

Evaluación de densidad y viscosidad de mezclas entre crudo pesado y solvente líquido
mediante Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo

Miranda Sánchez Medina y Herin Libardo Valderrama Padilla

Trabajo de Investigación Presentado como Requisito para Optar al Título de
Ingenieros de Petróleos

Director:

Samuel Fernando Muñoz Navarro, M.Sc
Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector:

María Isabel Sandoval Martínez, M.Sc
Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2020

Dedicatoria

*A Dios, por mostrarme su amor cada día, por guiarme en cada paso
y permitirme alcanzar este logro en su tiempo, que es perfecto.*

*A mi papá, por enseñarme a defender mis ideas y principios
y por hacerme una persona honesta y leal a mí misma.*

*A mi mamá, mi orgullo, la mujer que me dio fortaleza y apoyo en los momentos más duros, a
quien admiro en todo lo que hace. Gracias por tus sacrificios y esfuerzos que hicieron esto
posible y por ser más que una gran madre. Eres y serás siempre mi ejemplo a seguir.*

*A mis hermanos Esteban y Juan Andrés, quienes son el motor que me impulsa a ser mejor,
gracias por darme tantos momentos que atesorar.*

*A todos mis amigos, especialmente Laura, Aleja, Dani, Lu, Maria C., Diego, Andrés Martin,
Moni, Mari y Tati, quienes se convirtieron en mi segunda familia y me dieron los mejores años
de la universidad, gracias por enseñarme el valor de la amistad.*

*A Herin, coautor de este proyecto, colega, compañero y amigo, quien me enseñó sobre el
trabajo en equipo y la importancia de darle el verdadero valor a las cosas y las personas.
Por su admirable talento, disciplina y firmeza no dudaría en escogerlo de nuevo.*

Miranda Sánchez Medina

Dedicatoria

A Dios, por su amor y compañía en esta travesía, por enseñarme que, aunque tardare la promesa, se cumpliría sin falta; Solo es cuestión de esperar con paciencia.

A mis padres, Libardo y María Victoria, quienes se esforzaron siempre por darme lo mejor, por su amor y apoyo incondicional, y por motivarme a nunca desfallecer ante las circunstancias de la vida. Sin ustedes no sería posible este logro.

A mis hermanas, Meyid y Dennis, por alegrar mis días e impulsarme a luchar por mis anhelos.

A mi abuela, Alix y en honor a la memoria de mi Abuelo Fernando, por inculcarme que la mejor herencia de los padres es el estudio.

A la familia Salamanca y Meléndez Gonzalez, por sembrar en este sueño y creer que lograría llevar a buen término este proyecto.

A mi amiga y compañera Miranda, por su perseverancia, disciplina y compañía durante estos años de estudio.

A mi amigo, Sergio Fuentes por su valiosa ayuda, y por los consejos recibidos.

A mis amigos y compañeros de la universidad, por todas las experiencias compartidas, estarán siempre en mis recuerdos como parte de mi familia.

Herin Valderrama Padilla

Agradecimientos

A Dios, por todas sus bendiciones.

*A nuestras familias por ser una fuente inagotable de apoyo,
que aún en la distancia siempre se hicieron sentir cercanos.*

*A la UIS por brindarnos un escenario para cada historia, por abrirnos sus puertas
y permitirnos vivir la mejor experiencia, por tantas oportunidades
que impulsaron nuestro desarrollo personal y profesional.*

*A la Escuela de Ingeniería de Petróleos y al Grupo de Investigación de Recobro Mejorado
(GRM) por sus enseñanzas y presencia durante el desarrollo de este proyecto.*

*A nuestros docentes, por su admirable labor y especialmente
al profesor Samuel Muñoz Navarro quien dirigió este proyecto.*

*A los doctores PhD, Daniel Ricardo Molina, Adan Yovani León, Hoover Rueda y Klaus Peter,
por su valiosa disposición y apoyo para la culminación de esta investigación.*

*A Ecopetrol S.A. por la enriquecedora experiencia en prácticas empresariales
que dejó invaluable enseñanzas.*

Miranda y Herin

Contenido

	Pág.
Introducción.....	17
1 Objetivos.....	20
1.1 Objetivo General.....	20
1.2 Objetivos Específicos.....	20
2 Resonancia Magnética Nuclear de Bajo Campo.....	21
2.1 Generalidades y Definiciones Previas.....	22
2.1.1 Espín.....	22
2.1.2 Momento magnético nuclear.....	23
2.1.3 Momento magnético cuadrupolar.....	23
2.2 Principio Físico de RMN.....	24
2.2.1 Secuencia de Carr-Purcell Meiboom Gill – CPMG.....	28
3 Aplicaciones de la RMN de Bajo Campo.....	30
4 Diseño y Montaje Experimental.....	47
4.1 Parámetros de Resonancia.....	48
4.2 Variables del Proceso.....	51
4.3 Selección del Solvente.....	54
4.4 Metodología Experimental.....	58
5 Técnica Convencional.....	61

5.1 Resultados.....	64
6 Técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Bajo Campo	68
6.1 Tratamiento Matemático Mediante Contin - Minispec NF.	74
7 Estimación de las Propiedades	76
7.1 Evaluación de la Viscosidad.....	77
7.2 Evaluación de la Densidad.....	86
7.3 Comparación Cualitativa de las Técnicas.....	94
8 Conclusiones	96
9 Recomendaciones	97
Referencias Bibliográficas.....	98
Apéndices	101

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Modelos matemáticos desarrollados.....	37
Tabla 2. Screening de parámetros para RMN.....	49
Tabla 3. Parámetros seleccionados para el montaje experimental.....	50
Tabla 4. Niveles de aplicación para dilución.....	54
Tabla 5. Screening de valoración para selección de solvente.....	57
Tabla 6. Ponderación de resultados finales para la selección del solvente.	58
Tabla 7. Masa de crudo para cada muestra.....	60
Tabla 8. Valores de Gain y T ₂ obtenidos para las muestras.	61
Tabla 9. Resultados para viscosidad y densidad mediante la Técnica Convencional.....	65
Tabla 10. Efectos del tolueno en el porcentaje de reducción de la viscosidad en las muestras estudiadas.	68
Tabla 11. Valores experimentales de α & β encontrados en la literatura para crudos pesados diluidos con solventes.	78
Tabla 12. Parámetros de RMN y viscosidad obtenidos para la sensibilidad S8.....	79
Tabla 13. Resultados iniciales para los modelos de evaluación de Densidad.	86
Tabla 14. Sensibilidad para evaluación de Densidad en Contin.....	88
Tabla 15. Parámetros de RMN y porcentajes de error obtenidos en la evaluación de la Densidad.	89
Tabla 16. Comparación cualitativa entre las técnicas de medición.	94

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Efecto del campo magnético sobre los núcleos atómicos.....	25
Figura 2. Aplicación del campo magnético oscilante.	26
Figura 3. Procesos de relajación transversal y longitudinal en el experimento de RMN.	28
Figura 4. Secuencia CPMG para medición de T_2	29
Figura 5. Decaimiento de la señal.....	33
Figura 6. Correlación entre RHI y API.	34
Figura 7. Correlación entre RHI y η	35
Figura 8. Correlación entre MW y RHI.	36
Figura 9. Correlación entre la viscosidad cinemática y el RHI.	36
Figura 10. Correlación entre T_2 y la ρ y T_b	38
Figura 11. Relación entre el T_2 y el MW y el cambio de temperatura.....	39
Figura 12. Relación entre la densidad y el RHI.....	39
Figura 13. Cambio del espectro de RMN a diferentes concentraciones de solvente.	41
Figura 14. Cambio en la viscosidad y la densidad con la adición de solvente.....	42
Figura 15. Comparación entre las viscosidades obtenidas por el método Cragoe vs. Técnica convencional.....	43
Figura 16. Comparación entre las viscosidades obtenidas mediante RMN vs. Técnica convencional.....	43
Figura 17. Correlación entre la densidad y $1/(AI*T_{2gm})$ parámetros RMN.....	44

Figura 18. Valores predichos por RMN vs. los medidos por técnica convencional.	46
Figura 19. Relación entra la viscosidad y el T_{2gm} , para diferentes valores del tiempo entre ecos.	51
Figura 20. Esquema de las variables que intervienen en un proceso.	52
Figura 21. Variables clasificadas para el diseño experimental.	53
Figura 22. Estadísticas de estudios realizados por solvente.	55
Figura 23. Envase de muestra de crudo.	59
Figura 24. Celda para medición de viscosidad.	63
Figura 25. Celda para medición de densidad.	63
Figura 26. Tubo en U oscilante tipo W.	64
Figura 27. Relación entre la Densidad y el Contenido de Tolueno, resultados ICP.	66
Figura 28. Relación entre la Viscosidad y el Contenido de Tolueno, resultados ICP.	67
Figura 29. Archivo de extensión “.dps” que contiene la información en bruto de la muestra analizada por RMN.	69
Figura 30. Curva de Decaimiento Exponencial obtenida para las muestras en estudio.	70
Figura 31. Curva de Decaimiento Exponencial para compuestos puros.	71
Figura 32. Curvas de Decaimiento Exponencial para una muestra con 4 réplicas.	72
Figura 33. FID para tres réplicas de Crudo Base con diferentes ajustes del Gain.	73
Figura 34. Curvas de Decaimiento para la muestra de Crudo Base con 4 réplicas.	74
Figura 35. Amplitud vs T_2 para muestra de Crudo Base.	75
Figura 36. Amplitud vs T_2 para muestras de Agua y Tolueno.	75
Figura 37. Amplitud vs T_2 para todas las muestras.	76

Figura 38. Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad de 2600 a 6600 cP, por ajuste de coeficientes.....79

Figura 39. Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad de 6000 a 12000 cP por un ajuste de coeficientes.....80

Figura 40. Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad mayor a 15000 cP por ajuste de coeficientes.....80

Figura 41. Viscosidad obtenida mediante Técnica convencional vs Porcentaje de tolueno.81

Figura 42. Comparación entre la viscosidad estimada mediante Técnica Convencional vs viscosidad RMN.....81

Figura 43. Tiempo de relajación transversal vs Porcentaje de tolueno.....82

Figura 44. Relación entre la viscosidad RMN y el T_{2gm}83

Figura 45. RHI vs. Porcentaje de Tolueno.83

Figura 46. Relación entre la Viscosidad RMN y el RHI.....84

Figura 47. Relación entre la Viscosidad RMN y el AI.85

Figura 48. Curvas de ajuste modelos iniciales para evaluación de la densidad RMN.....87

Figura 49. Curvas de densidad obtenidas a partir de la sensibilidad.88

Figura 50. Comparación entre la densidad estimada mediante Técnica convencional vs Densidad RMN.....90

Figura 51. Relación entre la densidad RMN y el T_{2gm}90

Figura 52. Relación entre la densidad RMN y el AI.....91

Figura 53. Relación entre la densidad RMN y el RHI.91

Figura 54. Relación entre la densidad RMN y el factor $1/(AI*T_{2gm})$92

Figura 55. Relación entre valores observados y predichos para la densidad.93

Figura 56. Relación entre valores observados y predichos para la viscosidad.....93

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Manejo del Software Minispec NF y Contin.....	101

Glosario

Eco: es una señal intensa producida cuando los protones vuelven a estar en fase, luego de aplicar un pulso de radiofrecuencia.

Escaneos: son las veces que se repite la medición o experimento con el equipo de RMN para promediar la señal obtenida y producir el espectro.

Espín: es una propiedad física intrínseca de los núcleos atómicos, los cuales debido a su rotación sobre sí mismos, poseen un momento angular que puede representarse mediante un número cuántico que toma valores enteros o medio enteros, este número es el espín.

Índice de Amplitud: es un valor que relaciona la amplitud de la señal medida por el equipo de RMN, la masa del fluido estudiado y la cantidad de hidrógeno en la muestra analizada.

Índice Relativo de Hidrógeno (RHI): es un valor que permite conocer la cantidad de protones de hidrógeno existentes en una muestra determinada, con respecto a los hidrógenos presentes en una muestra de agua con la misma masa.

Momento Magnético Cuadrupolar: es una variación del comportamiento magnético de los núcleos atómicos debido a una distribución no uniforme (no esférica) de la carga positiva en el núcleo atómico.

Momento Magnético Nuclear: ilustrado como un vector radial, es un valor asociado a cada átomo, el cual representa en este caso la orientación del movimiento precesional de los protones respecto a un campo magnético uniforme, debido al estado de espín en el que éste se encuentre.

Pulso: consiste en un campo magnético adicional aplicado a lo largo de un eje durante un tiempo limitado. Produce una rotación de la magnetización neta y su finalidad es contrarrestar el desfase de los protones debido a las heterogeneidades del campo magnético.

Tau τ : es la mitad del tiempo, en microsegundos, que transcurre entre los pulsos de radiofrecuencia aplicados.

Tiempo de Reciclo: es el tiempo de retraso que debe transcurrir hasta que ocurre una recuperación completa de la magnetización, antes de iniciar un nuevo escaneo.

Resumen

Título: Evaluación de densidad y viscosidad de mezclas entre crudo pesado y solvente líquido mediante Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo.*

Autores: Miranda Sánchez Medina
Herin Libardo Valderrama Padilla**

Palabras clave: Resonancia Magnética Nuclear, Resonancia, Magnética Nuclear de bajo campo, viscosidad, densidad, técnica convencional, crudo pesado, solvente, ASTM D7042, RHI, AI, T₂.

Descripción:

La Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo es un método espectrométrico que permite llevar a cabo la predicción de múltiples propiedades para la caracterización de fluidos en la industria de los hidrocarburos. El objetivo de este estudio es implementar esta técnica debido a su método analítico rápido y no destructivo para estimar la viscosidad y la densidad de mezclas entre crudo pesado y solvente líquido como propiedades fundamentales en actividades *Upstream*, *Downstream* y *Midstream* de la industria. La metodología experimental se basa en un análisis de varianza con un solo factor que permite evidenciar los cambios en el Índice Relativo de Hidrogeno (RHI), el Tiempo de Relajación Transversal (T₂) y el Índice de Amplitud (AI) en función de la cantidad de solvente en las mezclas usando un espectrómetro de 7.5 MHz para los núcleos de ¹H. De forma simultánea la viscosidad y la densidad también se determinaron mediante las metodologías convencionales ASTM y los resultados demostraron estar fuertemente correlacionados con los obtenidos por medio de los parámetros de RMN. Por consiguiente, la Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo constituye una alternativa confiable a los métodos convencionales de medición con porcentajes de error en las estimaciones de densidad y viscosidad menores al 1% y 5% respectivamente.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Codirector: María Isabel Sandoval Martínez.

Abstract

Title: Evaluation of density and viscosity for heavy oil - solvent mixtures using low field NMR.*

Authors: Miranda Sánchez Medina
Herin Libardo Valderrama Padilla**

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance, Low Field Nuclear Magnetic Resonance, viscosity, density, conventional technique, heavy oil, solvent, ASTM d7042, RHI, AI, T₂.

Description:

Low Field Nuclear Magnetic Resonance is a spectrometric method that allows the prediction of multiple properties for the characterization of fluids in the hydrocarbon industry. The objective of this study is to implement this technique due to its fast and non-destructive analytical method to estimate the viscosity and density of mixtures between heavy oil and liquid solvent as fundamental properties in upstream, downstream and midstream activities of the industry. The experimental methodology is based on an analysis of variance with a single factor that allows evidencing the changes in the Relative Hydrogen Index (RHI), the Transverse Relaxation Time (T₂) and the Amplitude Index (AI) as a function of the amount of solvent in the mixtures using a 7.5 MHz spectrometer for the 1H nuclei. Simultaneously viscosity and density were also determined by conventional ASTM methodologies and the results proved to be strongly correlated with those obtained by NMR parameters. Therefore, Low Field Nuclear Magnetic Resonance is a reliable alternative to conventional measurement methods with error rates in density and viscosity estimates below 1% and 5% respectively.

* Thesis

** Faculty of Chemical-physical Engineering. School of Petroleum Engineering. Advisor: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Advisor: María Isabel Sandoval Martínez.

Introducción

Los avances en el área de explotación petrolera en Colombia han centrado su atención en los crudos pesados; cuya gravedad API es menor a 22.3° (George Brown Southampton et al., 2006), debido a que representan la mayor parte de los volúmenes disponibles para producción como consecuencia del agotamiento de los crudos livianos y medianos. Adicionalmente, su aporte a la producción nacional es mayor al 50%, como lo declaró el expresidente de Acipet Julio Cesar Vera en el Foro Nacional de Hidrocarburos 2018. Dichos recursos representan un gran reto tecnológico, comercial y técnico (Vera, 2018) debido a que su alta viscosidad dificulta cada uno de los procesos que hacen parte de la cadena productiva del petróleo.

Por esta razón, los adelantos en materia de investigación y desarrollo de tecnologías se dirigen hacia a la implementación de metodologías de optimización de procesos para la extracción, producción, transporte y refinación de este tipo de crudos, para mantener de manera sostenible la economía del país, con el menor impacto ambiental posible y manteniendo un proceso de mejora continua integral como industria.

De esta manera, el foco de desarrollo se ha direccionado principalmente hacia la implementación de procesos de reducción de la viscosidad, que han permitido una mejora de la movilidad del crudo desde el yacimiento hasta los equipos de facilidades en superficie. Sin embargo, algunos de los procesos de extracción aplicados provocan cambios permanentes en las características y la composición del crudo.

Por lo anterior, surge la necesidad del análisis y estimación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados producidos como la densidad, la viscosidad, la gravedad API y el peso molecular, las cuales desempeñan un papel crucial en la caracterización del petróleo, y son necesarias en actividades *upstream*, *downstream* y *midstream* de la industria (Muhammad & Azeredo, 2014). Si bien la densidad es clave para evaluar el valor del recurso, estimar el rendimiento y costos de refinación, la propiedad que más afecta la productibilidad y la recuperación del crudo, es la viscosidad (Brown et al., 2006). Además, dichas propiedades están directamente involucradas en la optimización de las operaciones de refinación de petróleo, determinación y control de la calidad de los derivados, condiciones de transporte y almacenamiento (Barbosa et al., 2017), procesos de simulación de yacimientos (Muhammad & Azeredo, 2014), selección del método apropiado de extracción, entre otros. Sin embargo, su medición demanda tiempo y generalmente requiere un trabajo experimental tedioso mediante las técnicas convencionales, en las que la exactitud y la precisión disminuyen cuanto más baja es la gravedad API del crudo en estudio, debido a que su diseño está enfocado en crudos medianos y livianos. Por otro lado, el error humano en estas mediciones se presenta con mayor frecuencia y refleja un bajo nivel de confiabilidad en la caracterización del crudo, provocando fallas en diseños de equipos para facilidades, en simulaciones numéricas, caracterizaciones de yacimientos insuficientes (Montes et al., 2019), entre otros. Así mismo, la cantidad de equipos necesarios para medir todas las propiedades hace que la medición experimental resulte costosa (Barbosa et al., 2017).

Para superar esas dificultades, se plantea la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear de bajo campo, que es una herramienta moderna que permite la estimación indirecta de

múltiples propiedades de fluidos como viscosidad y densidad (Yuan Wen et al., 2005), gravedad API y peso molecular (Barbosa et al., 2015), contenido de aromáticos (Montes et al., 2019), número ácido total y contenido de azufre (Barbosa et al., 2016), entre otras. Las mediciones requeridas son simples y no destructivas, capaces de proveer gran cantidad de información valiosa sobre los fluidos investigados a partir de una muestra simple (Yuan Wen et al., 2005).

A nivel mundial, la RMN ha sido una técnica importante para la industria petrolera y petroquímica, pues se ha logrado un progreso significativo al punto de conseguir el desarrollo de varios modelos de correlación de estas propiedades, en función del tipo de crudo estudiado y los parámetros de RMN como el Índice de Amplitud (IA), el tiempo de relajación longitudinal (T_1), el tiempo de relajación transversal (T_2) y el Índice Relativo de Hidrógeno (RHI), (Barbosa et al., 2017).

Así surge esta investigación, atendiendo a la necesidad de ofrecer una alternativa para la predicción de la viscosidad y la densidad de crudos pesados, mediante esta herramienta, con el objetivo principal de demostrar las características que posibilitan la medición de estas propiedades y además realizar la comparación y análisis con las técnicas convencionales actualmente empleadas. Para esto, se realizará un procedimiento cuidadoso y estructurado desde la preparación de muestras de estudio hasta la interpretación de los resultados, lo que ofrecerá la posibilidad de reproducir las mediciones a futuro. En efecto, esta investigación proporciona el punto de partida para dar continuidad de estudio a la RMN de bajo campo y poder implementar completamente la técnica a partir del desarrollo de modelos y correlaciones en función de la naturaleza de los crudos colombianos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Evaluar la densidad y viscosidad de mezclas entre crudo pesado y solvente líquido, mediante un equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo.

1.2. Objetivos Específicos

Analizar las metodologías más usadas para la medición de la viscosidad y densidad de mezclas de crudo pesado y solvente líquido, mediante técnicas convencionales y resonancia magnética nuclear de bajo campo.

Estimar las propiedades especificadas a partir de la ejecución de pruebas en laboratorio implementando las metodologías convencionales seleccionadas para mezclas de crudo pesado-solvente líquido a diferentes concentraciones.

Determinar las propiedades especificadas a partir de la ejecución de pruebas de laboratorio utilizando el equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo para mezclas de crudo pesado-solvente líquido a diferentes concentraciones.

Desarrollar una evaluación comparativa entre las técnicas convencionales y la resonancia magnética nuclear de bajo campo en las mediciones realizadas, con el fin de resaltar los beneficios y el rango aplicativo de cada procedimiento.

2. Resonancia Magnética Nuclear de Bajo Campo

A partir del análisis del efecto de los campos magnéticos sobre los núcleos atómicos realizado por Isidor Isaac Rabi en 1938, nace el estudio de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). El fenómeno fue descubierto simultánea e independientemente en 1946 por dos grupos de físicos, el dirigido por el profesor Purcell de la Universidad de Harvard, y el encabezado por el profesor Bloch de la Universidad de Stanford. Aunque las investigaciones de estos dos grupos de físicos estuvieron en un principio encaminadas a esclarecer las propiedades de los átomos, concretamente la medición del momento magnético nuclear, una serie de hechos fortuitos como el descubrimiento del desplazamiento químico al analizar una muestra de nitrato de amonio y de las constantes de acoplamiento, despertó el interés de los químicos y ya en 1953 aparecieron los primeros espectrómetros comerciales de resonancia magnética nuclear. A partir de ese momento hasta el día de hoy se ha desarrollado el potencial de esta técnica refinando sus múltiples aplicaciones en una gran cantidad de áreas del conocimiento y la ciencia como la medicina, la biología, la química, la ingeniería, entre otras.

Una de las mayores ventajas que ofrece actualmente, es la capacidad de medir una variedad de propiedades de las moléculas tanto en líquidos como en sólidos, esto es posible mediante el análisis de los datos obtenidos a partir del fenómeno físico de resonancia de los núcleos atómicos cuando estos absorben y emiten energía en presencia de un campo magnético a una intensidad y frecuencia específicas dentro del equipo.

2.1 Generalidades y Definiciones Previas

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un método espectrométrico de análisis que se basa en la absorción de energía en la zona de la radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando se sitúan en presencia de un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.

El desarrollo de la medición con resonancia magnética nuclear, en términos de su principio de funcionamiento, trae nuevos conceptos que introducen las primeras bases físicas y que se convierten incluso en parámetros de control en el proceso, de este modo, las definiciones más importantes se describen a continuación.

2.1.1. Espín.

Corresponde a una propiedad cuántica sin análogo en el mundo, con efectos similares a una partícula fundamental que produce un momento angular intrínseco y si tiene una carga asociada generará un momento magnético nuclear. Su valor está cuantizado y depende de la naturaleza del isótopo. Ahora bien, los núcleos de todos aquellos isótopos cuyos números de masa sean pares, no tienen espín nuclear y en consecuencia tampoco tienen momento magnético nuclear, ni momento magnético cuadrupolar, por lo que no presentan el fenómeno de RMN. Por otro lado, aquellos isótopos que si tienen un espín nuclear y presentan el fenómeno de RMN, pueden clasificarse en dos grupos:

- 1) Aquellos que tengan número de masa impar, independientemente de su número de carga tendrán por espín nuclear un número impar dividido por dos tal como: $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, etc.
- 2) Aquellos que tengan número de masa par y carga impar tendrán por espín nuclear un número entero.

