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Crudo C, b- Crudo C blanco y c- Crudo C NFe.

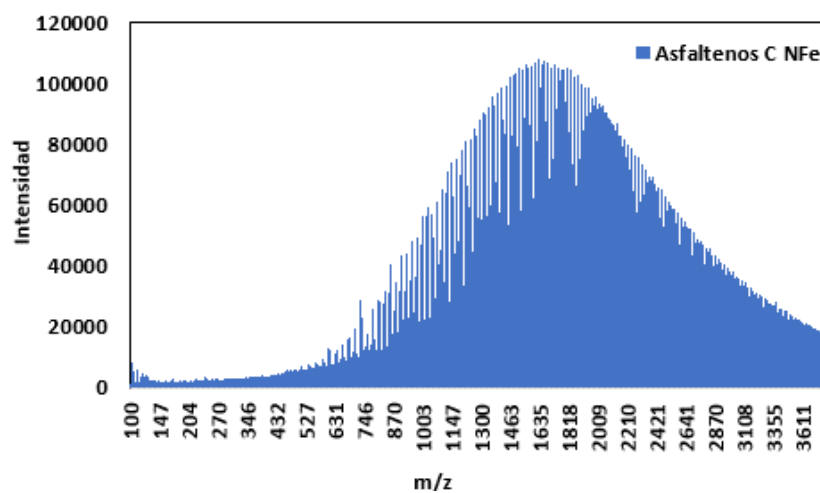
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



