

Influencia del proceso de inyección de vapor con catalizadores y aditivos modificadores
sobre las propiedades fisicoquímicas en un crudo pesado colombiano

Erit Reinaldo Meneses Goyes, Juan Felipe Salom Ochoa

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Luis Miguel Salas Chia

M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Paola Andrea León Naranjo

M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Daniel Ricardo Molina Velazco

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Dedico este gran paso en el escalón de mi vida a Dios, por ser mi camino y mi guía a lo largo de todo este proceso, por darle ese propósito a mi ser y la alegría a mi corazón de poder realizar cada uno de mis deseos y sobre todo por mostrarme que la alegría y paz que infunde en mí, también es compartida con todos mis seres amados.

A mis papás José Meneses y Ofelia Goyes, que han sido el pilar mas fuerte que Dios me ha obsequiado para nunca desfallecer en el camino de la vida. Son quiénes me forjaron con la mentalidad correcta para afrontar cada desafío que hay y me enseñaron que soy capaz de lograr todo, que no hay nada imposible para mí si lo hago de corazón y con una fe inquebrantable.

A mis hermanos Diyon Perez y Ana Perez, que han sido mis mas grandes amigos y consejeros, que a lo largo del camino siempre han tenido las palabras correctas para cada situación en la que me encuentre. Me enseñaron que el camino siempre será mejor acompañado y con sus acciones me han mostrado lo que es el amor incondicional.

A la señora Gloria y la señora Rocío, que me mostraron que podemos tener una familia por fuera de casa y que hay personas que brindan todo su amor sin esperar nada a cambio.

A mis amigos de la universidad, en especial a Anthony, que juntos empezamos este camino, teniendo grandes ilusiones y sueños por cumplir, y que gracias a Dios culminamos esta etapa de

*nuestras vidas juntos, mostrando a lo largo de estos años que la lealtad es lo que caracteriza
nuestra gran amistad.*

*A mi compañero de tesis Juan Salom, amigo de universidad y amigo de la vida. Concluimos esta
etapa juntos y mostramos que se puede trabajar en armonía, en paz y, sobre todo, disfrutando el
proceso, llevándolo de la mejor manera y sacándole el máximo provecho posible.*

*A mi director Adan León, un hombre de mucho conocimiento y sabiduría. Gracias por
enseñarme que siempre estamos aprendiendo, que la humildad es la base del conocimiento y que
la paciencia es la clave para el trabajo en armonía. Gracias por mostrarme que tenemos un
maestro en todo lo que hacemos y que una sonrisa debe estar siempre con nosotros.*

*A Luis Miguel Chia y Andrey, por ser esos guías incondicionales en el proceso final, que
compartieron todo su conocimiento con nosotros y fueron los mejores mentores que pudimos
tener. Gracias por su paciencia, su tiempo y el espacio brindado para enseñarnos.*

Erit Reinaldo Meneses Goyes

Dedicatoria

A Dios por ser fiel conmigo y acompañarme en cada paso durante toda la carrera

A mi madre Adela por ser siempre mi apoyo incondicional, estar conmigo en cada momento y por todo el sacrificio que hizo para que yo lograra conseguir este título

A mi papá Juan Ascanio y toda mi familia y amigos más cercanos por el apoyo que me dieron durante todo mi proceso de formación

A la señora Doris y la señora Milena por el apoyo y acogerme como si fuera parte de su familia desde el comienzo de este trayecto hasta el final

A Erit mi compañero de tesis y amigo de toda la carrera gracias por la confianza durante todo el proyecto y la amistad

A mis compañeros de carrera y amigos Jaime, Hamer, Aldair, Laura, Jorge, Luis Julio, Anderson, Samuel, Alejandro y demás que estuvieron ahí para extenderme la mano y acompañarme cuando los necesite

A mi novia Valentina por el apoyo incondicional y siempre estar para mí

A la Iglesia CDS por el apoyo y orar por mí para que todo saliera bien

Al doctor Adan y los magister Miguel y Andrey por ser nuestros guías en todo el proceso de investigación, acompañarnos y darnos la confianza para sacar adelante este proyecto de investigación

Al Grupo de Investigación en Corrosión por permitirnos usar su laboratorio y equipos de trabajo para realizar las pruebas experimentales

Juan Felipe Salom Ochoa

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan agradecimiento a:

- La Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- El Grupo de Investigación de Corrosión y el profesor Darío Peña.
- El laboratorio RMN y el profesor Daniel Molina.
- El instituto Colombiano del Petróleo.
- Al doctor Adan Yovani León Bermúdez y el magister Luis Miguel Salas Chia por su apoyo, seguimiento y ayuda en todo momento del proyecto.

Agradecemos que esta tesis estuvo incluida en el siguiente proyecto de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas con código No. 3914:

- Programa de investigación para el desarrollo de productos con valor agregado a partir del uso eficiente de biomasa residual de caña panelera proveniente del departamento de Santander contribuyendo al sector energético con misión emblemática. Colombia hacia un nuevo modelo productivo, sostenible y competitivo

Tabla de Contenido

Introducción	14
1. Estado del arte	17
1.1 Crudos pesados	17
1.2 Inyección de vapor	17
1.2.1 Inyección cíclica de vapor	18
1.2.2 Inyección continúa de vapor	20
1.3 Acuatermolisis	21
1.3.1 Acuatermolisis catalítica	22
1.3.2 Catalizador	26
1.3.3 Naftenatos	26
1.3.4 Catálisis homogénea	27
1.3.5 Catálisis heterogénea	28
1.4 Propiedades fisicoquímicas	28
1.5 Historial del uso de solventes	29
1.5.1 Farouq Ali & Snyder (1973)	29
1.5.2 Alikhan & Farouq Ali (1974)	29
1.5.3 Doscher T., et al. (1979)	30
1.5.4 Gupta et al. (2002, 2006)	30
1.5.5 Govind et al. (2008) de Calgary	31
1.5.6 Castro et al. (2010)	31
1.5.7 Xu et al. (2018) Universidad de Toronto, Canadá	32

1.5.8 Guerrero et al. (2021)	33
1.6 Solventes	35
1.7 Antecedentes bibliográficos del CO ₂ y ISO-PROPANOL	35
2. Diseño experimental	38
2.1 Fase 1 – Selección del catalizador	38
2.2 Fase 2 – Sensibilización de los parámetros operacionales	39
2.3 Descripción de equipos y materiales	41
2.3.1 Reactor tipo batch	41
2.3.2 Centrífuga	42
2.3.3 Roto evaporador	43
2.4 Protocolo experimental	44
2.4.1 Protocolo de carga y descarga de la prueba	44
2.5 Técnica de caracterización de muestras	46
2.5.1 Viscosidad	46
2.5.2 Densidad	47
2.5.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	48
2.5.4 Asfáltenos	50
3. Resultados	51
3.1 Caracterización del crudo base	51
3.2 Cambios en las propiedades físicas del crudo	52
3.2.1 Fase 1. Selección del catalizador	52
3.2.2 Fase 2. sensibilización de los parámetros operacionales.	55
3.4 Cambios en las propiedades químicas del crudo	61

<i>3.4.1 Correlación de pruebas químicas con pruebas físicas</i>	64
--	----

4. Conclusiones	69
-----------------	----

Referencias Bibliográficas	71
----------------------------	----

Lista de tablas

Tabla 1. <i>Distribución de pruebas</i>	40
Tabla 2. <i>Información de catalizadores empleados.</i>	41
Tabla 3. <i>Ecuaciones para hallar la gravedad API</i>	47
Tabla 4. <i>Asignaciones estructurares en el espectro 1H RMN.</i>	49
Tabla 5. <i>Correlación de desplazamiento químico de protones para los hidrocarburos.</i>	49
Tabla 6. <i>Parámetros moleculares promedios del espectro 1H RMN</i>	50
Tabla 7. <i>Porcentaje de reducción de blancos respecto al feedstock.</i>	57
Tabla 8. <i>Resultado del análisis de componentes principales</i>	63
Tabla 9. <i>Análisis de varianza para una viscosidad de 45°C.</i>	65
Tabla 10. <i>Análisis de varianza para gravedad API.</i>	67
Tabla 11. <i>Resultados numéricos finales de la relación entre análisis estadístico y experimental.</i>	68

Lista de figuras

Figura 1. <i>Esquema de la inyección cíclica de vapor.</i>	20
Figura 2. <i>Proceso de inyección continúa de vapor.</i>	21
Figura 3. <i>Diseño experimental fase 1</i>	39
Figura 4. <i>Diseño experimental fase 2.</i>	40
Figura 5. <i>Equipo de calentamiento</i>	42
Figura 6. <i>Equipo de centrífuga.</i>	43
Figura 7. <i>Roto evaporador.</i>	44
Figura 8. <i>Viscosidad del crudo base.</i>	51
Figura 9. <i>Espectro 1H RMN del crudo base.</i>	52
Figura 10. <i>Valores de viscosidad de la fase 1.</i>	54
Figura 11. <i>Valores de °API de la fase 1.</i>	54
Figura 12. <i>Valores de viscosidad de la fase 2.</i>	55
Figura 13. <i>Porcentajes de reducción de viscosidad aportados por el catalizador.</i>	56
Figura 14. <i>Valores de viscosidad en una atmósfera inerte.</i>	57
Figura 15. <i>Valores de viscosidad en una atmósfera reactiva</i>	58
Figura 16. <i>Resultados prueba de densidad bajo atmosfera inerte.</i>	59
Figura 17. <i>Grafica de caracterización de densidad bajo una atmosfera de reactiva.</i>	60
Figura 18. <i>Espectro RMN 1H para el crudo base</i>	62
Figura 19. <i>Espectro RMN 1H para la prueba con menos viscosidad.</i>	62
Figura 20. <i>Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de viscosidad a 45°C..</i>	65

Figura 21. *Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de gravedad API.* 66

Figura 22. *Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de porcentaje de asfaltenos.* 67

Resumen

Título: Influencia del proceso de inyección de vapor con catalizadores y aditivos modificadores sobre las propiedades fisicoquímicas en un crudo pesado colombiano *

Autor: Erit Reinaldo Meneses Goyes, Juan Felipe Salom Ochoa **

Palabras clave: acuatermolisis catalítica, inyección de vapor, catálisis, recobro mejorado, aditivos modificadores.