2.1.2. Momento magnético nuclear.

Por otro lado, el momento magnético nuclear (μ) propio de cada núcleo atómico cuyo espín sea diferente de cero, representa una dirección en forma de vector radial, la cual puede tener un número de orientaciones permitidas respecto al campo magnético aplicado. Dicho de otra manera, cuando el núcleo cambia la orientación de (μ), es decir, cuando cambia su estado espín, absorbe o libera energía y de esta manera se logra la promoción al nivel superior o inferior correspondiente, estos niveles de energía también son llamados nivel alfa y beta. Solo están permitidos los cambios entre niveles adyacentes y con diferencias de energía iguales entre cualquier par de niveles.

Para producir estas promociones de nivel, típicamente se emplean campos magnéticos de intensidades entre 10 y 25 kG, y por lo tanto las frecuencias de resonancia de los elementos químicos se localizan en la zona de la radiofrecuencia entre 1 y 100 MHz aproximadamente, rango dentro del cual se encuentra la RMN de bajo campo (Nathan, P. 1995).

2.1.3. Momento magnético cuadrupolar.

La distribución de la carga eléctrica positiva que posee el núcleo de cualquier elemento químico puede distribuirse uniforme o no uniformemente sobre la superficie del núcleo. Cuando esta superficie es esférica, la distribución será uniforme. Sin embargo, no todos los núcleos son absolutamente esféricos y entonces la distribución de la carga no será uniforme. En estos últimos casos es cuando existe el momento magnético cuadrupolar, que consiste en la variación del comportamiento magnético del núcleo dependiendo de la dirección en que se acerque a éste una carga dada.

Las deformaciones de la distribución de carga en los núcleos pueden adquirir formas de prolatos cuando el ensanchamiento es hacia los polos del eje imaginario de giro y de oblatos cuando este

ensanchamiento ocurre hacia el ecuador. Los momentos magnéticos cuadrupolares son positivos en los núcleos de forma de prolato y negativos para aquellos que estén en forma de oblato.

2.2. Principio Físico de RMN

Inicialmente los núcleos atómicos se encuentran orientados aleatoriamente de acuerdo con el espín nuclear asociado a ellos (Ver Figura 1). En presencia de un campo magnético estable y homogéneo dichos núcleos se alinean de forma paralela y antiparalela en un ángulo θ respecto a la dirección del campo magnético aplicado H_o el cual actúa sobre el núcleo η de tal manera que θ tiende a disminuir, como se aprecia en la Figura 1 (Stashenko & Bernal, 1991). Sin embargo, el giro del núcleo sobre sí mismo impide que su momento magnético sea alineado totalmente por el campo externo, resultando en un movimiento precesional alrededor del eje principal H_o donde la velocidad del movimiento está dada por:

$$\omega_o = \gamma H_o = 2\pi\nu \quad (1)$$

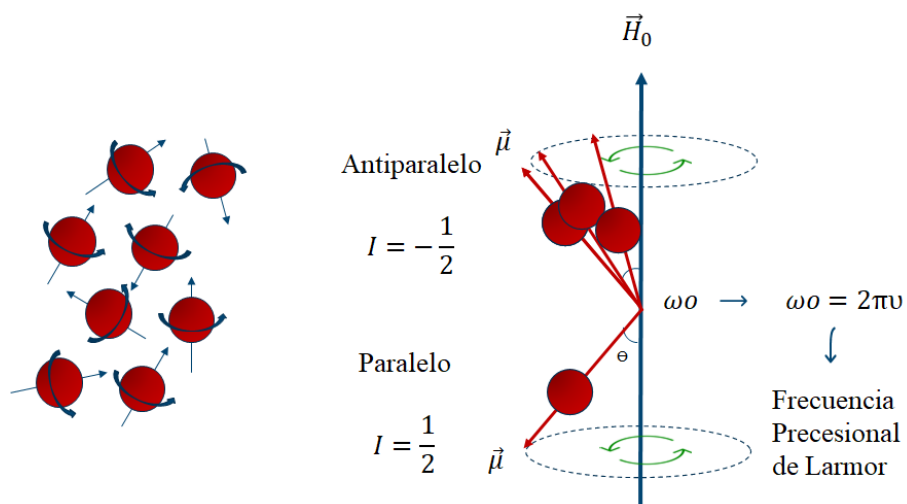
Donde:

ω_o : Velocidad angular de precesión.

γ : Relación giromagnética.

ν : Frecuencia precesional o de Larmor.

Figura 1.
Efecto del campo magnético sobre los núcleos atómicos.

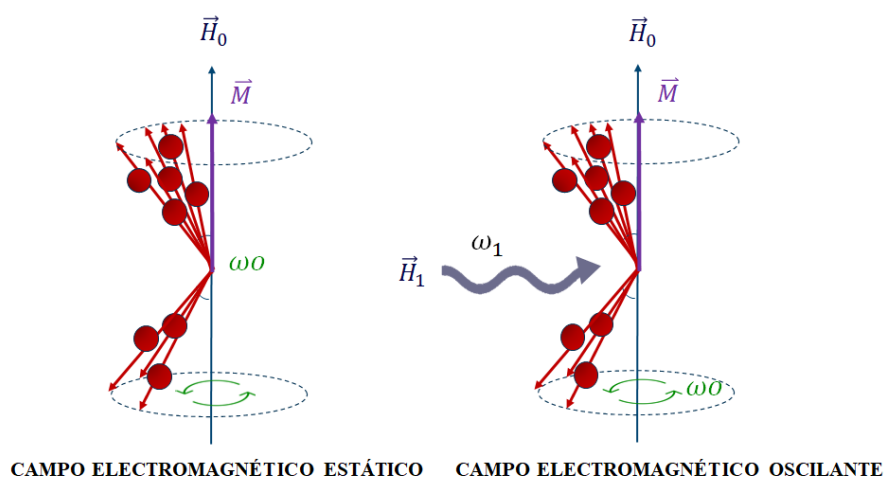


Tomado y modificado de Stashenko, H. y Bernal, J. (1991). Resonancia Magnética Nuclear (^1H , ^{13}C) y acoplamiento: Cromatografía de gases-Espectrometría de masas. Bucaramanga, Colombia: UIS Publicaciones.

La frecuencia precesional será la frecuencia de radiación electromagnética requerida para inducir una transición de un estado de espín de menor energía a uno de mayor energía y esto se logra aplicando un segundo campo magnético H_1 perpendicular al campo principal, como se aprecia en la Figura 2. La velocidad de rotación del nuevo campo ω_1 deberá ser igual a la velocidad precesional del núcleo ω_0 , en esta circunstancia se encuentran en fase lo que permite observar el fenómeno de resonancia magnética nuclear.

Este proceso se conoce como magnetización y debido a éste se da una distribución (Boltzmann) de los núcleos en dos estados de energía alta y baja o alfa y beta y esta distribución desigual crea un vector de magnetización total en la dirección del campo y su magnitud será la suma de todos los momentos magnéticos de los núcleos.

Figura 2.
Aplicación del campo magnético oscilante.



Lo que ocurre es que para pasar del estado de baja energía al de alta energía, la muestra absorbe radiofrecuencia, tendiendo por este proceso a igualar la cantidad de núcleos en los dos estados energéticos. Parte de los núcleos en el estado de alta energía pasan al de baja energía emitiendo radiación, pero hay otros procesos no radiantes por los cuales también ocurre el cambio de estado de espín. Estos mecanismos se llaman procesos de relajación y pueden ser de tipo red-espín o espín-espín.

En el primer caso, conocido como relajación longitudinal, la energía del espín nuclear se emite en forma de calor y se puede expresar en función de un tiempo de relajación T_1 , que es el tiempo de vida media requerido para que un conjunto de núcleos excitados, es decir magnetizados, alcance un estado de equilibrio a una temperatura dada.

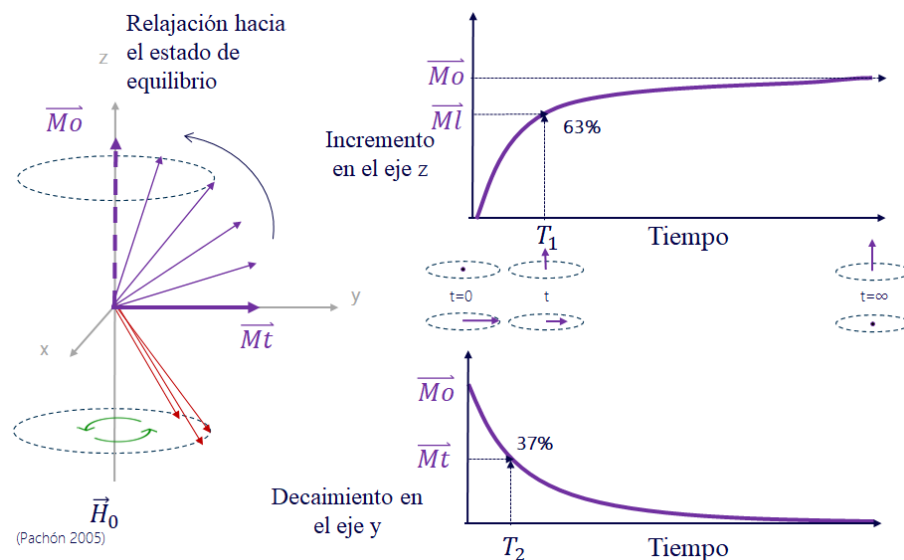
En el segundo caso, conocido como relajación transversal, un núcleo ubicado en un estado de alta energía transfiere ésta a otro núcleo cercano del mismo isótopo a través de un cambio mutuo

de espines. El tiempo promedio que tarda el núcleo en un mismo estado de espín es lo que se conoce como tiempo de relajación transversal T_2 .

En la Figura 3 se puede apreciar la magnetización transversal inducida \vec{M}_t en la cual se encuentran los núcleos excitados luego de aplicar el pulso de radiofrecuencia en $t=0$. Durante el experimento los núcleos comienzan el proceso de relajación hacia el estado de equilibrio de la magnetización original \vec{M}_0 , por lo tanto, la componente en el eje “z” crece representando la señal de T_1 . Y la componente en el transversal “y” decrece representando la señal de decaimiento de T_2 , esto se puede percibir en el equipo RMN por el voltaje inducido en la bobina receptora, la señal se llama *Free Induction Decay*, más conocida como FID, la cual refleja el decaimiento de la magnetización transversal (Pake, 1950) de los espines nucleares de varias moléculas presentes en la muestra analizada después de la excitación con un corto pulso de radiofrecuencia (Karaman et al., 2018). Además, como la intensidad no permanece constante, sino que disminuye debido a los efectos de T_1 y T_2 , el detector del equipo registra tanto la disminución exponencial de la señal con el tiempo, como los efectos de interferencia en forma de patrón decadente. Atta-ur-Rahman (2016) afirma que “La FID indica que esta señal está libre de la influencia de un campo de radiofrecuencia, que se induce en las bobinas del equipo y que decae a un valor de cero”.

Figura 3.

Procesos de relajación transversal y longitudinal en el experimento de RMN.



Tomado y modificado de Burgos, M., & Romero, P. (2019). Evaluación experimental de la concentración micelar crítica de surfactantes implementados en procesos de recobro mejorado a través de métodos convencionales y DOSY RMN. UIS, 39915587.

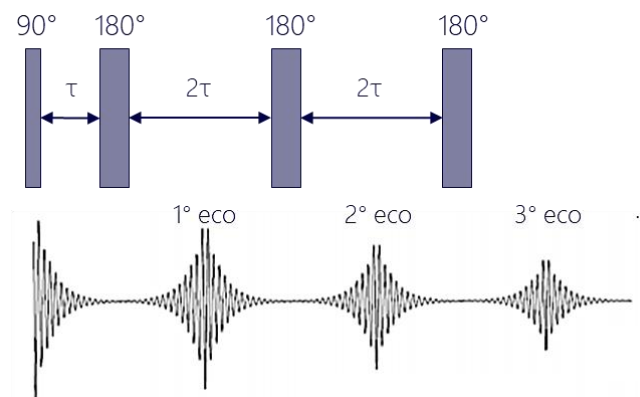
2.2.2. Secuencia de Carr-Purcell Meiboom Gill – CPMG.

Es una secuencia de pulsos propuesta para medir el tiempo de relajación transversal T_2 en un solo experimento empleando un único tren de pulsos de radiofrecuencia (Ver Figura 4). El primer pulso aplicado es de 90° cuando $t = 0$, lo que ocasiona que la magnetización rote al eje “y”, luego la señal empieza a decaer por el proceso de relajación y al transcurrir un tiempo, $t = \tau$ (Tau) se aplica un segundo pulso de 180° , donde la magnetización rota nuevamente esta vez al eje “-y” y una vez los protones de los núcleos quedan en fase se obtiene el primer eco, es decir cuando $t = 2\tau$, esta señal es captada por el espectrómetro. La secuencia por lo tanto continua aplicando los

pulsos cada 2τ , es decir, en $t = 3\tau, 5\tau$ y los ecos de espín se percibirán en tiempos pares $t = 4\tau, 6\tau, 8\tau$. (Garro, 2016).

La información de las señales de los ecos percibidos es finalmente procesada para obtener un espectro de la amplitud en función del T_2 , a partir de la interpretación de las envolventes generadas en este espectro dependerá la estimación de las propiedades de interés que se requieran.

Figura 4.
Secuencia CPMG para medición de T_2 .



Como parte fundamental del equipo de resonancia, una bobina superconductora es la encargada de suministrar el campo magnético principal, del cual se obtiene la intensidad que a su vez dependerá de la frecuencia de resonancia. De esta manera los equipos de resonancia magnética nuclear se clasifican en de alto campo y bajo campo, siendo la diferencia entre uno y otro que a un valor mayor de frecuencia de resonancia la distorsión observada en los espectros será menor que la obtenida en los equipos que manejan una frecuencia menor. Es decir, la resolución y detalle de la información de las señales obtenidas será mayor cuanto mayor sea la frecuencia de resonancia

del equipo, por lo tanto, se obtendrá una mejor calidad y cantidad de datos para la estimación de propiedades.

Sin embargo, el aumento de la intensidad conlleva al diseño de equipos más grandes, robustos y delicados, razón por la cual se han desarrollado investigaciones enfocadas en las aplicaciones que pueden ofrecer los equipos de menor potencia (bajo campo), que además ofrecen menores costos de diseño, al ser más pequeños, livianos y robustos intrínsecamente (Eccles, 2017).

3. Aplicaciones de la RMN de Bajo Campo

Como muchas nuevas tecnologías, la RMN de bajo campo fue durante un tiempo una técnica sin ninguna aplicación real. Sin embargo, este ya no es el caso, como se demuestra a continuación.

En la industria mundial de los hidrocarburos, se ha aplicado la RMN de bajo campo a través de diferentes estudios incluso logrando la creación de modelos matemáticos. La interpretación de los resultados experimentales y la repetibilidad de los ensayos han logrado posicionar la técnica como una alternativa confiable a las técnicas convencionales para el estudio de crudos de menor °API.

En la medición de propiedades del crudo, la resonancia ofrece la facilidad en la ejecución de las pruebas y la rapidez para obtener un dato de salida. Los principales avances se han desarrollado en el análisis de porosidad de núcleos, la caracterización de fluidos y el estudio de mezclas bifásicas enfocado en el contenido de agua y la distribución de tamaños de gota en emulsiones. Además, la mayoría de las investigaciones presentan comparativas con las técnicas convencionales donde se logra evidenciar el potencial de esta herramienta.

(Montes et al., 2019), en su estudio sobre el contenido de aromáticos de los destilados del petróleo, emplean la técnica de RMN de bajo campo usando una frecuencia de 2.2 MHz para detectar el núcleo ^1H como una alternativa interesante, más rápida y barata para estimar el valor del factor de aromaticidad de 42 destilados producidos a partir de la destilación atmosférica (método ASTM D2892) de cuatro aceites con $^\circ\text{API}$ entre 17.9 (pesado) y 34.9 (liviano). Los resultados mostraron el gran potencial de esta técnica para cuantificar la aromaticidad en destilados livianos, medios y pesados con contenidos de carbono aromático entre 0.4 y 13.9% en peso. Además, fue posible predecir los valores del factor de aromaticidad, basándose únicamente en el tiempo de relajación transversal (T_2) obtenido de los experimentos de RMN en el dominio del tiempo.

Las mediciones de RMN de campo bajo se realizaron utilizando un espectrómetro 2 Ultra Maran, después de completar los procedimientos de calibración, se colocaron 25-30 g de cada destilado en tubos de vidrio para análisis de RMN. Las muestras se dejaron dentro del equipo hasta que se estabilizaron térmicamente. La secuencia de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) se utilizó para medir el tiempo de relajación transversal (T_2) de cada muestra. La relación de carbono a hidrógeno $R = \frac{N_C}{N_H}$ de los destilados se determinó usando la secuencia FID a través del promedio de los cien primeros puntos de amplitud para la curva. Para estimar la cantidad de hidrógenos (N_H) y carbonos (N_C) presentes, las ecuaciones usadas fueron:

$$N_H = \left[MW * \left(\frac{RHI}{100} \right) \right] * 11,11\% \quad (2)$$

El procedimiento estándar ASTM D5292 utilizado para determinar el factor de aromaticidad es

$$N_C = \left(\frac{MW - N_H}{12} \right) \quad (3)$$

lento, requiere solvente orgánico, preparación de muestras e implican un alto costo y un largo tiempo de análisis (2-6 h). A través del uso de RMN de campo bajo, se logra un análisis rápido (2 min) y sin necesidad de disolución o preparación de la muestra.

(**Barbosa et al., 2017**), en su estudio sobre la determinación de propiedades fisicoquímicas de las fracciones de petróleo a través del Índice Relativo de Hidrógeno (RHI), basándose únicamente en los resultados que brinda el experimento de Decaimiento de Inducción Libre (FID) de resonancia magnética nuclear de pulso único.

A partir de la destilación (ASTM D2892) de cuatro crudos brasileños se obtuvieron 42 fracciones. Para la determinación del RHI se usó un espectrómetro de bajo campo que opera a 2.2 MHz para el núcleo ^1H . Los resultados mostraron fuertes correlaciones entre RHI y las propiedades fisicoquímicas: viscosidad cinemática, gravedad API, peso molecular, índice de refracción y coeficiente de autodifusión traslacional. Según los autores, el parámetro RHI puede aplicarse no solo para expresar la cantidad de núcleos ^1H , sino también para clasificar crudos medianos y pesados, donde valores para RHI inferiores al valor límite de clasificación de 1.05 podrían clasificarse como pesados, y los superiores a este valor como medianos.

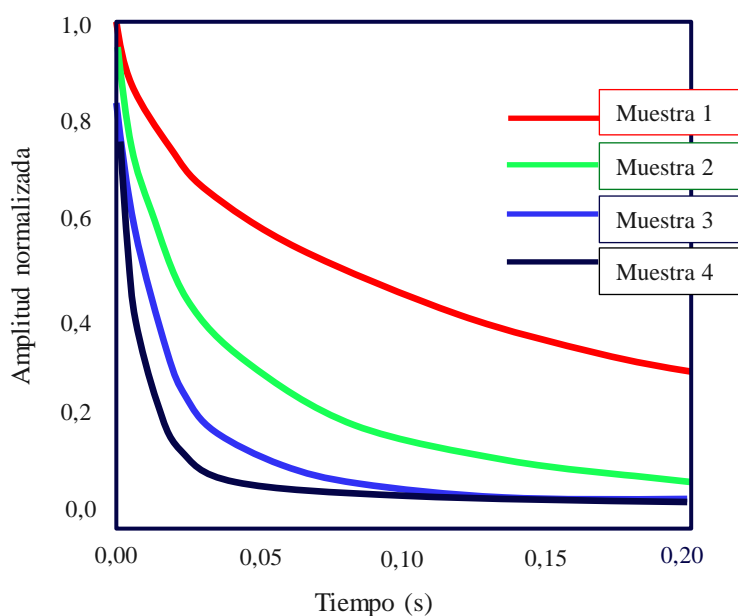
Las fracciones se colocaron en tubos de vidrio y se estabilizaron a 27.5 °C durante aproximadamente 10 minutos antes de la medición, la masa de las muestras varió de 25 a 30g. Se utilizó la secuencia de pulso (CPMG) para medir el tiempo de relajación (T_2) y a través de los

primeros cien puntos de la curva FID (Ver Figura 5), se obtienen los valores de amplitud para el cálculo del RHI.

En la Figura 5, los decaimientos más rápidos corresponden a las muestras de crudos pesados y la disminución de T_2 evidencia la presencia de componentes como resinas y asfaltenos, que tienen cadenas largas con altos pesos moleculares.

Figura 5.

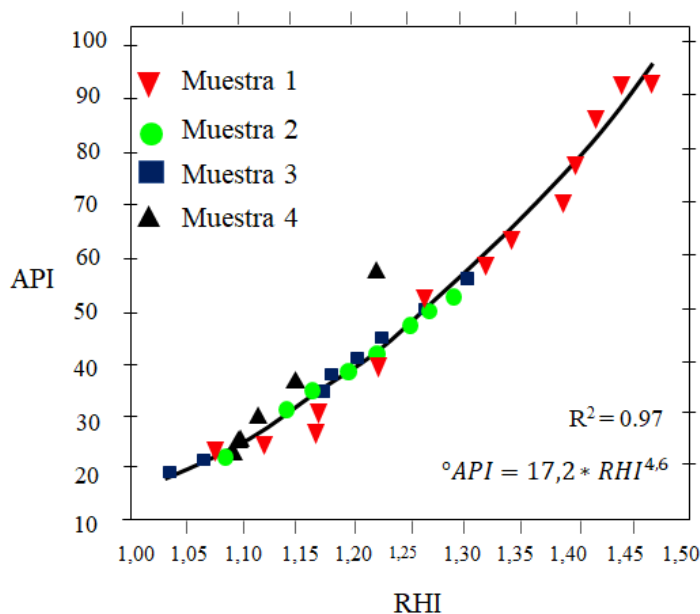
Decaimiento de la señal.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. Fuel, 210(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>

La Figura 6 muestra la correlación obtenida entre la $^{\circ}\text{API}$ y el parámetro RHI que están fuertemente correlacionados para el rango estudiado de $^{\circ}\text{API}$ entre 20.0 y 94.1 $^{\circ}$, lo que corrobora con el alto coeficiente de correlación R^2 de 0.97.

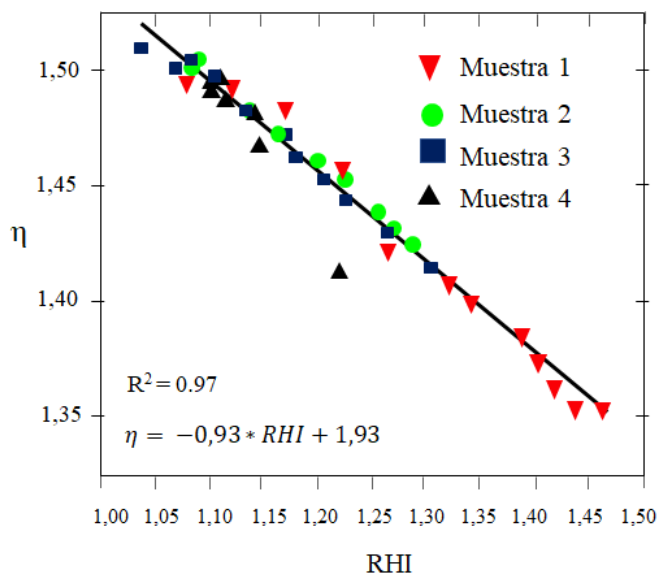
Figura 6.
Correlación entre RHI y API.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. Fuel, 210(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>

La Figura 7 muestra la predicción del índice de refracción (η) a partir de los resultados de RHI, en un rango de valores de η entre 1.34 y 1.52. Las fracciones más claras tienen un índice de refracción más bajo y un RHI más alto, ya que están compuestas principalmente por componentes incoloros como las parafinas, y las fracciones más densas presentan bajo RHI y un alto índice de refracción.