a



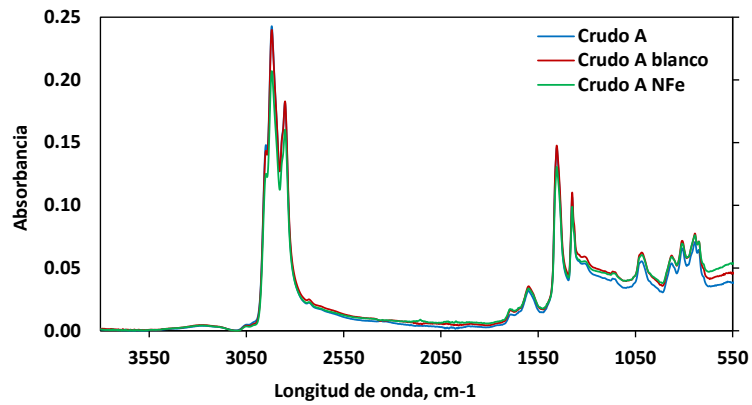
b



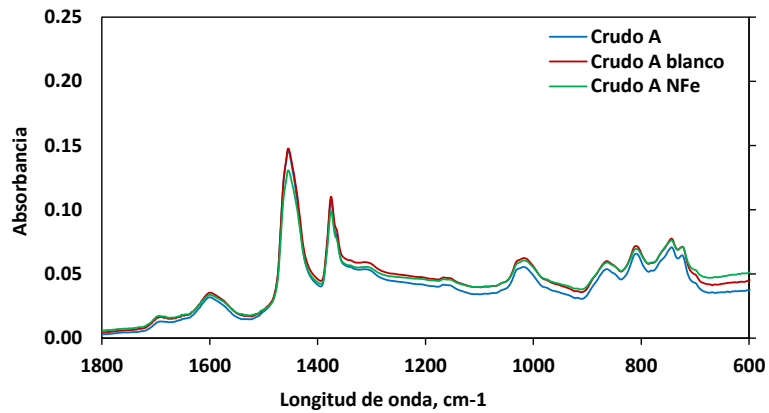
c

**Figura A4.** Espectrometría de masas MALDI TOF: a- Asfaltenos C, b- C Asfaltenos C blanco y c- Asfaltenos C NFe.

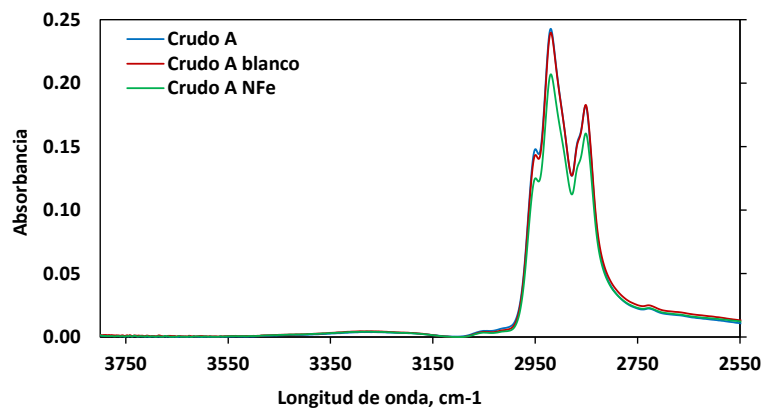
ANEXOS B. Espectros de infrarrojo FTIR-ATR.