Descripción

En la actualidad las reservas de Colombia se constituyen en gran parte por crudo pesado, el cual ha ayudado a suplir la demanda de energía presente en el país aportando aproximadamente un 70% de la canasta nacional. Pero la extracción de este tipo de crudo presenta una gran limitación debido a su alta viscosidad y baja movilidad. Para solucionar esta problemática se han implementado métodos térmicos como la inyección de vapor y técnicas híbridas como lo es la adición de catalizadores. La adición de un agente químico permite aumentar la velocidad de reacción y estabilizar los radicales libres, lo que genera el mejoramiento in situ del crudo. Adicional a esto, agregar solventes al proceso, como aditivos modificadores, debido a sus propiedades permite disminuir la tensión interfacial, disolver otras moléculas y compuestos, y así disgregar los cristales de ceras parafínicas, generando una sinergia entre el catalizador y los modificadores para convertirse en un mecanismo adicional de alto potencial. Un diseño experimental fue propuesto para evaluar la base metálica del catalizador en primera medida. Una vez seleccionada el agente químico, se planteó un set de experimentos para evaluar la sinergia con un agente modificador, nafta y iso-propanol, bajo dos concentraciones. Las pruebas se realizaron en un reactor tipo *batch* a 270°C, 48 h, 430 psi con atmósfera inerte de N₂ y reactiva de CO₂. Los productos fueron caracterizados mediante viscosidad, densidad y resonancia magnética nuclear (RMN 1H) para evaluar las propiedades fisicoquímicas. Los resultados permitieron encontrar que el uso de la nafta y el iso-propanol como agentes modificadores presentan una sinergia en la técnica híbrida de inyección de vapor obteniendo reducciones de viscosidad de hasta 94% respecto al crudo base.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Luis Miguel Chia Salas Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos, Paola Andrea León Naranjo Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos, Daniel Ricardo Molina Velazco Doctor en Química.

Abstract

Title: Influence of the steam injection process with catalysts and modifying additives on the physicochemical properties in a Colombian heavy crude oil*

Author: Erit Reinaldo Meneses Goyes, Juan Felipe Salom Ochoa**

Keywords: Catalytic aquathermolysis, steam injection, catalysis, improved recovery, modifying additives.

Description

At present, Colombia's reserves are largely composed of heavy crude, which has helped meet the country's energy demand, contributing approximately 70% to the national energy mix. However, the extraction of this type of crude faces a significant limitation due to its high viscosity and low mobility. To address this issue, thermal methods such as steam injection and hybrid techniques like the addition of catalysts have been implemented. The addition of a chemical agent increases the reaction rate and stabilizes free radicals, leading to in-situ improvement of the crude. Additionally, the incorporation of solvents into the process, such as modifying additives, helps reduce interfacial tension, dissolve other molecules and compounds, thereby breaking down paraffinic wax crystals. This creates synergy between the catalyst and modifiers, becoming an additional mechanism of high potential.

An experimental design was proposed to evaluate the metallic base of the catalyst initially. Once the chemical agent was selected, a set of experiments was designed to assess synergy with a modifying agent, namely naphtha and iso-propanol, at two concentrations. Tests were conducted in a batch reactor at 270°C, 48 hours, 430 psi with an inert N₂ atmosphere and reactive CO₂. The products were characterized using viscosity, density, and nuclear magnetic resonance (1H NMR) to evaluate physicochemical properties. Results showed that the use of naphtha and iso-propanol as modifying agents demonstrated synergy in the hybrid steam injection technique, achieving viscosity reductions of up to 94% compared to the base crude.

* Thesis Study

** Physical – Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Adan Yovani León Bermúdez Ph.D. Chemical Engineering. Co-Director: Luis Miguel Chia Salas Petroleum Engineering M.Sc., Paola Andrea León Naranjo Petroleum Engineering M.Sc., Daniel Ricardo Molina Velazco Ph.D Chemical.

Introducción

En la actualidad, la canasta energética suplida por recursos fósiles está siendo suministrada en su mayoría por los hidrocarburos de tipo no convencional, como lo son crudos pesados, los cuales abarcan aproximadamente un 70% de la oferta (Castellanos Amador & Pineda Galvis, 2022).

En Colombia, este tipo de hidrocarburos han experimentado un aumento en la demanda de energía que se presenta en el país. Sin embargo, su producción representa un problema de extracción debido a la resistencia que presenta el fluido al desplazarse a través del yacimiento. Esto debido a las propiedades que presenta como lo son altas viscosidades y presencia de metales que hacen que su producción primaria sea poco eficiente, o nula en algunos casos, generando que gran parte del recurso se quede en el yacimiento.

En Colombia se han implementado estas técnicas de recobro mejorado, sin embargo, la que mayor acogida ha tenido es la inyección de vapor. (Guerrero Gomez , 2021). Los cambios en las propiedades del petróleo, tales como reducción de viscosidad, alteraciones mínimas en la mojabilidad de la roca y destilación de fracciones livianas han permitido posicionarla. En la literatura no solo se reporta un cambio físico sobre el hidrocarburo, de igual manera, estudios han encontrado que también una serie de efectos químicos se presentan en el proceso como producto del contacto de vapor de agua con el crudo pesado, las cuáles son asociados a las reacciones de acuatermólisis. Estas reacciones se destacan una producción de hidrocarburos de menor peso molecular, dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂).

Una vez analizado el proceso de inyección de vapor desde un punto de vista químico, diversos autores iniciaron la adición de agentes químicos que permitieran mejorar las reacciones que ocurrían. Entre estos agentes el uso de catalizadores ha sido analizado en literatura, donde se ha observado que su adición permite disminuir la energía de activación de la reacción y acelerarla de igual manera. A este proceso se le ha denominado acuatermólisis catalítica y ha sido foco de investigación al permitir obtener cambios permanentes en el hidrocarburo como lo es menores valores en la viscosidad y cambios en los pesos moleculares (Salas Chía & Núñez Méndez, 2023). Si bien, estos procesos han sido realizados en gran medida de manera experimental a escala de laboratorio en pruebas estáticas, al momento de escalar el procedimiento a una prueba dinámica surge la necesidad de tener un agente que permita desplazar el catalizador en el medio poroso. Es por esto que la evaluación de la interacción resultado de la adición de productos los cuales son denominados modificadores sea considerada. El presente trabajo de investigación planteó realizar un análisis de las reacciones de acuatermólisis con catalizadores en presencia de solventes como agentes modificadores empleando nafta e iso-propanol. De igual manera, fue llevado a cabo un estudio del efecto que causa la atmosfera en el proceso de reacción sobre las propiedades del crudo utilizando dos gases de presurización diferentes como lo es el nitrógeno (N₂) y el dióxido de carbono (CO₂). En el primer capítulo se hace la revisión bibliográfica pertinente que permitió conocer los parámetros operacionales con el fin de conseguir los resultados más favorables implementando la técnica. En el segundo capítulo se presentó la sección experimental en donde se evaluó el catalizador a utilizar mediante la sensibilización de las bases metálicas del agente químico empleado. De igual manera, se planteó un diseño experimental factorial de tipo 2³ con el cual se evaluó el efecto del agente modificador. En el último capítulo se expusieron los resultados de las pruebas experimentales a través de pruebas físicas (viscosidad, densidad) y pruebas

químicas (RMN) de cada crudo obtenido con el fin de conocer las condiciones de operación con mejores resultados y los factores más influyentes.

1. Estado del arte

1.1 Crudos pesados

Un crudo que presente una gravedad API entre 10 y 22,3 °API, es denominado un crudo pesado y crudos con gravedades menores a 10° API son considerados crudos extrapesados (Iniciativa para la Transparencia de las Industrias Extractivas (EITI Colombia, 2016). Este tipo de hidrocarburos son caracterizados por contener abundantes macromoléculas con un peso molecular que oscila entre 100 - 500 g/mol,). Estos crudos presentan bajas relaciones hidrógeno-carbono y un alto contenido de asfáltenos, azufre, nitrógeno y metales pesados, además de su alta acidez. La explotación de estos yacimientos por métodos de producción primaria y secundaria se hace limitada e ineficiente, debido a las características de composición y movilidad que presentan este tipo de crudo, por lo que es necesario la implementación de métodos de recobro mejorado para su extracción (Leon Naranjo , 2019). Esto incide en una inversión mayor en desarrollo de nuevas tecnologías, investigación y en infraestructura, que permitan la aplicación de las técnicas modernas enfocadas a la extracción de este tipo de crudo.

1.2 Inyección de vapor

Método de recuperación térmica por el cual el vapor saturado generado en la superficie se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección distribuidos en un arreglo determinado. Cuando el vapor entra en el yacimiento, calienta el sistema roca-fluido, en el cual se encuentra el crudo y con la transferencia de energía se obtiene una reducción en su viscosidad. El calor

administrado de igual manera genera la destilación de los componentes ligeros del petróleo, que se condensan en un banco de petróleo por delante del frente de vapor y permite reducir de igual manera la viscosidad del petróleo. Adicional a estos mecanismos, el vapor y el agua caliente que se condensa a partir este, generan un empuje artificial que permite el barrido del petróleo hacia los pozos de producción. Otro factor contribuyente que genera un aumento en la producción de petróleo durante la inyección de vapor se relaciona con la limpieza que ocurre cercana al pozo. Este proceso ocurre debido a que el vapor reduce la tensión de la interfaz que vincula parafinas y los asfáltenos a las superficies de la roca, mientras que la destilación con vapor de las fracciones ligeras del petróleo crudo crea un pequeño banco de solvente que puede retirar de manera miscible el petróleo atrapado (Schlumberger Limited, 2022). Este proceso es el método de recobro térmico en la actualidad en sus diferentes modalidades se considera como la técnica predominante para la explotación de crudo pesado aportando un 42% de la producción mundial obtenida mediante un método de recobro mejorado. (Leon Naranjo , 2019). Diferentes técnicas han sido aplicadas con el principio de inyección de vapor, sin embargo, Existen dos métodos principales para la implementación de esta técnica las cuales son:

Inyección cíclica de vapor en un pozo productor logrando su estimulación y la inyección continúa de vapor a un pozo para incrementar la producción en pozos vecinos.