Figura 7.
Correlación entre RHI y η .



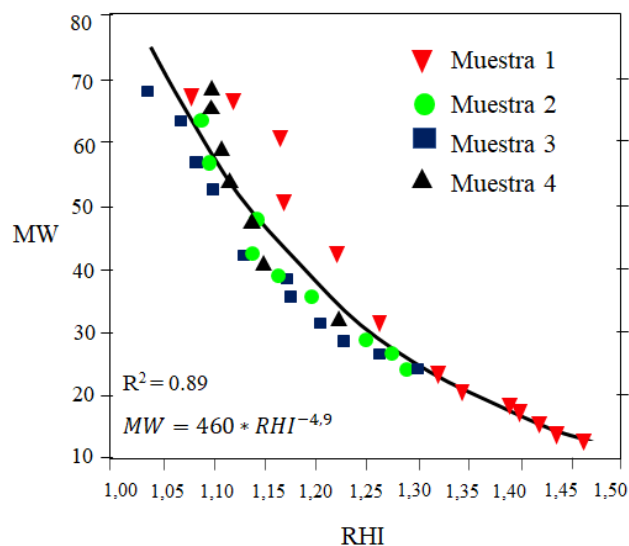
Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. Fuel, 210(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>

La Figura 8 presenta la relación entre el peso molecular MW con el RHI, donde es posible observar que MW disminuye como una función de potencia de RHI desde 1.462 (fracciones más livianas) hasta 1.036 (fracciones más densas). Las fracciones pesadas muestran valores bajos de RHI y al mismo tiempo valores altos de MW.

En la Figura 9 se visualiza el logaritmo de la viscosidad cinemática (ν) respecto al RHI, mostrando que la función $\log_{10}(\nu)$ disminuye a medida que aumenta RHI.

Figura 8.

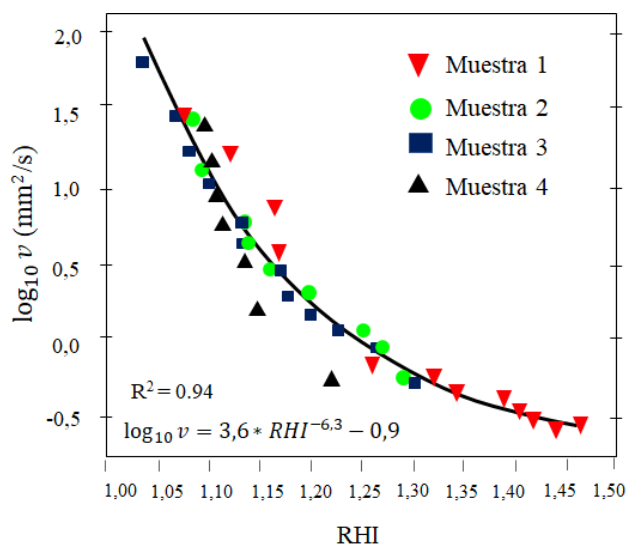
Correlación entre MW y RHI.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. Fuel, 210(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>

Figura 9.

Correlación entre la viscosidad cinemática y el RHI.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. Fuel, 210(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>

El coeficiente R^2 es alto, en este caso 0.94, lo que implica que las fracciones obtenidas al final del proceso de destilación contienen compuestos más densos con estructuras moleculares complejas que influyen claramente en la resistencia al flujo.

Tabla 1.

Modelos matemáticos desarrollados.

MODELO MATEMÁTICO	R^2	ERROR
$^{\circ}API = (17.2 \pm 0.6) * RHI^{(4.6 \pm 0.1)}$	0.97	5%
$\eta = -(0.39 \pm 0.01) * RHI + (1.93 \pm 0.01)$	0.97	1%
$MW = (46 \pm 2) * 10^1 * RHI^{(-4.9 \pm 0.3)}$	0.89	10%
$\log_{10} \nu = (3.6 \pm 0.1) * RHI^{(-6.3 \pm 0.9)} - (0.9 \pm 0.2)$	0.94	10%

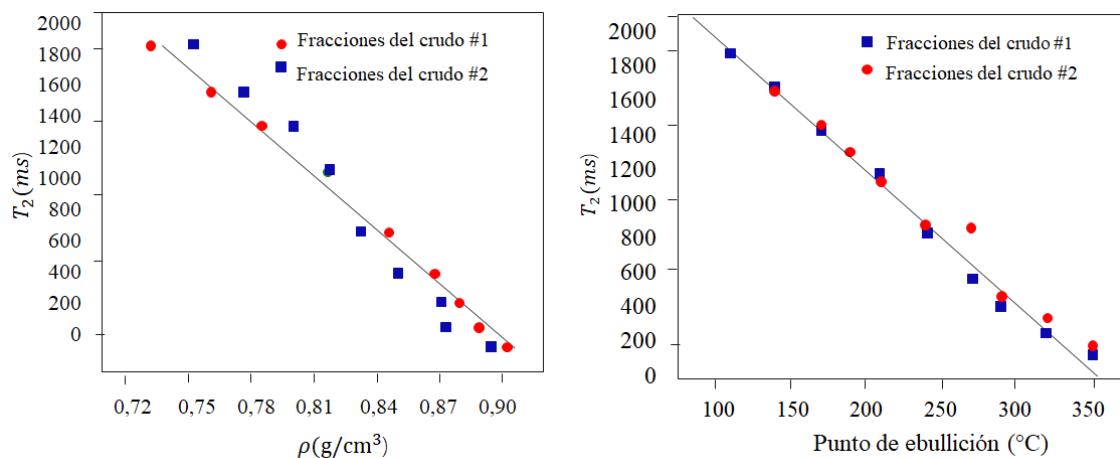
En la literatura, los errores reportados para esas propiedades varían ampliamente según el método de medición o la correlación aplicada, pero los valores comunes están en el rango de 10 a 20% para la mayoría de ellos. Según lo anterior, para este estudio el análisis de los errores presentados demuestra que el parámetro RHI es un excelente estimador de la gravedad API, índice de refracción, peso molecular y propiedades de viscosidad cinemática de fracciones de petróleo livianas, medianas y pesadas que tienen una $^{\circ}API$ que varía entre 94° y 20° . Los modelos desarrollados en este estudio se presentan en la Tabla 1.

(Barbosa et al., 2015), en su estudio titulado RMN de bajo campo para caracterización de destilados del petróleo, emplearon 3 tipos de crudo con $^{\circ}API$ de 22.3° , 20.6° y 13.1° respectivamente, donde se obtuvieron 9 muestras de destilados de cada crudo, las cuales fueron

estudiadas con RMN de bajo campo para adquirir el parámetro del tiempo de relajación transversal T_2 con la secuencia CPMG, estos valores fueron correlacionados con la temperatura media de ebullición T_b y la densidad ρ , cuyos valores fueron obtenidos mediante la aplicación de metodologías convencionales ASTM para cada muestra.

De esta manera, se obtuvieron las tendencias presentadas en la Figura 10, las cuales permitieron concluir que el T_2 depende del contenido de hidrógeno y de la longitud de la cadena molecular de la muestra, es decir, su densidad, debido a que un mayor número de hidrógenos presentes arrojará un valor mayor T_2 .

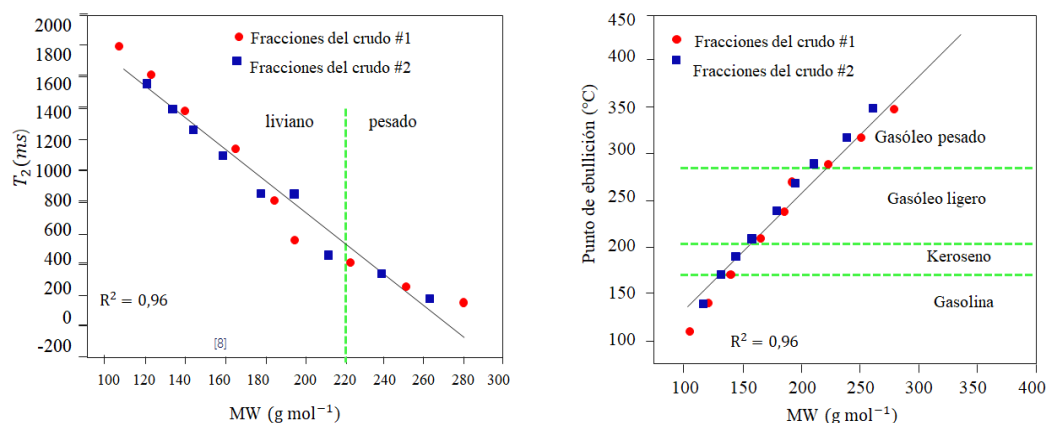
Figura 10.
Correlación entre T_2 y la ρ y T_b .



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2015). Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization. Fuel Processing Technology, 138, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.027>

La Figura 11 relaciona el peso molecular y el tiempo de relajación transversal, donde se identifica que para un peso molecular mayor a 220 g mol^{-1} y un tiempo menor a 400 ms se tiene la presencia de crudos pesados, por lo que a partir de un dato de T_2 se puede hacer una clasificación del comportamiento de una muestra en estudio.

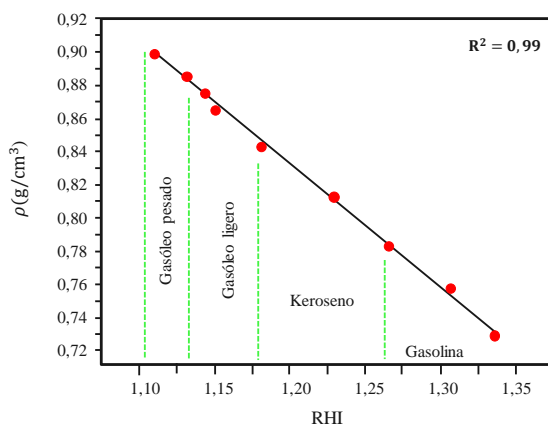
Figura 11.
Relación entre el T_2 y el MW y el cambio de temperatura.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2015). Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization. Fuel Processing Technology, 138, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.027>

El segundo parámetro de RMN, correspondiente al RHI también se correlacionó con el MW y el T_b . Las tendencias permitieron evidenciar que el RHI también depende de la densidad de la muestra, específicamente del número de hidrógenos como se aprecia en la Figura 12.

Figura 12.
Relación entre la densidad y el RHI.



Tomado y modificado de: Barbosa, L., et al. (2015). Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization. Fuel Processing Technology, 138, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.027>

Finalmente, los resultados del estudio demostraron que la RMN de bajo campo constituye una alternativa a los métodos ASTM de análisis para los destilados del petróleo, ya que este método ahorra tiempo, costos y preserva la muestra. Además, el T_2 pudo emplearse como un parámetro clave en el cálculo del RHI, N_H , MW, la fórmula molecular de cada muestra, el índice de correlación CI, el factor K y la gravedad API.

(Yuan Wen et al., 2005), este estudio sobre la evaluación de los efectos del solvente en las propiedades de diferentes tipos de crudo pesados necesitó del uso de 6 solventes diferentes: Queroseno, Tolueno, Nafta, Heptano, Hexano y Pentano, añadidos a 4 tipos de crudo: Peace River, Cold Lake, Edam y Atlee Buffalo con viscosidades respectivamente de 670000 mPas, 130000 mPas, 14000 mPas y 6000mPas a 25°C. Estas mezclas produjeron, cada una, un espectro de RMN del cual pudo calcularse la cantidad de solvente y hacer una predicción de la viscosidad de la mezcla sin ninguna medida de viscosidad adicional.

Inicialmente los crudos fueron diluidos en mezclas con los solventes a partir de fracciones másicas preestablecidas. Las pruebas de predicción se realizaron primero con métodos convencionales utilizando un viscosímetro HAAKE y un Wells-Brookfield Cone/Plate para las viscosidades, y un densímetro digital DMA 45 para las densidades. Además, la viscosidad fue estimada con el modelo de Cragoe para obtener una tercera alternativa de comparación de resultados.

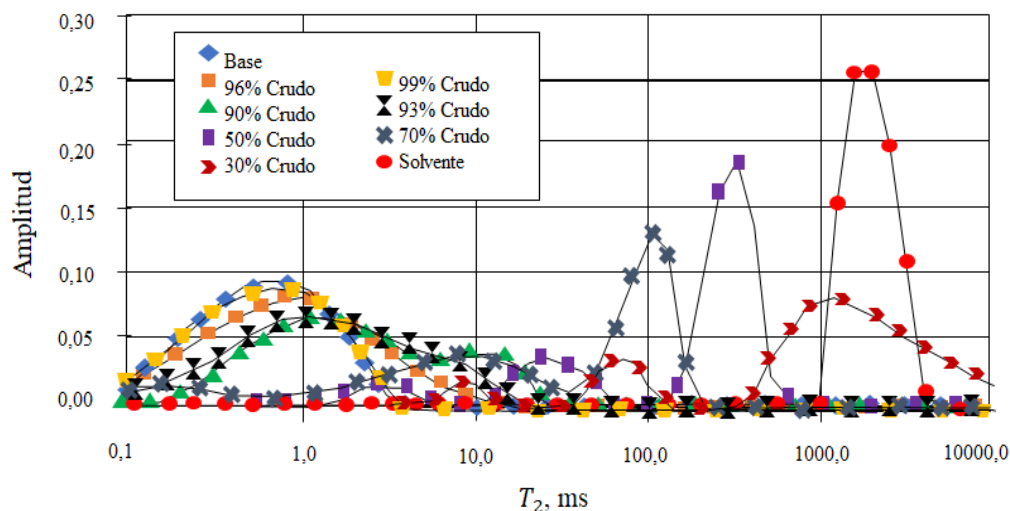
El procedimiento con RMN de bajo campo, se basó en el modelo de (J. Bryan et al., 2005), donde los parámetros RHI y T_{2gm} se utilizan para calcular la viscosidad como sigue:

Donde μ es la viscosidad en [cP] y α y β son constantes.

$$\mu = \frac{\alpha}{RHI^\beta T_{2gm}} \quad (4)$$

Los espectros de resonancia se midieron a condiciones estándar de 25°C y 1 Atm de presión, al igual que en las pruebas convencionales, las mezclas produjeron espectros donde se diferenciaba muy claramente el incremento del tiempo de relajación a medida que incrementaba la cantidad de solvente añadido, esto se debe a que la mezcla adquiere un mayor número de átomos de hidrógeno cuando su viscosidad disminuye, en función de la concentración de solvente añadido y por lo tanto, se relajará en un tiempo mayor, como se ve en la Figura 13.

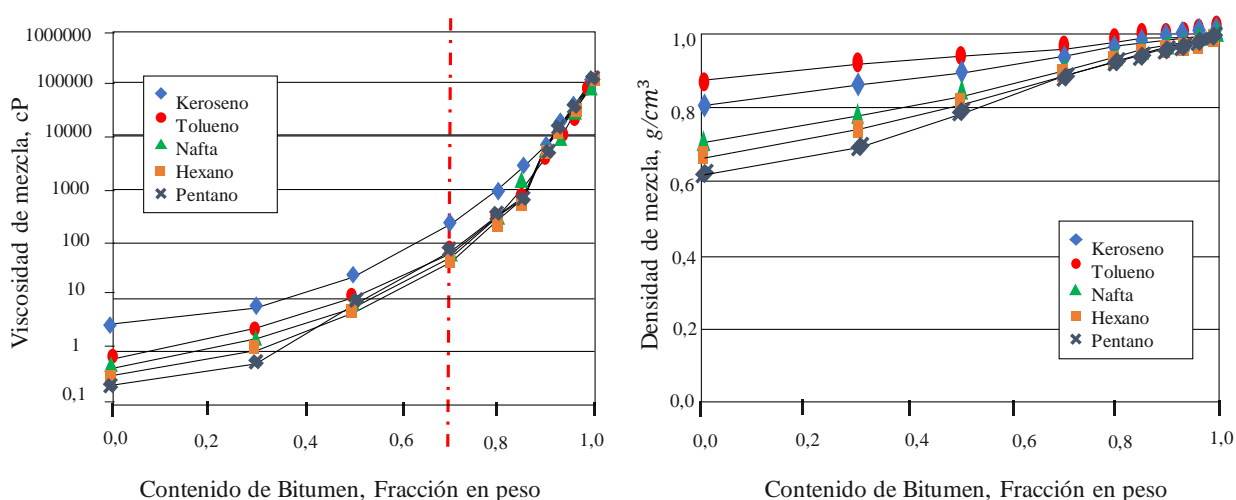
Figura 13.
Cambio del espectro de RMN a diferentes concentraciones de solvente.



Tomado y Modificado de: Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. Canadian International Petroleum Conference 2003, CIPC 2003, 6, 22–28. <https://doi.org/10.2118/2003-031>

Con los parámetros obtenidos mediante el procesamiento matemático se estima la viscosidad y se compara con los resultados obtenidos mediante el modelo de Cragoe. Como se aprecia en la Figura 14, la adición del solvente cambia las propiedades de los crudos más viscosos de manera diferente que en crudos menos viscosos y esto también depende de su naturaleza.

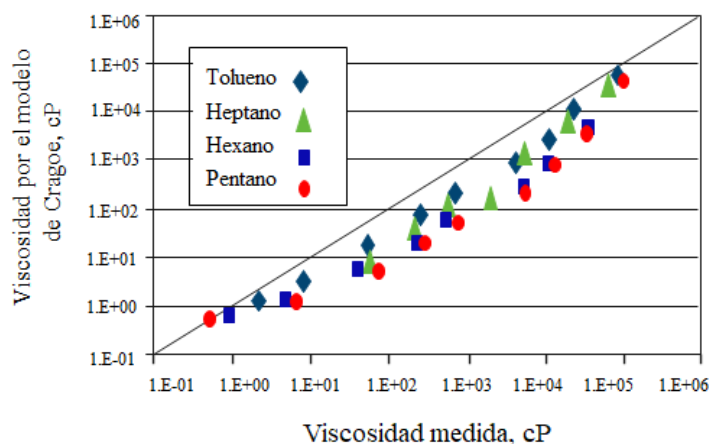
Figura 14.
Cambio en la viscosidad y la densidad con la adición de solvente.



Tomado y Modificado de: Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. Canadian International Petroleum Conference 2003, CIPC 2003, 6, 22–28. <https://doi.org/10.2118/2003-031>

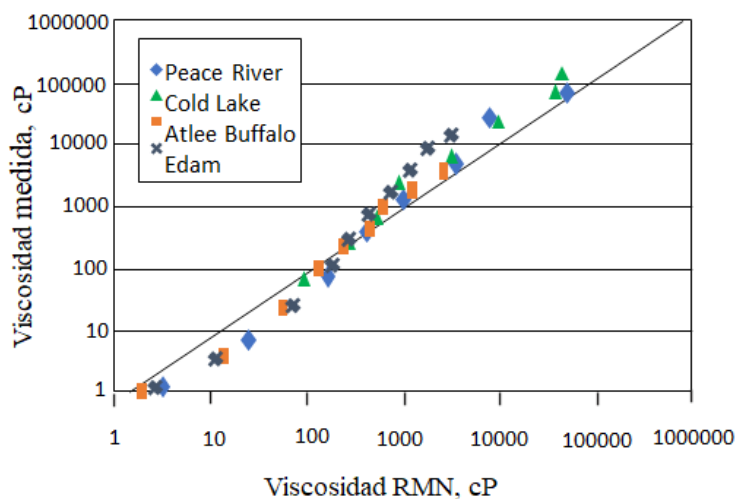
Finalmente, todas las viscosidades calculadas con el modelo de Cragoe fueron menores a las calculadas con la técnica convencional. Este modelo requiere las viscosidades y la concentración de los líquidos y presenta una limitación para predecir la viscosidad de una mezcla cuando no sea conocida la concentración de los componentes. Las estimaciones de viscosidad halladas según estos modelos se presentan en las Figuras 15 y 16.

Figura 15.
 Comparación entre las viscosidades obtenidas por el método Cragoe vs. Técnica convencional.



Tomado y Modificado de: Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. Canadian International Petroleum Conference 2003, CIPC 2003, 6, 22–28. <https://doi.org/10.2118/2003-031>

Figura 16.
 Comparación entre las viscosidades obtenidas mediante RMN vs. Técnica convencional.



Tomado y Modificado de: Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. Canadian International Petroleum Conference 2003, CIPC 2003, 6, 22–28. <https://doi.org/10.2118/2003-031>

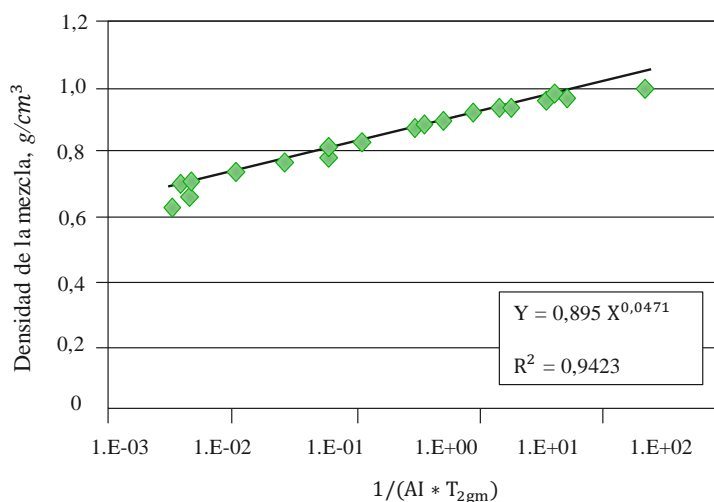
La evaluación de la densidad se desarrolla de manera similar realizando mediciones con ambas técnicas, es decir, RMN y técnica convencional, donde los parámetros de resonancia empleados para la estimación son el AI y el T_{2gm} , como un producto, cuyo valor inverso es inversamente proporcional a la densidad de la mezcla como se ve en la ecuación (5).

$$\rho_{mix} = \frac{\alpha'}{(AI * T_{2gm})^{\beta'}} \quad (5)$$

La densidad según la tendencia de la Figura 17 decrece linealmente conforme el contenido de solvente aumenta, además los parámetros relacionados del AI y el T_{2gm} cambian con el contenido de crudo, es decir, a mayor contenido de crudo en la mezcla menor será el valor que tomen estos parámetros.

Figura 17.

*Correlación entre la densidad y $1/(AI * T_{2gm})$ parámetros RMN.*



Tomado y Modificado de: Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. Canadian International Petroleum Conference 2003, CIPC 2003, 6, 22–28. <https://doi.org/10.2118/2003-031>

De esta manera se concluyó que la adición de los solventes produce un decrecimiento lineal en la densidad del crudo. Además, se observó que las propiedades cambian significativamente con la adición de pequeñas cantidades de solvente y este cambio en el comportamiento es más severo en crudos altamente viscosos que en crudos livianos. Y más representativo cuando se emplean solventes parafínicos. Así se comprueba que la RMN es una muy buena herramienta para la predicción de densidad y viscosidad en mezclas entre crudos pesados o bitumen y solventes livianos.

(Barbosa et al., 2016), en este estudio, los autores plantean una alternativa para cuantificar el número ácido total y el contenido de azufre a partir de la aplicación de RMN de bajo campo. Los métodos tradicionales utilizados para determinar el índice de acidez total (TAN) y el contenido de azufre son laboriosos, utilizan solventes orgánicos tóxicos, procedimientos analíticos complejos y destruyen la muestra. En contraste, el método de resonancia magnética nuclear de bajo campo no presenta tales inconvenientes.

