

**Factibilidad de la Implementación de Diluyentes no Convencionales en el Proceso de
Cavitación Hidrodinámica para la Reducción de Viscosidad en Crudos Pesados**

Mateo Felipe Saavedra Arias, Bayron David Torres Cortecero

**Trabajo de Grado Presentado como Requisito para Optar al Título de Ingeniería de
Petróleos**

Director

Julio Cesar Pérez Angulo

Ingeniero de Petróleos

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ciencias Físico - Químicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

Doy gracias a mis padres porque siempre son un apoyo incondicional en mi vida y fueron base fundamental de mi carrera. A mis amigos porque creyeron en mí y me apoyaron en todo momento durante estos últimos años de aprendizaje. Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Ing. Henry Galvis por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad y paciencia que hizo que este proyecto beneficiara tanto a nivel científico como personal. Finalmente agradezco al Ing. Hernando Buendía y el Parque Tecnológico Guatiguara por brindarnos un espacio en sus laboratorios para realizar nuestro proyecto, y de igual manera agradezco a la empresa ERVS, bajo la dirección del Sr. Javier Cierco, por brindarnos todo el acompañamiento necesario para culminar este arduo trabajo. Mil Gracias.

Mateo.

Mis sinceros agradecimientos a aquellas personas que nos han apoyado a lo largo de nuestro proyecto investigativo. Al ingeniero Hernando Buendía y al Parque Tecnológico de Guatiguara por habernos brindado amablemente las instalaciones, los equipos y el personal para realizar las pruebas. Al ingeniero Henry Mauricio Galvis por acompañarnos y asesorarnos durante todo el proceso. A Energy Rap Vortex Services (ERVS) por acogernos y hacernos sentir parte importante de ellos. Finalmente, a mis padres porque sin el esfuerzo de ellos esto no sería posible.

Bayron.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos.....	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Descripción, Reservas, Producción y Reducción de Viscosidad en Crudos Pesados y Extra Pesados	17
2.1 Descripción de los crudos pesados y extra pesados	18
2.2 Influencia del contenido de Resinas y Asfaltenos	20
2.3 Reservas y producción de crudos pesados y extra pesados	22
2.4 Tecnologías de Reducción de Viscosidad.....	24
2.4.1 Dilución.....	24
2.4.2 Calentamiento.....	25
2.4.3 Emulsión.....	25
2.4.4 Upgrading.....	26
2.4.5 Cavitación.....	27
2.5 Transporte por Oleoductos.....	29
3. Cavitación Hidrodinámica	30
3.1 Antecedentes	30

DILUYENTES NO CONVENCIONALES PARA CAVITACIÓN	7
3.2 Descripción de la cavitación hidrodinámica	34
3.3 Parámetros que intervienen en la cavitación	36
3.3.1 Número de cavitación.	37
3.3.2 Presión de vapor.	37
3.3.3 Temperatura del sistema.	38
3.3.4 Presión del sistema.	39
3.3.5 Donante de Hidrógeno.	40
3.3.6 Densidad y Viscosidad del fluido.	41
3.3.7 Gas disuelto no condensado.	42
3.3.8 Conductividad térmica y relación politrópica.	43
3.4 Alcance de la cavitación hidrodinámica	44
3.4.1 Presión y Temperatura.	45
3.4.2 Eficiencia de la reacción.	46
4. Caracterización y Selección de Diluyentes	47
4.1 Descripción de la dilución en crudos pesados	48
4.2 Criterios de selección de los diluyentes	48
4.2.1 Teoría de Hildebrand-Scott y los parámetros de Hansen.	49
4.2.2 Presión de Vapor.	50
4.3 Alternativa económica	53
4.4 Donantes de hidrógeno.	55

DILUYENTES NO CONVENCIONALES PARA CAVITACIÓN	8
5. Experimentos de Laboratorio.....	57
6.1 Propiedades del Crudo y de los Diluyentes	57
6.1.1 Crudo pesado.....	57
6.1.2 Diluyentes.	58
6.2 Procedimiento de laboratorio	58
6.2.1 Viscosímetro.	61
6.3 Procedimiento de dilución con GLP	62
7. Dilución en el laboratorio	65
7.1 Resultados de Dilución con GLP	65
7.1.1 Sistema de Dilución 1.	66
7.1.2 Sistema de Dilución 2.	66
7.2 Resultados de dilución con Nafta.....	67
7.3 Dilución con Etanol y Etanol-Nafta.....	68
7.4 Dilución con Etanol y Etanol-Xileno.....	70
8. Resultados de la Cavitación y Discusión Económica	71
9. Conclusiones	78
10. Recomendaciones.....	80
Referencias Bibliográficas	81

Lista de Figuras

Figura 1. Ventana de crudos pesados, extrapesados y bitúmenes.....	19
Figura 2. Molécula hipotética de asfaltenos en interacción con metaloporfirinas.....	20
Figura 3. Efecto de los asfaltenos en la viscosidad.....	21
Figura 4. Efecto de las resinas en la viscosidad.....	22
Figura 5. Reservas Mundiales año 2015.....	23
Figura 6. Producción año 2015.....	23
Figura 7. Esquema de clasificación de cavitación por tipo y origen.....	27
Figura 8. Línea de tiempo en cavitación hidrodinámica.....	33
Figura 9. Estado de las cavidades generadas por la cavitación a lo largo del sistema y su variación de presión.....	35
Figura 10. Parámetros que intervienen en la cavitación.....	36
Figura 11. Efecto de la temperatura en la cavitación de agua de grifo y su histéresis.....	39
Figura 12. a) Asociación de radicales libres después del craqueo molecular. b) Enlace entre radicales libres e hidrógenos libres después del craqueo molecular.....	41
Figura 13. Efecto del Hexanol en la Nafta en la reducción de viscosidad.....	54
Figura 14. Efecto el Tolueno y alcoholes en la reducción de viscosidad.....	54
Figura 15. Mecanismos de deshidrogenación completa e incompleta del xileno.....	55

DILUYENTES NO CONVENCIONALES PARA CAVITACIÓN	10
Figura 16. Mecanismos de deshidrogenación completa e incompleta del etanol.....	56
Figura 17. Muestras de crudo.....	58
Figura 18. Balanza analítica.....	60
Figura 19. Agitador.....	61
Figura 20. Muestras.....	61
Figura 21. Viscosímetro.....	62
Figura 22. Sistema de dilución 1.....	63
Figura 23. Sistema de dilución 2.....	63
Figura 24. Envoltorio de fases GLP.....	64
Figura 25. Dilución ERVS-SAM-118 con GLP diseño 1.....	66
Figura 26. Dilución ERV-SAM-118 con GLP diseño 2.....	67
Figura 27. Dilución ERVS-SAM-104 con Nafta al 2% 5%, 10%, 15% y 20%.....	68
Figura 28. Dilución ERVS-SAM-104 con Etanol-Nafta.....	69
Figura 29. Efecto del Etanol en la Nafta.....	69
Figura 30. Dilución ERVS-SAM-104 con Etanol y Etanol-Xileno.....	70
Figura 31. Efecto del Etanol en el Xileno.....	70
Figura 32. Resultados destacados en dilución.....	71
Figura 33. Cambio del °API tras cavitación.....	72

Figura 34. Comparativo de resultados.....72

Figura 35. Regresión lineal entre resultados de la dilución con Nafta.....73

Lista de Tablas

Tabla 1: Especificaciones de calidad manual de transporte por oleoducto	29
Tabla 2: Efecto de la presencia de gases solubles en la cavitación hidrodinámica.	44
Tabla 3: Diluyentes no convencionales	51
Tabla 4: Porcentajes volumétricos de diluyentes en la mezcla.....	59
Tabla 5: Contenido de masa en la dilución.....	60
Tabla 6: Composición del GLP.....	64
Tabla 7: Calidad del ajuste de la regresión exponencial.....	73
Tabla 8: Escenarios para el precio de la Nafta.....	74
Tabla 9: Porcentaje de donante en la cavitación y de diluyente convencional	74
Tabla 10: Trabajo requerido por la bomba	75
Tabla 11: Especificaciones y requerimientos del generador a diésel	75
Tabla 12: Egresos.....	76
Tabla 13: Ingresos (ahorros) y utilidad mes a mes	76
Tabla 14: Indicadores de evaluación financiera.....	77

Resumen

Título: Factibilidad de la Implementación de Diluyentes no Convencionales en el Proceso de Cavitación Hidrodinámica para la Reducción de Viscosidad en Crudos Pesados.¹

Autores: Bayron David Torres Cortecero

Mateo Felipe Saavedra Arias.²

Palabras Claves: dilución, crudo pesado, alternativas de mejoramiento, cavitación hidrodinámica, diluyentes no convencionales, craqueo, donación de hidrógenos.

Descripción:

En la actualidad el panorama para la industria de hidrocarburos es complejo, puesto que las reservas convencionales pierden volumen dentro del conteo mundial y los descubrimientos con reservas no convencionales implican una mayor inversión técnica y económica, lo cual reduce la rentabilidad y el atractivo de proyectos de alta inversión, enfrentando a la industria con la búsqueda de nuevas tecnologías que les permitan reducir costos de producción y de transporte.

Esta búsqueda le ha permitido a la industria contar con una innumerable lista de técnicas y procedimientos para mejorar el transporte de crudos pesados y extra pesados ya que su mayor problemática es su alta viscosidad, pero se hace necesario encontrar una tecnología que pueda emplearse con el precio del petróleo actual.

La Cavitación Hidrodinámica es una tecnología reciente, que al ser aplicada en crudos pesados y extra pesados, en conjunto con un diluyente correctamente seleccionado, puede lograr la reducción de la viscosidad a partir del craqueo y mejoramiento del crudo. Por consiguiente, el papel de los diluyentes no convencionales cobra un inmenso valor para obtener un menor costo y mejor efectividad a partir del proceso de mejoramiento del crudo pesado y extra pesado a productos de mayor calidad y valor económico.

¹ Trabajo de Grado

² Aspirantes al título de Ingeniero de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director. Julio Cesar Pérez Angulo.

Abstract

Title: Feasibility of the Implementation of Unconventional Diluents in the Hydrodynamic Cavitation Process for the Reduction of Viscosity in Heavy Crude Oils.³

Authors: Bayron David Torres Cortecero

Mateo Felipe Saavedra Arias.⁴

Key Words: dilution, heavy crude oil, upgrading alternatives, hydrodynamic cavitation, unconventional diluents, cracking, hydrogen donation.

Description:

At present, the outlook for the hydrocarbons industry is complex, at the reason of the conventional reserves being exhausted and losing volume within the global count, and because the discoveries with unconventional reserves imply greater technical and economic investment, which reduces the profitability and attractiveness of high investment projects, confronting the industry with the search for new technologies that allow them to reduce production and transport costs.

This search has allowed the industry to count on an innumerable list of innovative techniques and procedures to improve the transport of heavy and extra heavy crudes since the main problem is its high viscosity; nevertheless, it is necessary to find one of these technologies that can be used with the current price of oil.

Hydrodynamic Cavitation is a recent technology, which when applied in heavy and extra heavy crudes, together with a properly selected diluent, can achieve the reduction of viscosity from the cracking and improvement of crude oil. Therefore, the role of non-conventional diluents is of immense value to obtain a lower cost and better effectiveness taking into account the process of the upgrading of heavy and extra heavy crude oil to products of a higher economic value and a better quality.

³ Degree Project.

⁴ Petroleum Engineers Candidates of the Industrial University of Santander. Faculty of Physical Chemistry. School of Petroleum Engineering. Director. Julio Cesar Pérez Angulo.

Introducción

El panorama actual para la industria de hidrocarburos es complejo, las reservas convencionales se agotan. Desde los inicios de la década del 2000 se enfatizaba en la importancia de que tendrían los crudos pesados y extra pesados los cuales representaban el 17,5% y el 31,5% de las reservas mundiales (Hirsch, Bezdek y Wendling, 2007). De acuerdo con IEA y el World Energy Council para el 2030 la demanda de energía aumentara en un 66%, y para suplir esta demanda los crudos pesados representarían el 15% de este aumento (Saniere, Henaut, Argillier, 2004)

Algunas de las tecnologías para la producción de crudos pesados y extra pesados son producción en frío, inyección cíclica de vapor, combustión in situ, VAPEX, SAGD, THAI (Alboudwarej *et al*, 2006) Mientras que dentro de las tecnologías utilizadas para que estos alcancen condiciones de transporte se encuentran: dilución, core anular flow, orimulsión, calentamiento, y partial upgrading (Hart, 2014). El desarrollo de crudos pesados y extra pesados requiere de una mayor inversión técnica y económica, lo cual reduce la rentabilidad y el atractivo de proyectos de alta inversión, enfrentando a la industria con la búsqueda de nuevas tecnologías que les permitan reducir costos de producción y de transporte.

La cavitación hidrodinámica aunada con la implementación de diluyentes es una tecnología de reciente aplicación. Askarian, Vatani y Edalat (2017) demostraron su efectividad al conseguir aumentar el °API de un aceite de la refinería de Lavan 2,9 °API y reducir el corte de pesados en un 20%. Esto se logra a partir del craqueo y mejoramiento del crudo. Por consiguiente, la investigación en la efectividad de la aplicación de diluyentes no convencionales cobra un inmenso valor con el objetivo de obtener un menor costo y mejor efectividad.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la implementación de diluyentes no convencionales en el proceso de cavitación hidrodinámica para la reducción de viscosidad en crudos pesados.

1.2 Objetivos Específicos

- Describir los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en la cavitación hidrodinámica con la implementación de diluyentes en crudos pesados.
- Caracterizar los diferentes tipos de diluyentes que se utilizarán en el proceso de cavitación hidrodinámica.
- Seleccionar los criterios fundamentales para la aplicación de los diluyentes no convencionales que optimizarán el proceso de cavitación hidrodinámica
- Verificar el desempeño de los diluyentes no convencionales mediante la implementación en planta piloto de cavitación hidrodinámica.
- Evaluar la factibilidad económica de la aplicación de diluyentes no convencionales en el método de cavitación hidrodinámica.

2. Descripción, Reservas, Producción y Reducción de Viscosidad en Crudos Pesados y Extra Pesados

Para el año 2015 quedó en evidencia la importancia que cobran las reservas de crudo pesado y extra pesado, representando el 53% de las reservas convencionales de hidrocarburo, mientras que las reservas de crudos livianos se agotan (Little, 2015). Según el centro internacional de energía y ambiente en países petrolíferos como Venezuela, las reservas de estos crudos para el año 2015 eran del 92,4% y su producción llegaba al 58,1%. Debido a su composición química y propiedades físicas requieren mayor inversión técnica y económica para su producción, transporte y tratamiento en refinерías.

Estos crudos están compuestos con moléculas de mayor peso molecular, ácidos orgánicos, y metales pesados los cuales son causantes de daños en refinерía. Estos crudos tienen menor valor debido a que de estos se pueden obtener menor cantidad de productos de alto valor (destilados livianos). Además, debido a su viscosidad (pueden ser mayores a 10000 cP) implican problemas durante el transporte (Hart, 2014, p.327).

En este capítulo se describirán los crudos pesados y extra pesados, sus respectivas reservas actuales en el mundo, así como también, los diferentes mecanismos que se utilizan para reducir su viscosidad.

2.1 Descripción de los crudos pesados y extra pesados

Los crudos pesados se caracterizan por tener elevadas viscosidades, presentan problemas por salinidad, producción de arenas y de acuerdo con Rahimi & Gentzis (2006) estar compuestos por metales pesados como Níquel y Vanadio, además del contenido de azufre, nitrógeno, y macromoléculas tales como los asfaltenos (p.149) los cuales se han generado por degradación química afectando sus propiedades físicas. Existen divergencia en como delimitar los crudos pesados y extra pesados entre autores, no obstante, hay similitudes. A continuación, se presenta dos definiciones:

A.Saniere, I. Hénaut y J.F Argillier (2004) presentan una gráfica con la delimitación de crudos (**Figura 1**) pesado con una gravedad API ($^{\circ}$ API) entre 10 y 20. El crudo extra pesado tiene un $^{\circ}$ API menor de 10 (el nivel de viscosidad in situ hace la distinción entre crudo extra pesado y bitumen) (p.2).

Mientras Alboudwarej *et al.* (2006) afirma que: “El petróleo pesado se define como petróleo con 22,3 $^{\circ}$ API o menor densidad. Los petróleos de 10 $^{\circ}$ API o menor densidad se conocen como extra pesados, ultra pesados o superpesados porque son más densos que el agua. (...). La viscosidad de los petróleos pesados y extra pesados puede fluctuar entre menos de 20 cP y más de 1000000 cP. El hidrocarburo más viscoso, el bitumen, es un sólido a temperatura ambiente y se ablanda fácilmente cuando se calienta” (p.2)

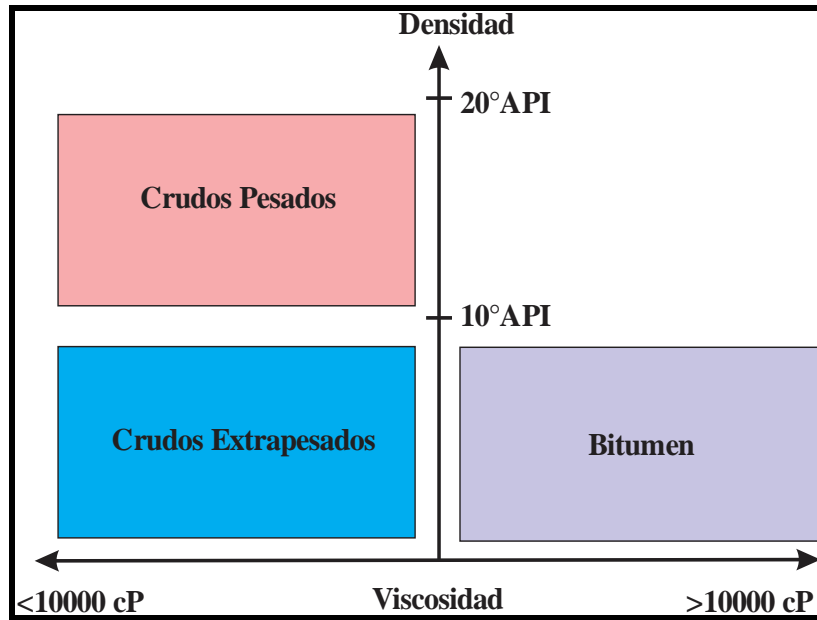


Figura 1. Ventana de crudos pesados, extrapesados y bitúmenes. Adaptado de Saniere, A., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 455-466.