1.2.1 Inyección cíclica de vapor

Este tipo de mecanismo de producción tiene como objetivo crear una cámara de vapor alrededor del pozo con el fin de mejorar la movilidad de crudo en las zonas cercanas al pozo, presurizar y aprovechar el aumento de temperatura para producir una cantidad considerable de

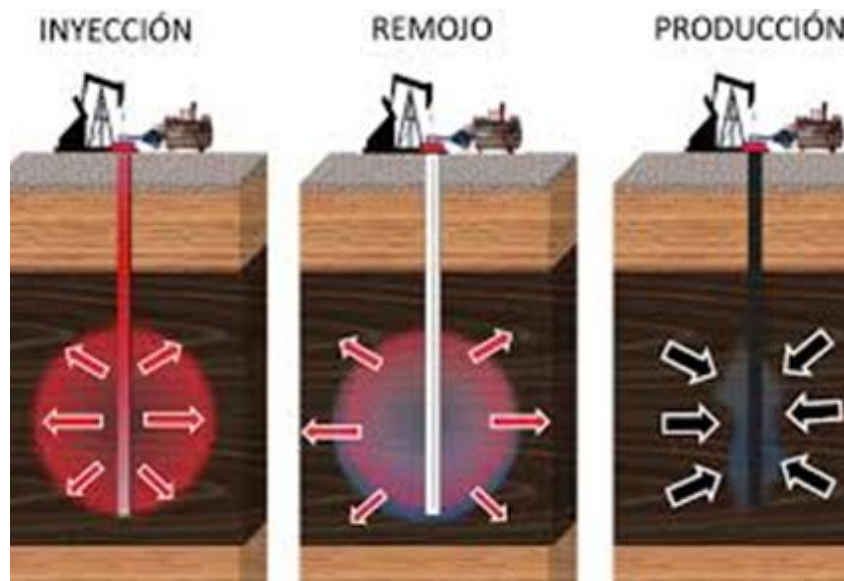
crudo utilizando el mismo pozo (Mecón Méndez, 2021). La inyección cíclica de vapor (ICV), como su nombre lo indica es un proceso que se desarrolla por ciclos. Un ciclo de inyección de vapor está compuesto por tres etapas:

Una de inyección, una de remojo y finalmente una de producción (Mecón Méndez, 2021). Durante la etapa de inyección se inyecta calor en forma de vapor húmedo a la formación productora durante varios días o semanas según las estimaciones realizadas mediante estudios preparatorios a la realización del método (Mecón Méndez, 2021). Luego se inicia la etapa de remojo donde el pozo debe estar completamente cerrado y no haya flujo de fluidos para que el vapor de inyección se distribuya en el yacimiento, la energía asociada al vapor se transfiera al medio y luego se estabilice la presión del sistema y finalmente para concluir el ciclo, el pozo se abre al flujo y se evidencia el incremento de la producción por los primeros meses hasta que declina la producción a valores iniciales y donde se vuelve a hacer el mismo ciclo de inyección hasta que se alcance la máxima producción en el pozo y este método no resulte rentable (Mecón Méndez, 2021)

Cabe destacar que en la inyección cíclica de vapor a medida que se realizan más ciclos de inyección de vapor los resultados van a ser menores con respecto al primer ciclo de inyección. (Mecón Méndez, 2021)

Figura 1.

Esquema de la inyección cíclica de vapor.



Nota: Tomado de: Ardila, K., Rodríguez, R., Muñoz, S., Rodríguez, A. (2015). Uso de un Solvente Como Alternativa Para Mejorar la Inyección Cíclica de Vapor en un Yacimiento de Crudo Pesado Móvil.

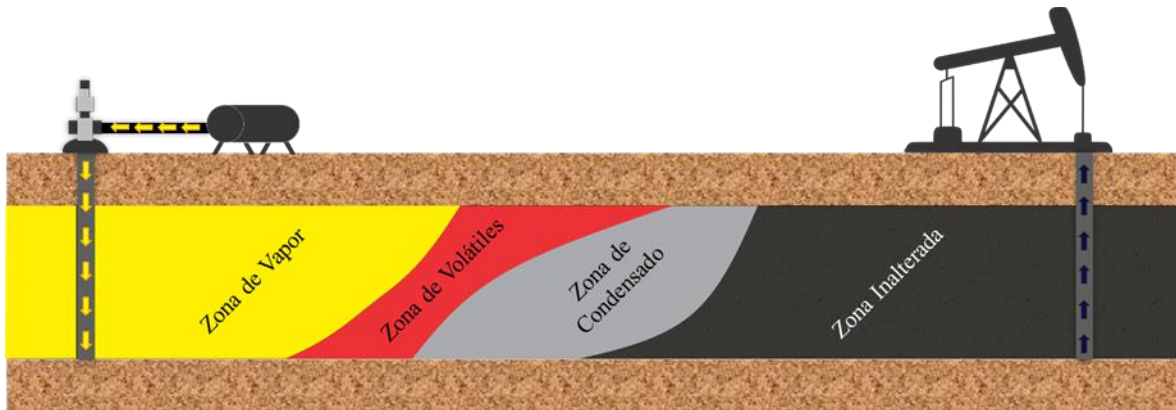
1.2.2 Inyección continua de vapor

La inyección continua de vapor tiene como objetivo principal la conectividad entre pozos inyectoros y productores, a través del desplazamiento del crudo posterior a la condensación del vapor de agua. Bajo este escenario, la inyección continua puede alcanzar factores de recobro de hasta un 50-60% (Thomas, 2008; Franco et al., 2016;). Una vez el vapor es inyectado al yacimiento, en función del tiempo de inyección y la distancia entre los pozos, se forma una zona de vapor como primer frente del esquema de desplazamiento. Las fracciones livianas del crudo contactado son vaporizadas, formando una sola fase en estado gaseoso. A medida que esta fase se mueve a través del yacimiento, nuevas fracciones de crudo son contactadas, transfiriendo el calor y, por tanto, provocando una disminución de la temperatura hasta alcanzar a llegar al cambio de

estado con la condensación del vapor y la formación de un banco de agua caliente y aceite destilado (Mecón Méndez, 2021)

Figura 2.

Proceso de inyección continua de vapor.



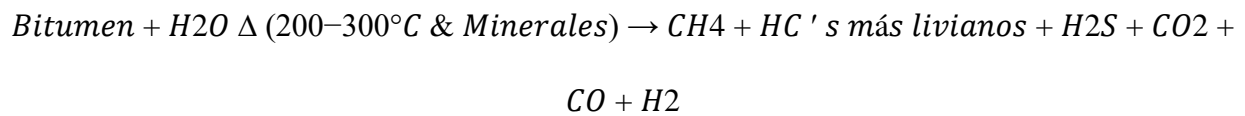
Nota: Adaptado de: Alikhlalov & Dindoruk, (2011). Conversion of Cyclic Steam Injection to Continuous Steam Injection.

1.3 Acuatermolisis

En un proceso de inyección de vapor, ocurren ciertas reacciones químicas producto de la interacción entre el vapor de agua y el crudo presente en el yacimiento. Dichas interacciones ocasionan la ruptura de los compuestos organosulfurosos presentes en el hidrocarburo (Hyne (1986) (Mecón Méndez, 2021). Hyne en 1986 define la acuatermolisis como todo proceso químico que resulta del contacto del crudo pesado con agua a zona de vapor, zona de aceite destilado, zona de agua caliente, zona de petróleo alta temperatura sin importar su fase.

Generalmente, las reacciones de acuatermolisis ocurren en el rango de temperatura entre 200 y 325 °C, en el que se producen hidrocarburos con una amplia distribución de pesos

moleculares. Si bien estudios preliminares demostraron que la producción de gases afecta negativamente la calidad del crudo, estudios posteriores demostraron que los cambios generados en el crudo corresponden a un mejoramiento in situ. Así, las condiciones en el proceso, la naturaleza del Petróleo, el sustrato y la calidad del vapor juegan un papel importante en las propiedades físico-químicas del petróleo (Salas, 2023) (Salas Chía & Núñez Méndez, 2023)



Ecuación 1: esquema de reacción de la acuatermólisis.

En esta ecuación se plasma el esquema de reacción en la que ocurre la acuatermólisis en un proceso de inyección de vapor en ella se puede evidenciar que los resultados de la acuatermólisis son en dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, monóxido de carbono e hidrocarburo de menor peso molecular. En estudios de acuatermólisis se han evidenciado que reacciones intermedias involucradas en esta reacción están relacionados a procesos de acuatermólisis se asocian a subprocesos de pirolisis, hidrolisis entre otras reacciones que debido a su naturaleza térmica conducen a cambios en las estructuras moleculares de los compuestos orgánicos del crudo (Jiang & Liu, 2005) (Mecón Méndez, 2021)

1.3.1 Acuatermólisis catalítica

Teniendo en cuenta las reacciones y compuestos generados durante la acuatermólisis, se propuso la adición de catalizadores como una alternativa optimizada al método convencional de

inyección de vapor. El uso de catalizadores con precursores de metales de transición (hierro, níquel, tungsteno, cobalto, zinc), en presencia de hidrógeno y azufre, disminuye la energía de activación necesaria para que se produzcan reacciones a temperaturas más bajas y tiempos de reacción (Núñez Mendez, Salas Chia, León, Muñoz, & León, 2022)

Para implementar este proceso en el campo petrolero, para consolidarlo como una tecnología híbrida, se deben analizar diferentes parámetros operacionales fundamentales, como algunos trabajos de investigación que han evaluado diferentes parámetros y su influencia en los resultados: tipo de reactor, temperatura, tiempo de residencia y tipo de catalizador. Estas obras utilizan un crudo base aceite, con características conocidas, y realizan un diseño experimental capaz de evaluar la sensibilidad de las variables en estudio. Como ejemplo, para un crudo pesado tratado a 260 °C durante 72 h, la viscosidad se redujo 46.2% y la gravedad API aumentó 3 unidades. Varios autores han determinado que la acuatermolisis sobre crudos pesados, bajo una temperatura de 320 °C y tiempos de reacción en torno a las 72h, permite reducciones de viscosidad del 33% con un aumento de la gravedad API de aproximadamente 4 unidades. En cuanto a la recuperación de líquidos o crudos mejorados en presencia de catalizadores en el laboratorio, se demostró un aumento de alrededor del 15% con respecto a las pruebas en ausencia de catalizador (Guerrero Gomez , 2021)

En la literatura investigada se destaca la siguiente experiencia de laboratorio realizada por Núñez-Mendez, et (2021), los cuales realizaron su experiencia sobre un crudo pesado colombiano con una aproximada gravedad API de 12° a temperatura de 270 °C, presión de saturación de 5.5 Mpa durante 66h, utilizando naftenato de hierro y molibdeno a concentraciones de 50 - 300 ppm como catalizadores, al haber usado esos catalizadores en diferentes pruebas donde se sensibilizo la concentración de cada catalizador los resultados sobre el crudo que se sometió a la

acuatermolisis que se hallaron fueron, la reducción al rendimiento del gas de 1% a 4,2 % p/p, en el caso del naftenato de hierro la viscosidad disminuyo entre un 10% a un 52,4% y en el caso del naftenato de molibdeno se logró una disminución entre 11.6% a 31.4%, también se evidencio que el crudo sobre el que se realizaron las pruebas aumento su gravedad API con el naftenato de hierro de 1,1 a 2,5 unidades, y con naftenato de molibdeno de 0,5 a 1,8 unidades, los cambios en las propiedades físicas se correlacionaron por cambios en la química estructural por espectroscopia ATR-FTIR. Los parámetros moleculares promedio mostraron que la diferencia con respecto al crudo base fueron la longitud en las cadenas alquílicas, aromáticas y sulfúricas. Los resultados de esa experiencia de laboratorio indicaron que los catalizadores presentaban diferentes características pero que el catalizador con mejor efecto sobre las propiedades físicas del crudo mejorado, cabe destacar de este trabajo que el análisis experimental ayuda a demostrar que la técnica de acuatermolisis catalítica es un método de recuperación que se puede llevar a escala de yacimiento ya que ayuda a generar cambios en el crudo debido a la formación de productos en menor tamaño y peso molecular (Nuñez-Mendez, et 2021).