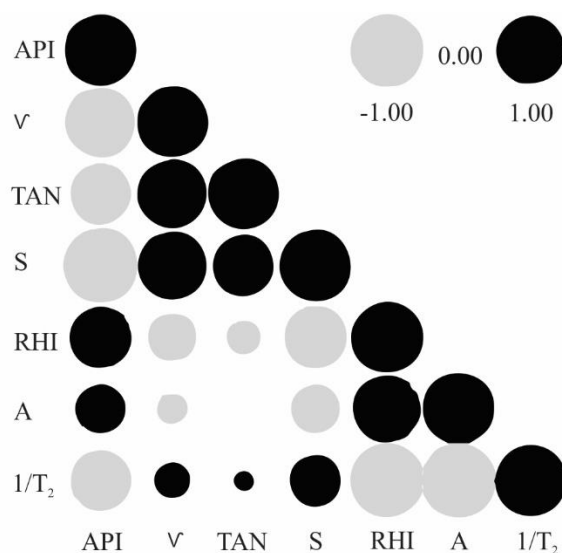
Para el desarrollo de la investigación se usaron un total de 40 muestras de petróleo emulsionadas de forma natural producidas en tres campos. Los experimentos de RMN que fueron llevados a cabo para analizar los crudos, utilizaron el espectrómetro Maran Ultra NMR Oxford Instruments que opera a 2.2 MHz para el núcleo ^1H a 27.5°C .

Para para cuantificar el ácido nafténico en el petróleo a través de técnicas convencionales se utilizaron varios métodos, destacando la titulación potenciométrica (ASTM D664), que es un método volumétrico en el que se mide la diferencia de potencial entre los electrodos en función del volumen de disolvente orgánico agregado a la muestra de aceite. En cuanto a la determinación

del azufre en el petróleo se utilizó la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (ASTM D4294).

La correlación entre las propiedades fisicoquímicas del crudo y los parámetros de RMN de bajo campo obtenidos se muestran en la Figura 18, en la cual, cuanto mayor es el círculo, mayor es la correlación entre los parámetros. Se evidencia que existe una relación directa entre la tasa de relajación transversal ($1/T_2$) y la viscosidad cinemática, sin embargo, su magnitud no es muy alta en comparación con el azufre total, el cual, a su vez tiene una mayor correlación con los parámetros de RMN de bajo campo que el TAN. Por otra parte, el parámetro RHI exhibe una relación inversa con las propiedades de TAN y contenido de azufre en el petróleo crudo, mientras que ($1/T_2$) exhibe una relación directa dentro del rango investigado. Los valores de RHI disminuyen con el aumento de TAN y azufre hasta 2mg de KOH/g y 0.5% en peso respectivamente.

Figura 18.
Valores predichos por RMN vs. los medidos por técnica convencional.



Tomado y Modificado de: Barbosa, L., et. Al. (2016). Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. Fuel, 176, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.085>

Finalmente se construyeron modelos para la predicción de estas propiedades utilizando el método MLR con mínimos cuadrados. Los modelos presentaron un coeficiente de determinación ajustado de 0.915 y 0.959 para el contenido de TAN y azufre respectivamente, y una desviación estándar de regresión de 0.30mg KOH/g y 0.051% en peso para el contenido de TAN y azufre respectivamente.

$$TAN = 31,9 - 27,3 - (307) \left(\frac{1}{T_2} \right) + (293)RHI \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

$$S = 5,52 - 4,65RHI - 45,8 \left(\frac{1}{T_2} \right) + 44,0RHI \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

En conclusión, este estudio demostró por primera vez el potencial de la RMN de bajo campo como alternativa a la titulación potenciométrica y la espectrometría de fluorescencia de rayos R.

4. Diseño y Montaje Experimental

Entender cómo funciona la RMN es de vital importancia debido a que los modelos utilizados para la evaluación de diferentes propiedades como la viscosidad y la densidad se encuentran relacionados directamente con conceptos previos que corresponden al principio físico de esta técnica. Por lo anterior, se hace necesario formular dos preguntas que deben aclararse antes de estructurar la fase experimental.

Primero ¿Cómo se opera el equipo?, es decir, qué configuraciones se deben realizar antes de iniciar las mediciones, qué parámetros se deben ajustar, como varía la configuración de la medición de una muestra a otra y sobre todo cuáles son los datos de salida que deben interpretarse.

Segundo ¿Cuál debe ser el proceso?, esta interrogante hace referencia a la fase más específica donde se construye un esquema o diseño experimental que recoge desde el montaje de las muestras hasta el tratamiento de cada variable que interviene en el proceso.

4.1. Parámetros de Resonancia

Para llevar a cabo una medición de resonancia magnética nuclear es fundamental definir los parámetros de calibración del equipo, debido a que cada uno de ellos incide en los resultados obtenidos a partir de la prueba. A continuación, en la Tabla 2 se presenta el resultado de una revisión bibliográfica de investigaciones y estudios realizados con crudos pesados empleando la técnica de resonancia, destacando los valores tomados para los parámetros en cada uno de los estudios.

Tabla 2.
Screening de parámetros para RMN.

Tiempo entre Ecos [ms]	Número de Ecos	Recycle Delay [s]	Número de Escaneos	Frecuencia Equipo [MHz]	Fuente
0.2	5000	12	32	7.5	Sandoval, M. (2018)
0.3	5000	15	49	1.1	Bryan, J.,Manalo, F.,Wen, Y., y Kantzas, A. (2002)
0.16	5000	10	50	1.1	Bryan, J.,Manalo, F.,Wen, Y., y Kantzas, A. (2002)
0.16	5000	1,5	100	1,1	Bryan, J.,Manalo, F.,Wen, Y., y Kantzas, A. (2002)
0.2	512	3	16	2.2	Barbosa,L., Sad, C., Morgan, V., Figueiras, P., y Castro, E.(2016)
0.2	8192	3	16	2.2	Barbosa,L., Sad, C., Morgan, V., Figueiras, P., y Castro, E.(2016)
0.16	5000	10	100	1.78	Niu, Y., y Kantzas, A.(2007)
0.16	5000	10	40	1.78	Niu, Y.,Kantzas,A., y Bryan, J.(2008)
1.5	-	2	40	2	Zhang, Y.,Xiao, L.,Liao, G., y Song, Y.(2016)
5	-	0.5	-	10	Musin,K., y Bobb, I.(2014)
0.3	5000	15	49	1	Bryan,J.,Moon,D., y Kantzas,A.(2005)
0.2	4096	12	32	2	Oliveira, P.,Toledo, I., y Nogueira, C.(2009)
0.2	8192	15	4	2.2	Barbosa,L., y Kock,F.(2015)
0.2	32768	15	4	2.2	Barbosa,L., y Kock,F.(2015)
1.5	-	500	64	2	Romero, P., y Quintairos,M. (2001)
0.4-0.8-1.2	-	-	-	-	Yang, NMR., y Hirasaki, G.(2008)
0.3	5000	15	49	1	Bryan, J.,Mai,A.,Hum,F., y Kantzas, A.(2006).
0.3	5000	-	49	1	Bryan, J., y Kantzas,A.(2005)
0.4	16000	15	128	-	Appel, M., Freeman, J., y Perkins,R. (2000)
0.3	5000	-	-	1	Bryan,J.,Kantzas,A., y Bellehumeur,C. (2002)

La recopilación de los datos anteriores, así como el análisis de cada uno de ellos basados en las similitudes entre las investigaciones consultadas y este estudio, permitió seleccionar los valores considerados como los más convenientes para la ejecución de una adecuada medición con el equipo, como se muestra en la Tabla 3.

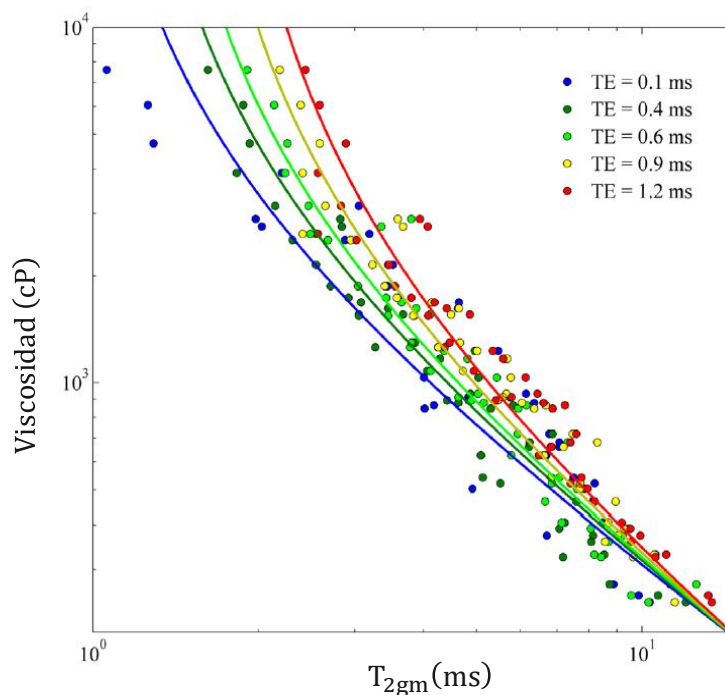
En el caso del tiempo entre ecos, el rango varía entre los valores de 0.2 a 1.5 ms. Es importante resaltar que este parámetro como dato de entrada para la configuración del equipo, debe ser un valor seleccionado adecuadamente para las muestras en estudio, puesto que una asignación incorrecta del valor puede generar la sobre o subestimación de la propiedad como se muestra en la Figura 19, o llegar a ocultar o enmascarar regiones del espectro que pueden ser de interés (Sandor et al., 2016). En función de lo anterior el valor escogido para este parámetro es 0.5 ms.

Tabla 3.

Parámetros seleccionados para el montaje experimental.

Tiempo entre Ecos [ms]	Número de Ecos	Recycle Delay [s]	Número de Escaneos
0.5	5000	15	32

Figura 19.
Relación entre la viscosidad y el T_{2gm} , para diferentes valores del tiempo entre ecos.



Fuente: Sandor, M., Cheng, Y., & Chen, S. (2016). Improved Correlations for Heavy-Oil Viscosity Prediction with NMR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.004>

4.2. Variables del Proceso

Para el estudio de procesos o sistemas se requiere de la aplicación del método científico, a través de un diseño experimental que consiste en pruebas planeadas adecuadamente, donde las variables de entrada influyen en la calidad de datos de salida a través del proceso que se analiza, el cual en este caso corresponde al paso de la muestra por el equipo de RMN. En este proceso intervienen diversas variables como se puede apreciar en la Figura 20, que deben ser analizadas y clasificadas según su grado de influencia en el experimento. Estas variables o factores pueden ser de tres tipos:

- 3) Factores controlables: Son variables del proceso y/o características de los materiales o los métodos experimentales que pueden ser fijados en un nivel o pueden ser manipulados durante el experimento.
- 4) Factores no controlables: Son variables que no se pueden controlar durante el experimento, sin embargo, un factor no controlable puede convertirse en controlable si se cuenta con el mecanismo o la tecnología apropiada para ello. En el caso del equipo de RMN de bajo campo, no se cuenta con un sistema de control de presión por lo que se trabaja a presión atmosférica.
- 5) Factores estudiados: Son las variables que se investigan en el experimento y que permiten observar su efecto o influencia en las variables de respuesta, que en este caso son las propiedades evaluadas. Estos factores pueden ser o no controlables.

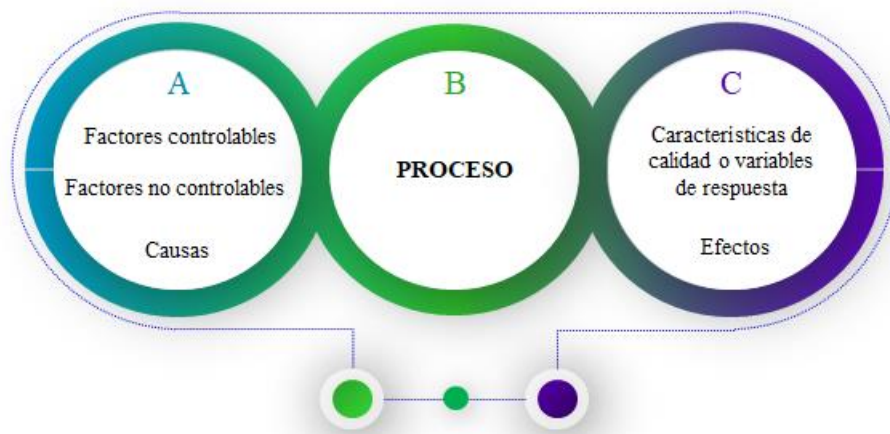
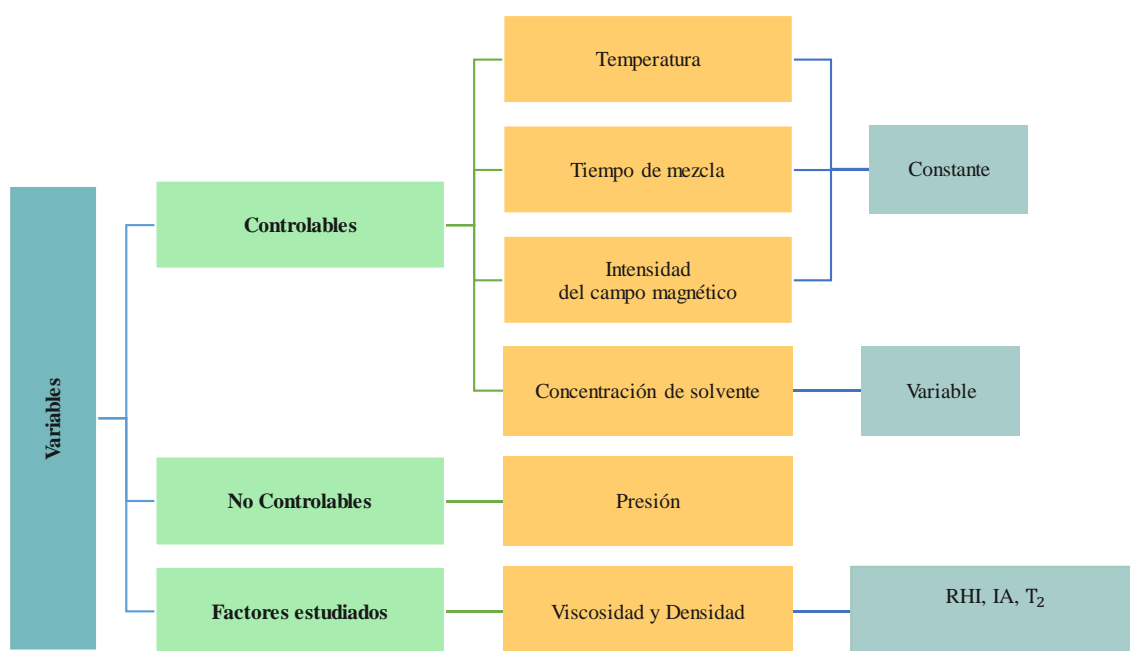


Figura 20. Esquema de las variables que intervienen en un proceso.

Con base en las definiciones anteriores, se evalúan las variables que intervienen en la ejecución de las pruebas experimentales para ambas técnicas, se clasifican y se les asigna el valor correspondiente que tomarán durante el desarrollo de las pruebas. Dicha clasificación se presenta en la Figura 21. La estructura del diseño experimental está basada en un análisis de varianza de un

solo factor que es el montaje empleado para llevar a cabo el estudio de las diluciones, puesto que la concentración del solvente C_s , será el único factor variable en el experimento. Este factor tendrá 12 niveles de aplicación, con 3 réplicas por cada nivel, esto con el fin de asegurar el éxito en las mediciones (Ver Tabla 4).

Figura 21.
Variables clasificadas para el diseño experimental.



La temperatura será constante con un valor de 40°C , al igual que la presión, como se explicó anteriormente, con un valor de 14,7 psi (presión atmosférica). La Intensidad del campo magnético que se aplicará según las propiedades de operación del equipo es de 0.17 Teslas (Martínez & Aguillón, 2017). En el caso del tiempo de mezcla, esta variable es experimental y por lo tanto se obtendrá de la valoración del comportamiento de las mezclas en el laboratorio. A partir de los resultados, dicho valor será constante para todas las mediciones.

Tabla 4.
Niveles de aplicación para dilución.

C_s [%m/m.]	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3
0	1	2	25
2	3	4	26
4	5	6	27
6	7	8	28
8	9	10	29
10	11	12	30
12	13	14	31
15	15	16	32
30	17	18	33
50	19	20	34
70	21	22	35
100	23	24	36

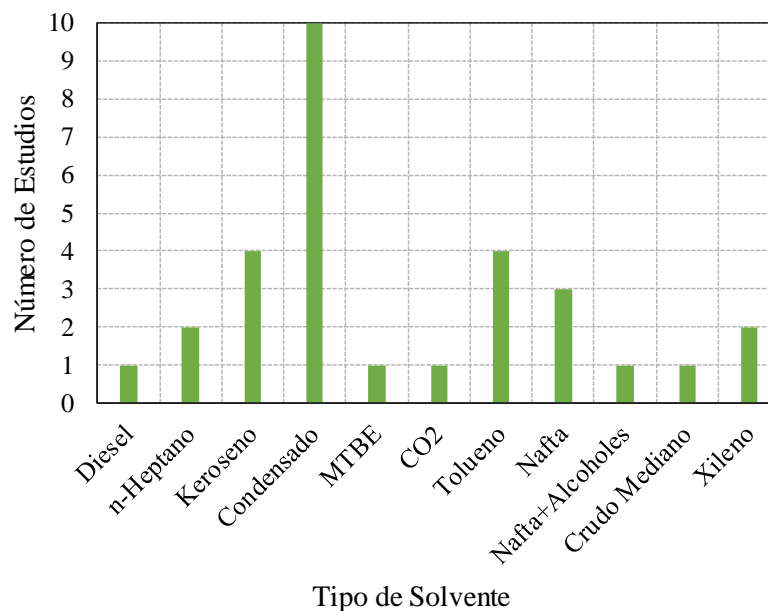
4.3. Selección del Solvente

El proceso de dilución como primer paso para el montaje experimental requiere de la selección de un solvente óptimo que cumpla con unos criterios técnicos. Es importante aclarar que el uso de un solvente en este estudio obedece únicamente a la necesidad de obtener un rango de viscosidades amplio para las mediciones, pues no fue posible acceder a otros tipos de crudos pesados colombianos para la elaboración de las muestras.

Para esta investigación se empleó el trabajo realizado por Monsalve, L. y Pinzón, L. en el 2017. En este se evaluó un proceso de dilución para un crudo pesado de 13.5 °API (Crudo Castilla), considerando 4 tipos de solventes: Nafta, Tolueno, Xileno y Condensado. Estos fueron

seleccionados de acuerdo con una revisión bibliográfica en función del número de estudios e investigaciones realizadas de cada solvente en la industria petrolera como se observa en la Figura 22.

Figura 22.
Estadísticas de estudios realizados por solvente.



Tomado y modificado de Monsalve, L., & Pinzón, C. (2018). Evaluación Técnico-Financiera de la Implementación de Diluyentes en un Campo de Crudo Pesado Colombiano. UIS, 1–89.

Los criterios de selección considerados fueron: porcentaje de reducción de viscosidad, efectividad del solvente, compatibilidad con el crudo y disponibilidad, obteniendo el screening de la Tabla 5.

El primer parámetro es el porcentaje (%) de reducción de viscosidad, el cual hace referencia al rendimiento del solvente, sea alto o bajo dependiendo de qué tanto disminuya la viscosidad al agregar una cantidad conocida de solvente a la muestra.

Por otro lado, el segundo parámetro es la eficiencia del solvente, la cual define la implementación del solvente en función de la cantidad necesaria añadida para reducir la viscosidad de la mezcla a un valor determinado.

La compatibilidad, se considera como tercer parámetro, pues la mezcla entre el crudo y el solvente debe presentar un alto grado de compatibilidad o de lo contrario se podría inducir precipitación de asfáltenos los cuales alterarían los resultados de la medición.

Estos parámetros se encuentran valorados bajo 3 conceptos, por ejemplo, en el criterio de % reducción de la viscosidad, los conceptos son Aplicable, Aceptable y no Aceptable, donde el tolueno al reducir la viscosidad en un 80 a 100% obtuvo una valoración de 5 puntos, que corresponde a “Aplicable”, de igual forma se realiza la puntuación para los demás criterios y solventes. (Ver Tabla 5)

A cada parámetro de selección le fue asignado un porcentaje de importancia de acuerdo con las necesidades del estudio, que fueron 40% para la compatibilidad, 30% para la eficiencia del solvente, 20% para el % de reducción de la viscosidad y 10% para la disponibilidad.

Tabla 5.
Screening de valoración para selección de solvente.

Parámetros de Selección	Screening		Solventes			
	Valoración Numérica		Xileno	Condensado	Tolueno	Nafta
% Reducción de viscosidad	Aplicable	5	80-100	80-100	80-100	80-100
	Aceptable	3	-	-	-	-
	No aceptable	0	-	-	-	-
Eficiencia del Solvente	Aplicable	5	-	-	0-15	-
	Aceptable	3	16-29	16-29	-	16-29
	No aceptable	0	-	-	-	-
Compatibilidad	Compatible	5	SI	-	SI	-
	Aceptable	3	-	SI	-	SI
	Precipitación de Parafinas y Asfáltenos	0	-	-	-	-
Disponibilidad	Regional	5	-	SI	-	-
	Nacional	3	SI	-	SI	-
	No disponible	0	-	-	-	SI

La variable de mayor valoración es la compatibilidad, como parámetro fundamental para evitar problemas y enmascaramiento durante las mediciones que serán realizadas, lo cual permitirá garantizar la confiabilidad en los resultados. La eficiencia del solvente es el segundo criterio más importante, debido a que se espera optimizar al máximo las cantidades aplicables del solvente en la mezcla. Por otro lado, no se requiere una alta reducción de viscosidad, pues los valores de análisis se manejarán entre los rangos de viscosidad para crudos pesados, razón por la cual este parámetro se considera en último lugar al igual que la disponibilidad del solvente.

De acuerdo con los porcentajes establecidos y la valoración presentada en la Tabla 5, se llevó a cabo la sumatoria y la conversión equivalente de los puntos de acuerdo con el porcentaje correspondiente a cada criterio. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6.

Ponderación de resultados finales para la selección del solvente.

Parámetros de Selección	Xileno	Condensado	Tolueno	Nafta
% Reducción de viscosidad	20	20	20	20
% Solvente	18	18	30	18
Compatibilidad	40	24	40	24
Disponibilidad	6	10	6	0
Ponderado	84	72	96	62

Los resultados mostrados permiten concluir que el Tolueno es el solvente óptimo más compatible con el crudo para la obtención de las muestras de estudio, obteniendo un puntaje de 96 en el estudio, resaltando una vez más que este producto no genera precipitación de asfaltenos.

4.4. Metodología Experimental

El aspecto fundamental para desarrollar una práctica de laboratorio segura y confiable es el correcto seguimiento del procedimiento o metodología existente para ello, la cual puede o no estar estandarizada. Para el caso de medición de viscosidad y densidad de mezclas mediante resonancia magnética nuclear de bajo campo no se tiene disponibilidad de una norma internacional. Por lo anterior, fue indispensable durante el proceso de experimentación el registro de las bitácoras de laboratorio que permitieron consolidar todos los reportes y sintetizar el procedimiento final que debe seguirse para cada fase planeada en la medición de viscosidad y densidad de mezclas entre

crudo pesado y solvente. Esta consolidación se obtuvo a partir de más de 15 prácticas de laboratorio ejecutadas en un período de 4 meses. La totalidad de la fase experimental del proyecto se realizó en el Parque Tecnológico Guatiguará, sede UIS, ubicado en el municipio de Piedecuesta-Santander, en los laboratorios del Grupo de Recobro Mejorado (GRM) y el grupo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Antes de interactuar con el equipo de resonancia se debe realizar la preparación de las mezclas de análisis, que corresponde a la fase previa experimental en el laboratorio GRM.

Se extrajo inicialmente un volumen requerido, de 250 mL de crudo Teca y tolueno (Ver Figura 23).

Figura 23.
Envase de muestra de crudo.