Uno de los componentes causantes de la elevada viscosidad en los crudos pesados son los asfaltenos, por lo tanto, comprender que son, como son y cómo interactúan se hace importante para la selección de un adecuado diluyente para el sistema de cavitación hidrodinámica.

Los asfaltenos se presentan como un sólido oscuro en una suspensión no coloidal la cual contiene a su vez maltenos. Los asfaltenos tienen una morfología particular la cual les permite agregarse formando moléculas aún más complejas, que se encuentran rodeadas por una capa estérica generada por las resinas evitando que el proceso de agregación de asfaltenos continúe, pero, las mismas resinas contribuyen a la elevada viscosidad de los crudos pesados. (Argillier, Coustet y Henaut, 2002).

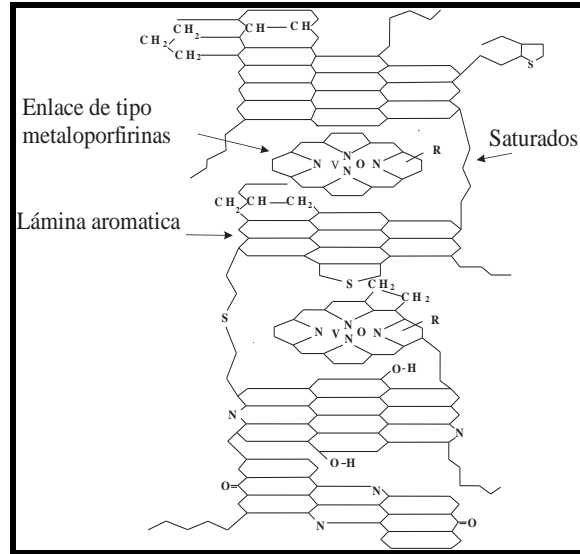


Figura 2. Molécula hipotética de asfaltenos en interacción con metaloporfirinas. Adaptado de Rana, M. S., Samano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel, 86(9), 1216-1231.

De los asfaltenos se conoce que son fracciones pesados insolubles en n-heptano. “Molecularmente pueden ser descritas como anillos aromáticos policondensados, unidos a cadenas alifáticas las cuales contienen grupos polares y ácido-base. Presentan problemas de inestabilidad al estar por encima de su concentración crítica” las cuales interactúan con metaloporfirinas. (A. Saniere *et al.*, 2004). Todas estas características permiten conocer y seleccionar que tipo de diluyente tiene afinidad con los asfaltenos para evitar su aglomeración, y por ende, la reducción de viscosidad en el crudo pesado o extra pesado. En la **figura 2** es posible observar una representación de los asfaltenos.

2.2 Influencia del contenido de Resinas y Asfaltenos

El comportamiento reológico de cada crudo se debe a su composición química, el contenido de saturados, aromáticos, asfaltenos, resinas, y como estos interactúan, está íntimamente ligado con

su viscosidad, por tal motivo, es importante comprender cuál es la influencia de cada parte, de manera particular, sus fracciones más pesadas: las resinas y asfaltenos.

Los asfaltenos son macromoléculas pesadas, en consecuencia, la viscosidad incrementa a medida que aumenta la concentración de asfaltenos. En la **figura 3** se representa la fracción másica de asfaltenos comparada con la viscosidad relativa la cual se define como la relación entre la viscosidad y la viscosidad de los maltenos, es posible distinguir dos regímenes, el primero de ellos es el diluido en el cual la viscosidad incrementa de manera casi que lineal mientras que al pasar de la concentración crítica C^* el régimen es semi-diluido en el cual la viscosidad incrementa abruptamente, esto obedece a la asociación y aglomeración de estas macromoléculas.

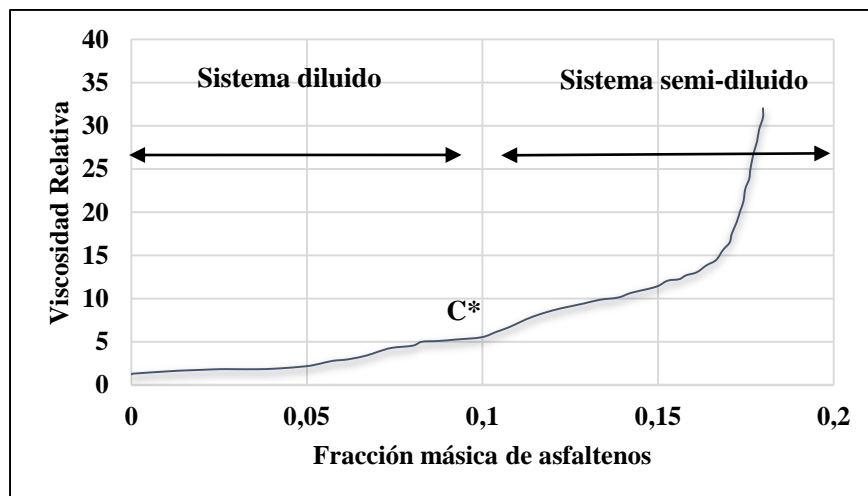


Figura 3. Efecto de los asfaltenos en la viscosidad. Adaptado de Argillier, J. F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J. L., Henaut, I., & Bouchard, R. (2001, January). Influence of asphaltene content and dilution on heavy oil rheology. In SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Society of Petroleum Engineers.

Argillier *et al.* (2001) define a las resinas como moléculas que se encuentran alrededor de los asfaltenos, actuando como dispersantes estabilizando la interface entre los asfaltenos y el resto de las moléculas presentes en el crudo. Para comprender el efecto de las resinas, Argillier llevó a cabo un experimento con un crudo pesado venezolano el cual consistió en preparar muestras con

porciones de saturados, aromáticos y asfaltenos de 12%, 37% y 17% respectivamente, variando la fracción de resinas las cuales fueron obtenidas mediante un proceso “batch” basado en un fraccionamiento SARA. La disminución de la viscosidad observada en la **figura 4** se debe a la capacidad que tienen las resinas para disociar los asfaltenos, este efecto se mantiene desde el 20% al 60% de resinas en la mezcla, luego, la viscosidad aumenta ya que las resinas contribuyen con su propia viscosidad.

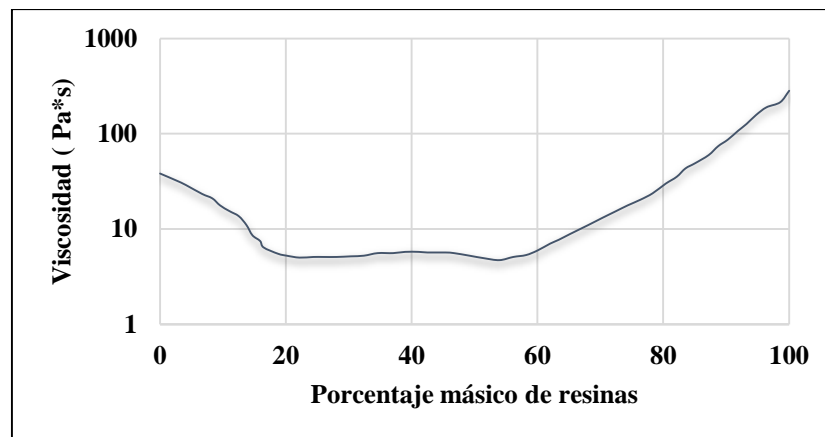


Figura 4. Efecto de las resinas en la viscosidad. Adaptado de Argillier, J. F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J. L., Henaut, I., & Bouchard, R. (2001, January). Influence of asphaltene content and dilution on heavy oil rheology. In SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Society of Petroleum Engineers.

2.3 Reservas y producción de crudos pesados y extra pesados

Con el acelerado crecimiento poblacional y el aumento de la calidad de vida de las personas es de esperarse que la demanda de energía aumente, de hecho, “la Agencia Internacional de Energía, al inicio del nuevo milenio, publicó que se esperaba crecimiento en la demanda de energía del 66% para el 2030 y que los crudos pesados representarían el 15% del aumento de esa demanda”. (A. Saniere *et l.*, 2004, p.456)

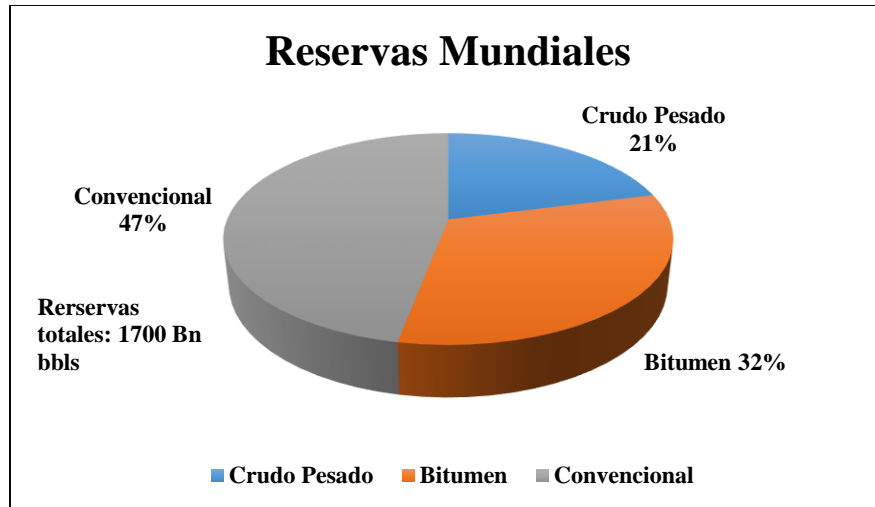


Figura 5. Reservas mundiales año 2015 Adaptado de Little, Artur. (2015) Trend and Challenges in the Heavy Crude Oil Market [presentación power point]. Recuperado de: <http://www.ecpamericas.org>

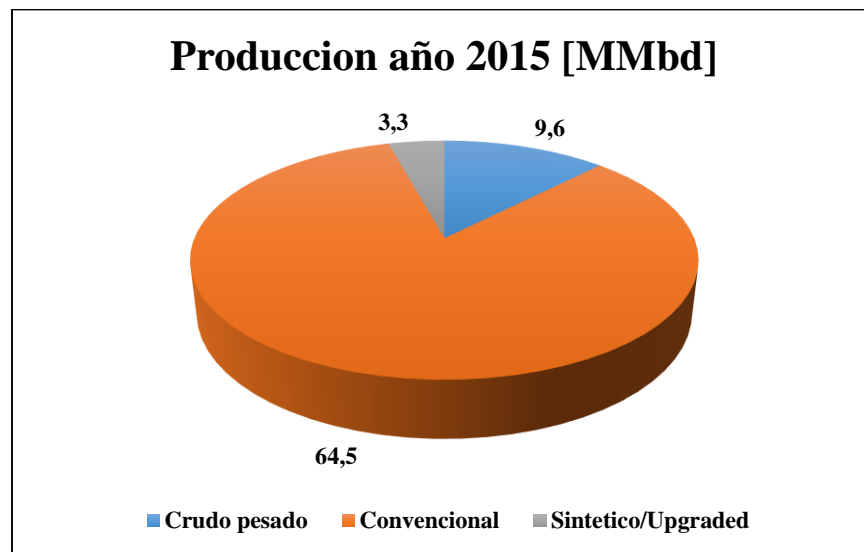


Figura 6. Producción año 2015 Adaptado de Little, Artur. (2015) Trend and Challenges in the Heavy Crude Oil Market [presentación power point]. Recuperado de: <http://www.ecpamericas.org>

La **figuras 5** y la **figura 6** representan las reservas y producción para el año 2015 de crudos pesados y extra pesados respectivamente las cuales demuestran la importancia a nivel mundial de estos recursos. En Colombia existen 23 cuencas sedimentarias dentro de las que destacan debido

a su producción de crudos pesados y extra pesados las cuencas del valle medio del Magdalena y la cuenca de los llanos orientales (Meyer y Attanasi, 2004) los cuales para el año 2006 contaban con el 99% de los crudos pesados del país. En los llanos destaca Rubiales, la gravedad °API puede variar entre los 12°API y los 13,42 °API y viscosidades hasta los 10000 cP (Cundar, Osorio, Medina, Betancur, Perez, 2017) con una producción que rondaba los 120000 barriles diarios para el 2017 de acuerdo con la ANH. Campo Jazmin ubicado en la cuenca del valle medio del Magdalena cuenta con un crudo cuya viscosidad está entre los 8000-10000 cP y su °API entre los 11,6 y 12,6 (Yatte *et al*, 2017) y su producción entre los 4000 y los 4500 barriles diarios para el 2017 según la ANH. Otros campos de crudos pesados en el país son Teca con una producción de 1000 barriles diarios y Castilla con cerca de 70000 barriles diarios para el 2017.

2.4 Tecnologías de Reducción de Viscosidad

La presencia de metales pesados como Níquel y Vanadio, la presencia de Azufre, depositación de asfaltos, y la elevada viscosidad implican inconvenientes durante el transporte de crudos pesados y extra pesados. Debido a esto, se han desarrollado diversas tecnologías que tienen como finalidad permitir el transporte de crudo. Algunas de ellas son: Core anular Flow (CAF), dilución, calentamiento, emulsión y upgrading.

A continuación, se presentan sólo las tecnologías que permiten reducir la viscosidad.

2.4.1 Dilución.

Consiste en la mezcla del crudo con diluyente que tiene menor viscosidad, por lo tanto, a menor viscosidad del diluyente, menor será la viscosidad de la mezcla. La viscosidad de la mezcla depende de la viscosidad del crudo y la del diluyente, así como, la densidad de cada uno de ellos y la rata de mezcla. Como diluyentes se han utilizado hidrocarburos livianos como la nafta, keroseno, gas natural y condensado. No obstante, se ha investigado el uso de alcoholes, tert-butil éter y solventes orgánicos con grupos polares que han sido efectivos. La cantidad de diluyente utilizado puede ser hasta del 50% en la mezcla (Hart, 2014).

2.4.2 Calentamiento.

El incremento de la temperatura en crudos pesados y extra-pesados permite una reducción de viscosidad de gran magnitud, razón por la cual se hace atractiva. “Para ello es necesario calentar el crudo previamente y luego se calienta la tubería de transporte” (Hart, 2014, p.331). El problema de esta tecnología se encuentra en la gran inversión económica que requiere la construcción de estaciones de calentamiento, tener en cuenta las pérdidas de calor, corrosión y daños debido a la tubería debido a la expansión de esta.

2.4.3 Emulsión.

Es una tecnología relativamente nueva la cual consiste en generar emulsiones aceite en agua (O/W) o emulsiones agua en aceite en agua (W/O/W) las cuales son mezclas de sustancias inmiscibles que se mantienen con ayudan de surfactantes. “Para ello se utilizan equipos como maquinas

dispersantes, mezcladores con rotores y estatores, sistemas de emulsificación por membranas de ultrasonido, homogeneizadores que aplican esfuerzos de cizalla a alta presión” (Hart, 2014, p. 331).

La estabilización de la emulsión se consigue debido a que la región polar (hidrofílica) está en contacto con el agua, mientras que la región no polar (hidrofóbica) está en contacto con el crudo, previniendo el crecimiento de las gotas de crudo y de agua, sin embargo, existen componentes en los hidrocarburos como los asfaltenos, resinas, ácidos nafténicos y porfirinas los cuales actúan como emulsificantes naturales. (Langevin *et al*, 2004).

El proceso se hace complejo teniendo en cuenta que es necesario, preparar la emulsión, mantenerla en el oleoducto y finalmente separarla. En Venezuela se comercializa esta tecnología bajo el nombre ORIMULSION, creando emulsiones W/O con el bitumen de Cerro Negro y se emplea en la generación de energía eléctrica. (Seggiani, Vitolo, D’ Antone, 2006; A. Saniere *et l*., 2004).

2.4.4 Upgrading.

Este término adoptado de la literatura inglesa significa mejoramiento del hidrocarburo, es decir, es un conjunto de procesos que buscan la conversión de fracciones pesadas de hidrocarburos en fracciones livianas, por ende, influyendo en la viscosidad del hidrocarburo. Algunos procesos se centran en el craqueo térmico de las moléculas pesadas, otros procesos necesitan de la implementación de donantes de hidrogeno y de catalizadores. Dentro de estos se encuentran: Gasificación, Delayed cooking, visbreaking, craqueo catalítico, hydrovisbreaking, entre otros.

2.4.5 Cavitación.

Este proceso consiste en la reducción de la presión de un fluido por debajo de su presión de vapor, generando de esta manera cavidades o burbujas de gas disuelto en el líquido, y vapor a partir del líquido, que luego al pasar por una zona de incremento de presión, estallan liberando gran cantidad de energía en forma de altas presiones y temperaturas a su alrededor, logrando craquear las moléculas del fluido, generando una sustancia más liviana y menos viscosa. La cavitación es la principal causante de daños en bombas, turbinas, propelas y tuberías, pero cuando es aplicado en equipos resistentes diseñados para soportar las implosiones de la cavitación, el proceso solo afecta al fluido, reduciendo su viscosidad e incluso generando un upgrading.

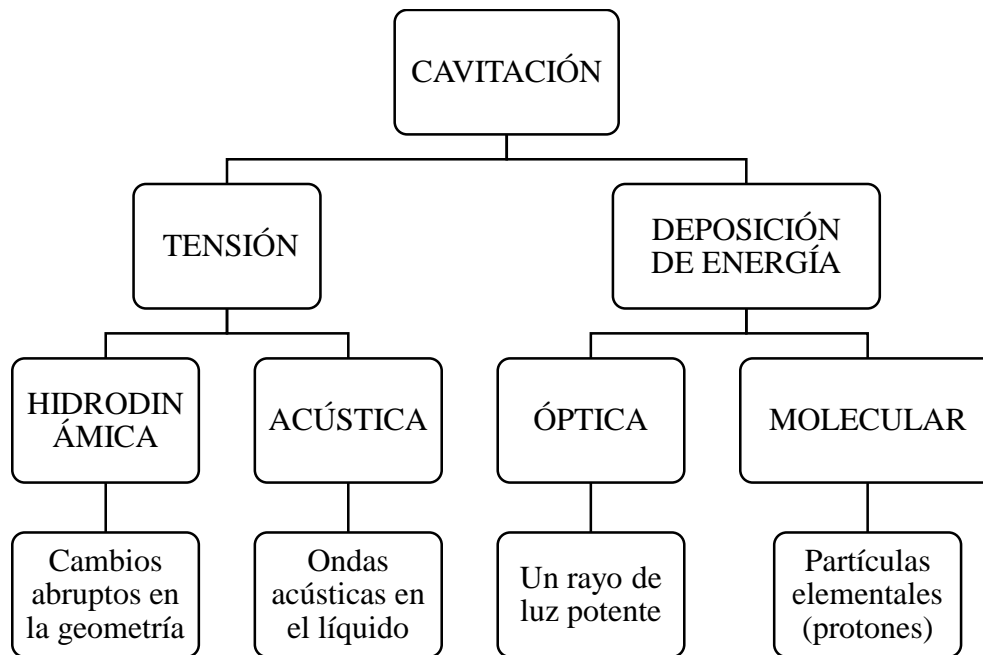


Figura 7. Esquema de la clasificación de cavitación por tipo y origen. Adaptado de J. Ozunek. (2012). Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering. Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

Debido a las reacciones químicas que se pueden lograr con este método, la cavitación es usada en la medicina, industria farmacéutica, plantas de tratamiento de aguas residuales, productos químicos, y la industria petrolera, entre otras. (Ozonek, 2012).