La tecnología de acuatermolisis catalítica depende fundamentalmente del catalizador utilizado y la concentración suministrada. Por lo tanto, existe la necesidad de evaluar la concentración apropiada del catalizador que se aplicará en la recuperación de crudos pesados típicos colombianos (Núñez Mendez, Salas Chia, León, Muñoz, & León, 2022)

También se destacó la investigación realizada por (Muraza & Galadima, 2015), donde dan a conocer los orígenes de la acuatermolisis los factores por los cuales debe ser considera como una futura tecnología de recobro mejorado de crudo pesado ya que puede ayudar a suplir la demanda energética á través de la explotación de las reservas de crudo pesado, contenidas en varios países, que por estadísticas mostradas en el artículo tienen reservas de crudo considerablemente altas

principalmente en sur américa y el medio este. La introducción del uso de catalizadores como una mejora de la herramienta ya que ayuda a disminuir la viscosidad y mejora el grado de ruptura de los enlaces, también establece que la adición del catalizador adecuado genera un mecanismo no reversible para catalizar la hidroxigenación, la hidrosulfuración y la hidrosnitrogenación, mediante la rotura y la eliminación de los derivados de O, S y N en el petróleo, iniciando una prospectiva a la acuatermolisis catalítica. Se evaluaron diferentes sistemas catalíticos basados en ácidos sólidos, metales de transición y donantes de hidrogeno en proceso de acuatermolisis con el fin de conocer sus capacidades para la ruptura de compuestos S, que son los más susceptibles a la polimerización, es necesario elegir el catalizador adecuado que tenga buenas propiedades de acidez, estabilidad térmica y fisión irreversible de enlaces. El principal mecanismo de reducción de la viscosidad es el que apunta a la descomposición directa de los componentes pesados del petróleo como la resina y los asfáltenos con lo cual se evalúan diferentes tipos de catalizadores analizando el comportamiento de sus reacciones y revisando el efecto de cada catalizador tiene sobre el crudo y sus componentes. Para concluir la investigación los autores dan a conocer que los catalizadores son un factor muy importante para la acuatermolisis ya que ayudan a la disminución de la viscosidad del crudo pesado a través de la ruptura de enlaces C-C, C-S, C-O, en resinas y asfáltenos, sin embargo, se requiere mayores estudios para identificar las condiciones y mecanismos de reacción óptimos. También se debe tener en cuenta los aspectos por mejorar de la técnica como lo son dificultades en la recuperación y reutilización de los catalizadores unidas a problemas medio ambientales (Muraza & Galadima, 2015).

1.3.2 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que, sin ser modificada o consumida durante el proceso, cambia la velocidad de una reacción química. Los catalizadores pueden ser positivos, cuando aceleran la velocidad de reacción, o negativos, cuando desaceleran la velocidad de reacción. El catalizador aumenta la velocidad de la reacción química al reducir la energía del estado de transición y así disminuir la energía de activación y/o cambiando el mecanismo de la reacción.

El papel de los agentes catalíticos en la acuatermólisis no ocurre directamente. Las mezclas que se utilizan en las pruebas experimentales y se inyectan en el yacimiento son precursores. A cierta temperatura y en presencia de compuestos órgano sulfúricos, los precursores se convierten en sulfuros metálicos. La formación de sulfuros metálicos y su presencia en el crudo producido permitiría reciclar estos compuestos catalíticos y su uso en procesos *upstream* y *downstream* (Núñez Mendez, Salas Chia, León, Muñoz, & León, 2022)

1.3.3 Naftenatos

También llamados ácidos nafténicos, los naftenatos son surfactantes que se generan dentro del mismo yacimiento presentes en el crudo por causa de la unión de algunos heteroátomos (átomos diferentes al carbono e hidrogeno que comúnmente están presentes en el crudo) los ácidos naftenos son la mezcla de componentes carboxílicos del crudo, un ácido nafténico tiene un grupo carboxílico mono básico unido a una estructura ciclo alifática saturada y su fórmula general es esta $R-(CH_2)_n-COOH$ (donde R es uno o más anillos y n el número de carbonos en la cadena alifática). aunque para la industria petrolera el nombre de ácido nafténico se le da a todas las

estructuras orgánicas acidas orgánicas en el crudo, independientemente de su estructura molecular. Los naftenatos es un nombre más común que se le da a los ácidos orgánicos presentes en el crudo desde ácidos lineales (parafínicos y ácidos grasos) hasta compuestos con uno o varios anillos de 5 o 6 átomos de carbono, así como anillos aromáticos que dependiendo del número de átomos que contenga le dan características físicas diferentes afectando la densidad, masa molecular, punto de ebullición, viscosidad, etc., el peso molecular la más significativa al cambio ya al aumentar también aumentan otras propiedades como la densidad, punto de ebullición, volatilidad, etc.

Los naftenatos tienen un punto de ebullición que va en un rango entre (220 °C a 400°C), presentan una solubilidad en productos del petróleo y solventes orgánicos y son prácticamente insolubles en agua. También presentan una serie de características como lo son alta acidez (TAN >0.5), alto contenido de azufre (>0,7-1,0%), comparten también una alta densidad lo que lleva a valores de gravedad API (<26-28°). (Cardenas , 2015) (Muraza & Galadima, 2015)

1.3.4 Catálisis homogénea

Se producen en una sola fase líquida o gaseosa; es decir el catalizador y el reactivo se encuentran en la misma fase. También entran en la clasificación de catálisis heterogénea los catalizadores sólidos o reactivos gaseosos que se encuentren disueltos en líquidos conformando una sola fase.

Los catalizadores homogéneos se dividen en solubles en agua, como las sales de molibdeno, tungsteno, hierro, níquel, cobalto, y solubles en aceite, como el naftenato de molibdeno, el pentacarbonilo de hierro y el alcohol terc-butílico de cromo, entre otros (Núñez Mendez, Salas Chia, León, Muñoz, & León, 2022)

1.3.5 Catálisis heterogénea

Ocurre en sistemas de reacción polifásicos (varias fases), la reacción se produce en la interfaz. El catalizador, generalmente, es un sólido y los reactivos gases o líquidos. Este tipo de catálisis tiene como ventaja el poder recuperar el catalizador pues al estar en una fase diferente a los reactivos, se lo puede separar al final de la reacción con relativa facilidad. La catálisis heterogénea es la más utilizada en la industria (Universidad de Cuenca, 2023)

1.4 Propiedades fisicoquímicas

Informan sobre el comportamiento del material antes diferentes acciones externas, como el calentamiento, las deformaciones o el ataque de productos químicos. Estas propiedades son debidas a la estructura microscópica del material; es la configuración electrónica de un átomo la que determina los tipos de enlaces atómicos y son éstos los que contribuyen a forjar las propiedades de cada material (Xunta de Galicia, 2023).

Para evaluar los cambios fisicoquímicos del crudo mejorado, se han utilizado diferentes técnicas de caracterización, entre las que destacan las medidas de densidad, viscosidad, destilación simulada, termo gravimetría, análisis elemental y análisis composicional SARA (saturado, aromático, resinas, y asfáltenos).

Para determinar la estructura química promedio de los crudos y sus productos, se han utilizado técnicas analíticas, que incluyen resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja (FTIR) y ultravioleta (UV-vis), difracción de rayos X (XRD) microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersiva de

energía de rayos X (EDX) y foto espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), entre otros (Núñez Mendez, Salas Chia, León, Muñoz, & León, 2022)

1.5 Historial del uso de solventes

Entre la literatura revisada de estudios hechos con inyección de vapor y solventes se destacaron los realizados por Farouq Ali junto a otros investigadores, en los cuales se toman en consideración los siguientes estudios:

1.5.1 Farouq Ali & Snyder (1973)

Estudiaron la inyección de nafta previa a inyección de vapor en un modelo físico vertical bidimensional (2D) lleno de arena de alquitrán. Encontraron que la nafta resultó altamente efectiva para abrir una ruta de flujo de vapor en un paquete de arena homogénea, ya que esta se abrió camino rápidamente en un paquete por un canal altamente permeable (Guerrero, 2021).

1.5.2 Alikhan & Farouq Ali (1974)

En un modelo de celda lineal con perlas de vidrio se estudió más a fondo el proceso de vapor con baches de solvente liviano, encontrando que, a alta saturación inicial de aceite, la adición de solvente no mejoraba el recobro, más aún podía disminuirlo. Sin embargo, cuando se trataba de saturación residual de aceite, el solvente fue altamente efectivo en la recuperación de este (Guerrero Gomez , 2021).

1.5.3 Doscher T., et al. (1979)

Concluyeron que el solvente no provee una ventaja económica en operaciones de inyección cíclica de vapor, donde la relación vapor/aceite ya eran económicas. Consideran que el uso de solventes debe estudiarse más detenidamente en caso donde la inyección cíclica de vapor no es atractiva debido a las pérdidas de calor extremas. Aunque no haya una ventaja económica, no debe rechazarse del todo el uso de solvente, principalmente en operaciones de estimulación en donde el solvente es el agente dominante para reducir viscosidad, o donde puede usarse para lograr ventajas específicas durante inyecciones de vapor como, por ejemplo, establecer o aumentar la conductividad entre pozos o aumentar la eficiencia de barrido. De acuerdo con los autores del estudio, “La falta de una ventaja económica no debe extenderse a las operaciones de estimulación, donde el solvente se convierte en el agente dominante para reducir la viscosidad (limpieza de pozo o agotamiento de la matriz en depósitos fracturados), o al uso de solvente para lograr ventajas específicas en un accionamiento de vapor operacional (establezca o aumente la conductividad entre pozos, o posiblemente aumente la eficiencia del barrido) (Guerrero Gomez , 2021).