Para la elaboración de las diluciones, previamente se determinó que estas se trabajarían con porcentajes en masa utilizando una base de cálculo de 100 g por muestra. Por lo cual se procedió a llenar los recipientes madre con la cantidad de crudo correspondiente en función de la concentración requerida para cada mezcla como se aprecia en la Tabla 7.

Tabla 7.
Masa de crudo para cada muestra.

	M2	M4	M6	M8	M10
W_{frasco} (g)	137.904	138.000	138.000	139.599	139.189
W_{total} (g)	236.578	234.108	232.828	231.851	229.708
W_{crudo} (g)	98.674	96.108	94.828	92.252	90.519
	M12	M15	M30	M50	M70
W_{frasco} (g)	139.844	138.466	138.131	139.36	138.611
W_{total} (g)	228.329	223.569	208.195	189.685	168.766
W_{crudo} (g)	88.485	85.103	70.064	50.325	30.155

Se procede con la adición del tolueno y se mezcla durante 20 minutos, empleando un mezclador mecánico y un mezclador magnético (10 minutos por mezclador). Posteriormente, se utilizan 6 g de muestra en cada tubo de ensayo para las mediciones con RMN de bajo campo, en donde se emplea el software Minispec NF para la ejecución de las pruebas en el equipo. El funcionamiento, manejo y operación de éste se presentan detalladamente en el Apéndice A.

Para garantizar uniformidad en los resultados se ajusta el mismo *Gain* para todas las muestras, este valor se selecciona de acuerdo con la función *Tune Gain* del equipo para cada mezcla, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 8. Con el fin de mantener la integridad del equipo y asegurar las mejores mediciones para el número de átomos ^1H se seleccionó el valor menor de la tabla de resultados, en este caso 63 dB.

Tabla 8.
Valores de Gain y T_2 obtenidos para las muestras.

Muestra	Gain (dB)
Crudo Base	75
M2	72
M4	71
M6	70
M8	70
M10	68
M12	67
M15	66
M30	65
M50	65
M70	65
AGUA	63

5. Técnica Convencional

Para llevar a cabo la evaluación de la densidad y la viscosidad a partir de la técnica convencional se emplea un viscosímetro Stabinger 3001 que se encuentra ubicado en las instalaciones del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), la medición se fundamenta en la norma ASTM D7042-

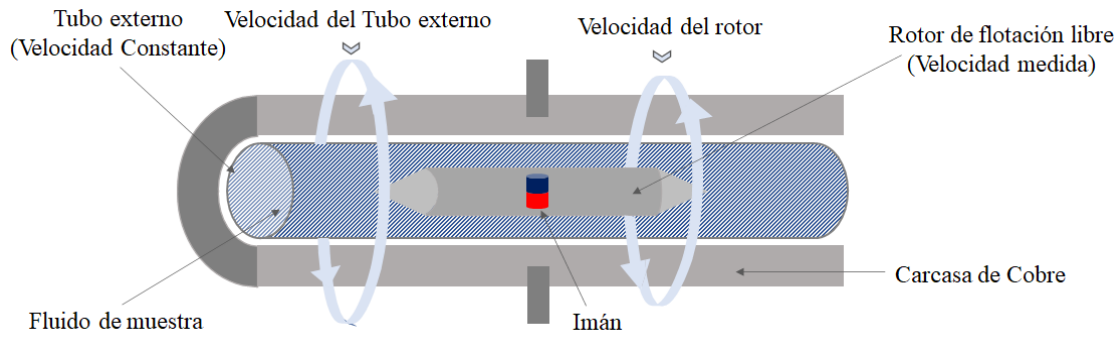
D4052 y se realiza para las 12 muestras a 40°C disponiendo de un volumen de 30mL para cada dilución y 150mL para la muestra de Crudo Base.

El funcionamiento de este viscosímetro de rotación se basa en el principio de medición Couette, basado en el flujo provocado entre dos cilindros concéntricos, de esta manera, se constituye una celda de medición de viscosidad (Ver Figura 24) que contiene un tubo externo que rota a una velocidad constante, el cual se llena con el fluido de muestra. Además, al interior del tubo se encuentra un rotor de medición que flota libremente en la muestra y que tiene incorporado un imán que produce un efecto magnético, retardando el movimiento del rotor el cual simultáneamente está influenciado por las fuerzas de cizallamiento de la muestra.

A un tiempo determinado del inicio de la medición, el rotor alcanza un equilibrio entre el efecto generado por la corriente inducida a través del imán, que lo retrasa, y las fuerzas de cizallamiento de la muestra, que lo impulsan, donde su movimiento final está dado por una velocidad estable, que es indicativa de la viscosidad del fluido.

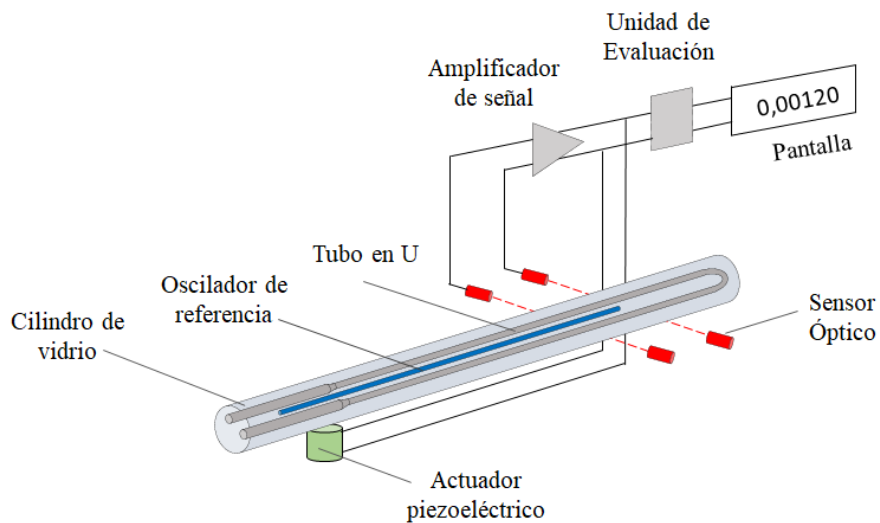
Por otra parte, este equipo también incluye una pequeña celda para la medición de la densidad (Ver Figura 25), que consiste en un tubo en U que es excitado electrónicamente para que oscile a una frecuencia de resonancia fundamental, la cual es monitoreada por unos sensores ópticos que captan las variaciones de estas oscilaciones en función del cambio de la cantidad de masa en el tubo. Un sistema de imanes puede emplearse para ejercer la excitación electrónica en el tubo y mantener el sistema oscilando, sin embargo, los imanes ejercen un peso adicional sobre el sensor que repercute de forma negativa en la precisión de la medición.

Figura 24.
Celda para medición de viscosidad.



Tomado y modificado de Anton Paar. (2016). Stabinger Viscometer Series. (p. 12).

Figura 25.
Celda para medición de densidad.



Tomado y modificado de Anton Paar. Medición de densidad y densidad: Anton Paar Wiki, from <https://wiki.anton-paar.com/en/density-and-density-measurement/#parts-of-a-digital-density-meter>

La celda de densidad para este equipo posee un oscilador tipo W, que se caracteriza por tener tres curvas de las cuales dos: la primera y la última, oscilan entre sí en direcciones opuestas como se observa en la Figura 26. El principio matemático para llevar a cabo la medición se basa en la siguiente correlación que está en función del periodo de oscilación medido (τ) y las constantes (A, B) propias del instrumento.

$$\rho = A * \tau^2 - B \quad (8)$$

Figura 26.
Tubo en U oscilante tipo W.



Tomado y modificado de Anton Paar. Tecnología de tubo en U en medidores digitales de densidad de laboratorio: Anton Paar Wiki. from <https://wiki.anton-paar.com/en/u-tube-technology-in-digital-laboratory-density-meters/>

5.1. Resultados

A continuación, en la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica convencional para la viscosidad y la densidad de las 12 muestras estudiadas, los cuales representarán el valor real con el cual serán obtenidos los porcentajes de error y las desviaciones de las estimaciones que se obtengan con la técnica de resonancia magnética nuclear de Bajo Campo.

Para esta investigación se observa que la muestra de Crudo Base presenta una viscosidad de 6105 cP y partir de este valor se inicia el proceso de reducción de viscosidad con la adición del tolueno, para obtener en la muestra M70 un valor de 2.8734 cP. Es de vital de importancia destacar,

que los crudos pesados se encuentran en un rango de viscosidad entre 100 y 10,000 cP y una gravedad entre 22.3 a 10 °API (Curtis et al., 2003), por lo anterior, se identifican algunas muestras que se encuentran por debajo de este rango de viscosidad (M15-M30-M50-M70) y por lo tanto, no van a ser tenidas en cuenta para la aplicación de la técnica de resonancia magnética nuclear.

Tabla 9.

Resultados para viscosidad y densidad mediante la Técnica Convencional.

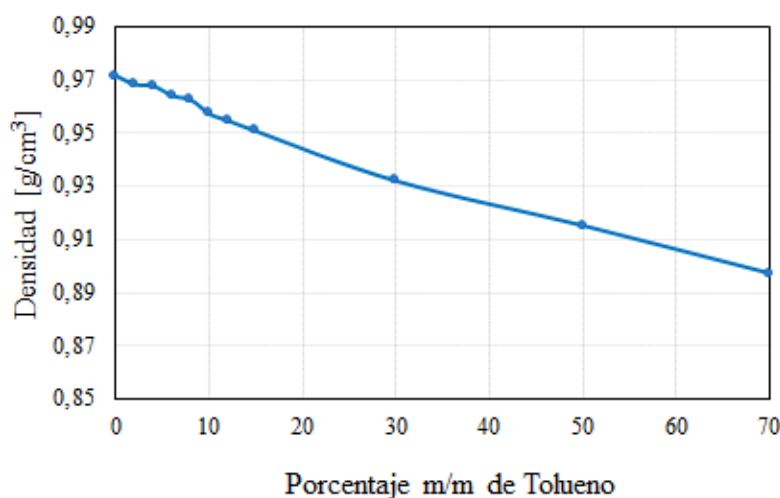
Muestra	Viscosidad		Densidad
	[cP]	[mm ² /s]	[g/cm ³]
	40 °C	40 °C	40 °C
Crudo Teca deshidratado -Blanco 1	6105.5	6284.4	0.97154
Crudo TECA diluido con Tolueno (2% m/m de Tolueno) - M2	3498.5	3612.7	0.96837
Crudo TECA diluido con Tolueno (4% m/m de Tolueno) - M4	1571.8	1624.3	0.96768
Crudo TECA diluido con Tolueno (6% m/m de Tolueno) - M6	858.74	890.72	0.9641
Crudo TECA diluido con Tolueno (8% m/m de Tolueno) - M8	502.71	522.34	0.96243
Crudo TECA diluido con Tolueno (10% m/m de Tolueno) - M10	269.03	281.07	0.95719
Crudo TECA diluido con Tolueno (12% m/m de Tolueno) - M12	176.53	184.92	0.95463
Crudo TECA diluido con Tolueno (15% m/m de Tolueno) - M15	94.998	99.927	0.95066
Crudo TECA diluido con Tolueno (30% m/m de Tolueno) - M30	15.822	16.978	0.93194
Crudo TECA diluido con Tolueno (50% m/m de Tolueno) - M50	5.227	5.7118	0.91512
Crudo TECA diluido con Tolueno (70% m/m de Tolueno) - M70	2.8734	3.2029	0.89713
Tolueno puro -Blanco 2	0.8613	1.0195	0.84481

Los porcentajes de repetibilidad y reproducibilidad reportados por la norma para los valores presentados en la tabla anterior son respectivamente para la viscosidad 0.1% y 0.54% y para la densidad 0.03% y 0.14%.

En la Figura 27, que relaciona la densidad y la cantidad de tolueno se observa una tendencia lineal entre estas dos variables representadas con el siguiente modelo (Ecuación (9)), el cual se obtiene a partir de una regresión simple, donde el término “Ct” corresponde a la cantidad de masa de tolueno añadida.

Figura 27.

Relación entre la Densidad y el Contenido de Tolueno, resultados ICP.



$$Densidad = -0.0011 * (Ct) + 0.9695$$

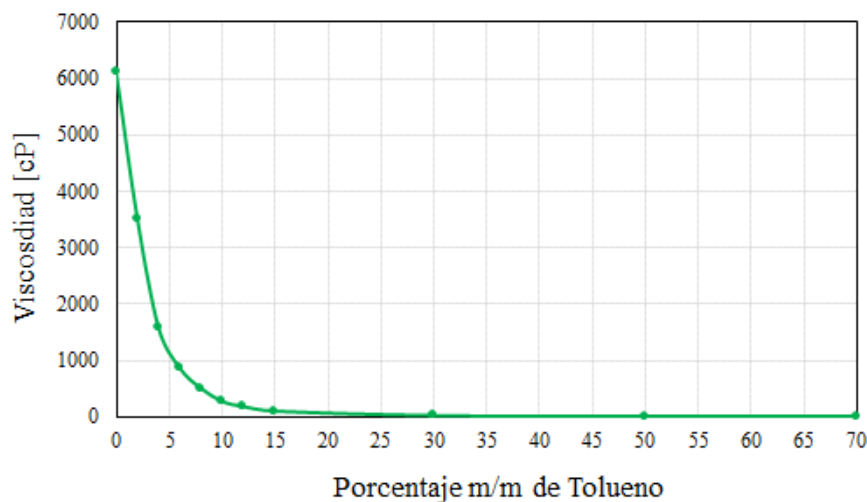
$$R^2 = 0.9889$$

(9)

De esta manera, se tiene que por cada gramo de tolueno agregado se disminuye la densidad en un valor de aproximadamente 0.0011 g/cm^3 a una temperatura de 40°C .

Figura 28.

Relación entre la Viscosidad y el Contenido de Tolueno, resultados ICP.



Por otro lado, la Figura 28 proporciona una curva de viscosidad en función de la cantidad de tolueno, en la que se aprecia la magnitud de la reducción de la viscosidad por efecto de la adición de este solvente. Es evidente observar que al agregar una pequeña cantidad se produce una reducción significativa en la viscosidad, por ejemplo, al agregar 2 g de tolueno a la muestra Crudo Base se reduce en 2607 cP esta propiedad (Ver Tabla 10). Estas reducciones siguen siendo significativas hasta la muestra M12, en la cual se alcanza una disminución de 92.5 cP al haber agregado 2 g más de tolueno, es decir, un total de 12 g añadidos desde la muestra original.

Ahora bien, al aumentar un gramo más, es decir, al agregar 3 g en la muestra M15, solo se logró disminuir la viscosidad en un valor de 81.5 cP. De otra forma también se puede observar, por ejemplo, que al aumentar la cantidad de tolueno en 15 g, que corresponde al intervalo entre la muestra M15 a M30, la disminución alcanzada fue mucho menor a pesar de que la masa añadida fue 3 veces mayor que en el caso anterior.

Tabla 10.

Efectos del tolueno en el porcentaje de reducción de la viscosidad en las muestras estudiadas.

Muestra	% m/m de Tolueno	Viscosidad [cP]	Reducción de Viscosidad [cP]
Crudo Base	0	6105.5	-
M2	2	3498.5	2607
M4	4	1571.8	1926.7
M6	6	858.74	713.06
M8	8	502.71	356.03
M10	10	269.03	233.68
M12	12	176.53	92.5
M15	15	94.998	81.532
M30	30	15.822	79.176
M50	50	5.227	10.595
M70	70	2.8734	2.3536

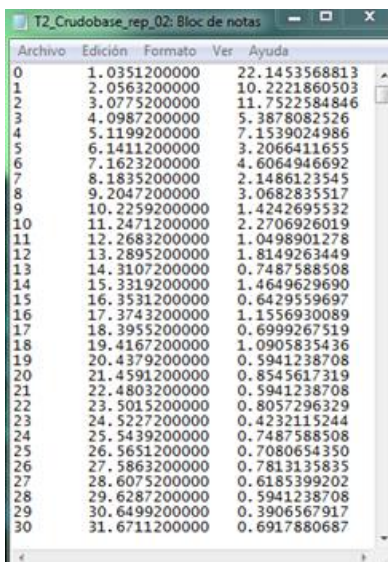
Finalmente se puede afirmar que, en el proceso de dilución de crudo pesado la eficiencia del solvente no es proporcional a la cantidad de masa de solvente añadida, debido a que en concentraciones mayores al 12% en peso la reducción de la viscosidad no es tan significativa.

6. Técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Bajo Campo

Los datos de los espectrómetros modernos se obtienen en el dominio del tiempo (Atta-ur-Rahman et al., 2016), de modo que una vez finalizada la medición con el equipo de resonancia, el software Minispec NF emite un informe con formato “.dps”, el cual es un archivo que contiene tres columnas, la primera indica la cantidad de datos, la segunda corresponde al tiempo de la prueba y la tercera a la intensidad obtenida para la muestra (Ver Figura 29).

Figura 29.

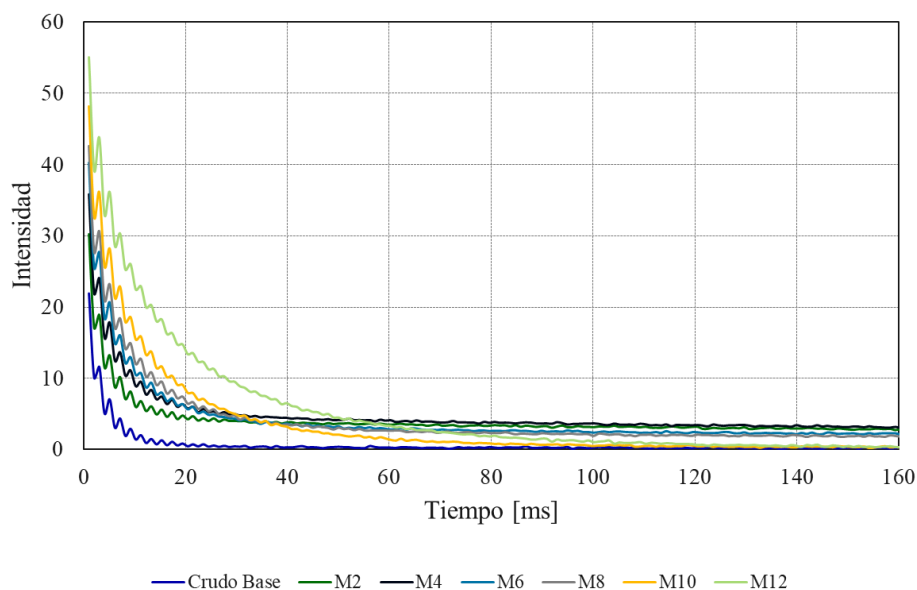
Archivo de extensión “.dps” que contiene la información en bruto de la muestra analizada por RMN.



Row	Value 1	Value 2
0	1.0351200000	22.1453568813
1	2.0563200000	10.2221860503
2	3.0775200000	11.7522584846
3	4.0987200000	5.3878082526
4	5.1199200000	7.1539024986
5	6.1411200000	3.2066411655
6	7.1623200000	4.6064946692
7	8.1835200000	2.1486123545
8	9.2047200000	3.0682835517
9	10.2259200000	1.4242695532
10	11.2471200000	2.2706926019
11	12.2683200000	1.0498901278
12	13.2895200000	1.8149263449
13	14.3107200000	0.7487588508
14	15.3319200000	1.4649629690
15	16.3531200000	0.6429559697
16	17.3743200000	1.1556930089
17	18.3955200000	0.6999267519
18	19.4167200000	1.0905835436
19	20.4379200000	0.5941238708
20	21.4591200000	0.8545617319
21	22.4803200000	0.5941238708
22	23.5015200000	0.8057296529
23	24.5227200000	0.4232115244
24	25.5439200000	0.7487588508
25	26.5651200000	0.7080654350
26	27.5863200000	0.7813135835
27	28.6075200000	0.6185399202
28	29.6287200000	0.5941238708
29	30.6499200000	0.3906567917
30	31.6711200000	0.6917880687

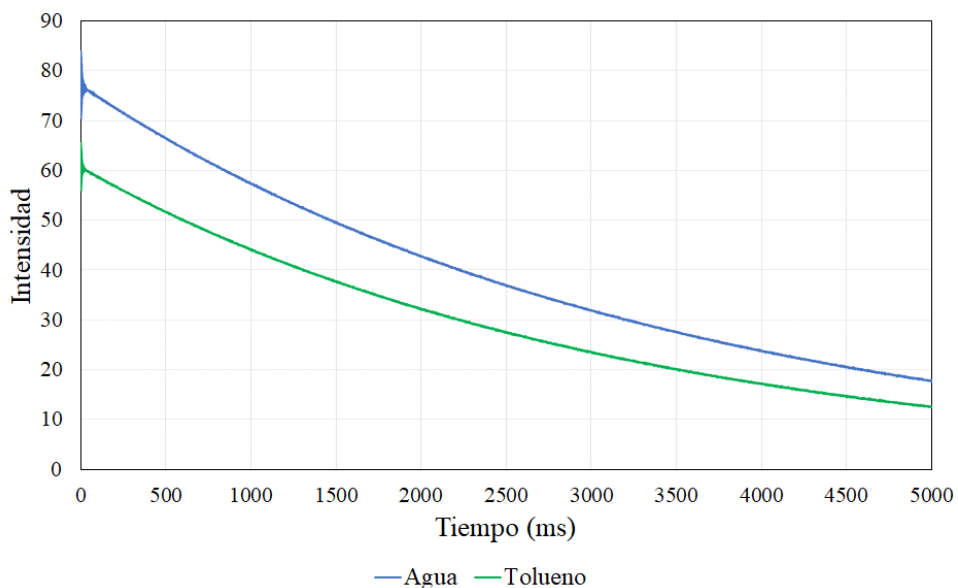
Este par de datos forman una curva FID, la cual se muestra a continuación para las muestras estudiadas (Ver Figura 30). A partir de estos datos se inicia el tratamiento matemático mediante el software especializado Contin, con el fin de obtener una curva de distribución (ILT) del tiempo de relajación transversal (T_2), que será el parámetro base para la evaluación de la viscosidad y la densidad mediante esta técnica.

Figura 30.
Curva de Decaimiento Exponencial obtenida para las muestras en estudio.



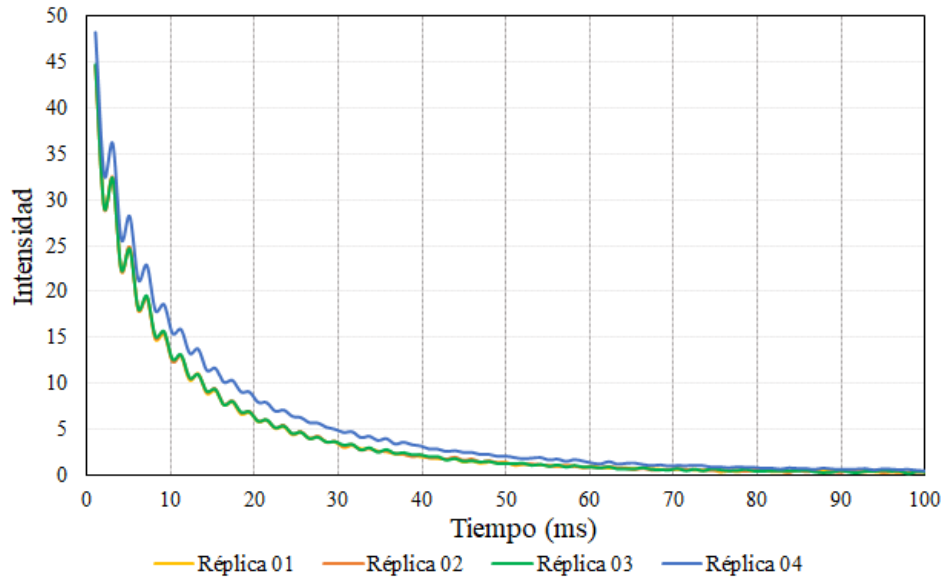
Las Figuras 30 y 31 relacionan la intensidad con el tiempo para los distintos decaimientos en las muestras de estudio. Estos esquemas evidencian el rango de diferentes dinámicas moleculares debido a las posibles distribuciones de tamaño y complejidad que pueden existir (Barbosa et al., 2017). Por ejemplo, una muestra muy viscosa presenta componentes más pesados como resinas y asfáltenos que tienen cadenas más largas, con altos pesos moleculares, haciendo difícil su movimiento; y a medida que las cadenas de carbono son más cortas se tiene una viscosidad menor, esto se refleja en la Figura 30 como las curvas más alejadas del valor de cero (0) en los ejes.