Todas las maneras de generar cavitación, exceptuando la hidrodinámica y la acústica, buscan transferir calor a las partículas del líquido en cuestión, generando así el vapor necesario para formar las burbujas, o cavidades que más tarde, implosionarán, generando así la reacción deseada. La cavitación puede clasificarse según su origen, dependiendo de si fue producida por tensión o por una deposición de energía (Ozonek, 2012). A continuación, se muestra esta clasificación:

- **Cavitación Hidrodinámica:** se denomina de esta manera debido a su presencia en propelas de barco, bombas, turbinas y alíscafos (hidro-alas). La disminución en la presión y creación de turbulencia necesaria para generar el efecto de cavitación se debe a cambios bruscos en la geometría del conducto por donde fluye el fluido (disminución drástica de diámetro, salidas abruptas, etc.).
- **Cavitación Acústica:** el proceso consiste en generar cavidades en el fluido por medio de pulsaciones creadas por la dispersión de ondas ultrasónicas. Estas ondas brindan la energía necesaria al fluido para que ocurra la cavitación, al mismo tiempo que hace vibrar el medio que encierra el líquido. Para lograr esto debe tenerse el fluido en estado estacionario y algunas veces debe recircularse para lograr resultados notables.
- **Cavitación Óptica:** la cavitación es generada por medio de la inducción de un rayo de luz o un láser. Es decir, las partículas de la luz, los fotones, atraviesan el fluido y aportan la energía necesaria a las moléculas del fluido para que el líquido sufra un cambio de fase y se convierta en vapor y libere el gas disuelto, generando burbujas con vapor y gas en su interior.

- **Cavitación Molecular:** este proceso se deriva de la cavitación óptica, ya que la irradiación de partículas no se limita al uso de fotones, cualquier partícula elemental, como los protones, pueden lograr el mismo efecto.

2.5 Transporte por Oleoductos

Los hidrocarburos al ser transportados por oleoductos deben de cumplir ciertas especificaciones de calidad. Las tecnologías que se implementen para reducir la viscosidad deben de alcanzar estos requisitos de calidad exigidos por las empresas transportadoras, estas condiciones varían para cada oleoducto. A continuación, se presentan las especificaciones de calidad para los oleoductos manejados por Ecopetrol.

Tabla 1

Especificaciones de calidad para transporte por oleoducto

Parámetro de Prueba	Valor de Parámetro	Estándar de Prueba
Sedimento y agua o partículas	No exceder de 0,5% en volumen	Sedimentos-AST D473 Agua-Karl Fisher
°API a 60 °F	Superior a 18°API pero inferior a 50 °API	D1298
Viscosidad a la temperatura de referencia	No exceder 300 cSt a 30°C	ASTM D445 o D446
Presión de vapor	No exceder 11 lb/pulgada cuadrada (Presión de Vapor Reid)	ASTM D323
Temperatura de recibo	No exceder 120 °F	
Contenido de sal	No exceder 20 PTB	ASTM D 3230
Punto de Fluidéz	No mayor a 12 °C	ASTM D93

Nota: Condiciones para transporte de oleoductos de Ecopetrol. Adaptado de Ecopetrol (2014). Manual del Transportador de Oleoductos de Ecopetrol S.A. [Archivo pdf]. Recuperado de <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/transporte/boletin-de-transporte-oleoducto/Manual+del+Transportador>

3. Cavitación Hidrodinámica

Al identificar los parámetros presentes en la cavitación hidrodinámica, se ha logrado incrementar a través del tiempo la energía entregada por este tipo de reacción con diferentes patentes alrededor del mundo. Teniendo en cuenta que la energía proporcionada es igual o mayor a los demás métodos, y que la manera de lograr esta cavitación es relativamente sencilla y económica, la elección de este método, entre los mencionados anteriormente, se hace lógica y necesaria para reducir la viscosidad en crudos pesados y extra pesados. En este capítulo se realizará una descripción objetiva sobre la cavitación hidrodinámica y sus parámetros necesarios para la reducción de viscosidad de crudos pesados y extra-pesados.

3.1 Antecedentes

La cavitación hidrodinámica aplicada a la reducción de viscosidad de crudos pesados es una tecnología nueva. No obstante, existen antecedentes de la aplicación de su homóloga, la cavitación ultrasónica, en la reducción de viscosidad, aumento de °API, y reducción de fracciones pesadas.

Existe un fenómeno denominado sonoluminiscencia que ocurre al final de la cavitación acústica. Este fenómeno, que aún permanece inexplicable, consiste en la aparición de luz luego de la implosión de una cavidad formada por una onda acústica en el agua. Debido a la fascinación por la explicación de este efecto, se propusieron varios modelos que muestran las temperaturas y presiones que se llegan a alcanzar con la cavitación. De los primeros y más importantes, fue el presentado por Neppiras y Noltingk. Entre los años 1950 y 1952 afirmaron que la generación y

subsecuente implosión de cavidades permitía la aparición de puntos locales “hot spots” con la energía suficiente como para que se rompieran moléculas y se iniciaran distintos tipos de reacciones. De igual manera, desarrollaron dos ecuaciones con las cuales es posible calcular la presión y la temperatura máxima que se puede alcanzar tras el colapso de las burbujas en la cavitación (Shah *et al.*, 2012).

$$T_{\max} = T_0 [P_m (\gamma - 1) / P] \quad (1)$$

$$P_{\max} = P [P_m (\gamma - 1) / P]^{\gamma (\gamma - 1)} \quad (2)$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad (3)$$

Donde T_0 es la temperatura del líquido, P es la presión de burbuja luego del colapso, P_m presión antes del colapso, la cual corresponde generalmente a la presión de vapor del fluido y γ es la constante politrópica la cual es dependiente de del calor específico a volumen constante y el calor específico a presión constante. Dependiendo del fluido a cavitarse y las condiciones de presión y temperatura de operación las soluciones para las ecuaciones permiten alcanzar presiones de 1000-2000 bares y temperaturas de 4000-6000 K. (Shah *et al.*, 2012).

En 1957 Prudhomme y Guilmar descubrieron que al cavitarse un fluido con menor conductividad térmica las presiones y temperaturas locales alcanzadas tras la implosión aumentaban, pero que, existía un límite para la conductividad térmica, lo cual sugiere que hay regiones en las cuales el colapso de la burbuja es adiabático, en otras regiones la transferencia de calor es controlada y otras regiones en las cuales el colapso de la burbuja es isotérmico. (Shah *et al.*, 2012). Ceschia y Ienetti (1973) observaron que la concentración de núcleos de cavitación es directamente proporcional a la solubilidad del gas (Shah *et al.*, 2012). La presencia de gas soluble dentro de las burbujas producidas hace que implosionen con mayor energía, generando eventos con mayor temperatura

y presión. En 1990 Sadeghi y colaboradores lograron mediante la aplicación de una solución acuosa de silicato de sodio aumentar la gravedad °API de un crudo de Athabasca hasta 15°API cuando inicialmente su °API era de 8 °API (Sawarkar *et al.*,2009). Por su parte, Yen estudio el efecto de los surfactantes en la cavitación ultrasónica. Para una “tar Sand” de Athabasca aumentó su °API de 8 a 15 con un 3,6% de coque generado, y para un crudo de 18°API proveniente de Monterrey en California redujo la concentración de asfaltenos de 29,7% a 15,6%.(Yen,1997).

Sawarkar (2009) demostró la eficacia de la aplicación del surfactante NO95 en un sistema de cavitación ultrasónica el cual operó durante 60 minutos para cada muestra. La primera fue una mezcla de residuos de un crudo árabe en la cual se evidencio una reducción de asfaltenos del 48%, los residuos de un crudo de Bombay evidenciaron una reducción de asfaltenos del 59% y se alcanzó a reducir la concentración de asfaltenos en un 47,8% para asfaltos procedentes de Hadia.

Como se ha mencionado anteriormente la cavitación hidrodinámica es una tecnología emergente, por tal motivo, la investigación es escasa, sin embargo, se pueden destacar las pruebas realizadas por Max Fomitchev de Quantum Corporation (2015) el cual reafirma la viabilidad económica de la operación de un sistema de cavitación hidrodinámica al reducir la viscosidad de un bitumen de Athabasca en un 50% y obtener ganancias de 1 USD/BBL para precios del 2013 comparándolo con la dilución. La investigación más reciente fue dirigida por Askarian y colaboradores (2017) en el cual utilizaron gasolina como donante de hidrogeno al 20% en la mezcla para un combustible pesado de la refinería de Lavan, logrando disminuir el corte de pesados en un 20% en volumen y disminuyendo el contenido de azufre en un 0,5% en peso.

A continuación, se presenta una línea de tiempo con los antecedentes más relevantes:

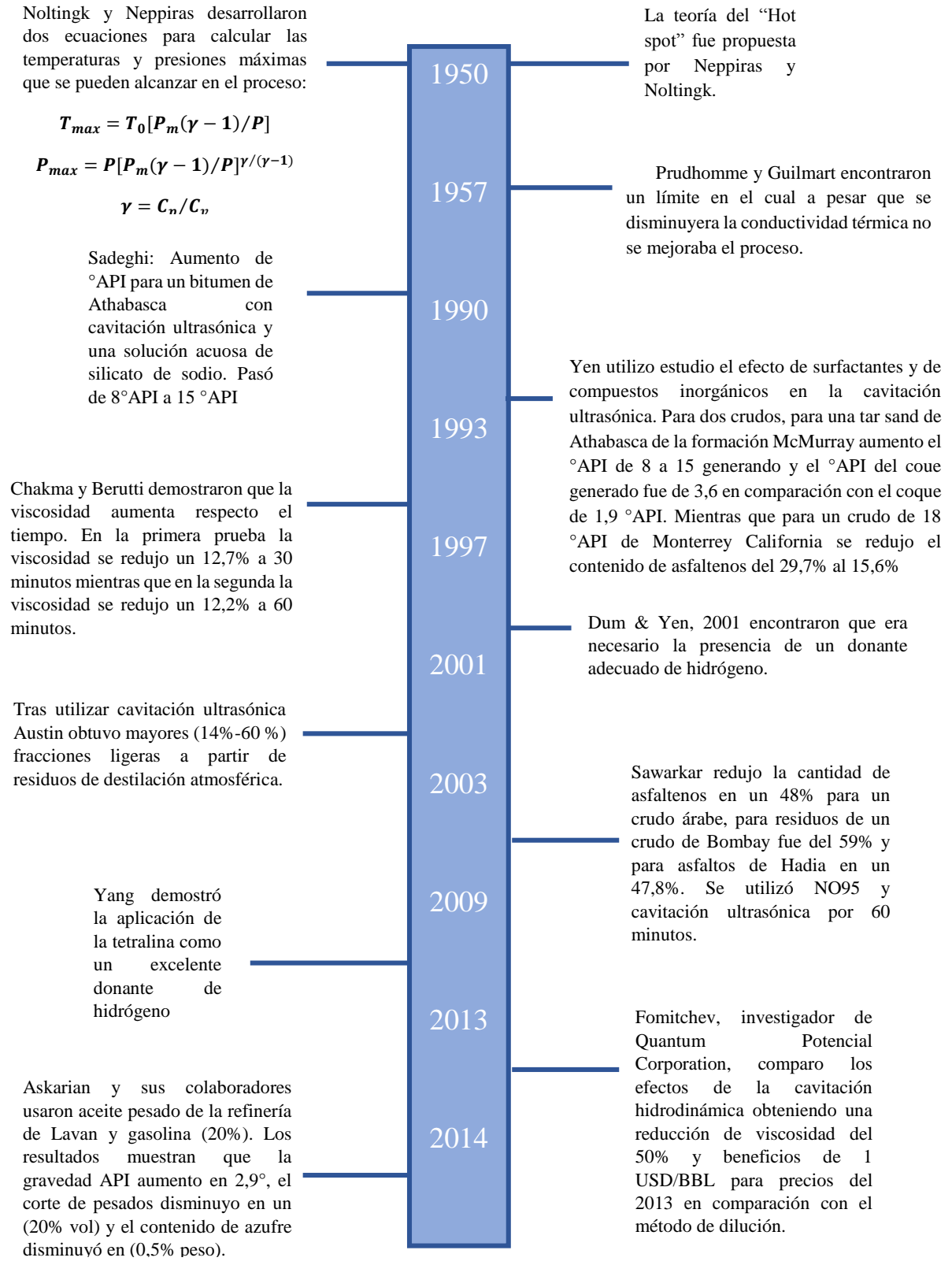


Figura 8. Línea de tiempo. Investigación en cavitación hidrodinámica.

3.2 Descripción de la cavitación hidrodinámica

La cavitación aplicada a crudos pesados y extra pesados busca craquear molecularmente la estructura del hidrocarburo que fluye a través del cavitador. Este proceso se basa en aprovechar las altas temperaturas y presiones producidas por las implosiones de cavidades generadas por la disminución de presión, para romper las complejas y extensas moléculas de hidrocarburos que contiene el petróleo, con el fin de obtener cadenas moleculares significativamente más cortas, lo cual se traduce en un hidrocarburo más liviano, reduciendo su viscosidad y su densidad.

Shah *et al.* (2012) subcategorizaban la cavitación hidrodinámica en cavitación viajera, fija, vortex y vibratoria. La cavitación viajera está compuesta por cavidades o burbujas individuales y temporales, que se forman en el líquido y se mueven con él a medida que se expanden, contraen y colapsan. Estas burbujas pueden aparecer en puntos de baja presión a lo largo de la tubería (cualquier límite físico) o en el interior del líquido por el movimiento de vórtices o en regiones de alta turbulencia. La cavitación fija se refiere a la situación que se desarrolla algunas veces después de la inyección, donde el flujo del líquido se separa de los límites rígidos de un cuerpo inmerso o un flujo que forma un bolsillo o, en este caso, una cavidad pegada a la tubería. En la cavitación vortex las cavidades se encuentran en el centro de vórtices que forman zonas de alto corte. En estos tres tipos de cavitación el líquido pasa por la zona solamente una vez. En la cavitación vibratoria, la velocidad es tan baja que un elemento del líquido es expuesto a muchos ciclos de cavitación en vez de solo una.

Para producir una reacción química en el hidrocarburo, el enfoque recae en la cavitación producida por el flujo en tuberías y válvulas. La cavitación en tubería es generada por variación

de presión en el flujo del líquido por la geometría del sistema. Usualmente la cavitación puede también ser obtenida por disminuir drásticamente el diámetro de una válvula u orificio por donde pasa el flujo. Cuando la presión en el orificio o cualquier constricción mecánica cae por debajo de la presión de vapor del fluido, las cavidades son generadas y luego colapsan con la recuperación de la presión, generando impulsos de altas presiones y temperaturas. Este efecto se limita a una pequeña zona alrededor de la cavidad.