a



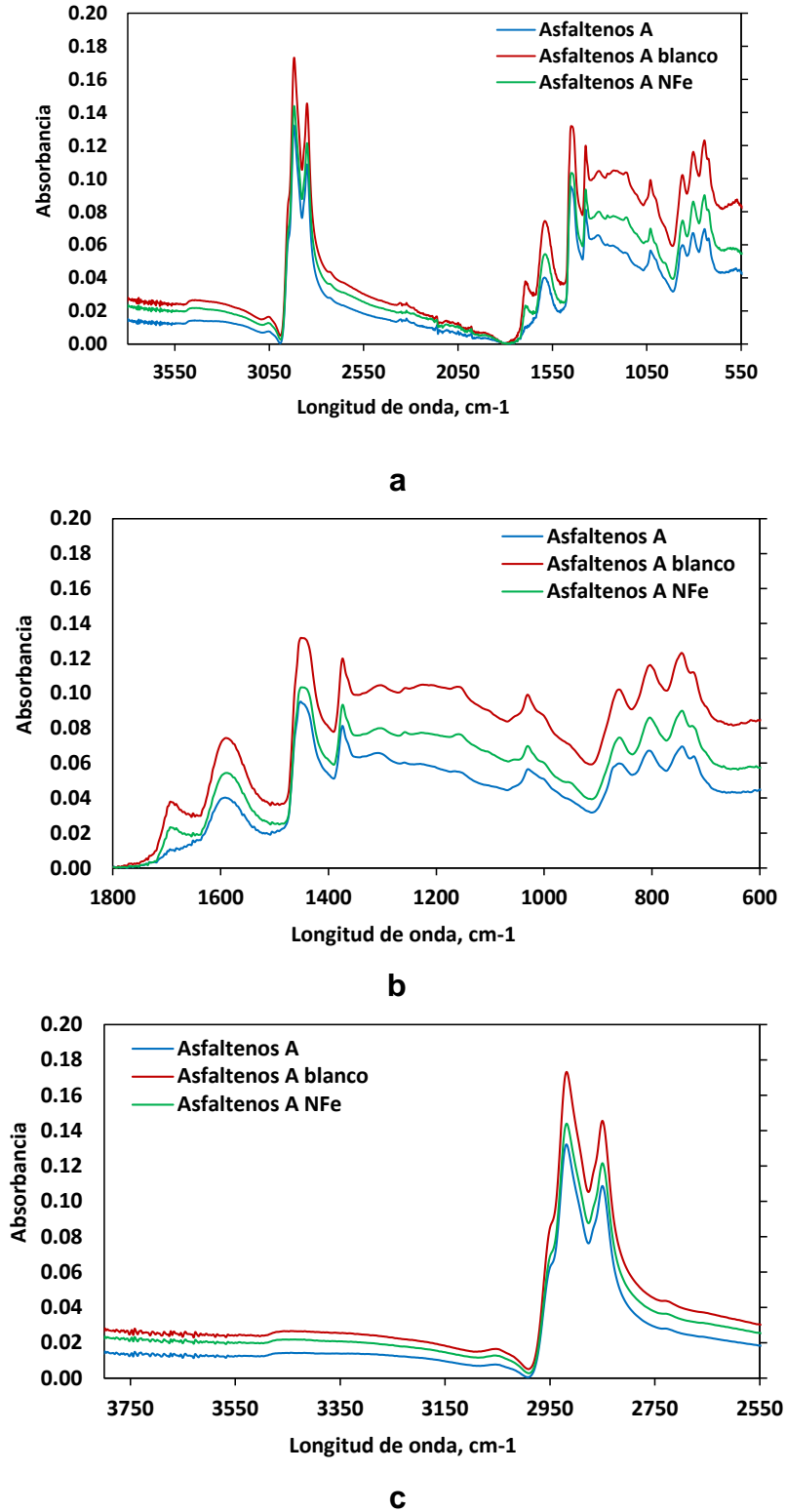
b



c

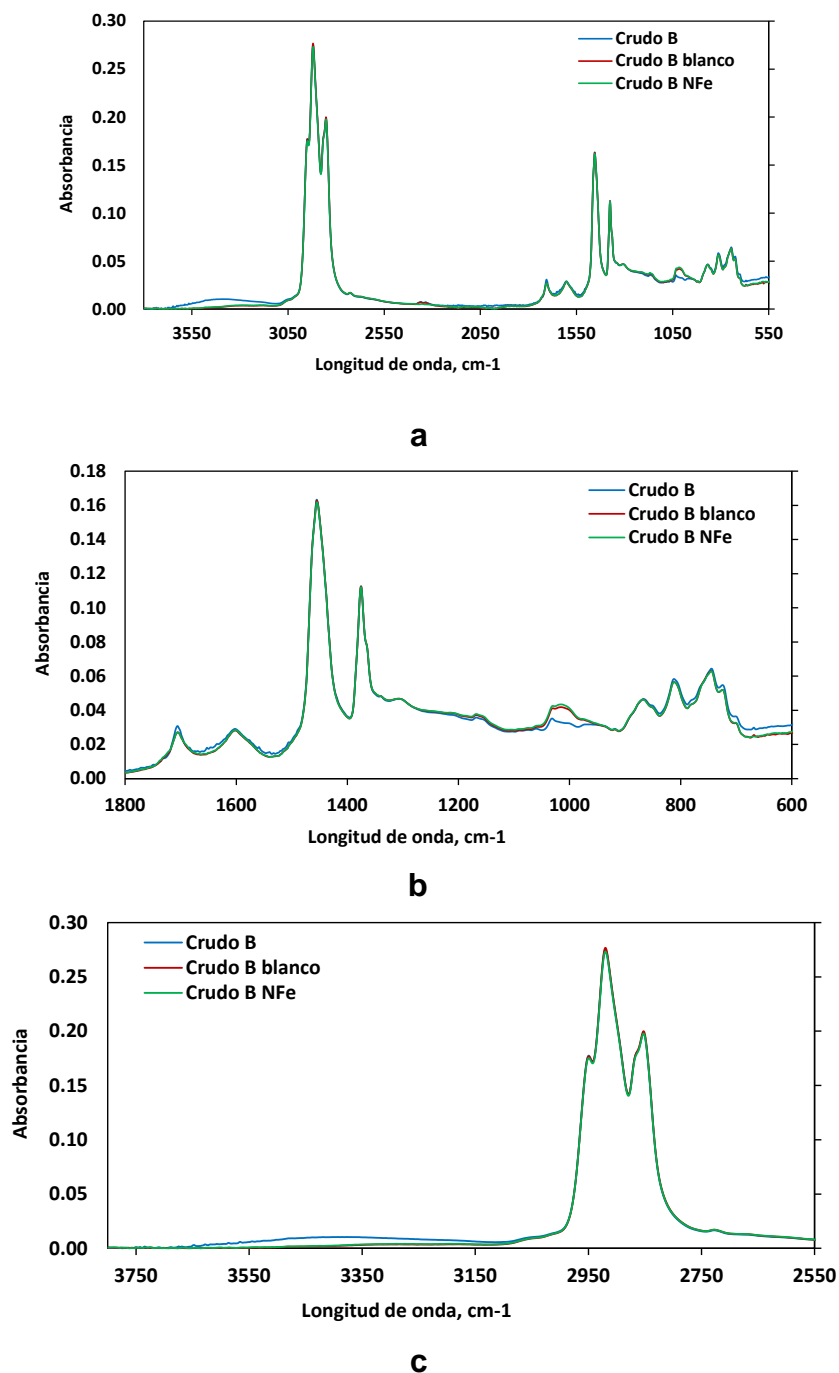
Figura B1. Espectros de infrarrojo del crudo A y sus crudos mejorados: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