Figura 31.
Curva de Decaimiento Exponencial para compuestos puros.



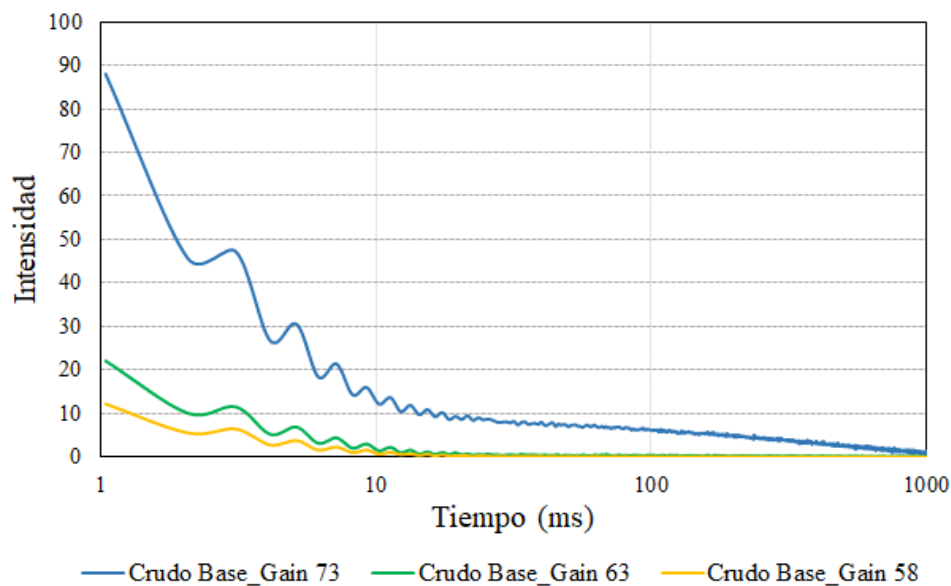
Cuando se tienen varias réplicas de una muestra se puede comprobar la calidad de estas sobreponiendo cada grafica FID. De modo que, observar una tendencia alejada para una réplica implica una posible calibración errónea del equipo o que se tuvo un fallo en la estabilidad del campo magnético. Además, el cambio será mucho más visible cuando se aplique la ILT, pues los espectros generados serán diferentes. La Figura 32 corresponde a la muestra M10, que posee 4 réplicas obtenidas de manera consecutiva en el equipo, utilizando los mismos parámetros de calibración RMN, aun así, la réplica número 4 presenta un comportamiento diferente, por lo que no se debe tener en cuenta para la valoración de la viscosidad y densidad o debe repetirse.

Figura 32.
Curvas de Decaimiento Exponencial para una muestra con 4 réplicas.



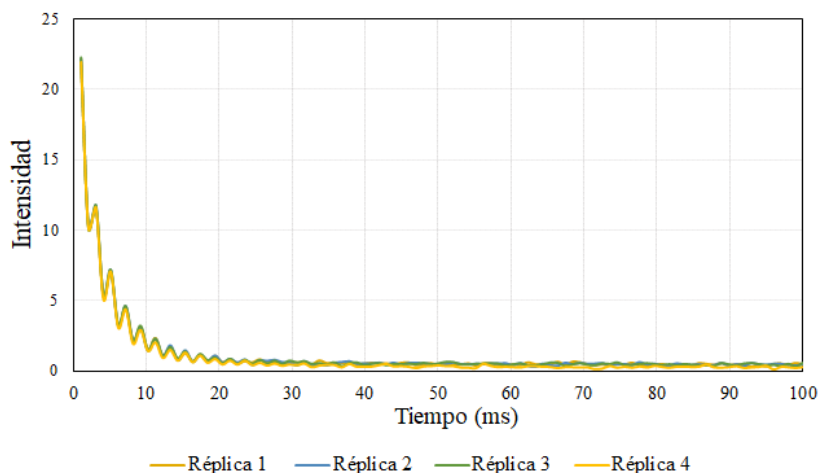
La Figura 33 permite observar los diferentes decaimientos que se pueden obtener al cambiar el valor del *Gain*, los cuales presentan variaciones en la amplitud y por lo tanto infieren resultados diferentes en la evaluación de la viscosidad o densidad. Es importante recordar, que el valor del *Gain* ajustado para todas las muestras fue de 63 dB.

Figura 33.
FID para tres réplicas de Crudo Base con diferentes ajustes del Gain.



A continuación, se muestra la FID obtenida para la muestra de Crudo Base con 4 réplicas, utilizando los mismos parámetros de calibración del equipo de RMN, como se evidencia, todas las mediciones son correctas debido a que las curvas se encuentran superpuestas una sobre la otra y por lo tanto, cualquiera de ellas se puede utilizar para el tratamiento matemático. Además, esta misma comparación se llevó a cabo para todas las muestras buscando eliminar mediciones erróneas. (Ver Figura 34).

Figura 34.
Curvas de Decaimiento para la muestra de Crudo Base con 4 réplicas.



Una vez verificadas las curvas FID para cada una de las réplicas de las muestras, se procede a generar las curvas de distribución que relacionan el T_2 con la amplitud de la señal.

6.1. Tratamiento Matemático Mediante Contin - Minispec NF.

Para llevar a cabo el cálculo de la ILT a través del software Minispec NF mediante la aplicación Contin se requiere cargar el archivo de extensión “.dps” obtenido previamente y posteriormente configurar los datos de entrada en la interfaz (Ver Apéndice A), es importante reconocer que a partir de este análisis se obtendrán los parámetros RMN de T_2 , AI y RHI necesarios para la evaluación de la viscosidad.

Inicialmente, se estudian los espectros de los compuestos puros, es decir, los correspondientes a las muestras de Crudo Base, Agua y Tolueno con el fin de identificar el rango de T_2 y amplitud en el cual se deben encontrar las diluciones. De este modo, como se aprecia en las Figuras 35 y 36, el tiempo mínimo de relajación es de 4 ms para el Crudo Base, al ser la muestra más viscosa,

y el máximo de 3400 ms para el Agua que a su vez refleja el mayor valor de amplitud (1577), indicando que las diluciones deben estar por debajo de éste.

Figura 35.
Amplitud vs T_2 para muestra de Crudo Base.

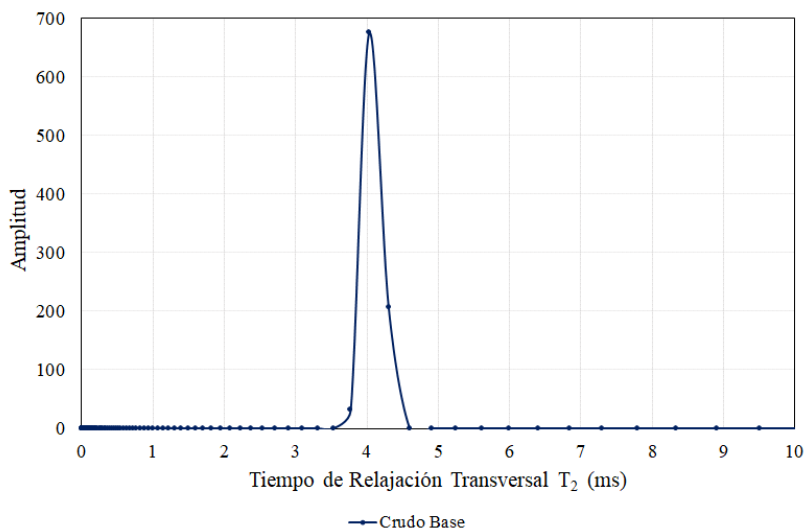
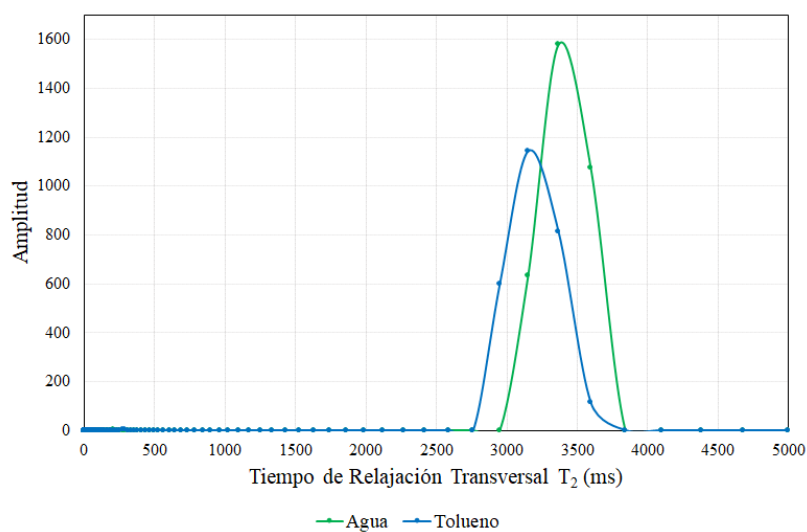


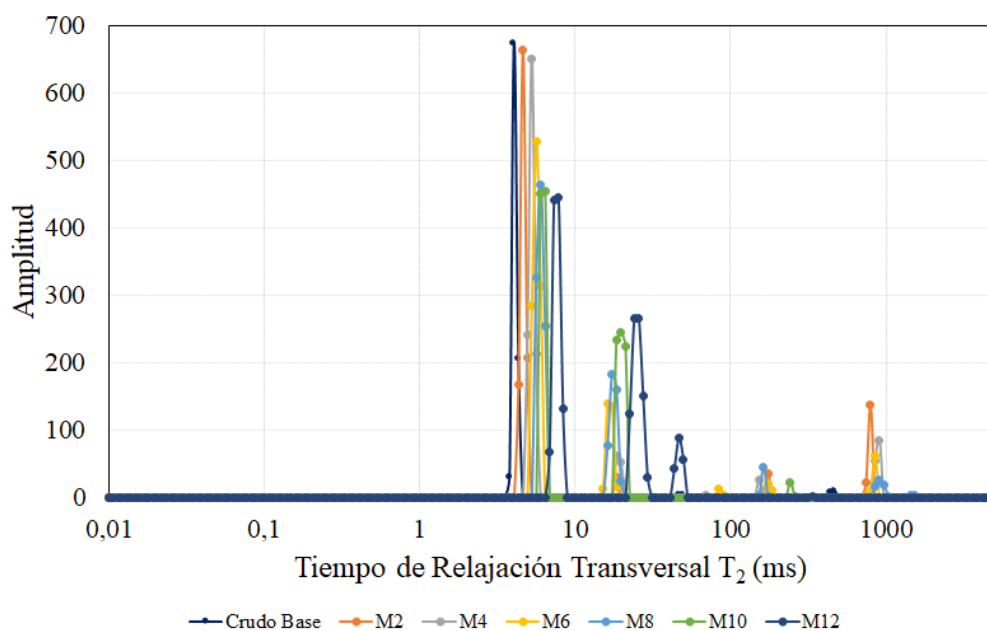
Figura 36.
Amplitud vs T_2 para muestras de Agua y Tolueno.



Los resultados para las demás muestras se presentan en la Figura 37, donde los espectros revelan que a medida que aumenta la cantidad de tolueno añadida, la amplitud de la mezcla disminuye en

la zona de crudo, es decir, T_2 menores a 10 ms (J. Bryan et al., 2005) y hacia la región derecha del espectro se observa la aparición de picos de amplitud que representan las fracciones livianas, en consecuencia, a la adición del solvente en cada una de las mezclas.

Figura 37.
Amplitud vs T_2 para todas las muestras.



7. Estimación de las Propiedades

Para llevar a cabo el análisis comparativo entre los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas, se desarrolla una evaluación dividida en dos aspectos importantes, el primero a nivel cuantitativo, que corresponde a la estimación de las propiedades, cálculo de los porcentajes de error y observación del comportamiento de los parámetros RMN. Y el segundo a nivel cualitativo, en el

cual se tendrán en cuenta las dificultades o ventajas ofrecidas en el ámbito operacional y el desarrollo experimental de las pruebas.

7.1. Evaluación de la Viscosidad.

Después de tener las curvas de distribución mencionadas en el capítulo anterior, se procede a llevar a cabo la evaluación de la viscosidad empleando el modelo propuesto por (Y. Wen et al., 2005) que se muestra a continuación:

$$\eta = \frac{\alpha}{(RHI)^\beta * T_{2gm}} \quad (10)$$

Donde:

η : representa la viscosidad en cP.

RHI: índice relativo de hidrogeno.

T_{2gm} : media geométrica del tiempo de relajación transversal.

α, β : constantes o coeficientes del modelo.

Inicialmente se lleva a cabo el cálculo de la media geométrica del T_2 empleando la siguiente expresión:

$$T_{2gm} = e^{\left(\frac{\sum A_i * \ln(T_{2i})}{\sum A_i}\right)} \quad (11)$$

Donde:

T_{2gm} : media geométrica del tiempo de relajación transversal.

A_i : amplitud obtenida en la medición asociada a un valor de T_{2i} .

T_{2i} : tiempo de relajación transversal asociado a un valor de amplitud.

A continuación, se evalúa el Índice de Amplitud (AI):

$$AI = \frac{\text{Amplitud del fluido}}{\text{Masa del fluido}} \quad (12)$$

Una vez obtenido el Índice de Amplitud se puede calcular el Índice Relativo de Hidrógeno (RHI) mediante la siguiente expresión:

$$RHI = \frac{AI_{oil}}{AI_{water}} \quad (13)$$

Por último, para las constantes α y β del modelo (Ecuación 10) se tabularon los valores reportados en la literatura por (Y. Wen et al., 2005), (J. Bryan et al., 2005) y (J. Bryan et al., 2005) y se llevaron a cabo 24 sensibilidades para la predicción de la viscosidad. La Tabla 11 presenta los diferentes coeficientes experimentales encontrados.

Tabla 11.

Valores experimentales de α & β encontrados en la literatura para crudos pesados diluidos con solventes.

Sensibilidad	α	β	Sensibilidad	α	β	Sensibilidad	α	β
S1	700.6	5.8799	S9	1998.7	4.7831	S17	3172.7	7.4862
S2	703.0	4.8400	S10	2022.0	4.4700	S18	3648.2	7.6407
S3	1150.0	4.5500	S11	2215.7	5.1928	S19	3799.4	2.9762
S4	1198.0	7.6800	S12	2573.7	7.6407	S20	3810.4	6.2026
S5	1411.0	5.3700	S13	2613.0	4.7300	S21	4348.8	3.7721
S6	1442.5	4.7593	S14	2805.2	4.8982	S22	4889.8	3.0007
S7	1693.9	5.2920	S15	2972.8	8.2605	S23	7867.2	2.5966
S8	1749.0	4.6900	S16	3105.8	7.6947	S24	18620	2.1300

El mejor ajuste se logra mediante la sensibilidad S8 que corresponde a los valores 1749 y 4.69 para α y β respectivamente, en donde el porcentaje de error es menor al 5% (Ver Tabla 12).

Tabla 12.
Parámetros de RMN y viscosidad obtenidos para la sensibilidad S8.

Muestra	T2gm	IA	RHI	Viscosidad RMN	Viscosidad Convencional	% Error
Crudo Base	4.0113	148.9327	0.5694	6117.9719	6105.5	0.2043
M2	4.6177	164.7337	0.6298	3311.8830	3498.5	5.3342
M4	5.8884	184.2949	0.7046	1534.4763	1571.8	2.3746
M6	6.3016	204.1776	0.7806	886.8031	858.74	3.2679
M8	7.0312	226.1075	0.8645	492.5515	502.71	2.0208
M10	8.9134	246.5421	0.9426	258.9408	269.03	3.7502
M12	10.5131	257.6491	0.9850	178.5506	176.53	1.1446

Las curvas de viscosidad obtenidas se presentan en las Figuras 38, 39 y 40 y se dividieron en tres grupos para facilitar su visualización respecto a la técnica convencional.

Figura 38.
Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad de 2600 a 6600 cP, por ajuste de coeficientes.

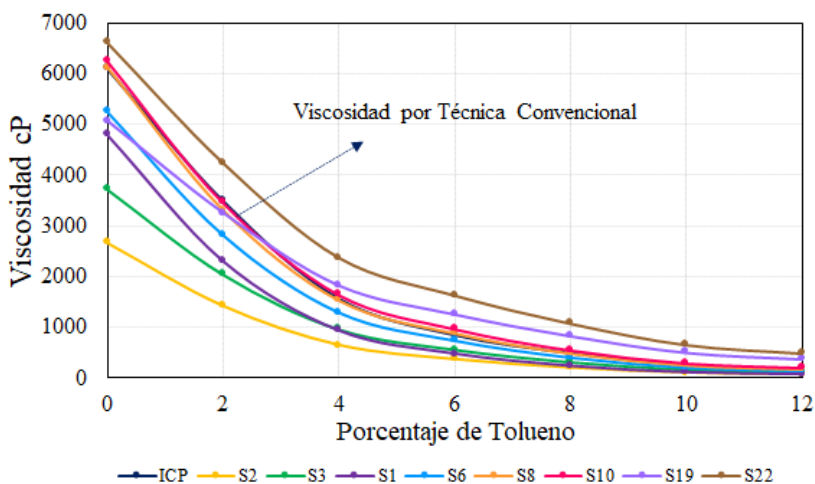


Figura 39.
 Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad de 6000 a 12000 cP por un ajuste de coeficientes.

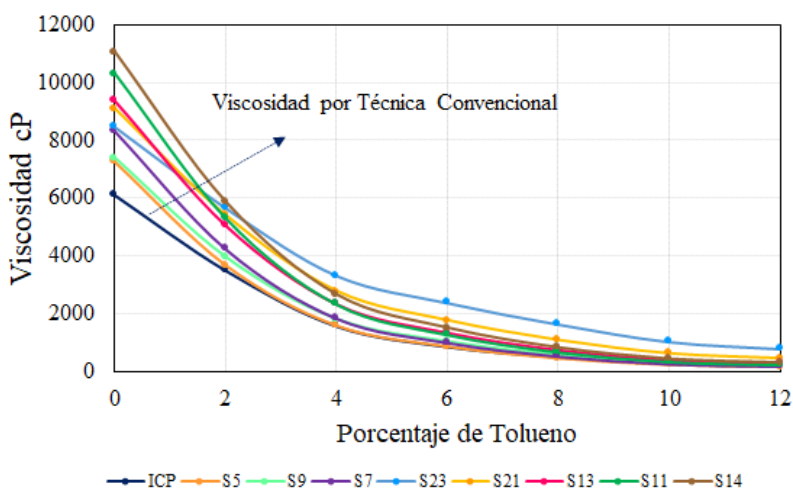
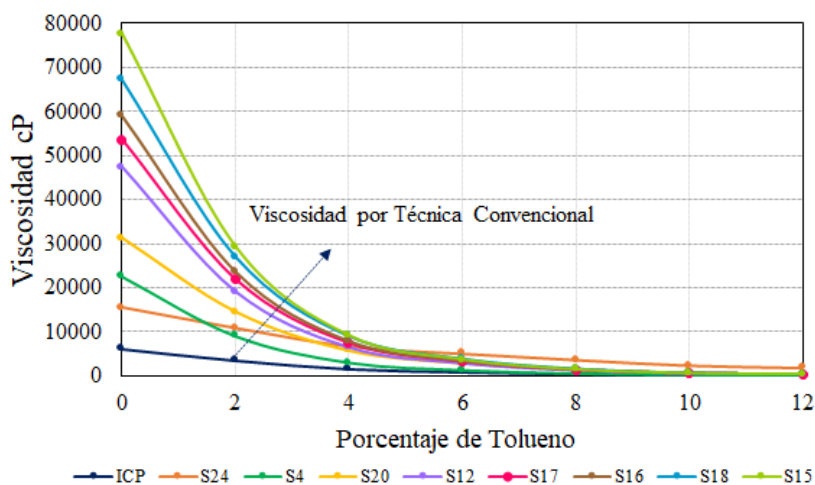


Figura 40.
 Viscosidad vs Porcentaje de tolueno para un rango de viscosidad mayor a 15000 cP por ajuste de coeficientes.



A continuación, se presenta de forma detallada la variación entre los resultados estimados para la viscosidad mediante ambas técnicas de medición y la relación entre los parámetros de RMN.

Inicialmente la Figura 41 muestra una comparación directa entre la curva de viscosidad generada con la sensibilidad S8 y la curva obtenida con la técnica convencional, se puede observar un muy buen ajuste entre ambas con una superposición casi completa, de la misma forma la Figura 42 presenta la tendencia de correlación de estos resultados con un valor del coeficiente de determinación R^2 de 0.999, lo cual refleja los bajos porcentajes de error obtenidos.

Figura 41.

Viscosidad obtenida mediante Técnica convencional vs Porcentaje de tolueno.

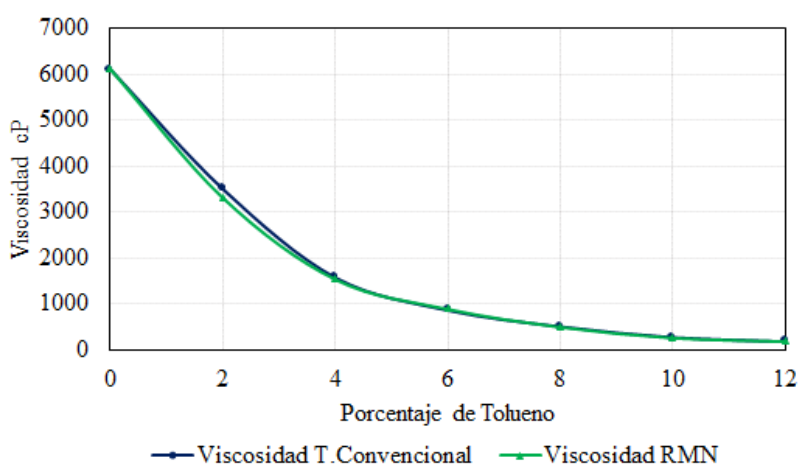
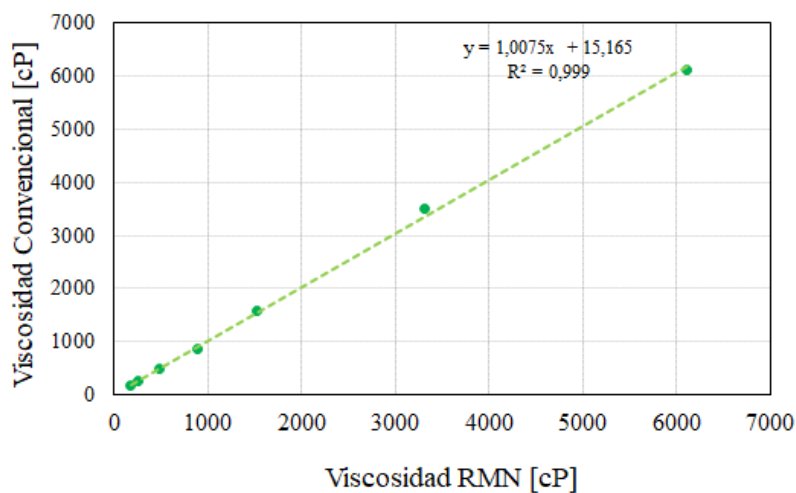


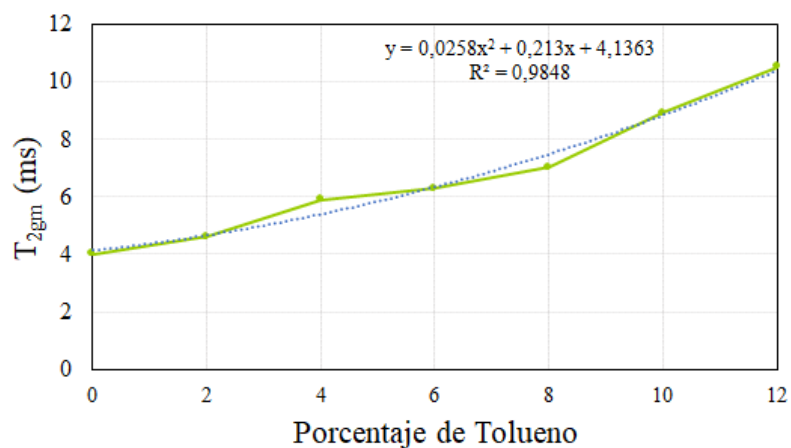
Figura 42.