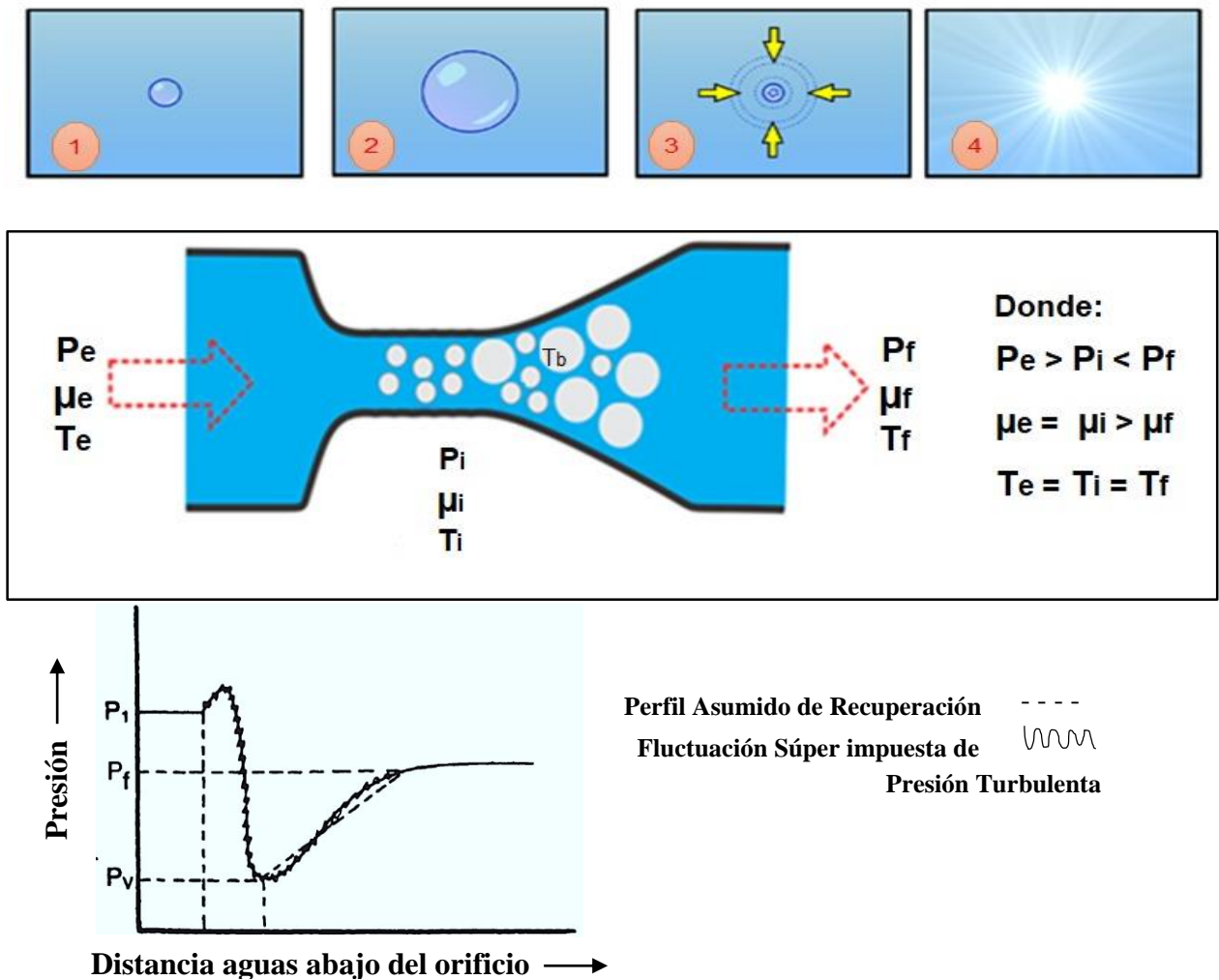


Figura 9. Estado de las cavidades generadas por la cavitación a lo largo del sistema y su variación de presión. Adaptado de Y. T. Shah, A.B. Pandit, V. S. Moholkar, (1998). Cavitation Reaction Engineering. Clemson University, South Carolina. University of Bombay, Bombay, India. Figura 8.1 y 8.2 Tomada de Mendoza, Christian. Duran, David. (2018). Evaluación de la tecnología de cavitación hidrodinámica para la reducción de viscosidad de crudos pesados utilizando gasolina como donante de hidrógeno. (Tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

3.3 Parámetros que intervienen en la cavitación

Existe una gran cantidad de parámetros requeridos en la manufactura y ensamblaje de un reactor o cavitador para que realmente se genere el proceso de cavitación hidrodinámica en su interior como el material del reactor, tamaño de la estructura y las partes que la componen, diámetro de entrada y salida del fluido, caudal y velocidad del flujo, presión externa y temperatura, etc. Sin embargo, las características y propiedades del líquido que entrará dentro del cavitador, forma otro conjunto muy importante de parámetros necesarios para que ocurra la cavitación. A continuación, se realiza una descripción de estos parámetros:

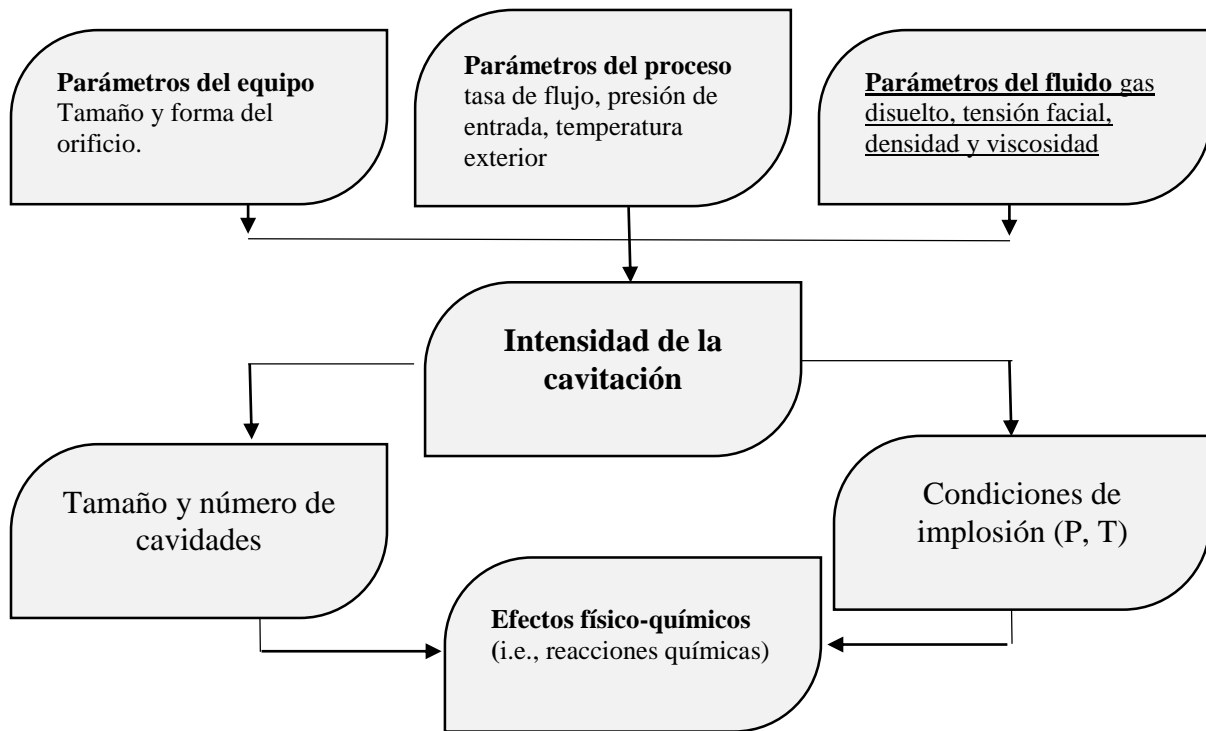


Figura 10. Parámetros que intervienen en la cavitación. Adaptado de J. Ozunek. (2012). Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering. Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

3.3.1 Número de cavitación.

Es un parámetro adimensional que dictamina la posibilidad de que el proceso de cavitación ocurra o no, según su valor. Es determinado por la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = \frac{(P_f - P_v)}{\frac{1}{2}\rho U^2} \quad (4)$$

Donde P_f y P_v son la presión final y de vapor respectivamente; ρ es la densidad del medio, y U es la velocidad promedio cerca del orificio. El número de cavitación, σ_c , mide la resistencia del flujo a la cavitación. Entre más alto sea el número de cavitación, menos probable es que la cavitación ocurra, y de la misma manera, entre más pequeño sea el número de cavitación, más probable es que haya cavitación. Un número de cavitación igual a uno indica la inyección de la reacción para líquidos libres de gas y asegura que la presión en las cercanías al orificio de salida se encuentra por debajo de la presión de vapor.

Yan y Thorpe (1990) reportaron el número de cavitación para diferentes tipos y tamaños de orificio de salida. Ellos observaron que para un orificio dado el número de cavitación no variaba notablemente con un cambio de velocidad en el líquido, pero si existía un gran aumento en la energía de cavitación en cuanto se aumentaba la diferencia de radio entre el orificio y la tubería de entrega.

3.3.2 Presión de vapor.

El objetivo principal de la cavitación es convertir un fluido de estado líquido a estado gaseoso sin tener en cuenta la temperatura, por el contrario, busca realizar este cambio de estado por medio de la variación de presión solamente. Teniendo esto en cuenta puede evidenciarse que la presión de vapor es un parámetro muy importante a tener en cuenta para la selección de un fluido candidato a cavitación, según claro está, las especificaciones del cavitador que se utilice.

Una presión de vapor alta puede significar que la cavitación no tendrá lugar por motivo a que no se logró reducir la presión interna del fluido lo suficiente dentro del reactor, en otras palabras, el cambio de diámetro no logró llevar al fluido por debajo de su presión de vapor, produciendo una cantidad de cavidades despreciable. En contraste, una presión de vapor baja puede ser peligrosa por muchas razones. El fluido se convertiría en estado gaseoso mucho antes de llegar al reactor, y no lograría tener la presión suficiente para entrar, para consecutivamente salir por el lado opuesto donde tendría cabida el aumento de presión necesario para completar el proceso. Por otro lado, una presión de vapor muy baja podría dañar gravemente la estructura del sistema, produciendo explosiones incontrolables por el material adyacente al reactor. En conclusión, la presión de vapor debe encontrarse en un rango óptimo para lograr la cavitación de forma segura y controlada.

3.3.3 Temperatura del sistema.

El aumento de temperatura del sistema disminuye los límites de cavitación debido a que genera un incremento en la presión de vapor, por lo cual el reactor no alcanzaría a disminuir la presión del fluido lo suficiente como para que se genera la cavitación, por otra parte, se ha encontrado que la

disminución de la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones generadas tras la implosión de las burbujas. Shah, Pandit y Moholkar (2012) muestran un estudio realizado por Sokol'skaya y El'Piner en 1973 en el cual al disminuir la temperatura del sistema a de 60 °C a 10 °C la producción de amoníaco aumentaba a partir de nitrógeno e hidrogeno disueltos en agua.

Sin embargo, existen temperaturas óptimas para la cavitación, las cuales dependen de la naturaleza del fluido a cavitarse. En la **figura 11** se puede observar el fenómeno de histéresis que relaciona la temperatura óptima de operación para un sistema de cavitación con agua de llave.

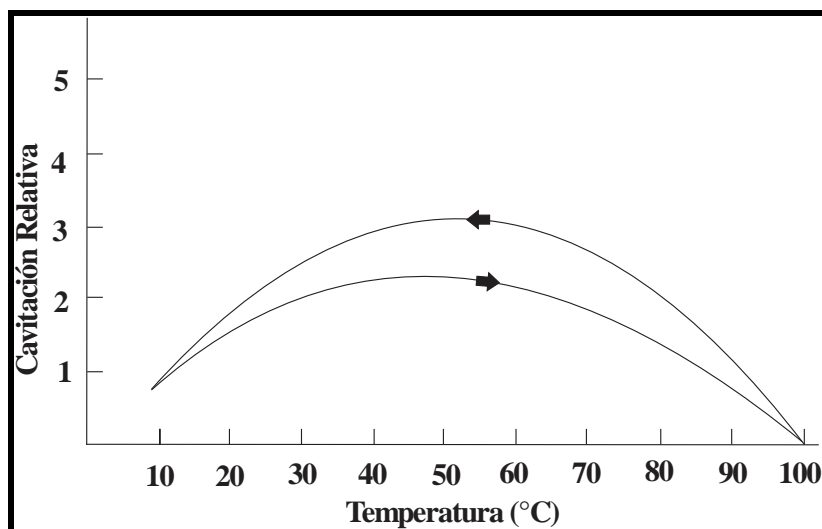


Figura 11.. Efecto de la temperatura en la cavitación de agua de grifo y su histéresis. Adaptado de Shah, Y. T., Pandit, A. B., & Moholkar, V. S. (2012). Cavitation reaction engineering. Springer Science & Business Media.

3.3.4 Presión del sistema.

Si la presión estática es mayor se espera que la presión de colapso sea mayor, por lo tanto, más violenta serán las implosiones de las burbujas, se incrementan la temperatura y la presión final

alcanzada, pero disminuye la cantidad de gas que contienen la burbuja de cavitación, lo cual reduce la velocidad de las reacciones que ocurren tras la implosión de la burbuja de cavitación.

3.3.5 Donante de Hidrógeno.

El proceso de cavitación hidrodinámica aplicado al mejoramiento de crudo pesado y extra pesado busca ejercer un craqueo molecular sobre la estructura del hidrocarburo que fluye a través del cavitador. Como ha sido mencionado anteriormente, este proceso consiste en romper las moléculas y convertirlas en cadenas más cortas, traducándose en un hidrocarburo más liviano.

No obstante, al romper las moléculas se genera radicales libres (**Figura 12**), que químicamente buscan asociarse para volver a la estabilidad. Estos radicales libres pueden asociarse entre sí, formando cadenas moleculares aún más extensas que las originalmente craqueadas, lo que conlleva a elevar la densidad y viscosidad del hidrocarburo, claramente el efecto opuesto de lo que se quiere. Para evitar este problema en el proceso, se requiere algo que evite la asociación entre radicales libres, por lo cual cobra importancia la donación de hidrógenos en el medio donde ocurre el craqueo molecular y la liberación de radicales. El hidrógeno busca enlazarse covalentemente con los extremos del radical libre, formando una cadena estable, y de esta manera se evita que los radicales libres se unan entre sí.

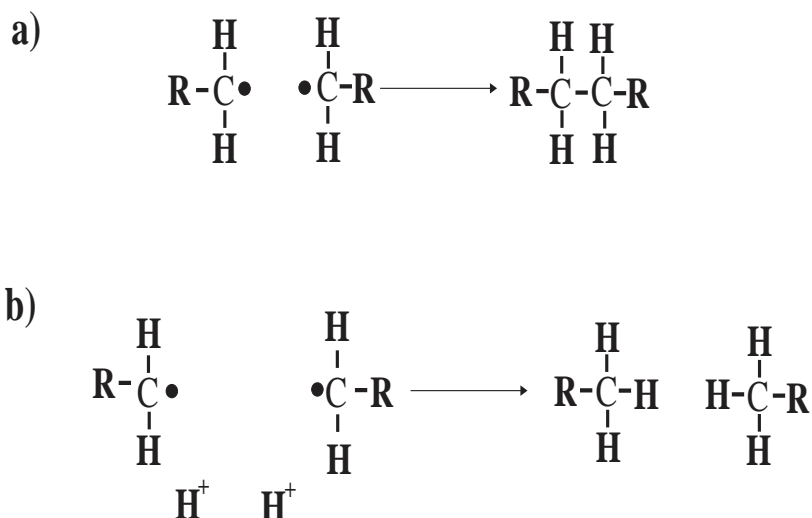


Figura 12. a) Asociación de radicales libres después del craqueo molecular. b) Enlace entre radicales libres e hidrógenos libres después del craqueo molecular. Adaptado de Alvarado, J. G., Delgado Linares, J. G., & Medina, H. R. (2015). Rol de la Química Orgánica en los procesos de conversión de hidrocarburos. Educación química, 26(4), 288-298.

Por lo descrito anteriormente, este parámetro también cobra valor en el proceso de selección del diluyente no convencional óptimo para la cavitación hidrodinámica, estrechando el campo de búsqueda a diluyentes con algún contenido de hidrógeno, y que este último sea exitosamente liberado del diluyente y asociado a los radicales libres del hidrocarburo después del craqueo molecular producido por la cavitación.

3.3.6 Densidad y Viscosidad del fluido.

Dependiendo del tipo de reactor que se tenga para realizar el proceso de cavitación, se requiere que el fluido a cavitarse encuentre dentro de un rango determinado de densidad y viscosidad, para que el fenómeno suceda satisfactoriamente. Este rango es establecido en el momento de las simulaciones computarizadas y el diseño del reactor. Hay que aclarar que a pesar de que uno de

los objetivos de la cavitación es disminuir la densidad del hidrocarburo pesado, aumentando su gravedad API, el proceso en sí demuestra mejores resultados a medida que el líquido que ingresa dentro del reactor posee una menor densidad y viscosidad.

Sin embargo, en este caso, el líquido a cavitarse debe primero ser bombeado hacia el sistema para luego entrar en el reactor, lo cual requiere una presión determinada (entre más alta sea la presión de entrada, mayor será la caída de presión dentro del reactor, aumentando el efecto de la cavitación). Esto debe llevarse a cabo con un crudo pesado de alta viscosidad que tiene muy poca movilidad, por ello se utiliza un diluyente, que, en poca proporción, logra disminuir la viscosidad del crudo para transportarlo dentro del cavitador, y dentro del mismo, cumplir con todas las demás funciones que se han mencionado a lo largo de la investigación.

3.3.7 Gas disuelto no condensado.

El contenido de gas no condensable en una burbuja intenta amortiguar el colapso de la burbuja durante sus oscilaciones. Por lo tanto, la vida de la burbuja y el volumen de burbujas aguas abajo del orificio incrementan con la cantidad de gas no condensable que posean, generando al mismo tiempo un mayor pulso de presión, por la mayor amplitud en las oscilaciones de la burbuja. Dado que la magnitud de los impulsos de presión y el tiempo de residencia de la reacción puede ser alterada con una cantidad de gas específica, se podría optimizar los aspectos físicos y químicos del proceso, dependiendo de la cantidad de energía requerida por la reacción deseada.

En este caso, este parámetro buscaría extender la selección a diluyentes no convencionales con un contenido de gas no condensable, como el GLP, por ejemplo, pero si bien podría ser beneficioso

para el proceso de cavitación, constataría un problema operativo el mezclado de este diluyente con el crudo pesado, como se muestra más adelante en la investigación. Para poder mezclar un diluyente de estas características con el crudo pesado se necesita un mezclador presurizado que contenga la presión lo suficientemente alta como para que el gas no condensado sobrepase su presión de vapor, convirtiéndose en líquido, y mezclándose con el crudo. Luego debería pasar por una bomba que impulsaría la mezcla resultante con la presión necesaria para entrar en el cavitador. Esto quiere decir que se necesitaría un sistema totalmente presurizado, incrementando los costos de la operación. Sin embargo, esta posibilidad no fue descartada.

3.3.8 Conductividad térmica y relación politrópica.

Existe una relación entre la solubilidad de los gases disueltos y el fenómeno de cavitación, estos dependen en gran medida de la relación politrópica y de la conductividad térmica de los gases disueltos.

Prudhomme y Guilmar en 1957 examinaron los efectos de la naturaleza de los gases disueltos para la producción de peróxido de hidrogeno a partir del agua y descubrieron que al disminuir la conductividad térmica de los gases disueltos la producción de peróxido de hidrogeno aumentó, y luego de cierto punto en el cual se mantuvo constante, lo cual les permitió deducir que existen zonas en las cuales el colapso de la burbuja es adiabático, una segunda región en la cual la transferencia de calor es controlada, y otra en la cual el colapso de la burbuja es isotérmico. De igual manera Fitzgerald y sus colaboradores en 1956 encontraron que la producción de peróxido de

hidrogeno disminuía linealmente con el aumento de la raíz cuadrada de la conductividad térmica (Shah *et al.*, 2012, p.101).

La relación politrópica es la razón entre el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante, esta permite calcular la máxima temperatura a la que llegará el sistema tras la implosión de las cavidades. A medida que aumenta la constante politrópica, aumentan las reacciones que ocurren en el sistema (Shah *et al.*, 2012, p.101).

A continuación, se presenta una tabla que permite ejemplificar el efecto de los gases solubles en la cavitación, teniendo en cuenta que el sistema utilizado fue de cavitación ultrasónica, no de cavitación hidrodinámica.