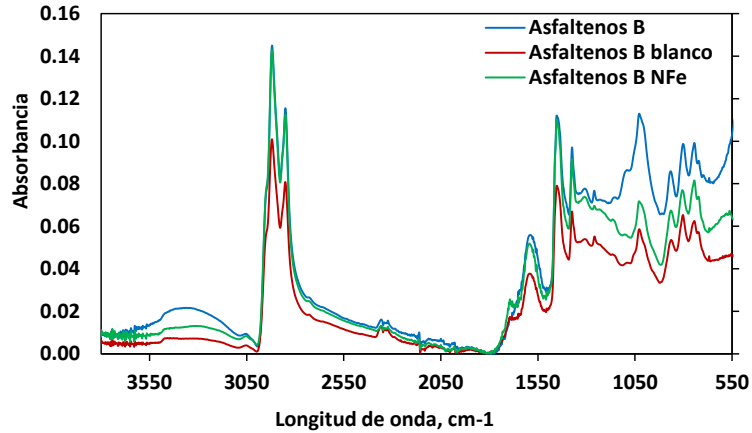
**Figura B2.** Espectros de infrarrojo de los asfaltenos del crudo A: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

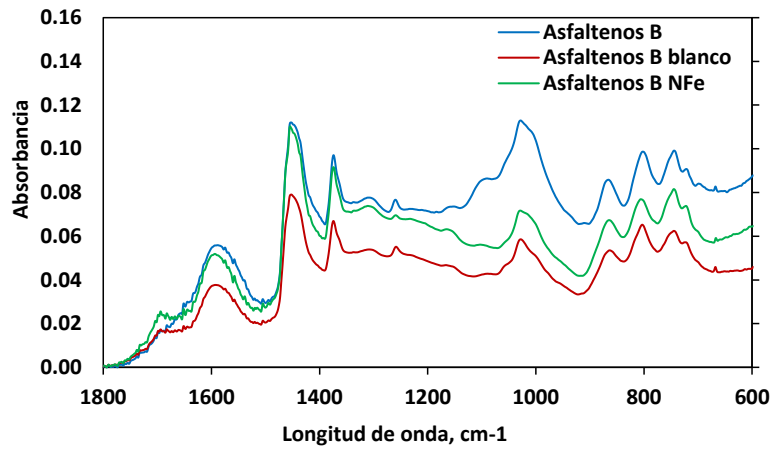


**Figura B3.** Espectros de infrarrojo del crudo B y sus crudos mejorados: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.

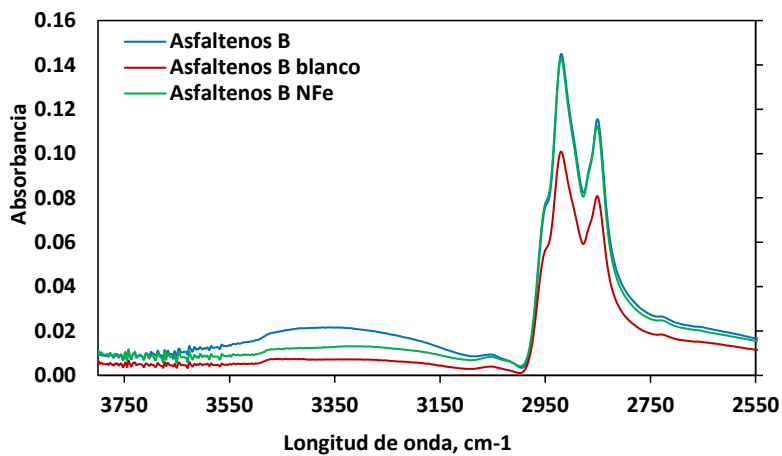
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