Comparación entre la viscosidad estimada mediante Técnica Convencional vs viscosidad RMN.



El primer parámetro RMN analizado corresponde al tiempo de relajación transversal T_2 , el cual aumenta en función de la disminución de la cantidad de crudo en la mezcla, tal y como lo reporta la literatura. Un crudo con una alta viscosidad tiende a tener un T_2 muy pequeño, debido al alto peso molecular, relajándose muy rápido (Ver Figura 43 y 44).

Figura 43.
Tiempo de relajación transversal vs Porcentaje de tolueno.

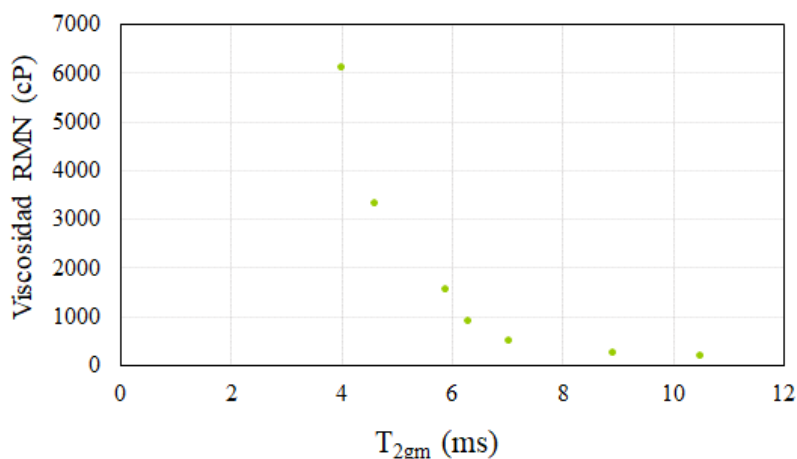


A través de una regresión polinomial se encuentra la ecuación 14, para la estimación del T_{2gm} en función de la cantidad de tolueno en la mezcla.

$$T_{2gm} = 0.0258 * Ct^2 + 0.0213 * Ct + 4.1363$$

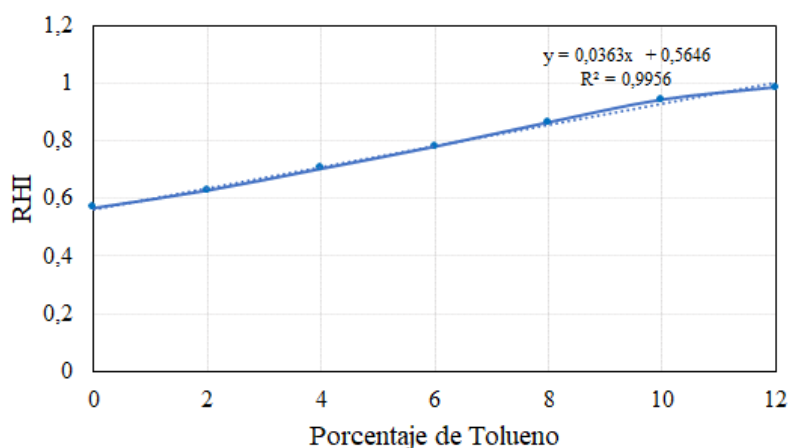
$$R^2 = 0.9848 \quad (14)$$

Figura 44.
Relación entre la viscosidad RMN y el T_{2gm} .



Por otro parte, la tendencia del índice relativo de hidrogeno en función de la viscosidad y el contenido de tolueno como se presenta en las Figuras 45 y 46, muestra que para un crudo de alta viscosidad el RHI disminuye hacia valores menores a 1, esto sucede por el bajo contenido de hidrógeno presente en las mezclas de crudo más pesadas.

Figura 45.
RHI vs. Porcentaje de Tolueno.

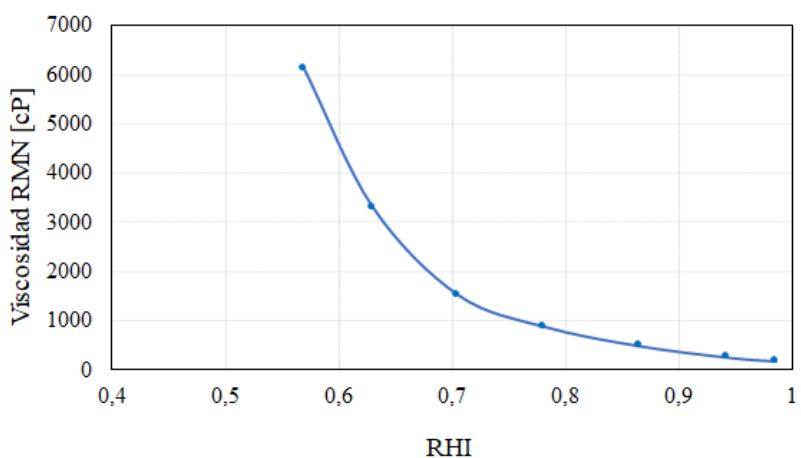


La ecuación encontrada para estimar el RHI en función de la cantidad de tolueno es:

$$RHI = 0.0363 * Ct + 0.5646 \tag{15}$$

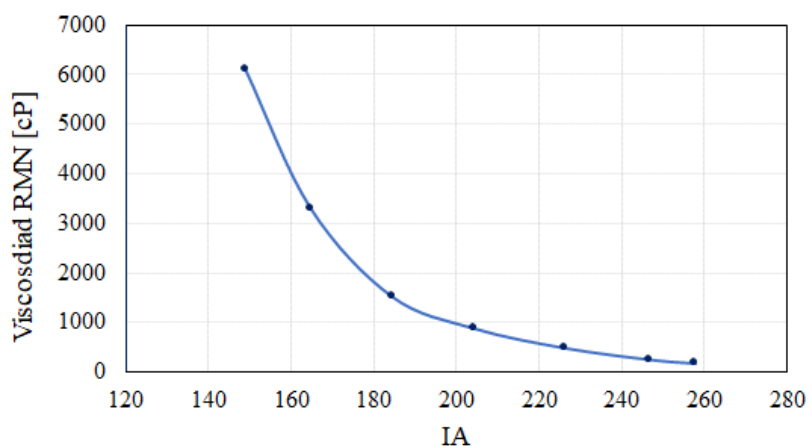
$$R^2 = 0.9956$$

Figura 46.
Relación entre la Viscosidad RMN y el RHI.



El Índice de Amplitud también es variable respecto a la viscosidad como se relaciona en la Figura 47. Su tendencia dependerá del contenido de tolueno y crudo en la mezcla, de manera que una muestra que contenga una concentración pequeña de tolueno y por lo tanto sea más viscosa arrojará menores valores del AI en las mediciones.

Figura 47.
Relación entre la Viscosidad RMN y el IA.



La ecuación obtenida para describir el comportamiento anteriormente explicado se presenta a continuación:

$$IA = 9.4925 * Ct + 147.68$$
$$R^2 = 0.9956$$

(16)

El P_{value} correspondiente al análisis ANOVA de los modelos presentados anteriormente es menor a 0.05 para todos los casos, esto comprueba la existencia de una relación estadísticamente significativa entre cada parámetro y la concentración de solvente en la muestra, con un nivel de confianza mayor al 95%.

Como se puede observar, en los resultados anteriormente presentados, mediante la herramienta de análisis Contin para el procesamiento de las curvas de decaimiento exponencial se logran obtener datos de salida coherentes con las muestras estudiadas y los postulados de la literatura consultada, de la misma forma las estimaciones de la viscosidad concuerdan con los resultados de la técnica convencional. Por lo anterior, el análisis para la evaluación de la densidad se efectúa de igual forma mediante este software de procesamiento.

7.2. Evaluación de la Densidad.

A partir de los datos obtenidos para los parámetros IA y T_{2gm} presentados anteriormente en la Tabla 12, se procede a la estimación de la densidad a través del modelo matemático presentado por (Y. Wen & Kantzas, 2005) donde los resultados experimentales demostraron la existencia de una relación inversamente proporcional entre el producto de estos parámetros de RMN y el contenido de solvente en la mezcla, obteniendo la siguiente correlación (Ecuación 17) la cual a su vez está en función de las constantes A y B.

$$\rho_{mezcla} = \frac{A}{(IA * T_{2gm})^B} \quad (17)$$

En el estudio de (Yuan Wen et al., 2005) en el cual también se evalúa la densidad mediante esta correlación, se obtuvieron dos pares de valores para las constantes A (0.895-0.9446) y B (0.0471-0.0509), las cuales son del mismo orden de magnitud entre sí,, cuyos resultados se muestran a continuación.

Tabla 13.

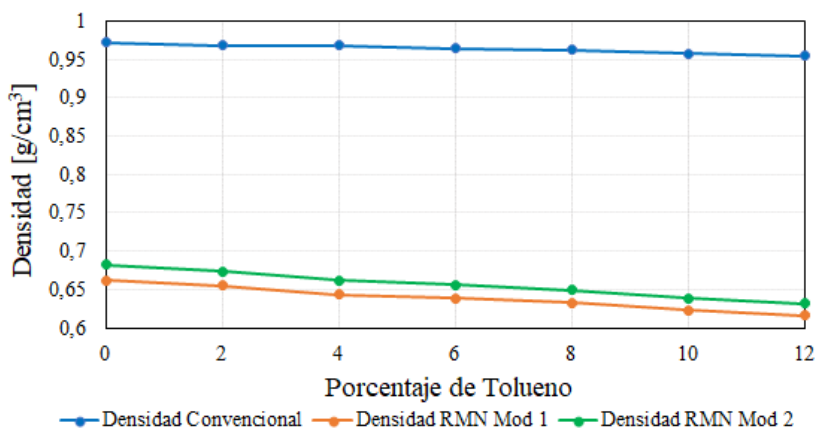
Resultados iniciales para los modelos de evaluación de Densidad.

Muestra	T_{2gm}	IA	Densidad Modelo 1 RMN	% Error	Densidad Modelo 2 RMN	% Error	Densidad Convencional
Crudo Base	4.0113	148.9327	0.66231	31.8290	0.682237	29.7777	0.97154
M2	4.6177	164.7337	0.65481	32.3798	0.673898	30.4090	0.96837
M4	5.8884	184.2949	0.64395	33.4545	0.661821	31.6075	0.96768
M6	6.3016	204.1776	0.63880	33.7409	0.656110	31.9459	0.9641
M8	7.0312	226.1075	0.63247	34.2841	0.649082	32.5580	0.96243

M10	8.9134	246.5421	0.62290	34.9242	0.638474	33.2970	0.95719
M12	10.5131	257.6491	0.61679	35.3892	0.631714	33.8263	0.95463

Como se observa en la Tabla 13 los porcentajes de error se encuentran entre el 30% al 35 %, esto permite inferir que los valores para las constantes utilizadas no brindan un buen ajuste y por lo tanto no son estimaciones confiables para la densidad (Ver Figura 48). Por lo anterior se lleva a cabo un análisis de sensibilidad mediante el uso de la herramienta de análisis de hipótesis Solver la cual busca el valor óptimo de una celda objetivo cambiando los valores de las celdas usadas para calcular dicha celda objetivo.

Figura 48.
Curvas de ajuste modelos iniciales para evaluación de la densidad RMN.



De esta manera, se debe partir desde el planteamiento del problema en una hoja de cálculo donde sea clara la identificación de las celdas o datos variables, así como las restricciones o *constrains* que cada modelo pueda requerir.

Para este análisis las celdas variables serán los valores que toman las constantes del modelo y la celda objetivo será el cuadrado de la diferencia entre la densidad obtenida con RMN y la

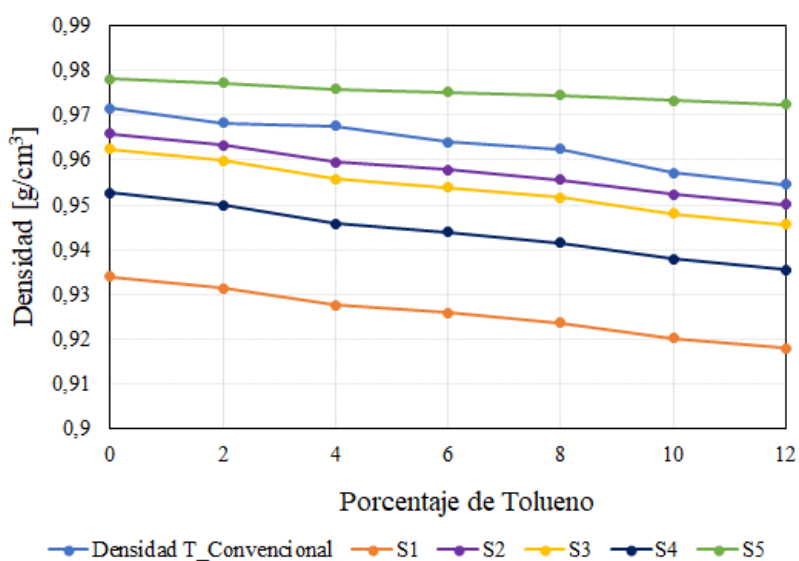
densidad obtenida con la técnica convencional (SCD). La función de Solver será encontrar el menor valor posible para esta diferencia.

Tabla 14.
Sensibilidad para evaluación de Densidad en Contin.

Sensibilidad 1		Sensibilidad 2		Sensibilidad 3		Sensibilidad 4		Sensibilidad 5	
A	1.0045	A	1.0356	A	1.0373	A	1.0286	A	1.0029
B	0.0114	B	0.0109	B	0.0117	B	0.012	B	0.0039
Error 1	3.9394	Error 2	0.6099	Error 3	1.0156	Error 4	2.0565	Error 5	1.2023
SCD1	0.0101	SCD2	0.0003	SCD3	0.0007	SCD4	0.0027	SCD5	0.0010

Como se muestra en la Tabla 14 las sensibilidades para las constantes A y B presentan diferentes porcentajes de error global haciendo referencia al promedio del error parcial de cada muestra. Según los datos tabulados, el mejor ajuste se logra con la sensibilidad S2, por otro lado, los valores para las constantes de la sensibilidad S5 producen una sobreestimación de la densidad como se aprecia en la Figura 49.

Figura 49.
Curvas de densidad obtenidas a partir de la sensibilidad.



Mediante los parámetros RMN obtenidos en el tratamiento matemático realizado con la herramienta Contin, la mejor sensibilidad se obtuvo con los valores para las constantes $A=1.0356$ y $B=0.0109$. El error se mantuvo por debajo del 1% como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15.

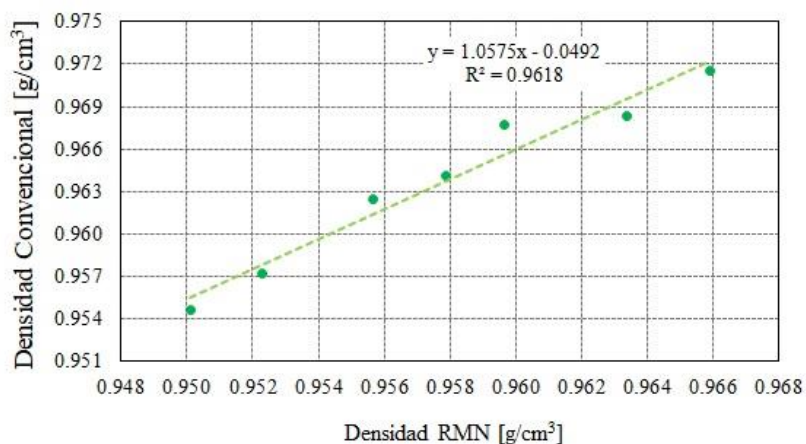
Parámetros de RMN y porcentajes de error obtenidos en la evaluación de la Densidad.

Muestra	T2gm	IA	Densidad S2 RMN	Densidad Convencional	% Error
Crudo Base	4.0113	148.9327	0.9659	0.97154	0.5809
M2	4.6177	164.7337	0.9634	0.96837	0.5178
M4	5.8884	184.2949	0.9596	0.96768	0.8316
M6	6.3016	204.1776	0.9579	0.96410	0.6479
M8	7.0312	226.1075	0.9556	0.96243	0.7048
M10	8.9134	246.5421	0.9523	0.95719	0.5129
M12	10.5131	257.6491	0.9501	0.95463	0.4732

Finalmente, en la Figura 50 se presenta la tendencia de correlación entre la Densidad Convencional y la Densidad RMN donde los resultados obtenidos reflejan un valor óptimo para el coeficiente de determinación R^2 de 0.9618.

Figura 50.

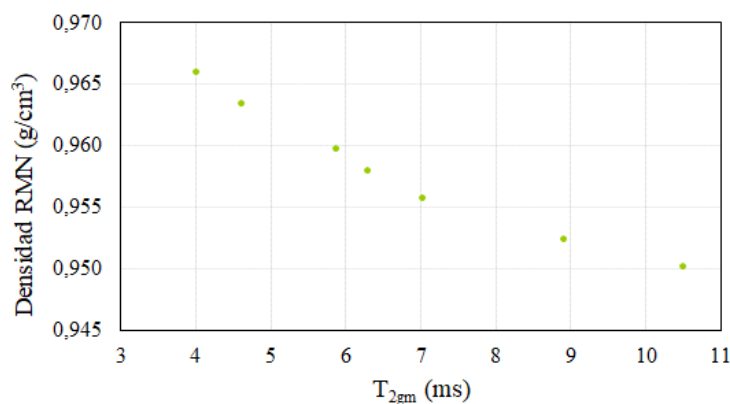
Comparación entre la densidad estimada mediante Técnica convencional vs Densidad RMN.



El primer parámetro analizado corresponde al T_{2gm} , que como se aprecia en la Figura 51 tiende a ser mayor a medida que la muestra analizada presenta menores valores de densidad, esto quiere decir que cuando la mezcla se constituye con un alto contenido de componentes livianos (mayor concentración de tolueno) entonces los tiempos de relajación medidos serán mayores.

Figura 51.

Relación entre la densidad RMN y el T_{2gm} .



Para el caso del AI y el RHI, la tendencia del comportamiento presentado en las Figuras 52 y 53 respectivamente, muestra que el contenido de átomos de hidrógeno en la muestra disminuirá

conforme aumenta el valor en su densidad, es decir, cuando sea menor el porcentaje de tolueno contenido en la muestra.

Figura 52.
Relación entre la densidad RMN y el AI.

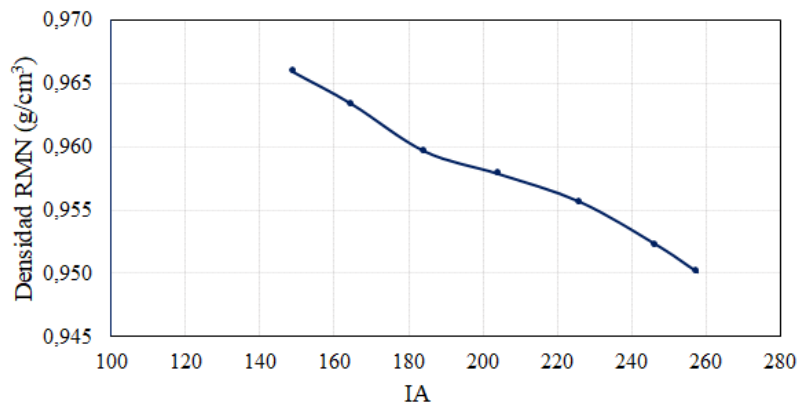
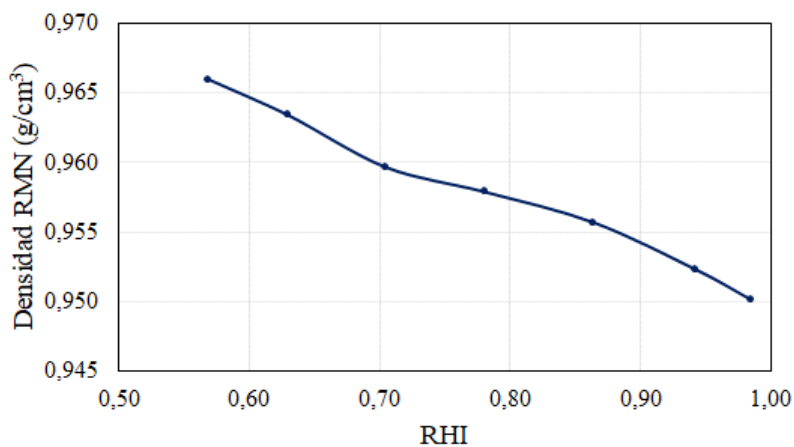


Figura 53.
Relación entre la densidad RMN y el RHI.



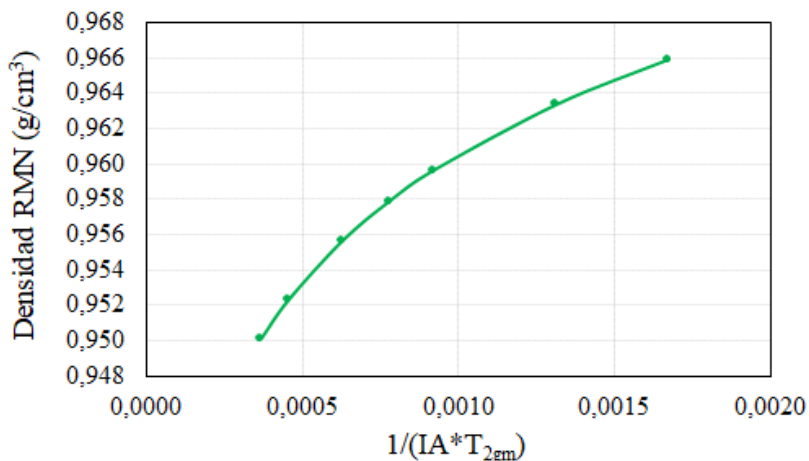
El inverso del producto entre los parámetros T_{2gm} y AI, en relación con la densidad de la mezcla, aumenta en función de la disminución del porcentaje de tolueno añadido, es decir, cuando la densidad es mayor (Ver Figura 54).

Se evidencia que el comportamiento estudiado para todos los parámetros analizados respecto a las propiedades estimadas obedece y concuerda con las tendencias propuestas en estudios

consultados en la literatura para la evaluación de la densidad y la viscosidad, como los trabajos desarrollados por (Barbosa et al., 2017), (Yuan Wen et al., 2005), (Barbosa et al., 2015).

Figura 54.

*Relación entre la densidad RMN y el factor $1/(AI*T_{2gm})$.*



A partir del RHI, el AI y el T_{2gm} , se lleva a cabo una regresión multivariable con el fin de generar los modelos que permiten calcular la viscosidad y la densidad a partir de los espectros obtenidos mediante RMN. En el análisis ANOVA el P_{value} obtenido para el modelo de densidad (mostrado en la ecuación 18) fue de 0.0003 y para el modelo de viscosidad (ecuación 19) fue de 0.0006. Estos valores confirman la existencia de una relación estadísticamente significativa entre los parámetros RMN y las propiedades evaluadas en los modelos descritos para un rango de viscosidades entre 6100 y 100 cP.

$$Densidad = 0.987224 - 0.00147528 * T_{2gm} - 0.0000662357 * AI \quad (18)$$

$$R^2 = 0.983$$

$$\text{Log}_{10}Viscosidad = 5.78086 - 3.53837 * RHI - 0.00548998 * T_{2gm} \quad (19)$$

$$R^2 = 0.988$$

Figura 55.
Relación entre valores observados y predichos para la densidad.