Tabla 2

Efecto de la presencia de gases solubles en la cavitación hidrodinámica

Gas	Peso Molar	Relación politrópica	Solubilidad en Agua (mL/ 100 mL h ₂ O) a 0 °C	Conductividad térmica (cal/sec*cm*°C) x 10 ⁶ a 300 K	Cantidad de H ₂ O ₂ (10 ⁻⁶ g/mol)
Hidrógeno	2	1,41	2,14	440,0	-
Nitrógeno	28	1,40	2,33	61,7	2,5
Oxígeno	32	1,40	4,89	63,2	13,5
CO₂	44	1,33	171,3	39,2	0
Helio	4	1,65	0,94	357,5	1
Neón	20,18	1,64	2,6	114,2	7
Argón	39,95	1,65	5,6	42,4	21,5
Kriptón	83,8	1,67	11,0	4,97	24,0

Nota: Efecto de la conductividad térmica y la constante politrópica para generación de peróxido de hidrogeno a partir del agua. Fuente: Shah, Y. T., Pandit, A. B., & Moholkar, V. S. (2012). *Cavitation reaction engineering*. Springer Science & Business Media.

3.4 Alcance de la cavitación hidrodinámica

Para craquear molecularmente un crudo pesado se necesita una alta cantidad de energía que pueda romper los enlaces entre el carbono, el hidrógeno, y los demás elementos que acompañan la estructura. A través del tiempo se ha demostrado que la energía liberada por las implosiones de cavidades es suficiente para lograr este cometido. Sin embargo, el proceso se asegura mediante la implementación de los diluyentes no convencionales, los cuales mejoran el proceso.

3.4.1 Presión y Temperatura.

En cuanto a la cavitación hidrodinámica, el alcance de la reacción, es decir, los niveles de presión y temperatura que pueden llegar a generarse en la implosión de una cavidad o burbuja son directamente proporcionales a diferentes factores como: (1) la cantidad de vapor generado dentro de la burbuja, (2) tratamiento previo realizado al líquido de estudio, (3) tiempo de vida de la burbuja, (4) tamaño de la burbuja, o radio de la misma, (5) si se trata solo de un burbuja, o un conjunto de varios (cluster). Los modelos de simulación más sofisticados indican que las presiones pueden alcanzar el orden de los cientos y miles de atmosferas, mientras que la temperatura a los miles de grados Celsius con tiempos de calentamiento menores a un microsegundo, debido a que las regiones donde ocurren los sucesos son tan pequeñas y el calor se disipa rápidamente. Se estima que las tasas de calentamiento y enfriamiento durante la cavitación son superiores a un billón de grados centígrados por segundo.

Existen tres zonas en el momento de la implosión de la cavidad: la zona de líquido en la cual no ocurren reacciones químicas primarias, aunque, ocurren reacciones con productos intermedios

generados acústica o hidrodinámicamente. El centro de la burbuja, zona en la cual hay reacciones. Finalmente, la región interfacial en la cual hay grandes gradientes de presión y temperatura.

3.4.2 Eficiencia de la reacción.

La eficiencia de la cavitación está determinada por la posibilidad de que los componentes reaccionen por un mecanismo en el cual un reactivo intermedio es generado por los eventos de cavitación. Estos intermediarios (reactivos intermedios) deben de ser radicales o iones radicales y el paso a paso de la cavitación debe de seguir un mecanismo de transferencia de un solo electrón. Las partes volátiles (diluyente) tienden a reaccionar dentro de la cavidad (zona de gas), mientras que las partes no volátiles (crudo pesado) reaccionarán en la película que rodea la cavidad.

La más mínima variación de la magnitud de los factores que intervienen en la cavitación genera un gran impacto en la eficiencia de la reacción. Un incremento en la presión estática causaría una disminución en el contenido de gas de la burbuja, lo que incrementa la presión máxima al final de la etapa de colapso, sin embargo, el bajo contenido de gas también significa baja concentración de moléculas de gas en las burbujas, por lo tanto, disminuye la velocidad de las reacciones y los productos. El objetivo principal del diluyente no convencional dentro del proceso es aumentar la eficiencia de la reacción, facilitando el craqueo molecular y al mismo tiempo, procurar que los radicales separados permanezcan de esa forma. Este proceso se detalla con mayor precisión en el siguiente capítulo.

4. Caracterización y Selección de Diluyentes

Propiedades como viscosidades elevadas y gravedades $^{\circ}$ API bajas se traducen en un problema grave de movilidad en superficie, ya sea a través de las facilidades dentro del campo, o para transporte a refinería. En consecuencia, la industria ha adoptado la dilución con nafta como el método más económico para mejorar la movilidad del crudo, debido a su buena capacidad de dilución por sus componentes aromáticos y baja viscosidad (Hart, 2014). Sin embargo, las cantidades de nafta necesarias para diluir un crudo pueden llegar al 50% de la mezcla, disminuyendo drásticamente la ganancia de venta del barril, problema ampliamente tratado en el XVII congreso colombiano del petróleo y gas del año 2017. De la misma manera, al transportar una mezcla con porcentajes tan altos de diluyente, se limita la cantidad de crudo neto que realmente se moviliza por la tubería.

La dilución no convencional se denomina así por tratarse de diluyentes diferentes a la nafta, y en conjunto con la cavitación hidrodinámica, pueden llegar a ser la respuesta definitiva a la problemática que actualmente tiene la movilidad de crudos pesados en Colombia. Consecuentemente, la caracterización y selección de estos diluyentes debe tener en cuenta todos los parámetros relacionados anteriormente con la cavitación, además de características fisicoquímicas compatibles con la estructura de los hidrocarburos pesados. En el presente capítulo se trata a detalle estas características.

4.1 Descripción de la dilución en crudos pesados

El objetivo de una dilución en crudos pesados y extra pesados es disminuir su viscosidad con la menor cantidad de diluyente posible, aumentando la cantidad de crudo dentro del volumen de líquido total transportado. Actualmente, la nafta cumple con este propósito principalmente por su fácil asequibilidad, accesibilidad, y buena capacidad diluyente. La dilución cumple su objetivo mediante dos mecanismos:

- Diferencia de viscosidades: Obedece a la mezcla entre un hidrocarburo de alta viscosidad y un solvente de baja viscosidad.
- Interacción molecular: Obedece a la interacción química existente entre las moléculas del hidrocarburo (en especial los asfaltenos) y las del diluyente. Este mecanismo mejora a medida que el diluyente y el crudo son más afines químicamente.

Un diluyente efectivo para reducir viscosidad no solo debe tener baja viscosidad, sino que debe de tener una interacción química tal, que evite la aglomeración de asfaltenos presentes en los hidrocarburos (Dehaghani y Badizad, 2016). La teoría de Hildebrand-Scott y los parámetros de Hansen permiten tener una idea de las interacciones moleculares de los diluyentes con el crudo.

4.2 Criterios de selección de los diluyentes

Para la selección de un rango de diluyentes no convencionales idóneos, se basó en diferentes criterios que, más allá de propiedades físico-químicas, se debió tener en cuenta su accesibilidad, asequibilidad y factor de seguridad física y ambiental, con el objetivo de asegurar tanto la

viabilidad comercial del proyecto, como la seguridad de los operarios del equipo. En este punto es necesario hacer énfasis en que la exposición directa y prolongada para la mayoría de los compuestos químicos propuestos puede causar mareos, vómitos y problemas respiratorios, sin embargo, el factor fundamental para el escrutinio fue un riesgo lo suficientemente moderado como para tener acceso al diluyente sin la necesidad de algún tipo de permiso.

4.2.1 Teoría de Hildebrand-Scott y los parámetros de Hansen.

La teoría de Hildebrand y Scott hace referencia al parámetro de solubilidad, que en algunos casos son llamados parámetros de cohesión, debido a que provienen de la energía necesaria para que un líquido pase a fase vapor. La energía de vaporización es una medida directa de la energía cohesiva que permite que todas las moléculas de un líquido se encuentren juntas y todos los tipos de enlace que permiten la existencia de la fase líquida son rotos durante la evaporación (Hansen, 2002). El parámetro de Hildebrand y Scott se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\delta = (\mathbf{E} / \mathbf{V})^{1/2} \quad (5)$$

Donde V es el volumen molar del diluyente, y E es su energía de vaporización. Hansen es quien introduce las energías de cohesión presentes en las moléculas según su tipo de interacción: Las fuerzas de dispersión las cuales corresponden a las fuerzas de Van der Waals δ_D^2 , las fuerzas de interacción polar las cuales dependen de los sitios polares δ_P^2 , y la de puentes de hidrógeno δ_H^2

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (6)$$

En un trabajo exhaustivo, Argillier y sus colaboradores describen que el parámetro de dispersión es de poca relevancia debido a la poca afinidad que tiene con las estructuras pesadas de los crudos pesados y los asfaltenos (Dehaghani y Badizad, 2016, p.417). Los asfaltenos son fracciones polares debido a que son insolubles en n-heptano, un disolvente que no es polar. Pero yendo a un concepto más específico, se comportan como un compuesto polar debido a que estos contienen componentes polares como lo podrían ser el oxígeno, el nitrógeno y los anillos poliaromáticos los cuales pueden interactuar con diluyentes polares. Ilyin *et al.* (2016) Afirma que los asfaltenos pueden solubilizarse con diluyentes que tengan un parámetro de Hansen mayor a $16,5 \text{ MPa}^{1/2}$, mientras que Dehaghani y Badizad, (2016) recomiendan no utilizar diluyentes con un parámetro de puentes de hidrógeno elevado, como por ejemplo, alcoholes de bajo peso molecular debido a que estos tienden a auto-asociarse causando incrementos en la viscosidad y no el efecto contrario. Hansen (2002) considera que un buen diluyente se encuentra en el rango $15 \text{ MPa}^{1/2}$ a $23 \text{ MPa}^{1/2}$. Los parámetros de Hansen permiten la selección de un diluyente idóneo que por sus propiedades polares y por su aromaticidad cumplan con reducir la viscosidad de crudos pesados y extra pesados mediante la interacción molecular de especies químicas similares, es decir, se debe conocer químicamente el crudo en cuestión para determinar su diluyente más idóneo.

4.2.2 Presión de Vapor.

Los diluyentes tienen una presión de vapor muy baja en comparación con el hidrocarburo, permitiendo la reducción de vapor del crudo cuando ocurre la mezcla, lo cual a su vez permite que ocurra el fenómeno de cavitación más fácilmente pues ocurre más rápido la formación de

cavidades. En consecuencia, se revisó la presión de vapor de cada diluyente candidato, teniendo como límites la presión de vapor del crudo y la presión atmosférica, esto último con el fin de mantener el diluyente en estado líquido durante todo el proceso de bombeo sin necesidad de agregar presión al sistema.

A continuación, se presenta una tabla con los criterios de selección más importantes y una caracterización básica de estos, la cual incluye su especie química, presión de vapor y temperatura de ebullición:

Tabla 3

Diluyentes no convencionales

Producto	Especie química	Presión de vapor [Pa]	Temperatura de ebullición [°C]	Parámetro de Hansen	Precio barril [USD]	Efectos en la salud
1-Amino hexano	Amina	1060	130-132		58255	Toxicidad aguda
Benceno	Aromático	10100	80,1	18,5	11708	Cancerígeno
Butanol	Alcohol	670	116-118	23,2	5084	Toxicidad aguda
Clorobenceno	Aromático halogenado	1200	132	19,6	10510	Toxicidad aguda
Di-clorobenceno	Aromático halogenado	133	180	20,47	7268	Cancerígeno
1,2-Dicloroetano	Derivado halogenado	10200	83,5-84,1	20,8	7906	Cancerígeno
Diclorometano	Derivado halogenado	47500	40 °C	20,2	4295	Cancerígeno
Etanol	Alcohol	5900	78,3	26,5	42,57	Toxicidad oral aguda
GLP	H. Parafínico	1373886 a 37,8 °C	-35,4 a -40	14,1	73	No es cancerígeno
Hexanol	Alcohol	100	155	20,8	12840	Toxicidad aguda
Isoforeno	Cetona cíclica insaturada	13,1	215,2	19,9	46964	Cancerígeno

Metil-naftaleno	Aromático	200	244-245	21,4	55208	Toxicidad aguda
MTBE	Éter	26800	55,3	18,1	11826	Irritación cutánea
n-Heptano	H. Parafínico	4800	97-98	15,3	4168	Toxicidad específica
Pentanol	Alcohol	2600	138	21,9	14828	Toxicidad aguda
p-Xileno	Aromático	8700	138,4	17,8	170,17	Toxicidad agua
Tetracloruro de carbono	Derivado halogenado	12200	76,5	18,11	-	Cancerígeno
THF	Éter cíclico	17300	65-66	19,37	5638	Cancerígeno
Tolueno	aromático	2900	110,6	18,2	4090	Toxicidad específica

Nota: Se presentan los principales criterios de selección como la presión de vapor, temperatura de ebullición, parámetro de Hansen, precio, factor de peligro y especie química.

Algunos de los diluyentes que se encuentran en la tabla 3 han sido probados y sus resultados serán mencionados más adelante, mientras que otros diluyentes fueron tenidos en cuenta debido a que son recomendados por Hansen en su libro de parámetros de solubilidad.

Dehaghani y Badizad (2016) realizaron pruebas de reducción de viscosidad con un crudo de 20,5 °API el cual cuenta con una relación asfaltenos/ resinas elevada y una viscosidad inicial de 782 cSt. Para la dilución con n-Heptano a 30°C se logra una reducción del 64 % con 5% en volumen, esto se debe a la baja viscosidad del n-Heptano, ya que los parámetros de Hansen de puentes de hidrógeno y de interacción polar son cero. Para la dilución con Gas condensado la viscosidad se aumentó hasta en un 90% con aproximadamente 4% en volumen de diluyente luego esta cae y se logra una reducción del 52% con 12% de gas condensado en la mezcla, el

comportamiento anormal obedece a la interacción entre los asfaltenos y el gas condensado. La dilución con Metanol condujo a un aumento en la viscosidad debido a que forma puentes con los asfaltenos, por tal, un diluyente con parámetros de puente de hidrogeno elevado no están efectivo y se recomienda la aplicación de alcoholes de mayor peso moléculas como el butanol. Finalmente, la dilución con tolueno permitió la reducción de viscosidad en un 69% con solo 5% en la mezcla, gracias a su aromaticidad y su baja viscosidad afirman los autores.

Argillier *et al* (2001) examinó la eficacia del Hexanol para reducir la viscosidad de un bitumen con viscosidad inicial de 383000 cP con resultados del 99% de reducción con 14% en la mezcla. De igual manera recomiendan no diluir con alcoholes de bajo peso molecular. Oldenburg, Yarranton y Larter (2010) examinaron la eficacia del 1-aminohexano, THF y del metilnaftaleno logrando excelentes resultados, sin embargo, estos diluyentes no evitan la asociación de asfaltenos.

4.3 Alternativa económica

Algunos de los diluyentes presentes en la tabla 3 son cancerígenos, y los más económicos son el GLP, el Etanol y el Xileno. El GLP podría causar problemas de aumento de viscosidad debido a que está compuesto de parafinas de bajo peso molecular las cuales interaccionan agregando asfaltenos, empero, el gas soluble en la cavitación hidrodinámica permite que las implosiones de las cavidades sean más agresivas por lo que la temperatura y la presión alcanzadas son mayores. El Xileno es un aromático por lo que es un reductor de viscosidad y el Etanol podría causar aumento en la viscosidad como se había comentado previamente.

Argillier *et al.* (2001) realizó mezclas de Hexanol con Nafta observando que cierta cantidad de Hexanol en la mezcla permitía mejorar el efecto de la Nafta como reductor de viscosidad como es posible observar en la tabla figura 10.

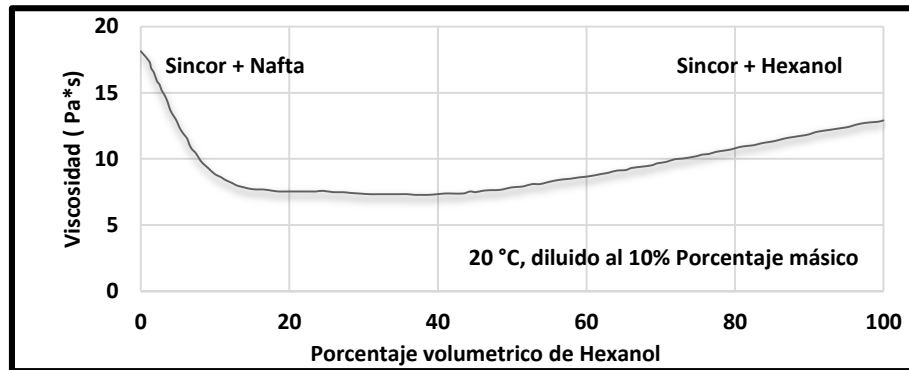


Figura 13. Efecto del Hexanol en la Nafta en la reducción de viscosidad. Adaptado de Argillier, J. F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J. L., Henaut, I., & Bouchard, R. (2001, January). Influence of asphaltenes content and dilution on heavy oil rheology. In SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Society of Petroleum Engineers.

Ahmed (2013) diluyó un crudo de 13,8 °API y 1300 cP con 10% de tolueno, posterior a esto agregó 5 mL de Metanol, Etanol y Propanol respectivamente y en cada etapa midió la viscosidad. No se presentó tendencia de aumento de viscosidad.

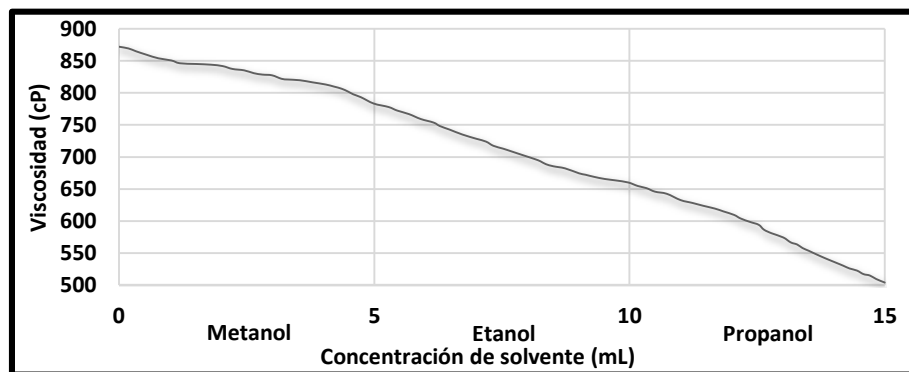


Figura 14. Efecto del Tolueno y alcoholes en la reducción de viscosidad. Adaptado de Ahmed, A. (2013). Rheological changes in crude oil diluted with alcohols. Journal of Petroleum Science and Engineering, 75, 274-282.

Una propuesta económica consistiría en realizar diluciones con mezclas de Etanol- Nafta y Etanol-Xileno buscando aumentar la reducción de viscosidad.