a



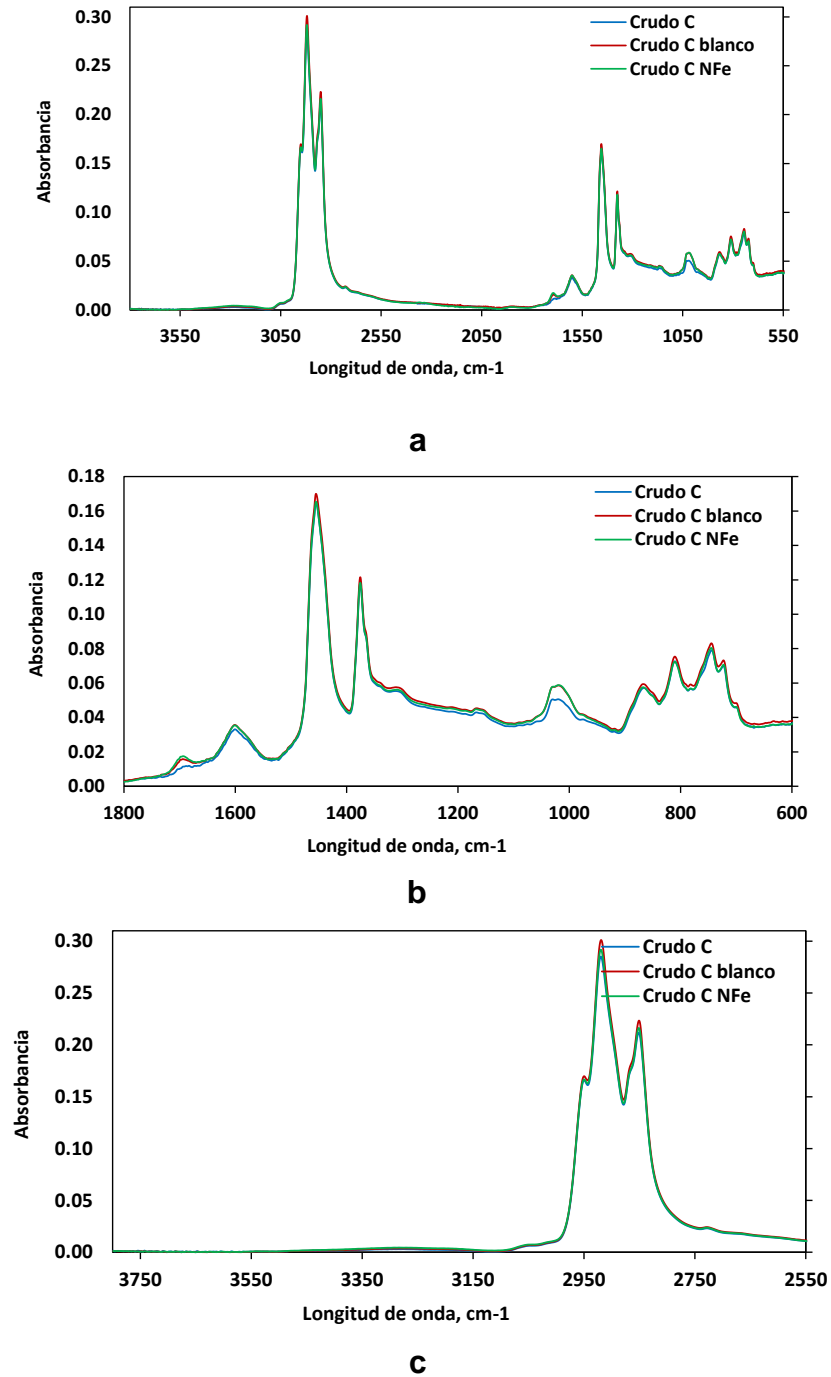
b



c

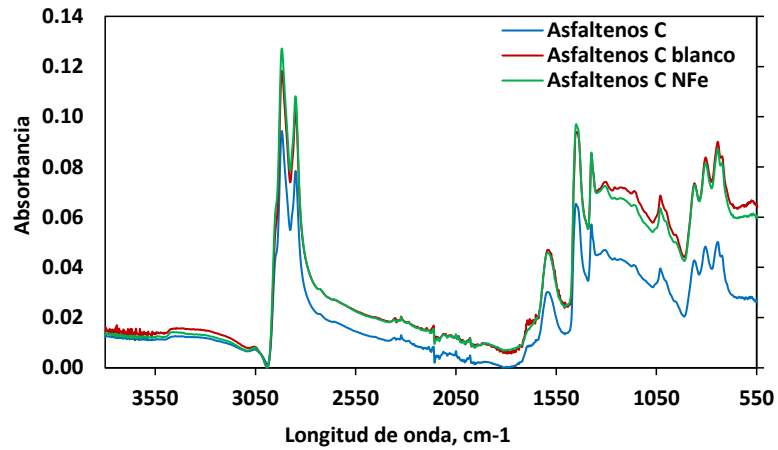
**Figura B4.** Espectros de infrarrojo de los asfaltenos del crudo A: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.

## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES

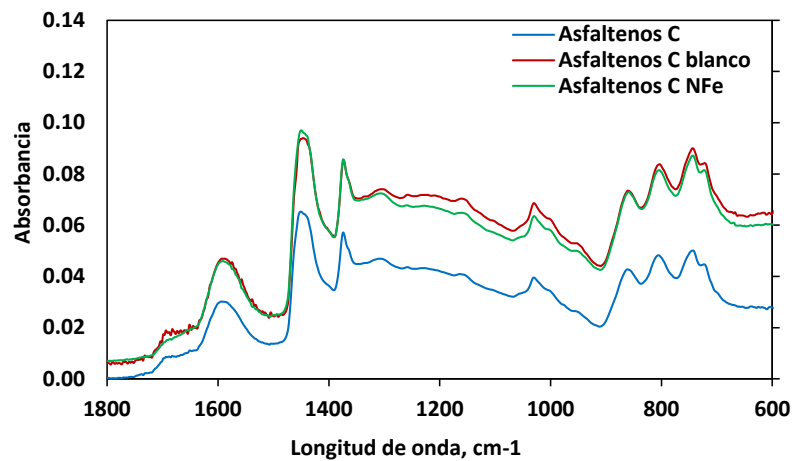


**Figura B5.