1.5.4 Gupta et al. (2002, 2006)

“El propósito principal del proceso con adición de solvente (SAP, Solvent-aided process), es adicionar pequeñas cantidades de un solvente hidrocarburo ligero (como propano, butano o pentano) en la fase vapor, en un modelo convencional SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage), para usar los efectos combinados de la dilución y el calentamiento térmico. A diferencia del proceso ES-SAGD (Expanding Solvent - Steam Assisted Gravity Drainage), se usan solventes

mucho más ligeros y la coincidencia de las características de condensación/evaporación del solvente con el vapor no es preocupante en el proceso SAP”. De acuerdo con los autores, los resultados iniciales del piloto SAP fueron muy alentadores, generando confianza en la factibilidad del proceso. La producción en el par de pozos SAP incremento substancialmente, y el SOR decae de forma importante (Guerrero Gomez , 2021)

1.5.5 Govind et al. (2008) de Calgary

Concluyeron que los factores importantes que controlan el rendimiento del proceso ES-SAGD son el tipo de solvente, la concentración, la presión de operación y la estrategia de inyección. Adicionalmente, infieren que la concentración mayor de solvente es preferible porque acelera la producción. Sin embargo, debido a que los solventes son costosos, la máxima concentración de solvente aplicada dependerá del costo del solvente, retención del solvente y las pérdidas (Govind, P., Das, S., & Srinivasan, S., 2008).

1.5.6 Castro et al. (2010)

Estudiaron cuatro diferentes solventes, nafta, keroseno y dos cortes de refinera denominados corte A y corte B. Las pruebas se llevaron a cabo en configuración de inyección cíclica de vapor, primero en un reactor *batch* con agitación a condiciones de yacimiento y posteriormente efectuaron pruebas dinámicas en equipos experimentales diseñados y construidos para simular pruebas de desplazamiento de inyección cíclica de vapor a condiciones de un yacimiento localizado en el oeste de Venezuela. Dentro de las conclusiones presentadas por los

autores se encontró que el valor óptimo de solvente fue de 10% en volumen a escala de laboratorio para dicho campo. Otra importante conclusión fue que conforme el número de ciclos aplicados avanzó, el recobro de aceite disminuyó, por lo que tres ciclos fueron suficientes para recobrar el aceite. El solvente que recuperó la mayor cantidad de aceite junto con el vapor fue la nafta, seguida de los demás solventes estudiados (Guerrero Gomez , 2021)

1.5.7 Xu et al. (2018) Universidad de Toronto, Canadá

En este estudio los autores cuantifican los mecanismos a escala poro de la extracción de bitumen (Athabasca) por medio de la co-inyección vapor solvente a través del empleo de imágenes ópticas y térmicas de un micro-modelo de vidrio en 2D. El agua y el solvente se inyectaron en una relación volumétrica de 1:10

Se usó vapor de agua, solvente puro (butano y hexano) y solvente industrial (condensado y nafta) a condiciones relevantes de yacimiento. Los autores encontraron que el rendimiento de la inyección vapor - solvente depende críticamente de:

1. La diferencia de la temperatura azeotrópica de la mezcla vapor-solvente.
2. La temperatura de saturación del vapor de agua, -la dilución solvente bitumen en la interfase.
3. La depositación de asfáltenos en la zona de condensación.

El hexano presentó mejores resultados debido a que se condensó junto con el vapor en la interfase con el bitumen, con una temperatura azeotrópica mucho más cerca a la temperatura de saturación del vapor de agua, (contrario al caso de butano), resultando en una significativa dilución de bitumen con una fuerte depositación de asfáltenos. La temperatura en la interfase con el bitumen

fue más alta para la nafta que para el condensado, esto debido a la presencia de fracciones más pesadas en su composición cuya temperatura de condensación es mucho más cercana a la temperatura de saturación del vapor

De acuerdo con los estudios bibliográficos de diferentes pruebas de inyección de vapor en conjunto con solventes hechas anteriormente, se puede destacar que en general la cantidad de solvente a inyectar en adición al vapor esta alrededor de 10% en volumen de vapor. Adicionalmente se destaca que el principal efecto del solvente es reducir la viscosidad del crudo en el borde de la cámara de vapor debido a la reducción de fuerzas interfaciales.

Agua. Adicionalmente, la co-inyección nafta-vapor de agua presentó mínima depositación de asfáltenos comparada con el caso de condensado-vapor de agua, dando como resultado un menor porcentaje residual y una eficiencia de barrido efectiva en la zona de condensación (Xu et al., 2018).

1.5.8 Guerrero et al. (2021)

En este estudio se realizaron pruebas a escala de laboratorio en un reactor de tipo *batch*, donde se evaluó el cambio composicional permanente del crudo por efecto de la adición de nafta a la inyección cíclica de vapor. En este estudio se realizaron pruebas donde se evaluaron las principales condiciones que tenían mayor influencia sobre el proceso, los factores que se tuvieron en consideración fueron la temperatura (a presión de saturación del vapor), el tiempo y la relación nafta/vapor.

Luego de estas pruebas se evaluaron los resultados a través de mediciones de su composición fisicoquímica como lo fueron la medición de viscosidad, Espectroscopia de Infrarrojo

por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), destilación simulada (SimDis) y resonancia magnética nuclear (^1H RMN).

Los resultados permiten evidenciar un incremento en la conversión hacia hidrocarburos livianos con el aumento de la temperatura tal como se discutió anteriormente. Sin embargo, los resultados permiten evidenciar un incremento en la conversión cuando las pruebas de inyección de vapor se realizan en presencia de nafta. La conversión del crudo mejorado en ausencia de nafta a $270\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un valor negativo. Lo anterior se puede atribuir a las reacciones que gobiernan el proceso como son las reacciones de radicales libres y polimerización. Sin embargo, la adición de nafta entre el 3 y 9 % produce incrementos de conversión alrededor de 3.2 y 3.9 %. Entre tanto, para una temperatura de proceso de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y adición de nafta entre el 3 y 9 % se observan incrementos significativos en la conversión con valores cercanos a 4.5 y 9.1 %.

A partir de los resultados se puede indicar que el proceso de inyección de vapor en presencia de nafta favorece la transformación de las fracciones complejas de los crudos pesados en moléculas de menor tamaño, y a su vez esta transformación se evidencia en el aumento de fracciones con puntos de ebullición inferiores a $565\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, los resultados de reducción de viscosidad, destilación simulada y los análisis de espectroscopia de infrarrojo. FTIR-ATR y RMN de los crudos mejorados, muestran que la diferencia en las propiedades fisicoquímicas tiene relación con las condiciones establecidas de las pruebas, el rendimiento y la composición química de sus fracciones. (Guerrero Gomez , 2021).

1.6 Solventes

Los solventes son compuestos que son generalmente líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica, son capaces de disolver otra sustancia sin cambiarlas químicamente (Ullman, 2005) (Quevedo A, 2013) en la industria petrolera los solventes más comunes son los crudos livianos, condensados, y la nafta pesada, obtenidos de la destilación atmosférica del crudo desalinizado.

1.7 Antecedentes bibliográficos del CO₂ y ISO-PROPANOL

En la literatura revisa se encontró una experiencia de laboratorio donde se relacionaron directamente el uso del gas de CO₂ como una atmosfera de la prueba de acuatermolisis, junto con el iso-propanol como aditivo modificador la cual es realiza por los investigadores (Kayukova, y otros, 2018). La experiencia constó de varias pruebas de acuatermolisis catalítica realizadas sobre un crudo pesado de un yacimiento de Ashal'chinskoe de la Republica de Tatarstan extraídos mediante la técnica SAGD, las pruebas se evaluaron a las condiciones de dos atmosferas una neutra donde se utilizó nitrógeno (N₂) y una de dióxido de carbono (CO₂), los catalizadores que se utilizaron fueron los naftenatos liposolubles provenientes de metales de transición (Ni, Co, Cu, Fe), esta pruebas se realizaron a una temperatura de 300 °C y una presión inicial de 1,5 Mpa y en el transcurso de los experimentos la presión de la mezcla de vapor y agua se elevó a 9 Mpa. Cada prueba tuvo un tiempo de 5 h y tuvo una cantidad de 30% de agua por cada 200 g de crudo.

En esta experiencia el catalizador se introdujo en el aceite en una cantidad del 0,3% del peso del crudo y paralelamente se realizaron pruebas en blanco sin catalizador a las mismas

condiciones, también se tuvo en cuenta que en algunos casos la mezcla de dos catalizadores tiene mayor un mayor efecto en la velocidad de reacción que usando solo uno de ellos se realizaron pruebas de catalizadores mixtos con (Co, Fe, Cu). Los aditivos modificadores como la tetralina y el iso-propanol se añadieron en un 5% del peso de la muestra cada uno respectivamente.

La elección del iso-propanol como un aditivo modificador es por la suposición de que al ser un disolvente de gran polaridad utilizado junto con naftenos metálicos contribuiría disminuir la viscosidad por la interacción de su grupo OH, con los grupos polares de las sustancias resino-asfaltenas lo que contribuiría a la degradación de sus asociados y al igual que la tetralina es donante de protones de hidrogeno.

La elección del CO₂ como atmosfera es la de estudiar el comportamiento de este en la reacción al ser un gas posiblemente soluble al crudo ayude a que el crudo aumente su ligereza disminuyendo su viscosidad a diferencia del nitrógeno que es un gas neutral he inerte.

Luego de las pruebas se separaron el crudo del agua a través de un embudo de separación donde se obtuvo el crudo mejorado que se caracterizó cada prueba a través de mediciones de viscosidad y prueba SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos).

Para la medición de las pruebas SARA se utilizó la técnica GOST 32269-2013, donde cada prueba de crudo mejorado se separó en cuatro fracciones realizando cada procedimiento respectivo de separación para cada fracción, en un análisis comparativo con respecto al crudo base se obtuvo que la prueba que estaba compuesta por la atmosfera de CO₂ utilizando catalizador mixto de (Fe, Cu, Co) dieron mejores resultados en el aumento de saturados (del 26,83 al 39,56) y también una disminución en las resinas de (28,78 al 16,13) al mismo tiempo a diferencia del caso de atmosfera neutra no se produjo un gran aumento de asfáltenos siendo esta la prueba más destacada.