4.4 Donantes de hidrógeno

En la literatura se encontraron mecanismos de donación de hidrogeno para el Etanol y para el Xileno únicamente.

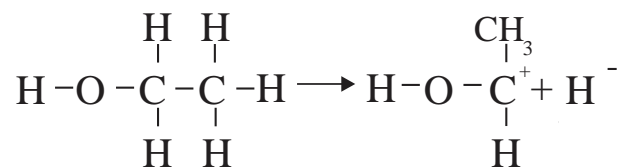
Berg *et al.* (1995) investigaron con el uso de un espectrómetro de masas los mecanismos por los cuales el orto, meta y para-Xileno podrían donar hidrogeno. Para ello es necesario que se produzcan reacciones de deshidrogenación. Encontro que se podían generar reacciones de deshidrogenación completas cuando todos los hidrógenos del Xileno eran liberados y reacciones incompletas cuando solo se donaba un hidrógeno diatómico.



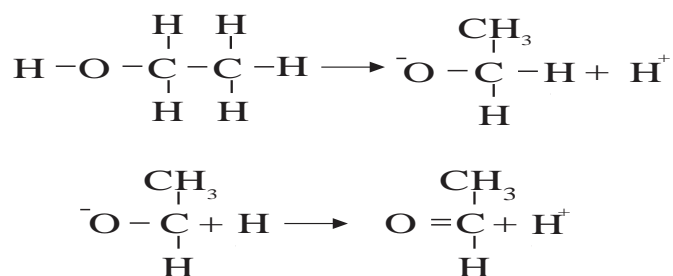
Figura 15. Mecanismos de deshidrogenación completa e incompleta del Xileno. Adaptado de Berg, C., Schindler, T., Lammers, A., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. E. (1995). Dehydrogenation of Xylene Isomers on Niobium Cluster Cations Nbn+ (n= 2-26). *The Journal of Physical Chemistry*, 99(42), 15497-15501.

Isa, Abdullah y Ali (2017) citan a los mecanismos descritos por Huang y Yuang (2015) para la donación de hidrógenos del Etanol dentro de los que se rescatan tres mecanismos:

1. Donación de α -hidrógeno en forma de hidruro y la formación de especies de hidroalquilación deficientes de electrones.



2. Mecanismo similar a la reducción Meerweine-Pondorffe-Verley, el cual consiste en la reducción del etanol que conduce al ion alcóxido y transferencia de protones, seguida de una donación de hidrogeno y formación de un aldehído



3. El tercer mecanismo indica que además a la α -hidrógeno y la donación de protones, la escisión del hidróxido ion y protón del etanol también pueden ocurrir, y el hidrógeno puede saturar los enlaces dobles en C₂H₄, resultando en la formación de alquenos

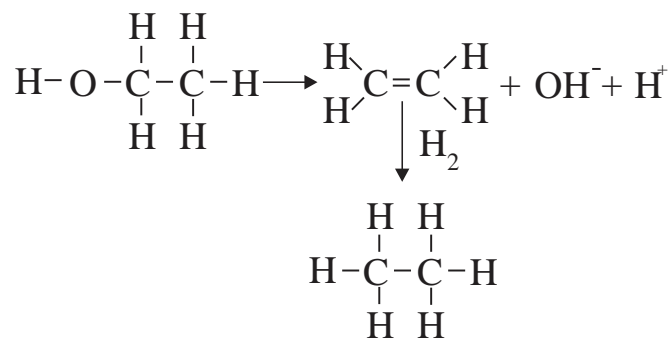


Figura 16. Mecanismos de donación de hidrógeno del Etanol. Adaptado de Isa, K. M., Abdullah, T. A. T., & Ali, U. F. M. (2017). Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews

5. Experimentos de Laboratorio

Las pruebas fueron realizadas en los laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguara (PTG). Primero se realizaron diluciones con Nafta y el crudo de Referencia ERVS-SAM-104, lo mismo ocurrió con las mezclas de Etanol-Nafta, Etanol, Xileno y Etanol-Xileno. Los sistemas de dilución con GLP fueron diseñados teniendo en cuenta su envolvente de fases termodinámica.

6.1 Propiedades del Crudo y de los Diluyentes

A continuación, se presentan la viscosidad, gravedad °API y la densidad del crudo y de los diluyentes utilizados:

6.1.1 Crudo pesado.

Se utilizó un crudo colombiano el cual presentaba problemas de añejamiento. La viscosidad de este variaba con el tiempo. La primera referencia utilizada fue la ERVS-SAM-104 con gravedad °API de 18,5 y viscosidad de 7027,5 cP. La segunda referencia fue la ERVS-SAM-119 la cual se utilizó en la dilución con GLP, su gravedad °API se mantuvo, mientras que la viscosidad fue de 8278,8 cP. Las medidas de viscosidad fueron tomadas a 30°C



Figura 17. Muestra de crudo. Fotografía tomada en el laboratorio del parque tecnológico Guatiguara.

6.1.2 Diluyentes.

Las medidas de viscosidad fueron realizadas a 30°C. Para el Etanol la viscosidad fue de 0,8976 cP, mientras que la viscosidad del Xileno fue de 0,5702 cP. La densidad del Xileno a condiciones estándar fue de 0,868 g/cm³. La densidad del Etanol a condiciones estándar fue de 0,805 g/cm³.

6.2 Procedimiento de laboratorio

Luego de realizar la caracterización básica del crudo y de los diluyentes no convencionales se planteó el procedimiento de dilución.

Tabla 4

Porcentajes volumétricos de diluyentes en la mezcla

DILUYENTE	XILENO	ETANOL	NAFTA
5,0%	4,0%	1,0%	0,0%
5,0%	2,5%	2,5%	0,0%
5,0%	1,0%	4,0%	0,0%
5,0%	5,0%	0,0%	0,0%
5,0%	0,0%	5,0%	0,0%
5,0%	0,0%	1,0%	4,0%
5,0%	0,0%	2,5%	2,5%
5,0%	0,0%	4,0%	1,0%
2,0%	0,0%	0,0%	2,0%
5,0%	0,0%	0,0%	5,0%
10,0%	0,0%	0,0%	10,0%
15,0%	0,0%	0,0%	15,0%
20,0%	0,0%	0,0%	20,0%

Nota: Se presentan los principales criterios de selección como la presión de vapor, temperatura de ebullición, parámetro de Hansen, precio, factor de peligro y especie química.

Las diluciones se realizaron en base a la densidad y los porcentajes volumétricos por lo que fue necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$\rho_x v_x + \rho_e v_e + \rho_n v_n + \rho_c v_c = \rho_t v_t \quad (7)$$

Teniendo en cuenta la dilución se hace obligatorio obviar algunos de los factores de la ecuación.

Esto permitió tener como resultado la siguiente tabla en porcentajes máxicos:

Tabla 5

Contenido de masa en la dilución

MEZCLA	Masa				
	XILENO	ETANOL	NAFTA	CRUDO	TOTAL
1	0,868	0,2012275	0	22,4041667	23,4734
2	0,5425	0,50306875	0	22,4041667	23,4497354
3	0,217	0,80491	0	22,4041667	23,4260767
4	1,085	0	0	22,4041667	23,4891667
5	0	1,0061375	0	22,4041667	23,4103042
6	0	0,2012275	0,68127106	22,4041667	23,2866652
7	0	0,50306875	0,42579442	22,4041667	23,3330298
8	0	0,80491	0,17031777	22,4041667	23,3793944
9	0	0	0,34063553	23,1116667	23,4523022
10	0	0	0,85158883	22,4041667	23,2557555
11	0	0	1,70317766	21,225	22,9281777
12	0	0	2,55476649	20,0458333	22,6005998
13	0	0	3,40635532	18,8666667	22,273022

Nota: Gramos de crudo y diluyentes necesarios para realizar las diluciones teniendo en cuenta los porcentajes volumétricos

A partir de esta tabla se midieron los pesos correspondientes de crudo y diluyentes en la balanza para cada una de las diluciones.



Figura 18. Balanza analítica. Fotografía tomada en el laboratorio del parque tecnológico Guatiguará.

Luego las muestras fueron agitadas a 600 RPM durante 3 minutos lo cual permitió homogeneizarlas.



Figura 19. Agitador. Fotografía tomada en el laboratorio del parque tecnológico Guatiguara.



Figura 20. Muestras. Fotografía tomada en el laboratorio del parque tecnológico Guatiguara.

6.2.1 Viscosímetro.

Las medidas de viscosidad fueron realizadas en el viscosímetro Brookfield Dv2T el cual se encuentra ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguara (PTG).



Figura 21. Viscosímetro. Fotografía tomada en el laboratorio del parque tecnológico Guatiguara.

6.3 Procedimiento de dilución con GLP

Para elaborar las muestras diluidas con GLP se realizaron dos montajes los cuales se encuentran descritos en las siguientes figuras.

El primer montaje de GLP (**Figura 22**) constó de dos free pistón, una bomba Ruska, y una bomba Vinci. El GLP salía del cilindro a 80 psi y pasaba a una free pistón la cual se encontraba previamente conectada a una bomba Vinci y aumentaba la presión del sistema a 200 psi para conseguir que este se estuviese en fase líquida. La válvula de la free pistón se abrió para permitir el flujo de GLP en fase líquida a la free pistón con crudo que mantenía un sistema de contrapresión con una bomba Ruska. Este sistema era deficiente debido a que el sistema de agitación era manual y solo permitía tomar una muestra la cual fue la ERVS-SAM-146 correspondiente al 2% de GLP.

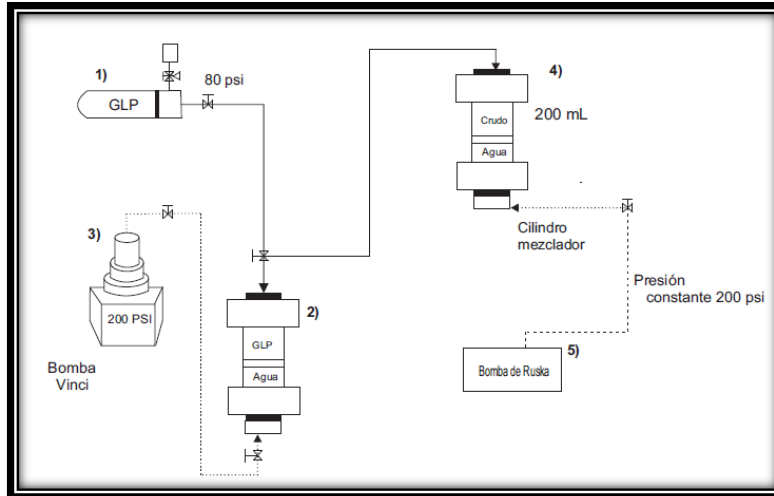


Figura 22. Sistema de dilución 1

El segundo montaje de dilución con GLP (**Figura 23**) constó de dos bombas Vinci, dos free pistón, un “back pressure” y un recoge muestras. El GLP salía del cilindro a 80 psi y pasaba a una free pistón la cual aumentaba la presión permitiendo que este estuviese en fase líquida. Luego, la válvula se abría y permitía el flujo de GLP a 210 psi a una válvula de tres vías en la cual se mezclaba con el crudo que también se encontraba a 210 psi bajo un sistema similar. Los fluidos pasaban por un back pressure para evitar que debido a caídas de presión el GLP se solubilizara.

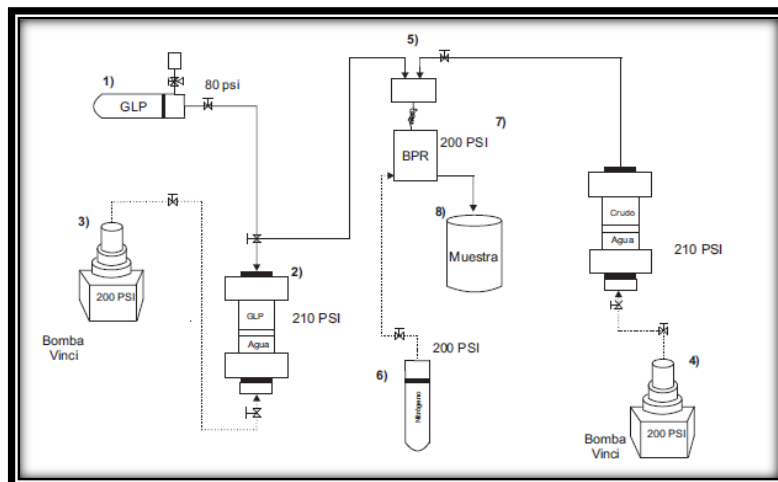


Figura 23. Sistema de dilución 2

Para seleccionar las presiones de operación de los sistemas se tuvo en cuenta la composición del GLP y la envolvente de fases la cual fue generada mediante un software comercial de ingeniería y procesos químicos.

Tabla 6

Composición del GLP

COMPUESTO	FRACCIÓN MOLAR
NITRÓGENO	0,0061
METANO	0,000
DIOXIDO DE CARBONO	0,00016
ETANO	0,03168
PROPANO	0,71325
I-BUTANO	0,13882
N-BUTANO	0,10828
I-PENTANO	0,00123
N-PENTANO	0,00019
N-HEXANO	0,00078
N-HEPTANO	0,00038
N-OCTANO	0,00002

Nota: Fracción molar de los componentes del GLP

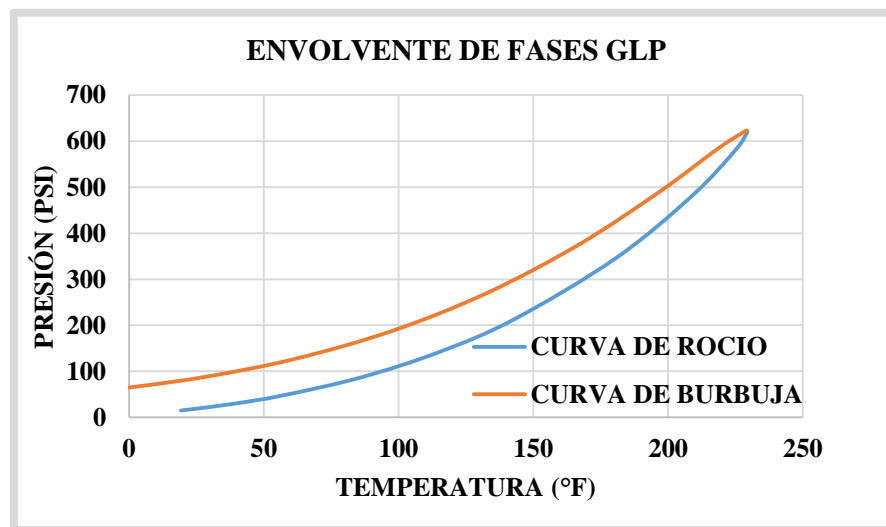


Figura 24. Envoltorio de fases GLP

Tomando como punto de partida a composición del GLP (**Figura 24**), la simulación realizada arrojó la envolvente de fases y las presiones de operación de los sistemas de GLP diseñados. Se encontró que a condiciones de laboratorio era necesario mantener la presión de operación por encima de 200 psi.

7 Dilución en el laboratorio

Previo a seleccionar los diluyentes que se utilizaron en el sistema de cavitación hidrodinámica se realizaron distintas diluciones con GLP (se diseñaron dos sistemas de dilución). Mientras que las diluciones con Nafta, Nafta-Etanol, Etanol, Etanol-Xileno y Xileno se realizaron con porcentajes máximos del 5% en volumen. Se realizaron diluciones con Nafta a porcentajes máximos del 20% en volumen. Mientras que para las mezclas de Nafta-Etanol y Etanol-Nafta se variaron los porcentajes de esto (Ejemplo: 20%Nafta-80%Etanol; 50%Nafta-50%Etanol; 80%Nafta-20%Etanol). Las diluciones que contenían, Nafta, Etanol y Xileno se midieron a los 20 días y a los 64 días.

7.1 Resultados de Dilución con GLP

Los resultados obtenidos en la dilución con GLP no fueron satisfactorios, en todos los casos la viscosidad aumento como se pueden observar en las siguientes gráficas. Las mediciones de viscosidad fueron realizadas al día siguiente de haber elaborado las muestras.

7.1.1 Sistema de Dilución 1.

El sistema 1 al ser estático solo permitía una sola dilución. El porcentaje de GLP en la mezcla fue del 2% en volumen con lo que se obtuvo un aumento de viscosidad de 8229 cP a 11344 cP representativo al 38% de aumento en la viscosidad inicial del hidrocarburo.

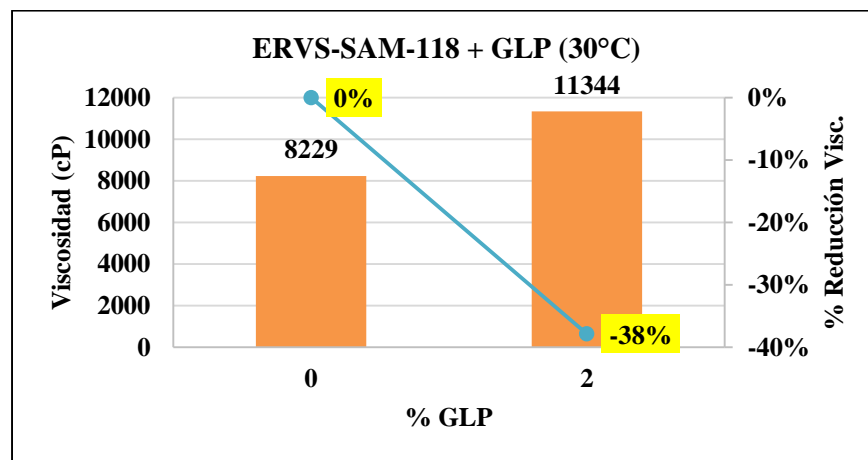


Figura 25. Dilución ERVS-SAM-118 con GLP diseño 1

7.1.2 Sistema de Dilución 2.

El segundo sistema de dilución permitía la toma de varias muestras a diferentes concentraciones de GLP (2%, 5%, 10%, 15%). La viscosidad aumento para todos los porcentajes de dilución, sin embargo, es necesario resaltar que al llegar al 15% de GLP en la mezcla la viscosidad disminuye levemente.