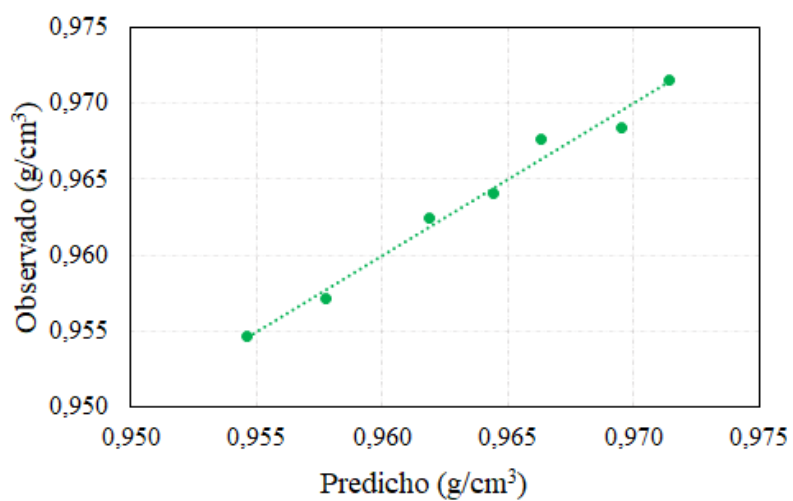
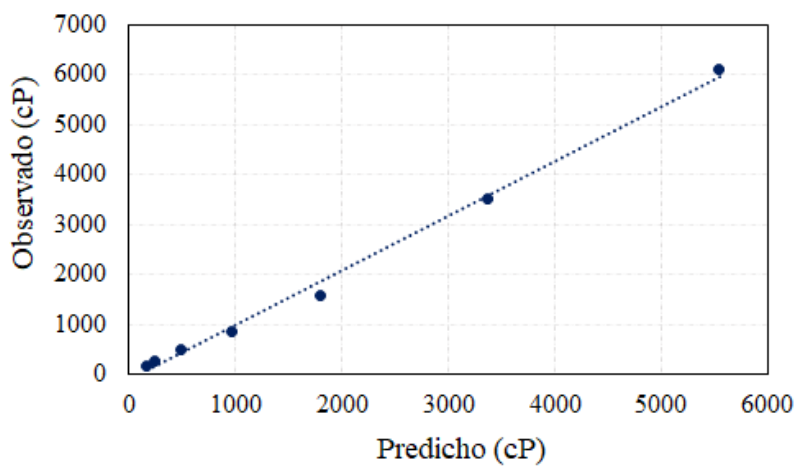


Figura 56.
Relación entre valores observados y predichos para la viscosidad.



7.3. Comparación Cualitativa de las Técnicas

Los resultados del análisis matemático demuestran que la técnica de resonancia magnética nuclear puede ser utilizada para llevar a cabo, de manera confiable, la evaluación de la densidad y la viscosidad con porcentajes de error menores al 1% y al 5% respectivamente. Además, como una alternativa moderna es una herramienta que brinda ventajas también en un nivel cualitativo respecto a la técnica convencional como se expone en la Tabla 16.

Tabla 16.
Comparación cualitativa entre las técnicas de medición.

Parámetro	Técnica Convencional	Técnica RMN
Tiempo de ejecución de la prueba	Mayor tiempo de calentamiento de la muestra (30 minutos).	Tiempo de precalentamiento de la muestra menor a 10 minutos.
Volumen de muestra	30mL para las diluciones. 150mL para el crudo base.	Máximo 6mL por muestra.
Limpieza del equipo	Requiere dos desplazamientos de solvente más un desplazamiento de Nitrógeno y una medición para corroborar que la celda haya quedado seca antes de iniciar la siguiente corrida.	No se requiere.
Propiedades medibles	Viscosidad Dinámica Viscosidad Cinemática Densidad °API	Viscosidad Dinámica Densidad Viscosidad Cinemática °API Peso Molecular Contenido de Azufre Número Ácido Total Contenido de Agua Contenido de Aromáticos Índice de Refracción
Recuperación de la muestra	La muestra pierde sus propiedades originales cuando se desplaza con el fluido de limpieza.	Completa.

Versatilidad	La manipulación de un fluido muy viscoso con jeringas tiende a ser un proceso muy tedioso y riesgoso, debido a la dificultad de la inserción del fluido en la jeringa.	Las muestras se trabajan en tubos de ensayo.
Costos	Viscosidad \$18 000 COP Valor total \$2'160 000 COP Densidad \$69 000 COP Valor total \$828 000 COP	Costo total (Viscosidad y Densidad) \$960 000 COP
Repetibilidad de la medición	El proceso es más largo, al requerir el desplazamiento de 1mL más de muestra en cada repetición, si al final los valores de la propiedad medida no son coherentes entre sí, debe repetirse todo el proceso desde el lavado y secado de la celda.	No es necesario cambiar el volumen de la muestra inicial y las repetibilidades pueden hacer de manera continua sin necesidad de extraerla muestra.

En síntesis, los análisis cuantitativos y cualitativos desarrollados en esta investigación comprueban la viabilidad de la implementación de la Resonancia Magnética Nuclear para llevar a cabo la estimación de la densidad y viscosidad de crudos pesados.

8. Conclusiones

La Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo demostró ser una técnica que permite la medición confiable y directa de las propiedades de los líquidos, empleando sólo 6 gramos de muestra en mediciones de 20 minutos y logrando porcentajes de error menores al 5% y 1% en la estimación de la viscosidad y la densidad respectivamente.

Se comprobó que los parámetros de RMN están correlacionados directamente con el contenido de crudo en las mezclas, las tendencias demuestran que el T_2 disminuye por debajo de los 10 ms, y el RHI es menor a 1 a medida que el crudo es más viscoso. Estos datos permiten identificar espectros incoherentes, configuraciones incorrectas del equipo o errores en la manipulación de las muestras.

Los valores de entrada para la configuración del equipo resonancia (5000 ecos, 32 escaneos y 0,5 ms entre ecos) deben ser muy bien analizados en función del tipo de estudio y las características del fluido evaluado, pues influyen directamente en las curvas FID que son la base para la generación de ILT's y posterior evaluación de las propiedades.

A partir de la comparativa de ambas técnicas de medición se comprobó que la RMN de bajo campo prevalece sobre la técnica convencional en la determinación de viscosidad y densidad teniendo en cuenta que ofrece múltiples ventajas en factores operacionales, tales como un menor tiempo de ejecución de pruebas, el mínimo volumen requerido de muestra con una recuperación del 100% y sin necesidad de llevar a cabo procedimientos tediosos de limpieza entre mediciones.

9. Recomendaciones

Estimar la viscosidad y densidad de otros crudos pesados colombianos mediante resonancia magnética nuclear de bajo campo a diferentes temperaturas en función de los parámetros RHI, AI y T_{2gm} .

Estudiar el corte agua en los crudos pesados colombianos a partir del Índice de amplitud y RHI obtenido a través de Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo.

Efectuar un estudio que involucre el uso de diferentes tipos de solventes y crudos pesados de Colombia para la evaluación de otras propiedades de interés como se dieron a conocer en las aplicaciones de la técnica.

Referencias Bibliográficas

- Atta-ur-Rahman, Choudhary, M., & Atia-tul-Wahab. (2016). Creating NMR Signals. In *Solving Problems with NMR Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-411589-7.00002-4>
- Barbosa, L., Kock, F., Almeida, V., Menezes, S., & Castro, E. (2015). Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization. *Fuel Processing Technology*, *138*, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.027>
- Barbosa, L., Montes, L., Kock, F., Morgan, V., Souza, A., Song, Y., & Castro, E. (2017). Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. *Fuel*, *210*(August), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.057>
- Barbosa, L., Sad, C., Morgan, V., Figueiras, P., & Castro, E. (2016). Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. *Fuel*, *176*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.085>
- Bryan, J., Kantzas, A., & Bellehumeur, C. (2005). Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, *8*(1), 44–52. <https://doi.org/10.2118/89070-PA>
- Bryan, J., Moon, D., & Kantzas, A. (2005). In situ viscosity of oil sands using low field NMR. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *44*(9), 23–29. <https://doi.org/10.2118/05-09-02>
- BBC News Mundo. (2019). *Cuáles son los países con mayores reservas de petróleo y por qué esto no siempre es señal de riqueza*. 1 Abril. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-47748488>

- Curtis, C., Guzmán, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. (2003). Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review Schlumberger*. Eccles, C. (2017). Low field NMR methods and applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (3rd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05099-X>
- Garro, L. (2016). *Estudio y caracterización de sistemas porosos por Resonancia Magnética Nuclear*.
- Brown, G., Alboudwarej, H., Felix, J., Shawn, T., Badry, R., Bremner, C., Brough, B., Skeates, C., Baker, A., Palmer, D., Pattison, K., Beshry, M., Krawchuk, P., & Calvo, R. (2006). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review Schlumberger*, 18, 38–59. Karaman, I., Pinto, C., & Graça, G. (2018). Metabolomics Data Preprocessing: From Raw Data to Features for Statistical Analysis. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 82, 197–225. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.08.003>
- Martínez, H., & Aguillón, P. (2017). Metodología para la Caracterización de Poliacrilamidas Parcialmente Hidrolizadas utilizando Resonancia Magnética Nuclear. *UIS*, 13(3), 1576–1580.
- Montes, L., Oliveira, E., Neto, Á., Menezes, S., Castro, E., & Barbosa, L. (2019). fLow-field NMR: A new alternative to determine the aromatic content of petroleum distillates. *Fuel*, 239(December 2017), 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.024>
- Muhammad, A., & Azeredo, R. (2014). ¹H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils - A comparative study. *Fuel*, 130, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.026>

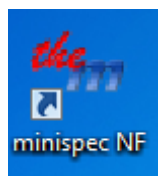
- Pake, G. (1950). Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance Absorption. I. *American Journal of Physics*, 18(7), 438–452. <https://doi.org/10.1119/1.1932628>
- Sandor, M., Cheng, Y., & Chen, S. (2016). Improved Correlations for Heavy-Oil Viscosity Prediction with NMR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.004>
- Vera, J. C. (n.d.). Foro Nacional Crudos Pesados | ACIPET. Retrieved March 1, 2020, from <https://acipet.com/foro-fracking-impactos-ambientales-y-sociales-de-su-implementacion/>
- Wen, Y., & Kantzas, A. (2005). Monitoring bitumen-Solvent interactions with low-field nuclear magnetic resonance and X-ray computer-assisted tomography. *Energy and Fuels*, 19(4), 1319–1326. <https://doi.org/10.1021/ef049764g>
- Wen, Y., Bryan, J., & Kantzas, A. (2005). Evaluation of bitumen-solvent properties using low field NMR. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44(4), 22–28. <https://doi.org/10.2118/05-04-02>

Apéndices

Apéndice A. Manejo del Software Minispec NF y Contin.

Con las muestras de análisis listas, se procede a realizar las corridas en el equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo. Lo primero que debe asegurarse es el correcto manejo del software del equipo Minispec NF.

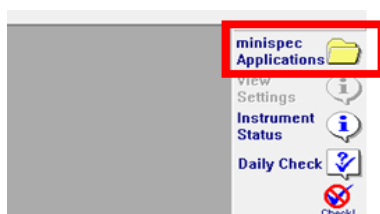
- 6) Se abre la aplicación Minispec NF dando doble clic en el icono que se muestra a continuación.



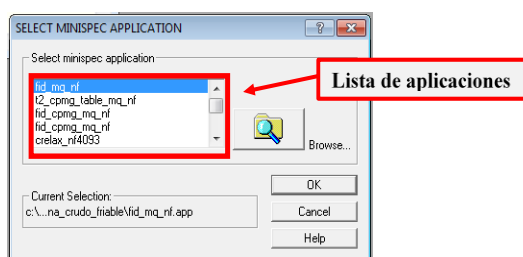
- 7) Luego aparecerá un cuadro de bienvenida donde se debe desmarcar la opción “Load Application(s) on Startup” y se da clic en el botón OK.
- 8) En seguida se procede a cargar la aplicación que permite llevar a cabo la medición de la propiedad en estudio, la cual debe ser seleccionada e importada desde la carpeta raíz del software bruker cuando se va a realizar por primera vez la corrida en el equipo, en el siguiente ícono se presentan las funciones disponibles en el software. Para llevar a cabo este ítem se procede de la siguiente manera:

<i>Absolute Applications</i>		
mq_nf_coco_a_v	mq_nf_coco_n_v	mq_nf_data_oil
mq_nf_data_o&m	mq_nf_data_fid	mq_nf_spec_n_v
mq_nf_spec_a_v	mq_nf_soec_n_v	mq_nf_soec_a_v
mq_nf_moco_n_v	mq_nf_moco_a_v	mq_nf_data_ow4
mq_nf_data_fid_ow4	mq_nf_fid_cpmg_one acq	mq_nf_fid_cpmg_two acq
mq_nf_ccw_fid_fast scan	mq_nf_ccw_echo_fast scan	

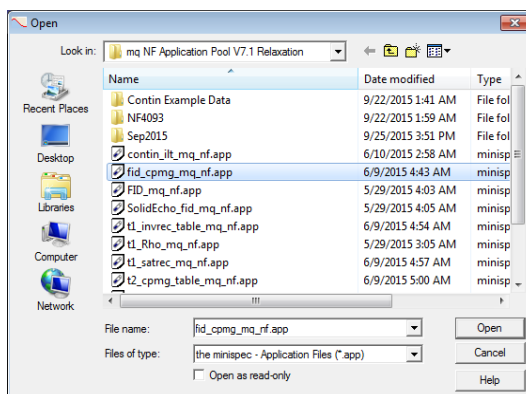
- 9) Dar clic en la opción “minispec aplicaciones”



10) Aparece la siguiente ventana, que permite visualizar las diferentes aplicaciones, se da clic en el botón “Browse”



11) En la ventana se debe buscar la dirección: C:\Bruker\the minispec NF\mq NF Application Pool V7.1 Relaxation. Nota: Para esta investigación se utiliza la aplicación t2_cpmg_table_mq_nf.app

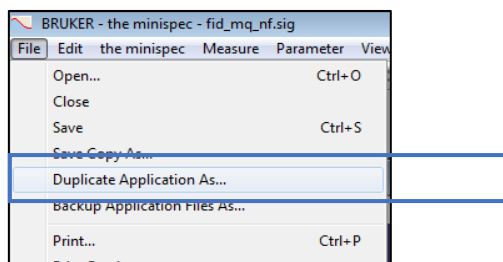


12) Seleccione un archivo “.app” de la aplicación deseada.

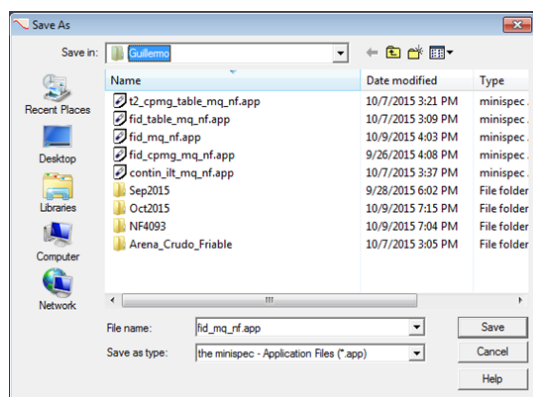
13) Una vez se tenga la aplicación deseada, se hace clic en la opción “Open”. Nota: la aplicación que se acaba de cargar cuenta con los parámetros de adquisición iniciales o estándar por defecto que trae el equipo. Estos parámetros pueden ser modificados por

el usuario, dependiendo de los requerimientos. Para esto y con el objetivo de mantener los parámetros iniciales se realiza la duplicación de las aplicaciones.

- 14) Para la duplicación de la aplicación, en la parte superior izquierda se busca la opción “File”, se da clic y en seguida aparece una serie de opciones. Se selecciona “Duplicate Application As”



- 15) Ahora se procede a crear un nombre para la copia de la aplicación recién creada en la barra “File name”, el archivo debe llevar la extensión “.app”. Nota: La copia de la aplicación puede ser nombrada como se desee; sin embargo, se debe especificar la ruta en la cual se guardará el archivo, es recomendable crear una carpeta en el disco local, a través de la ruta C:/data.



- 16) Una vez asignado el nombre se da clic en “Save”
- 17) Para finalizar el proceso de carga de aplicación, se cierra el archivo base (Aplicación con parámetros configurados de fabrica) dando clic en la parte superior izquierda,

mediante el botón file, (como aparece en el numeral 4), se selecciona la opción “Close”.

- 18) Mediante la opción de “File”, usada anteriormente se importa la aplicación creada en el numeral 5, siguiendo la respectiva ruta usada para guardar el archivo, se selecciona y se carga. Finalmente se verifica en la barra de “measurements” que la ruta corresponda y de esta forma, estaría lista la aplicación para evaluar el respectivo parámetro.



Nota: Cuando se han llevado a cabo mediciones previas utilizando determinada aplicación, el proceso de duplicación de la aplicación ya no se realiza generando la copia desde el archivo base de fábrica, sino simplemente se busca una “.app” de una medición anterior utilizando la ruta en la que se creó la carpeta para almacenar los resultados (paso 5), se carga dicho archivo y se procede a duplicar siguiendo los pasos 4 al 8.

- 19) Con el fin de mantener la integridad del equipo, se lleva a cabo un Daily Check, dando clic en el botón que se encuentra en la parte superior derecha de la pantalla como se muestra a continuación.



Cuando el icono aparezca en color azul, después de ejecutar la acción, se infiere que todo en el equipo está en perfecto funcionamiento y listo para llevar a cabo mediciones.

Nota: el Daily Check hace una validación y verificación de las condiciones iniciales. En el caso de que los parámetros de funcionamiento del equipo no estén ajustados, el “Daily

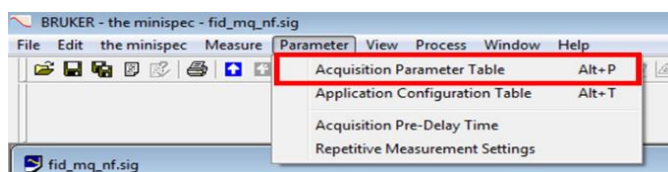
check” enviará un error. Este chequeo será válido por 24 horas y se debe realizar antes de analizar las muestras.

20) Después aparecerá una ventana que permite imprimir los resultados del Daily Check, se da clic en el botón NO.

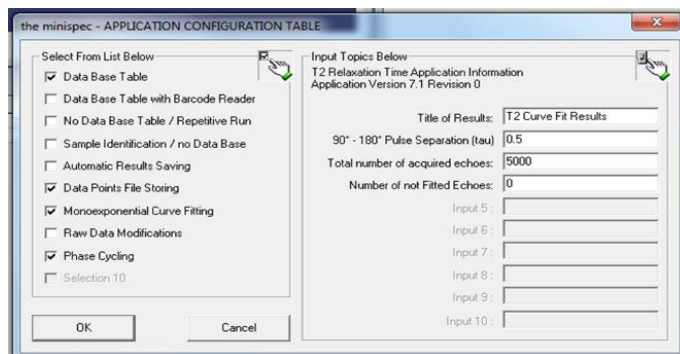
21) Se introduce el tubo porta muestra dentro de la sonda del equipo.



22) Para la configuración de parámetros, en la parte superior de la pantalla se encuentra una opción llamada “Parameter”, allí se selecciona la opción “Application Configuration Table”.



23) Una vez seleccionada esta opción se abre una ventana en la cual se deben diligenciar algunos parámetros:



a) Se ajusta “90° - 180° Pulso de separación Tau a un valor de:

✓ 1 a 5 ms para muestras de agua.

✓ 0,04 a 1 para muestras de crudo.

b) Se ajusta el número total de ecos a un valor de que permita un decaimiento completo de la curva (este valor depende del tiempo tau).

c) En la parte izquierda se marcan las siguientes casillas

✓ Data Base Table

✓ Sample Identification/no Data Base

✓ Automatic Results Saving

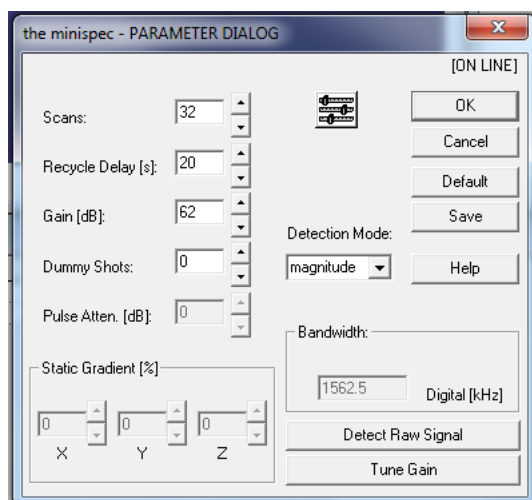
✓ Data Points File Storing

✓ Monoexponential Curve Fitting

d) A continuación, se da clic en el botón OK.

24) Ahora se procede como en el numeral 12 pero esta vez seleccionando la opción “Acquisition Parameter Table”

25) Una vez seleccionada esta opción se abre una ventana en la cual se deben diligenciar algunos parámetros.

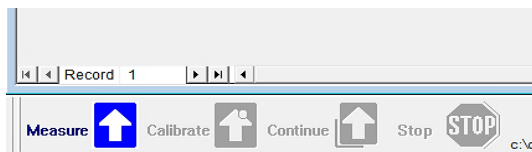


- ✓ Scans
- ✓ Recycle Delay
- ✓ Gain (se ajusta usando el botón “Tune Gain”). Este procedimiento permite asegurar que la intensidad del campo magnético en el momento de la medición no exceda el 100%, logrando de esta forma no tener daños en el equipo.
- ✓ Dummy shots

26) Se procede a dar clic en el botón “Save” y luego en OK.

27) A continuación, se abren unos cuadros de aviso a los cuales se les da Ok, Yes, Ok respectivamente.

28) Finalmente se da clic en “Measure” ubicado en la parte inferior izquierda de la pantalla.



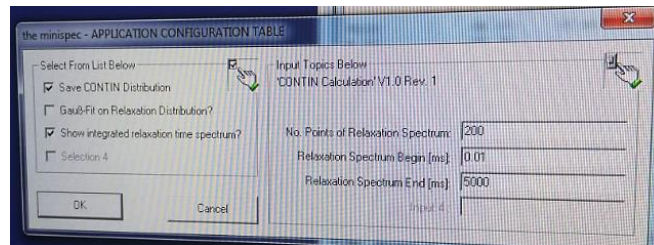
29) Luego aparecerá una ventana, se da clic en Ok y el proceso de medición iniciará.

30) Al finalizar el proceso de adquisición, el valor del tiempo de relajación T_2 se podrá observar en la tabla de la hoja de cálculo de la parte inferior y en la ventana de resultados.

31) Con los resultados obtenidos en las mediciones se decidió realizar el cálculo de la transformada inversa de Laplace mediante la herramienta Contin para el procesamiento matemático. El procedimiento con Contin parte de la duplicación de la aplicación, exactamente igual a como se explicó anteriormente.

32) Luego de abrir la copia de la aplicación aparecerá una ventana para cargar el archivo, se da clic en “Browse” y luego se busca el archivo “.dps” que se desea analizar y se da clic en OK.

- 33) Lo siguiente es cargar los datos que Contin requiere de entrada, los cuales son únicamente los valores extremos (valor inicial y final en milisegundos) del rango del espectro que se desea estudiar. Para este experimento se evaluó de 0.01 ms hasta 5000ms, con 200 puntos de resultados.



- 34) Luego de llenar los datos de entrada se da clic en OK, luego en “Meassure” y después en el botón “Continue”.
- 35) La medición dura poco tiempo y luego de terminar se vuelve a abrir la ventana de datos de entrada para continuar cargando otros archivos de análisis.
- 36) Los resultados se exportan en formato de texto (Bloc de Notas), este archivo contiene dos columnas que corresponden a los valores de T_2 y a la Amplitud obtenidos para la muestra.