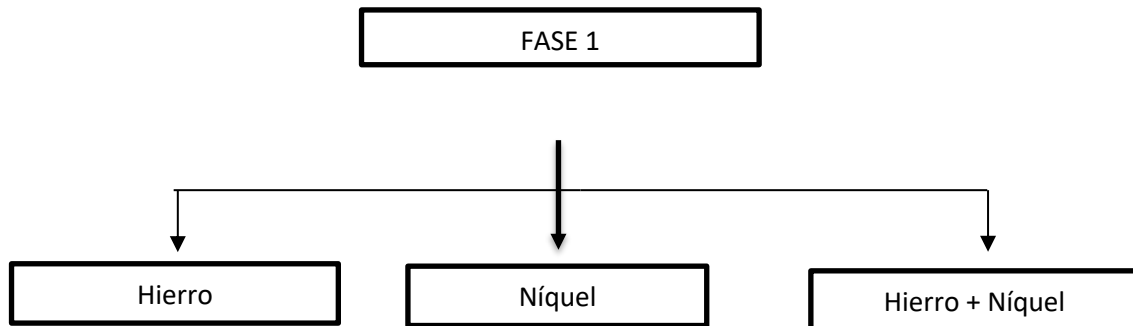
La otra forma de caracterización que se realizo fue a través de la medida de viscosidad

donde se utilizó un viscosímetro rotativo de FUNGILAB ALPHA L y los crudos mejorados se les midió su viscosidad a temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50, 60 °C , en estas pruebas de caracterización se vio reflejado que el CO₂ al ser un gas posiblemente capaz de disolverse en el crudo facilitando así su adelgazamiento y disminuyendo la viscosidad, la prueba con resultado más destacable es a atmosfera de CO₂ con un catalizador mixto de (Fe, Co, Cu) con aditivo de iso-propanol este resultado en la disminución de viscosidad es el resultado de un aumento en la proporción de hidrocarburos saturados y de una marcada disminución de resinas en la composición del grupo de este producto. En conclusión, los cambios más notables en la composición del crudo de alta viscosidad en una prueba de acuatermolisis a condiciones ya demarcadas anteriormente se da utilizando una atmosfera de prueba de dióxido de carbón, con adición de iso-propanol y como precursores del catalizador hierro, cobalto y cobre en una forma mixta. (Kayukova, y otros, 2018).

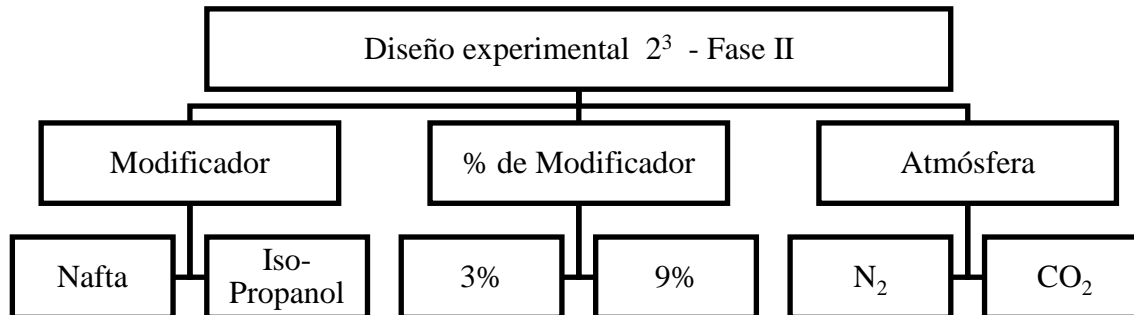
2. Diseño experimental

2.1 Fase 1 – Selección del catalizador

Teniendo en cuenta lo planteado en los objetivos de la presente investigación, la primera fase se inició con la selección del catalizador. Empleando los resultados de las pruebas de viscosidad realizadas, se escogió el que presentó una mayor incidencia en la reducción respecto al valor obtenido en el crudo base. Los catalizadores usados para el desarrollo de este estudio fueron de tipo liposoluble con dos bases metálicas, hierro (Fe), níquel (Ni) y la mezcla de los dos. La concentración del catalizador fue realizada a 100 ppm considerando la información encontrada en la literatura (Núñez-Méndez, Salas-Chia, Molina, et al., 2021). Esta última se realizó con el objetivo de verificar si al realizar una adición de un catalizador bimetálico se obtenía una mayor incidencia en el resultado que teniéndolos por separado. Las pruebas realizadas para escoger el catalizador fueron llevadas a cabo bajo las siguientes condiciones constantes: una carga de 30 g de crudo y 15 g de agua manteniendo una relación 2:1, 48 horas, 270 °C y una purga de nitrógeno a una presión de 430 psi para mantener una atmósfera inerte. En la **Figura 3** se observa el diseño experimental.

Figura 3.*Diseño experimental fase 1***2.2 Fase 2 – Sensibilización de los parámetros operacionales**

Teniendo el resultado de la fase anterior, donde se seleccionó el catalizador que presentó una mejor reducción de la viscosidad, se planteó la fase 2. Los parámetros operacionales considerados en la prueba fueron una carga de 30 g de crudo y 15 g de agua manteniendo una relación 2:1, 48 horas, 270 °C, una presión inicial de 430 psi y la adición de naftenato de hierro a 100 ppm. Esta fase realizó un diseño experimental factorial con tres factores, el tipo de agente modificador, la concentración y la atmosfera del sistema, contando con dos niveles cada uno. En la figura a continuación se puede evidenciar el arreglo experimental propuesto.

Figura 4.*Diseño experimental fase 2.*

Para un desarrollo completo en esta fase, donde se evaluaron todas las posibles combinaciones para cada modificador (nafta y iso-propanol), se llevaron a cabo 8 pruebas, donde se muestra su distribución en la siguiente tabla.

Tabla 1.*Distribución de pruebas*

% de Modificador	Modificador	Atmósfera
3	Nafta	N ₂
9	Nafta	N ₂
3	Iso-Propanol	N ₂
9	Iso-Propanol	N ₂
3	Nafta	CO ₂
9	Nafta	CO ₂
3	Iso-Propanol	CO ₂
9	Iso-Propanol	CO ₂

2.3 Descripción de equipos y materiales

Para el inicio y desarrollo de esta investigación se trabajó con el crudo proveniente de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, el cual presenta una gravedad API de 11.8 y una viscosidad de 16921 cP a 30°C, lo que lo clasifica en crudos pesados. De igual manera, se empleó agua desionizada, la cual sirvió para representar la fase acuosa del sistema. Los catalizadores empleados fueron naftenatos de diferente base metálica con las características observadas en la siguiente tabla.

Tabla 2.

Información de catalizadores empleados.

Catalizador	Naturaleza	Densidad (g/cm ³)	Concentración ion metálico %
Naftenato de hierro	Liposoluble	0,8664	3-9
Naftenato de níquel	Liposoluble	0,8675	3-9

2.3.1 Reactor tipo batch

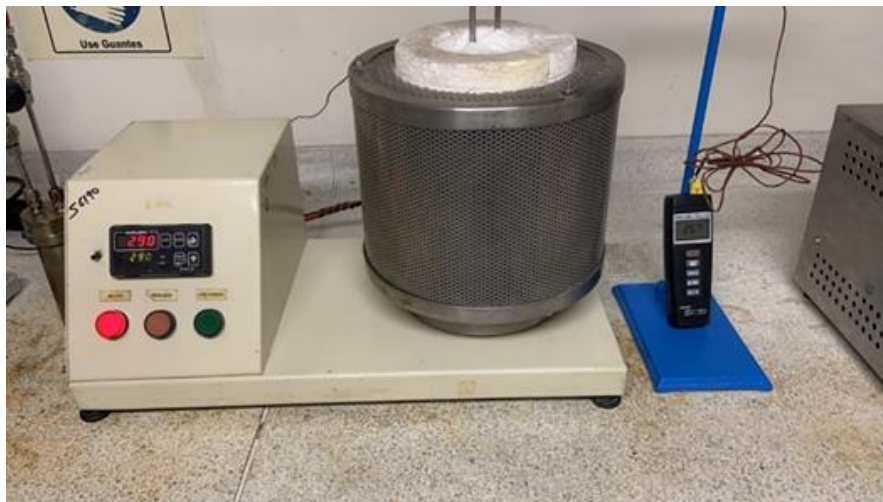
Para poder evaluar la interacción entre el vapor, los catalizadores y el agente modificador (solvente) se usó un reactor tipo *batch*. Este reactor cuenta con una capacidad de 186 ml, manufacturado con acero inoxidable AISI 316, que incluye un enchufe rápido en la parte superior para la carga de gases (presurización). El reactor a su vez cuenta con termo pozo, el cual dispone de una termocupla de tipo k que permite tener una lectura de la temperatura del sistema (Salas, 2023).

Para poder alcanzar las condiciones de temperatura necesarias en el desarrollo de las pruebas se usó un sistema complementario como calentador térmico. El equipo cuenta con una

pared de yeso en su interior, la que permite generar una mejor transmisión del calor a lo largo del sistema tiene un dispositivo para controlar la temperatura permitiendo regular su valor a lo largo de la prueba. Para trabajar en conjunto con el calentador térmico, se usaron una serie de capas de fibra de vidrio que realizaron el trabajo de aislantes para no generar una dispersión de calor del sistema. En la figura 5 se observa el equipo de calentamiento.

Figura 5.

Equipo de calentamiento



2.3.2 Centrífuga

Una vez finalizada la prueba en el reactor, se llevó a cabo la separación de las fases (aceite y agua) usando el equipo de centrífuga Hettich Universal 320 R. Esta separación se logra gracias al movimiento rotacional impartido por la centrífuga que separa las fases según su densidad. La rotación hace que los elementos con una mayor densidad se depositen en el fondo de los tubos de centrífuga y los de menor densidad quedan en la parte superior.

Figura 6.

Equipo de centrifuga.

**2.3.3 Roto evaporador**

El roto evaporador es un instrumento usado para la separación del solvente que está disuelto en una muestra por medio de la evaporación. Esto se logra calentando la muestra y separando así los componentes usando la diferencia de los puntos de ebullición. De manera práctica lo que se usa es un motor eléctrico que genera la rotación de un tubo guía de junta de vidrio esmerilado; sobre este se acopla un matraz de fondo redondo que contiene la muestra y se sumerge parcialmente en un baño de aceite, manteniendo la rotación. Para lograr el cambio térmico y la seguida condensación se usa un refrigerante (agua o anticongelante) para provocar este proceso, que se termina recuperando en un colector. El conjunto es un sistema cerrado conectado a una bomba de vacío.

Figura 7.

Roto evaporador.

**2.4 Protocolo experimental**

Para que el desarrollo de las pruebas de investigación se llevara a cabo de manera tal que se cumplieran los objetivos, se siguió un protocolo seleccionado mediante revisión bibliográfica con el fin de obtener los resultados característicos de tecnologías híbridas de la inyección de vapor con catalizadores. Este proceso se llevó a cabo siguiendo el siguiente procedimiento.

2.4.1 Protocolo de carga y descarga de la prueba

1. Ver el estado de los reactores con sus respectivas tapas, teniendo en cuenta que se encuentren limpios de residuos.
2. Al verificar que están en buen estado, proceder a pesar los reactores con sus tapas para

tener el registro del peso unitario de estos y llevar así el control del peso de los demás elementos agregados.