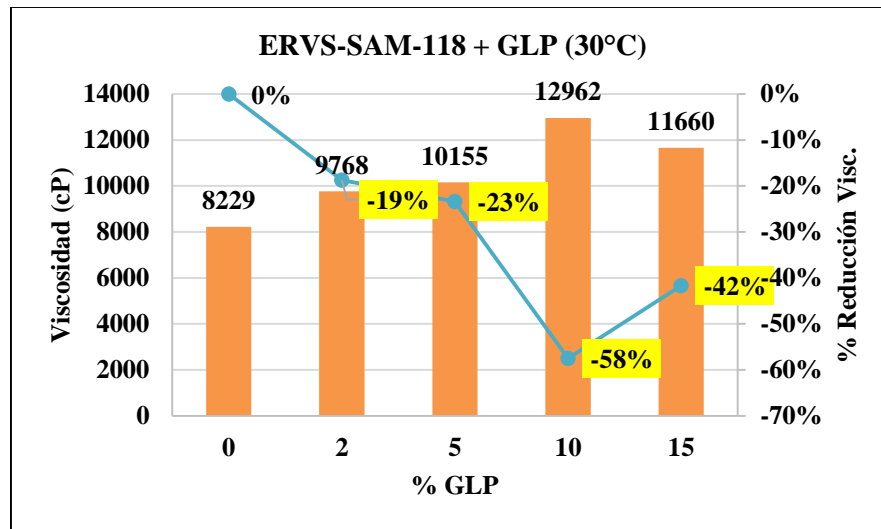


Figura 26. Dilución ERVS-SAM-118 con GLP diseño 2.

El aumento de viscosidad con el GLP obedece a la los asfaltenos presentes en el crudo de referencia ERVS-SAM-119 comenzaban a agregarse debido a que estos son insolubles en hidrocarburos saturados. La viscosidad al 15% de GLP muestra una leve reducción debido a que tras agregarse los asfaltenos estos se depositaron en el fondo de la porta muestra por lo que la muestra no es homogénea. De igual manera, se puede resaltar la posibilidad de que en el sistema de dilución 1 existiesen fallas debido a que el aumento de viscosidad fue de 38% mientras que en el sistema 2 con el mismo porcentaje de GLP el aumento solo fue de 19%.

7.2 Resultados de dilución con Nafta

Se realizó la dilución con Nafta como punto de comparación respecto a los diluyentes no convencionales.

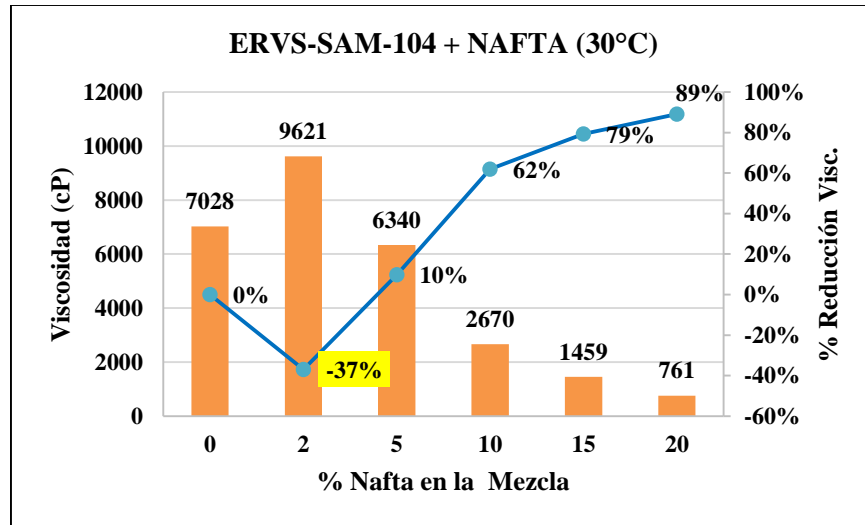


Figura 27. Dilución ERVS-SAM-104 con Nafta al 2%, 5% 10%, 15% y 20%

El mejor resultado se obtuvo al utilizar el 20% de Nafta en la mezcla con una reducción a 761 cP representativa al 89%. Al 2% de Nafta la viscosidad este comportamiento anómalo se debe a la agregación de asfaltenos, luego, la viscosidad disminuye debido a la presencia de componentes aromáticos que atacan el proceso de agregamiento.

7.3 Dilución con Etanol y Etanol-Nafta

Los resultados de la viscosidad dinámica se encuentran a continuación. La constante dieléctrica del etanol es de 24,6. Una constante dieléctrica elevada indica mayores sitios polares que reaccionan con los asfaltenos, sin embargo, la presencia de puentes de hidrogeno que interactúen entre sí puede ser causante de aumento de la viscosidad, comportamiento que no se evidencio en los resultados obtenidos a 30 °C.

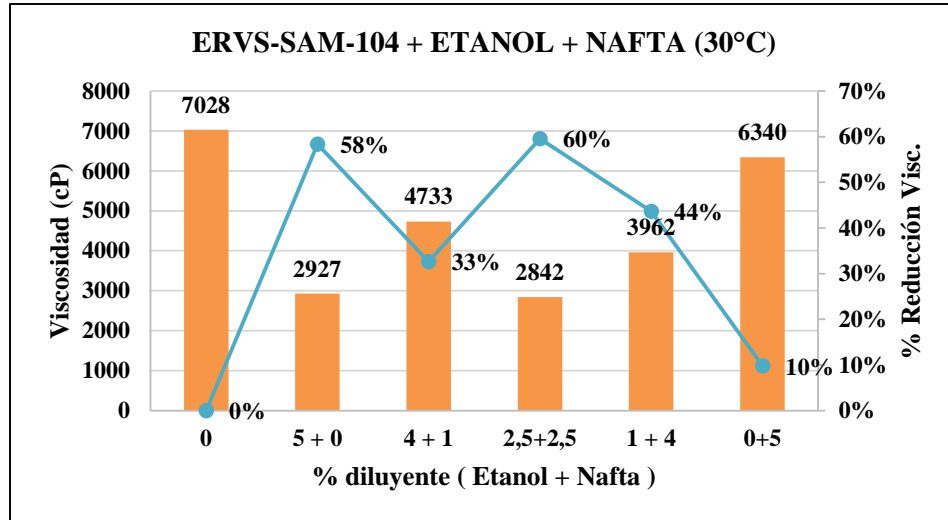


Figura 28. Dilución ERVS-SAM-104 con Etanol-Nafta.

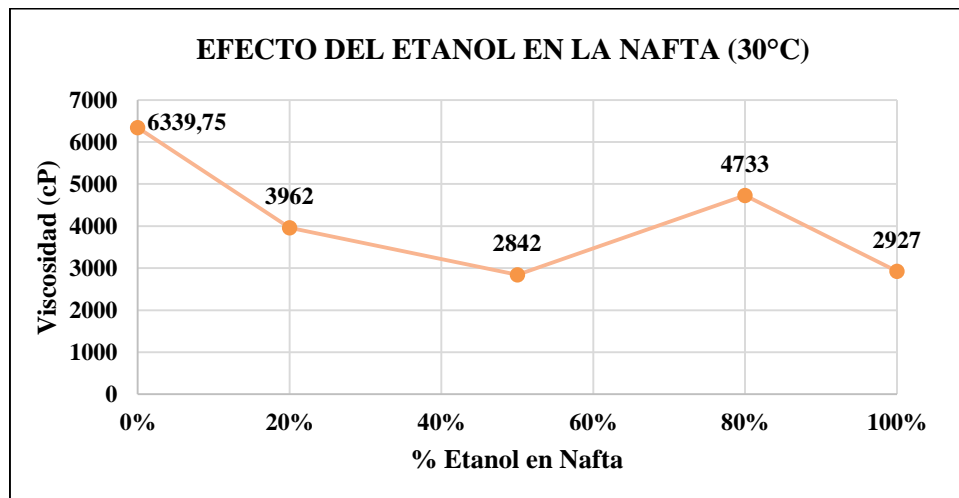


Figura 29. Efecto del Etanol en la Nafta.

El mejor resultado de reducción de viscosidad se obtuvo a utilizar el 2,5% de Nafta y el 2,5% de Etanol en la mezcla. El crudo paso de tener 7028 cP a tener 2842 cP, lo cual representa una reducción de viscosidad del 60%. Como es posible observar la aplicación de etanol en la Nafta mejoro su efecto de dilución en un 55%.

7.4 Dilución con Etanol y Etanol-Xileno

A continuación, se presenta los resultados del Etanol y del Etanol en el Xileno. Como es posible observar el mejor resultado fue de 2298 cP lo que significa una reducción de viscosidad del 67% seguido de una reducción del 2355 cP (66%) respecto a la viscosidad del crudo ERVS-SAM-104- El etanol es un diluyente, así como, el xileno, el cual además de ser polar, su estructura aromática le otorga una ventaja, evita el agregamiento de los asfaltenos en los enlaces π - π .

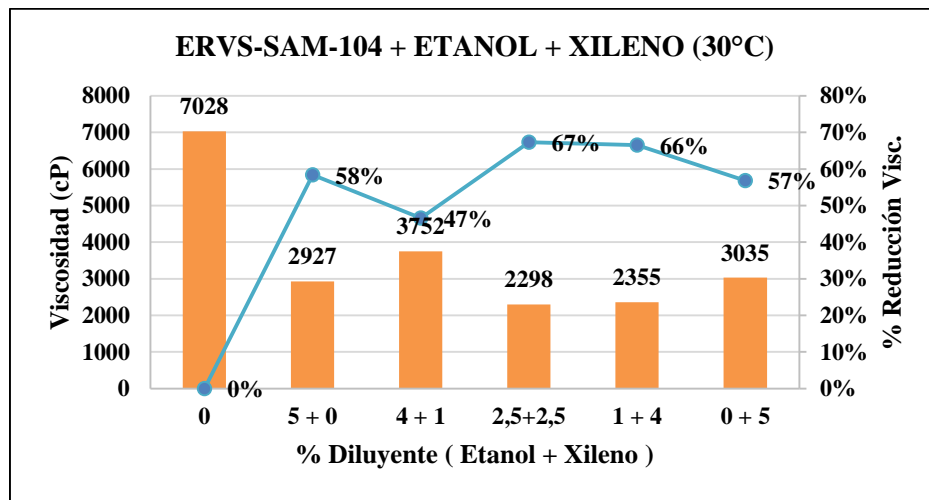


Figura 30. Dilución de crudo ERVS-SAM-104 con Etanol y Etanol-Xileno.

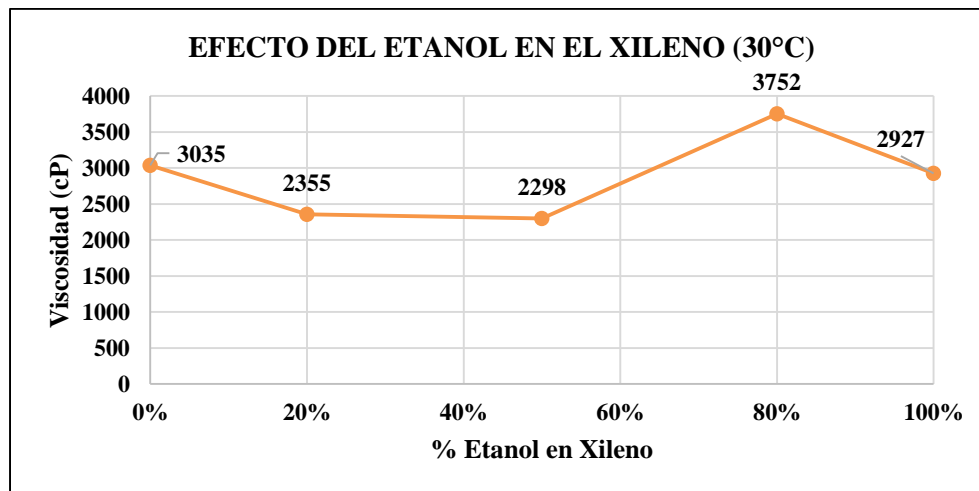


Figura 31. Efecto del Etanol en la Xileno.

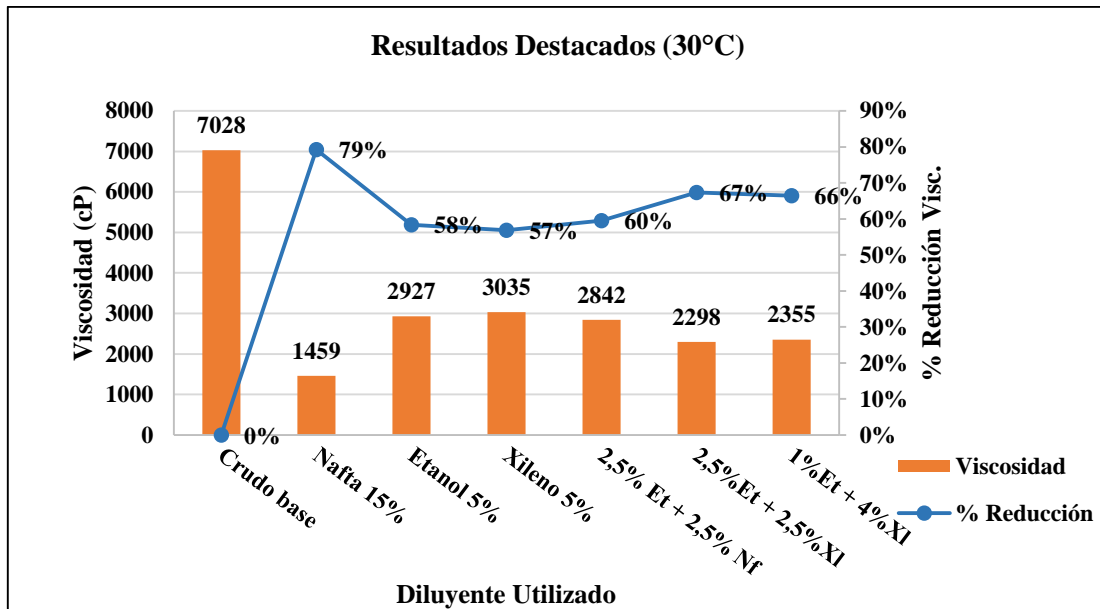


Figura 32. Resultados destacados en dilución

8 Resultados de la Cavitación y Discusión Económica

La prueba fue realizada en el parque tecnológico Guatiguara donde se encuentra ubicado el equipo piloto provisto de un sistema de calentamiento el cual aumenta la temperatura del crudo a 60 °C y una bomba que opera a 220 psia y que permite la movilización del crudo. El sistema cuenta con la unidad HCUP-200 la cual permite la cavitación y un sistema de recolección de muestras. El diluyente seleccionado por su efectividad en la dilución fue la mezcla de etanol-xileno al 2,5% cada uno. Tras pasar por el cavitador se observó un aumento en el °API del crudo del 12% y una

reducción de viscosidad del 78% en comparación con el 67% obtenido solo con la dilución y el 79 % obtenido con la dilución con Nafta al 15%.

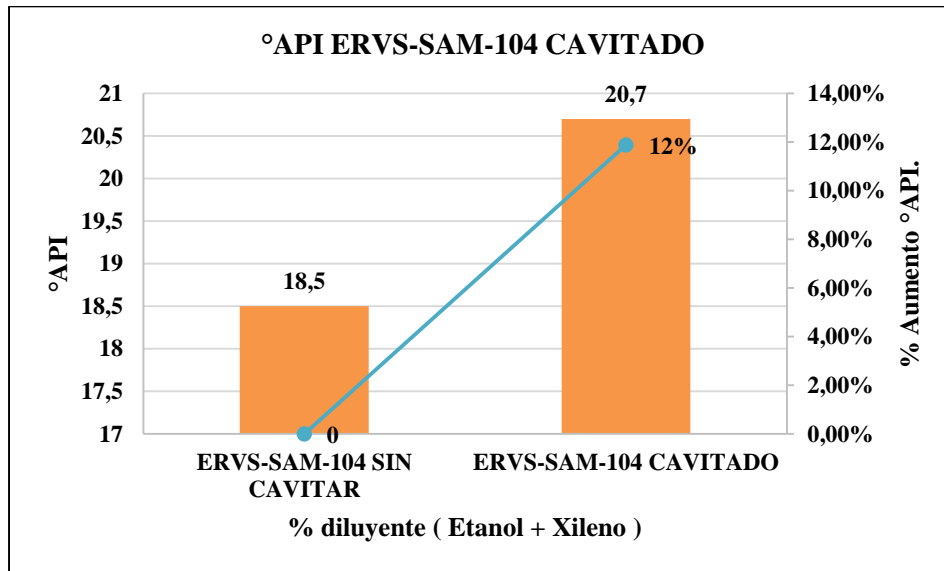


Figura 33. Cambio del °API tras cavitación

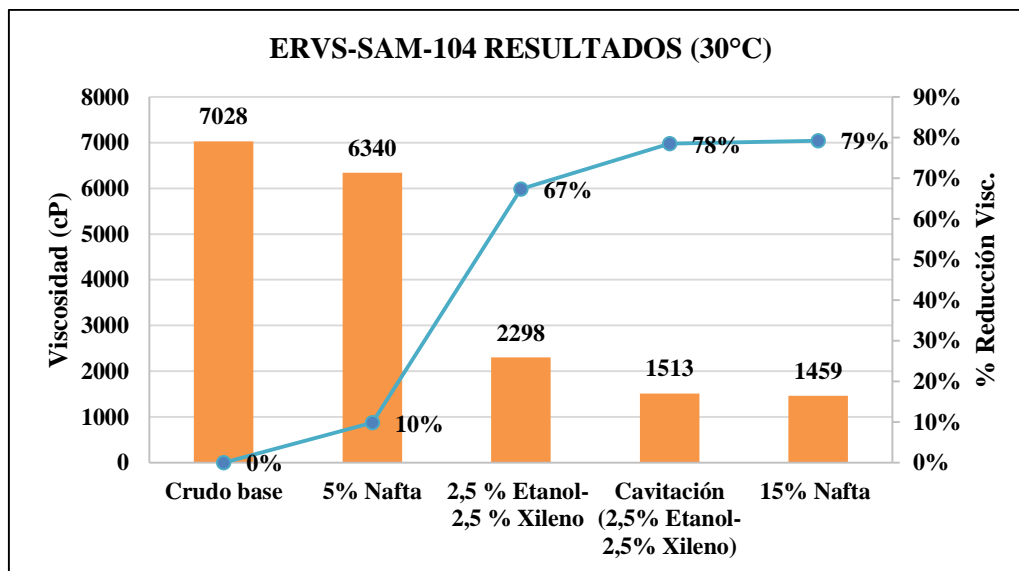


Figura 34. Comparativo de Resultados

El 5% de Nafta redujo la viscosidad hasta 6340 cP en contraste con el 5% de la mezcla etanol-xileno en el cavitador con un resultado de 1513 cP.