** Espectros de infrarrojo del crudo C y sus crudos mejorados: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.

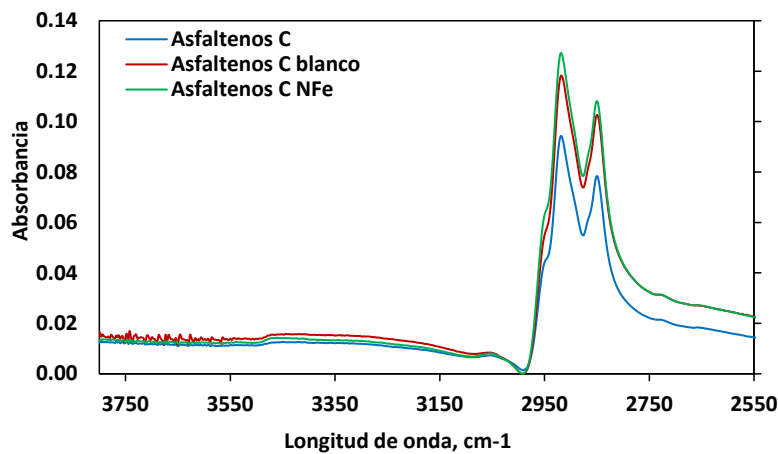
## REACTIVIDAD DE CRUDOS PESADOS EN EL RECOBRO TÉRMICO CON CATALIZADORES



a



b



c

**Figura B6.** Espectros de infrarrojo de los asfaltenos del crudo A: a- 550 a 3600 cm<sup>-1</sup>, b- 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> y c- 2550 a 3800 cm<sup>-1</sup>.