3. Proceder en la carga de los fluidos que se deben agregar según el diseño experimental planteado y llevar el control del peso de los elementos a añadir.

4. Previo al cierre entre la tapa y el reactor, se hace un sello de grafito para colocar en la tapa, con el fin de que no permita fugas.

5. Una vez se han agregado los fluidos en los reactores, se procede a requintar cada uno de ellos con una llave de 24" asegurando el cierre para que no vayan a haber posibles fugas.

6. Se llevan a presurizar los reactores con nitrógeno o con oxígeno, esto dependiendo de la prueba que se vaya a correr. La carga a la que se presurizan está determinada en el diseño experimental.

7. Para verificar que no haya fugas en el sistema, se llevan los reactores y se sumergen en agua, para así poder observar si existen fugas debido a un mal cierre y esto se observa con la aparición de burbujas.

8. Se secan los reactores para poder ponerlos en los equipos de calentamiento, los cuales ya están configurados a la temperatura propuesta en el diseño experimental.

9. Cuando se alcanza la temperatura estipulada, se procede a tomar el tiempo de inicio de la prueba.

10. Una vez ha pasado el tiempo de prueba, se sacan los reactores del equipo de calentamiento para que su temperatura vuelva a la de ambiente.

11. Verificar que la presión del sistema para asegurar que no se presentaron fugas durante el tiempo de prueba.

12. Se abre el reactor y se procede a agregar los fluidos en tubos de centrífuga.

13. Se llevan las muestras sacadas en los tubos de centrífuga al equipo de centrifugación y se dejan ahí por 20 min a 6000 rpm.

14. Terminada la centrifugación, sacar el agua de los tubos de centrífuga y disponer el crudo restante en un recipiente rotulado con las condiciones a las que se realizó la prueba.

2.5 Técnica de caracterización de muestras

Para poder determinar los cambios en las propiedades fisicoquímicas del crudo, se realiza un análisis al crudo base y a las muestras resultantes mediante la medición de la viscosidad, la densidad, resonancia magnética nuclear (RMN) y el análisis SARA (Mecón Méndez, 2021).

2.5.1 Viscosidad

Teniendo como base la movilidad del petróleo y considerando los mecanismos de producción, se toma la viscosidad como la propiedad más importante para evaluar el desarrollo de la presente investigación. Para el presente estudio la medición de la viscosidad del crudo base y de las muestras obtenidas se llevó a cabo con un viscosímetro rotacional First Pro Plus de marca Lamy Reology Instruments siguiendo la norma ASTM D2196. Este equipo tiene un baño de temperatura de la marca VWR que da la posibilidad de realizar mediciones en amplios rangos de temperatura. Esta medición se realizó en un rango de temperaturas entre 30°C y 60°C, con las que se hicieron las curvas de viscosidad en función de la temperatura.

2.5.2 Densidad

El cálculo de este valor es necesario para hallar la gravedad API de un crudo si no es dada. En el desarrollo de este proyecto de investigación se realizó usando un picnómetro calibrado de marca Marienfeld de 5 cm³, siguiendo la norma ASTM D70-09.

En el caso de la gravedad API se midió la densidad y luego se utilizó la **Ecuación 4**. Donde se utiliza la gravedad específica de cada prueba hallada para encontrar la gravedad API del crudo mejorado y luego graficamos estos resultados y los separamos teniendo en cuenta en que atmosfera se presentó la prueba si en una atmosfera reactiva (con CO₂) o una atmosfera inerte con (N₂).

Las ecuaciones necesarias para hallar la gravedad API son las siguientes:

Tabla 3.

Ecuaciones para hallar la gravedad API

Ecuaciones	
$\rho = \frac{Masa}{Volumen}$	(2)
$GE = \frac{\rho^o}{\rho \text{ liquido de referencia}}$	(3)
$^{\circ}API = \frac{141,5}{GE} - 131,5$	(4)

2.5.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Debido a que esta técnica es amplia y minuciosa, tiene un aporte descriptivo y analítico que resulta invaluable en la determinación de estructuras moleculares, considerándose así la técnica predilecta para la elucidación de estas estructuras (Bovey & Mirau, 1996).

Para la parte de caracterización química de las muestras de crudo mejorado se utilizó la herramienta espectrofotometro Buker ACP, bajo especificaciones de frecuencia de resonancia de 300 MHz y un campo magnético de 9.4 T. los resultados de la espectroscopia se analizaron utilizando el software MestReNova V.14.1.2. El cual es suministrado por el laboratorio de resonancia magnética del parque tecnológico de guatiguara (UIS), donde se analizaron las muestras y fueron separadas en 12 segmentos de grupos de frecuencia a partir de los rangos y especies químicas de H descritos en la **Tabla 4** (Poveda & Molina, 2012) (Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy). Además, los espectros se analizaron teniendo en cuenta una correlación de desplazamiento químico de protones para los hidrocarburos como se observa en la **Tabla 5** (Fergoug & Bouhadda, 2014)(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113006546?via%3Dihub>). Las alteraciones estructurales en las muestras se utilizando parámetros moleculares medios. (Daniel Molina et al., 2007; Mecón Méndez et al., 2022; Poveda & Molina, 2012) Hallados utilizando las ecuaciones de la **Tabla 6**.

Tabla 4.*Asignaciones estructurares en el espectro 1H RMN.*

Rango del espectro [ppm]	Segmento	Tipo de hidrógeno
0.5-1.0	H1	γ CH ₃ y algunos CH nafténicos y CH ₂
1.0-1.7	H2	β CH ₃ s y algunos β CH
1.7-1.9	H3	Principalmente CH y CH ₂ en posiciones β
1.9-2.1	H4	α CH ₃ en olefinas
2.1-2.4	H5	α CH ₃ en hidrocarburos aromáticos
2.4-3.5	H6	α CH y α CH ₂ en carbonos aromáticos
3.5-4.5	H7	Puentes CH ₂
4.5-6.0	H8	Olefinas
6.0-7.2	H9	Anillos mono-aromáticos
7.2-8.3	H10	Anillos di aromáticos y algunos tri y tetra aromáticos
8.3-8.9	H11	Algunos anillos tri y tetra aromáticos
8.9-9.3	H12	Algunos anillos tetra aromáticos

Tabla 5.*Correlación de desplazamiento químico de protones para los hidrocarburos.*

Rango del espectro [ppm]	Segmento	Tipo de hidrógeno
0.50-1.00	H γ	Protones asociados a un carbono saturado γ
1.00-1.85	H β	Protones asociados a un carbono saturado β
1.85-4.50	H α	Protones asociados a un carbono saturado α
6.30-9.30	Har	Protones aromáticos

Tabla 6.*Parámetros moleculares promedios del espectro 1H RMN*

Parámetro	Nomenclatura	Ecuación
Hidrógenos alifáticos	Hal	$H_{al} = H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$
Factor de aromaticidad	fa	$f_a = \left(\frac{H_{ar}}{H_{ar} + H_{al}} \right)$
Longitud promedio de cadenas parafínicas	n	$n = \left(\frac{H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{H_{\alpha}} \right)$
Anillos substituidos	r	$r = \left[0,25 \left(4,12 + \frac{H_{\gamma}}{H_{\beta}} \right) - 1 \right] \left[\frac{n-1}{2} \right]$

2.5.4 Asfáltenos

Los asfáltenos hacen referencia a la parte más pesada del crudo y esta prueba se realizó con 1g de crudo de muestra se agrega en solución con 40 ml de heptano se pone a calentar en una plancha térmico para generar su reflujo y separar la parte que contiene los asfáltenos que quedan debajo del recipiente balón, se deja en reposo por 24 horas para finalmente utilizando un papel filtro Whatman N° 42 se consigue separar los asfáltenos de los máltenos mediante filtración.

3. Resultados

3.1 Caracterización del crudo base

La caracterización del crudo base fue hecha previamente a los diseños experimentales planteados, esto con el fin de definir las bases para poder evidenciar los respectivos cambios presentados en las pruebas. El crudo fue caracterizado mediante análisis de viscosidad, densidad y pruebas de resonancia magnética nuclear, en la **Figura 8.** se ve la curva de viscosidad, donde se evidencia que el crudo está dentro de los rangos de crudos pesados con un valor de 3759.8 cP a 45°C y las mediciones de densidad dieron valores de 0.987 g/cm³, dando con esto una gravedad API de 11.8 °API. La **Figura 9.** Representa el espectro 1H RMN que muestra los picos de H α , H β , H γ y H α .

Figura 8.

Viscosidad del crudo base.

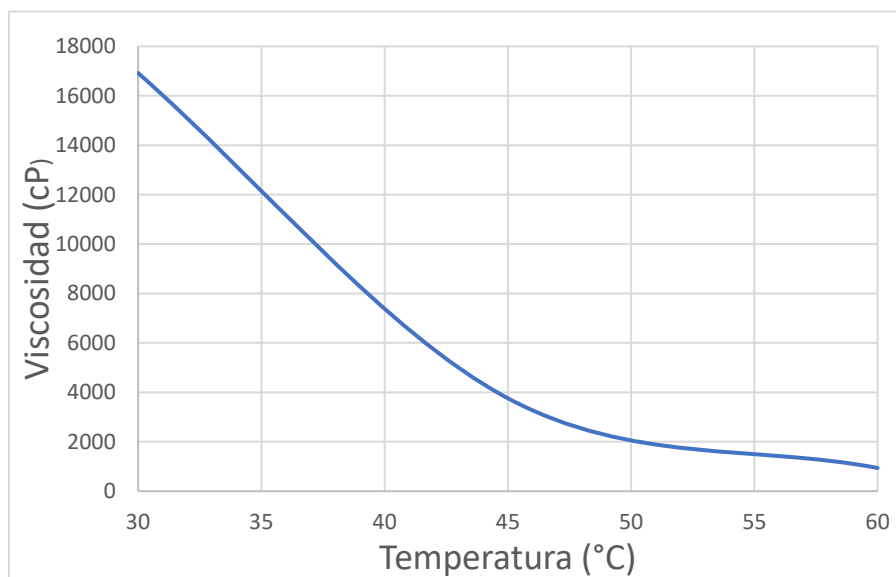
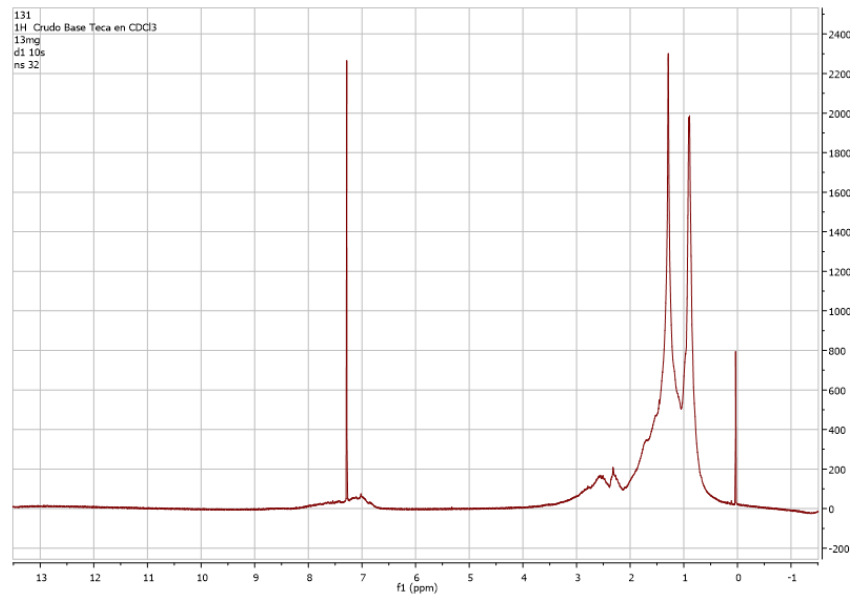


Figura 9.