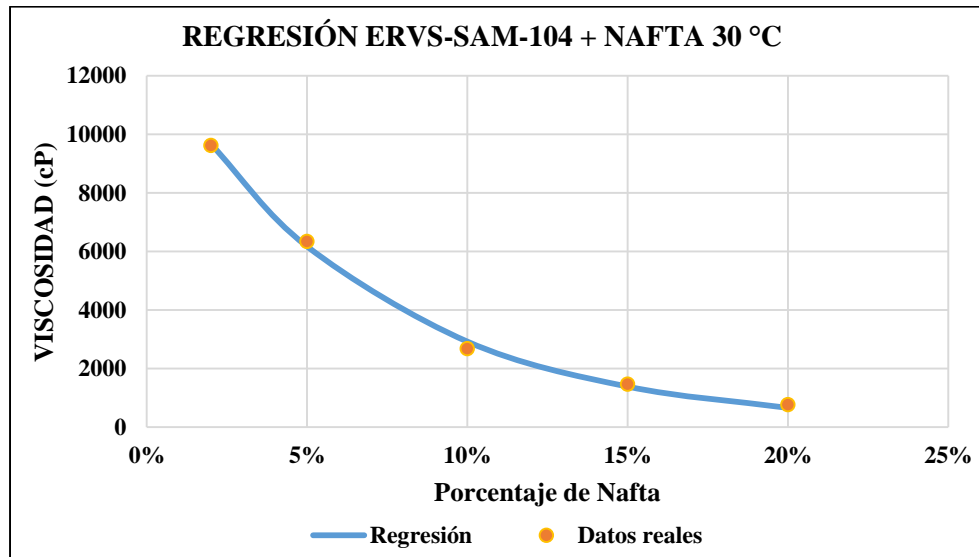


Figura 35. Regresión exponencial resultados de dilución con Nafta

Tabla 7

Calidad del ajuste de la regresión exponencial

Calidad del ajuste	
R^2	0,998
R^2 -Ajustado	0,9974
SSE	110600
RMSE	192

Nota: Regresión exponencial para calcular el porcentaje de Nafta necesario para alcanzar la viscosidad objetivo

Para comparar la efectividad de la cavitación hidrodinámica con diluyentes no convencionales con respecto a la dilución convencional se realizó en un software matemático comercial una

regresión exponencial (**Figura 35**) de la cual se obtuvo información de calidad del ajuste como el R^2 , el R^2 - ajustado, el SSE y RMSE. La ecuación de la curva obtenida fue:

$$\text{Viscosidad} = 1,30 * 10^4 * e^{(-14,98 * (\%Nafta))} \quad (8)$$

A partir de la ecuación anterior se encontró se requiere de un porcentaje de dilución de Nafta en la mezcla de 14,3838% para igualar la reducción de viscosidad alcanzada en el cavitador con la implementación de la mezcla de diluyente no convencional de Etanol-Xileno al 2,5% cada uno.

Para el análisis económico se tendrán en cuenta tres escenarios desde el más optimista al pesimista los cuales dependen del precio de la Nafta como diluyente convencional.

Tabla 8

Escenarios para el precio de la Nafta

Nafta [USD/Barril]		
1	2	3
\$84,15	\$79,15	\$74,15

Nota: Escenarios para la evaluación económica respecto al precio de la nafta.

De igual manera se tienen en cuenta la diferencia de porcentajes utilizados entre el donante en el cavitador y el diluyente convencional. La diferencia permitirá calcular el ahorro al implementar la tecnología

Tabla 9

Porcentaje de donante en la cavitación y de diluyente convencional

Referencia	%Donante cavitación	% Diluyente convencional	Diferencia %
ERVS-SAM-104	5	14,3838	9,3838

Nota: Comparación entre la cantidad de donante en la cavitación vs cantidad de diluyente convencional para alcanzar la viscosidad resultante tras la cavitación.

Dentro de las especificaciones de la bomba instalada en el cavitador se encuentra el trabajo realizado en KW para diferentes caudales en galones/minuto. Las unidades fueron convertidas a Bbl/día.

Tabla 10

Trabajo requerido por la bomba

Producción [Galón/min]	Producción [Barril/día]	kWhora	kWdía
29,16	1000	0,69	16,344
61	2091,428571	2,8	67,2
135	4628,571429	6,6	158,4
252	8640	8,6	206,4
262	8982,857143	9	216

Nota: Información para calcular el trabajo requerido por la bomba teniendo en cuenta el caudal.

A partir de una interpolación se encontró que para mover 1000 Bbl al día la bomba realiza un trabajo de 16,344 KW al día. Con esta información y las especificaciones del generador eléctrico a Diésel se calcula el Diésel requerido.

Tabla 11

Especificaciones y requerimientos del generador a diésel

Modelo	GAMMA 7000/G3450
Arranque	Eléctrico
Autonomía [h]	7
Energía generada [kW]	6,2
Capacidad Combustible [L]	16
Caudal [L/h]	2,29
Consumo [kWh/L]	2,71
Consumo [kWdía/Barril]	17,97
Diésel Requerido [Barril]	0,93
Precio Diésel[USD]	120,66

Nota: Especificaciones de la bomba

Con esta información es posible calcular los costos por servicios del OPEX. A continuación, se presenta detalladamente los Egresos por CAPEX y por OPEX. Se recuerda que el precio por barril

de Xileno es de 170,17 USD, mientras que el precio del Etanol por barril es de 42,57 USD. El análisis financiero está presentado para un año.

Tabla 12

Egresos

Mes	CAPEX [USD]	OPEX [USD]					Egresos [USD]
	Costo Equipos	Costo Mantenimiento	Costo Laboral	Costo de servicios	Costo de diluyente no convencional		Inversión
0	\$250.000,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	costo Xileno	Costo Etanol	\$250.000,00
1	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$0,00	\$0,00	\$167.735,15
2	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
3	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
4	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
5	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
6	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
7	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
8	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
9	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
10	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
11	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15
12	\$0,00	\$625,00	\$4.204,33	\$3.350,82	\$127.627,50	\$31.927,50	\$167.735,15

Nota: Cálculos de los egresos por la operación del equipo de cavitación hidrodinámica por un año en un campo de 1000 barriles diarios

El ahorro se calcula a partir de la diferencia en el porcentaje de diluyente utilizado en la dilución convencional y el porcentaje de diluyente no convencional utilizado como donante en la cavitación. Esto se realiza para cada escenario del precio de la Nafta. Mientras que la utilidad mensual consiste en restarle a los ingresos (ahorros) los egresos procedentes del OPEX y del CAPEX.

Tabla 13

Ingresos (ahorros) y utilidad mes a mes

Ingresos (Ahorro) [USD]			Utilidad [USD]		
Precio Alto	Precio Medio	Precio Bajo	Precio Alto	Precio Medio	Precio Bajo
\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$250.000,00	-\$250.000,00	-\$250.000,00
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	-\$156.309,46	-\$171.842,77	-\$187.376,09

\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	-\$62.618,92	-\$93.685,55	-\$124.752,18
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$31.071,63	-\$15.528,32	-\$62.128,27
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$124.762,17	\$62.628,91	\$495,65
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$218.452,71	\$140.786,13	\$63.119,56
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$312.143,25	\$218.943,36	\$125.743,47
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$405.833,79	\$297.100,59	\$188.367,38
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$499.524,33	\$375.257,81	\$250.991,29
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$593.214,88	\$453.415,04	\$313.615,20
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$686.905,42	\$531.572,27	\$376.239,11
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$780.595,96	\$609.729,49	\$438.863,02
\$261.425,70	\$245.892,38	\$230.359,06	\$1.033.841,50	\$847.441,72	\$661.041,94

Nota: Ingresos mes a mes por la aplicación de la tecnología de la cavitación hidrodinámica con diluyentes no convencionales para un campo con una producción de 1000 barriles diarios

Finalmente, para una tasa de interés del 10% se calcula el valor presente neto y la tasa interna de retorno del proyecto.

Tabla 14

Indicadores de evaluación financiera

VPN [USD]		
Precio Alto	Precio Medio	Precio Bajo
\$1.537.256,17	\$966.951,87	\$396.647,57
TIR		
Precio Alto	Precio Medio	Precio Bajo
33,827494%	25,963229%	17,139068%

Nota: Evaluación economía del proyecto a un año y tasa interna de retorno de 10%

El porcentaje utilizado de los diluyentes no convencionales es pequeño (2,5% Etanol- 2,5% Xileno), por tal motivo, a pesar del elevado costo del Xileno el proyecto se mantiene atractivo financieramente, aunque no se alcanzan condiciones de transporte.

9 Conclusiones

La presencia de etanol mejora significativamente la capacidad de dilución del xileno, cuando este último por sí solo en una proporción de 5% en volumen obtiene una reducción de viscosidad del 57%, mientras que al tener una mezcla de 1% de etanol y 4% de xileno en volumen, la reducción de viscosidad llega a 66%. Este resultado permite estudiar diferentes combinaciones de diluyentes dependiendo de sus características únicas frente a un crudo pesado, conociendo su arquitectura química.

El mejor resultado en la prueba previa de dilución fue el etanol- xileno al 2,5% cada uno con una reducción de viscosidad del 67% y en su implementación en el sistema de cavitación hidrodinámica se redujo la viscosidad en un 78% (1513 cP). Comparada con la dilución convencional en cada uno de los escenarios para el precio de la Nafta se recupera la inversión para un año de proyecto y 1000 un caudal de 1000 Bbl/día. En el peor de los escenarios la TIR es del 17,139068% y VPN de 396647,57 USD. Por lo que la implementación del diluyente no convencional (2,5% Etanol- 2,5% Xileno) en la cavitación hidrodinámica es factible técnica y financieramente.

En las pruebas se observaron comportamientos anormales como el aumento de viscosidad con el 2% de nafta en la dilución y el aumento de viscosidad del GLP. Esto se debe a que al tener parafinas de bajo peso molecular los asfaltenos presentes se floclaron. Para el etanol no se

presentó el comportamiento descrito de aumento de viscosidad debido a su compatibilidad con la arquitectura química del crudo diluido.

La implementación de diluyentes no convencionales se hace necesaria en diferentes partes del proceso de cavitación hidrodinámica: permiten que la viscosidad del crudo se reduzca por lo cual las bombas del sistema operan a menor presión, la cavitación ocurre con mayor facilidad en fluidos con menor densidad, menor viscosidad y, además, los diluyentes permiten la estabilización de los asfaltenos por los que estos no se precipitan. Todo esto teniendo en cuenta la capacidad de donar hidrógenos para evitar la unión de radicales luego del craqueo molecular.

El crudo utilizado en esta investigación (SAM 119), el cual contiene un 20% de asfaltenos y un ratio asfaltenos-resinas superior a dos, no es compatible con diluyentes como la Nafta, puesto que tenderán a precipitar los asfaltenos, aumentando la viscosidad de la mezcla mientras que los diluyentes aromáticos o polares como el xileno y el etanol tendrán un mejor efecto en la dilución. Lo crudos pesados y extrapesados contienen moléculas de elevado peso molecular como las resinas y asfaltenos, causantes de su elevada viscosidad. Para la selección de un diluyente que reduzca su viscosidad es necesario conocer la arquitectura química de estos componentes y como interaccionan sus fuerzas de cohesión: fuerzas de dispersión, polaridad y puentes de hidrógeno. Cada crudo es diferente debido a las propiedades únicas de su origen y maduración, por lo tanto, cada crudo deberá ser diluido con un solvente que se asemeje a sus características distintivas.

10 Recomendaciones

Para finalizar, la investigación teórica y la experimentación deja como resultado una base sólida para la continuación del proyecto con nuevos enfoques que permitan mejorar aún más el proceso de cavitación hidrodinámica y la aplicación de diluyentes no convencionales. En consecuencia, se hacen pertinentes las siguientes recomendaciones:

Se tiene un gran número de diluyentes no convencionales y mezclas entre sí que en base a la teoría pueden tener un resultado satisfactorio, pero debido al alcance del proyecto no pudieron ser probadas en el equipo de cavitación hidrodinámica. Es por esto que el número de pruebas debe llegar a ser más amplio, o en su defecto, se debe sensibilizar los parámetros operacionales óptimos (presión y temperatura) para el sistema de cavitación hidrodinámica con los diluyentes no convencionales seleccionados mediante una simulación.

A medida que se obtengan resultados satisfactorios en el laboratorio, se debe implementar el sistema de cavitación hidrodinámica con los diluyentes no convencionales propuestos en un campo petrolífero con las condiciones y propiedades previamente incluidas en el modelo de dilución no convencional.

Existen diferentes métodos de donación de hidrógeno que podrían llegar a tener mejores resultados durante el proceso de reacción de la cavitación hidrodinámica, como por ejemplo la inyección directa de un gas o su mezcla con el crudo bajo condiciones de alta presión, pero que, debido a las instalaciones actuales del sistema, no es posible realizarlos. Se recomienda estudiar más a fondo la aplicabilidad de un sistema presurizado de bombeo de crudo e inyección de donante de hidrógeno al cavitador hidrodinámico.

Referencias Bibliográficas

- Afra, S., Nasr-El-Din, H., Socci, D., & Cui, Z. (2016, April). A novel viscosity reduction plant-based diluent for heavy and extra-heavy oil. In SPE Improved Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers.
- Ahmed, A. (2013). Rheological changes in crude oil diluted with alcohols. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75, 274-282.
- Alvarado, J. G., Delgado Linares, J. G., & Medina, H. R. (2015). Rol de la Química Orgánica en los procesos de conversión de hidrocarburos. *Educación química*, 26(4), 288-298.
- Anhorn, J. L., & Badakhshan, A. (1994). MTBE: a carrier for heavy oil transportation and viscosity mixing rule applicability. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 33(04).
- Alboudwarej, H., Felix, J. J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B. & Beshry, M. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield review*, 18, 38-59
- Argillier, J. F., Barre, L., Brucy, F., Dournaux, J. L., Henaut, I., & Bouchard, R. (2001, January). Influence of asphaltenes content and dilution on heavy oil rheology. In SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Society of Petroleum Engineers.
- Askarian, M., Vatani, A., & Edalat, M. (2017). Heavy oil upgrading via hydrodynamic cavitation in the presence of an appropriate hydrogen donor. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 151, 55-61.

Berg, C., Schindler, T., Lammers, A., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. E. (1995). Dehydrogenation of Xylene Isomers on Niobium Cluster Cations Nb_n^+ ($n= 2-26$). *The Journal of Physical Chemistry*, 99(42), 15497-15501.

Chakma, A., & Berruti, F. (1993). The effects of ultrasonic treatment on the viscosity of Athabasca bitumen and bitumen-solvent mixtures. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 32(05).

Centro Internacional de Energía y Ambiente. (2015). *Energía en cifras. El sector petrolero y gasífero*. Recuperado de: <http://www.iesa.edu.ve/inicio/2016-noviembre-22/3205=energia-en-cifras-20142015>

C. Cundar, R. Osorio, J.I Medina, A. Betancur, L Pérez (2017). Campos Rubiales, Colombia: Modelo de viscosidad para un yacimiento gigante de crudo pesado con inusual tendencia de temperatura de yacimiento. En Orlando Velandia (Presidencia), *Petróleo en el Post Acuerdo: Transformación y Sostenibilidad para el Progreso*. Conferencia llevada a cabo en el XVII Congreso Colombiano del Petróleo y Gas, Bogotá, Colombia.

Dehaghani, A. H. S., & Badizad, M. H. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 415-424.

Ecopetrol (2014). Manual del Transportador de Oleoductos de Ecopetrol S.A. [Archivo pdf]. Recuperado de <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/transporte/boletin-de-transporte-oleoducto/Manual+del+Transportador>

F. Yatte, C. Butos, E. Lozano, H. Rodríguez, C. Osorio, M. Maya, P. Sandoval, J. Jimenez (2017). Desafíos actuales en la explotación de campos maduros de crudo pesados con alta relación de arenas arcilla bajo esquema de estimulación cíclica de vapor. En Orlando Velandia

- (Presidencia), *Petróleo en el Post Acuerdo: Transformación y Sostenibilidad para el Progreso*. Conferencia llevada a cabo en el XVII Congreso Colombiano del Petróleo y Gas, Bogotá, Colombia.
- Fomitchev-Zamilov, M. I. (2015). Novel upgrading technology cuts diluent use, capital costs. *Oil & Gas Journal*, 113(2), 66-66
- Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press.
- Hart, A. (2014). A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 4(3), 327-336.
- Hirsch, R. L., Bezdek, R., & Wendling, R. (2007). Peaking of world oil production and its mitigation. In *Driving Climate Change* (pp. 9-27).
- Huang, H. J., & Yuan, X. Z. (2015). Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 49, 59-80.
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 211-217.
- Isa, K. M., Abdullah, T. A. T., & Ali, U. F. M. (2017). Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*
- J. Ozunek. (2012). *Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering*. Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology, Lublin, Poland.
- Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 511-521.

Little, Artur. (2015) Trend and Challenges in the Heavy Crude Oil Market [diapositivas de power point]. Recuperado de: <http://www.ecpamericas.org>

Meyer, R. F., & Attanasi, E. (2004). Natural bitumen and extra-heavy oil. In *2004 Survey of Energy Resources (Twentieth Edition)* (pp. 93-117).

Oldenburg, T. B., Yarranton, H. W., & Larter, S. (2010, January). The effect of low molecular weight multifunctional additives on heavy oil viscosity. In *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Rahimi, P. M., & Gentzis, T. (2006). The chemistry of bitumen and heavy oil processing. In *Practical advances in petroleum processing* (pp. 597-634). Springer, New York, NY.

Rana, M. S., Samano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216-1231.

Saniere, A., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 455-466.

Sawarkar et al. Dum& Yen: Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Samant, S. D., & Joshi, J. B. (2009). Use of ultrasound in petroleum residue upgradation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(3), 329-342.

Seggiani, M., Vitolo, S., & D'Antone, S. (2006). Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy*, 81(1), 9-14.

Suslick, K. S., Mdeleleni, M. M., & Ries, J. T. (1997). Chemistry induced by hydrodynamic cavitation. *Journal of the American Chemical Society*, 119(39), 9303-9304.

T. F. (1997, January). [17] P3 Upgrading Through Cavitation and Surfactant. In 15th World Petroleum Congress. World Petroleum Congress.

Y. T. Shah, A.B. Pandit, V. S. Moholkar, (1998). Cavitation Reaction Engineering. Clemson University, South Carolina. University of Bombay, Bombay, India.