Espectro RMN 1H del crudo base.



3.2 Cambios en las propiedades físicas del crudo

3.2.1 Fase 1. Selección del catalizador

En la **figura 10** se muestran los resultados obtenidos en laboratorio sobre los catalizadores usados para definir cuál es el que tiene una mejor reacción en la disminución de la viscosidad a una temperatura de 45°C comparándola con el crudo base. La inyección de vapor está representada por el resultado nombrado como control y se ve que genera un aumento en la viscosidad del crudo debido a la falta de estabilización de los radicales hidrógenos (Salas Chía & Núñez Méndez, 2023). Las otras 3 barras son los catalizadores empleados para disminuir los requerimientos energéticos de las reacciones y para obtener una mejor viscosidad, donde el último, es la combinación de naftenato de hierro y naftenato de níquel, con el que se buscaba ver si había una sinergia entre los

dos catalizadores o si se tendría un resultado como el presente, que no hubo sinergia y se obtuvo una desconexión de ambos dando una viscosidad con rangos entre el de naftenato de níquel y naftenato de hierro. Teniendo en cuenta lo anterior, los cambios de viscosidad, en un orden de menor a mayor fueron generados por el naftenato de níquel (NNi) con un aumento del 11.21%, seguido por la mezcla entre naftenato de níquel y naftenato de hierro con una disminución del 2.88% y por último, el catalizador con mejores resultados fue el naftenato de hierro (NFe) con una disminución del 22.16% con respecto al crudo base.

Con los valores de densidad, se obtuvo la gravedad API para cada prueba, mostrada en la **figura 11**. Se observa que el valor de la prueba denominada control tuvo un aumento en la gravedad API de un 12.37% en comparación con el crudo inicial (feedstock). En cuanto a las pruebas con el uso de agentes catalizadores, no hubo una mejora en la gravedad API en las 2 pruebas que se hicieron por separado, es decir, donde se usó una prueba para el naftenato de hierro (NFe) y otra para el naftenato de níquel (NNi), pero si hubo un aumento en el valor API en la prueba que se hizo combinando los dos catalizadores, lo cual se indica que hubo una sinergia entre estos y por eso se obtuvieron mejores resultados. La reducción obtenida por el NFe fue del 8.56%, la del NNi fue del 17.03% y el aumento en la combinación de NFe y NNi fue del 14.41%.

Los resultados de esta primera fase dieron paso a seleccionar el mejor catalizador y poder continuar con la segunda fase; para la selección de este parámetro se definió como base la viscosidad, debido a que en literatura se evidencia que esta propiedad ha sido por la que se toman las decisiones en los procesos, por ende en este trabajo se siguió el mismo procedimiento, siendo así el naftenato de hierro (NFe) el agente catalizador seleccionado para proceder con las siguientes pruebas experimentales.

Figura 10.

Valores de viscosidad de la fase 1.

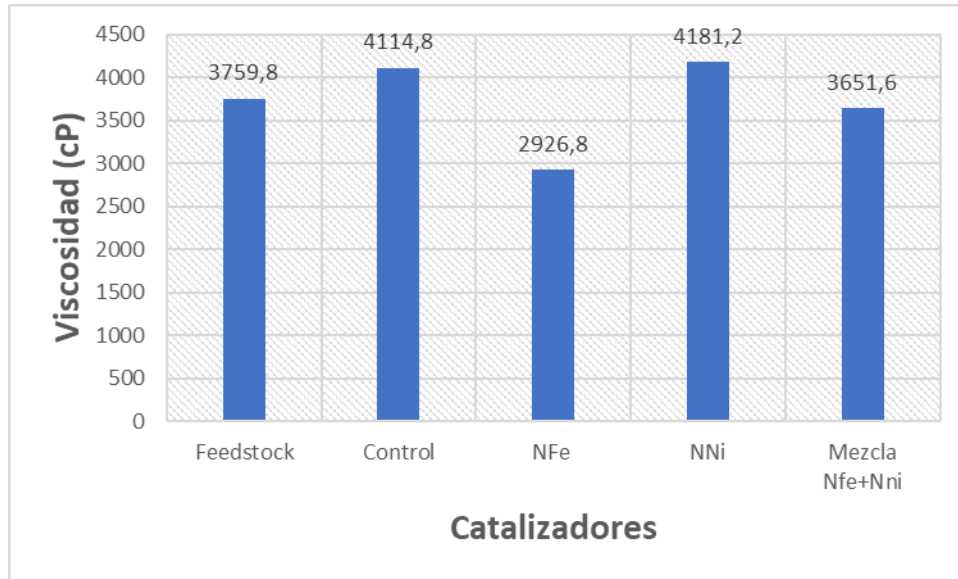
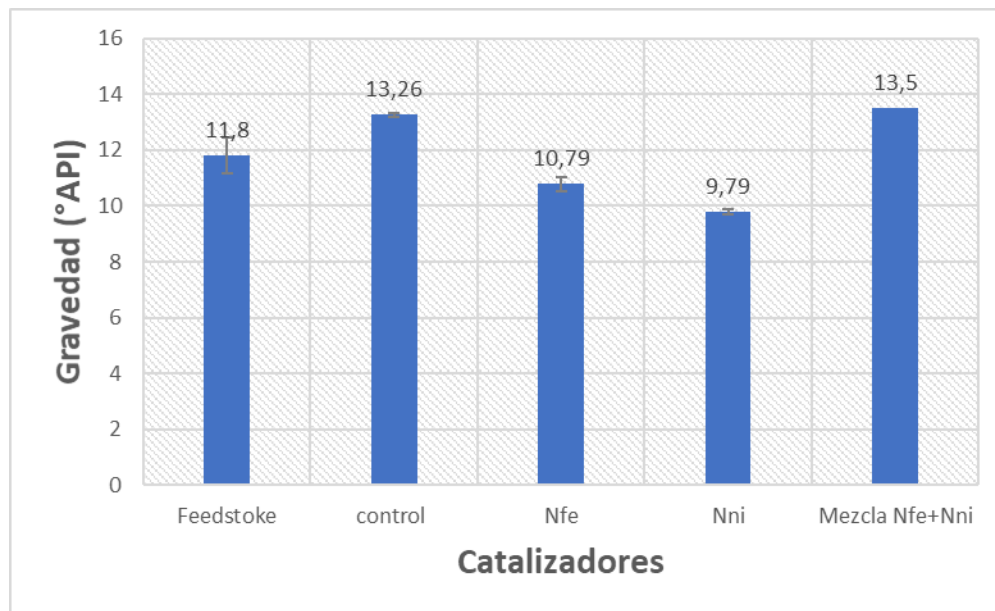


Figura 11.

Valores de °API de la fase 1.



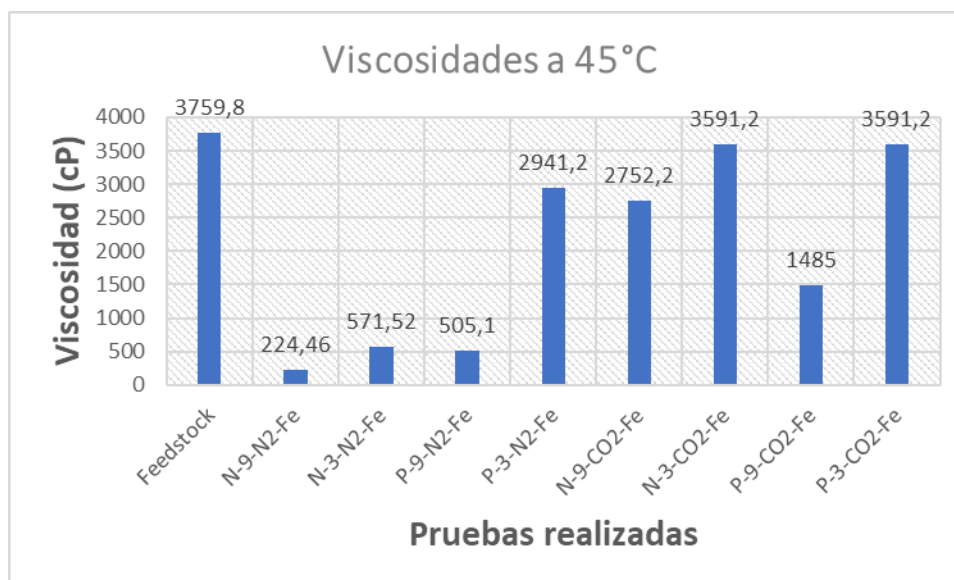
3.2.2 Fase 2. sensibilización de los parámetros operacionales.

En esta fase se muestran los resultados de las pruebas que han sido producto del diseño experimental, esto con la finalidad de analizar y comprender las condiciones que han sido evaluadas en el proyecto. Como se indicó anteriormente, los parámetros evaluados en esta etapa fueron el modificador, siendo analizados la nafta y el iso-propanol; el porcentaje de concentración en el modificador aplicado y la atmósfera a la que fue sometida la prueba.

En la **Figura 12.** se contemplan los valores de las pruebas de viscosidad de manera general, donde se estudió la influencia del agente modificador (solventes), la cantidad aplicada en porcentaje de este agente y por último la atmósfera, donde se aplicó una inerte (donde se hizo una presurización con N₂) y una reactiva (donde se hizo una presurización con CO₂).

Figura 12.

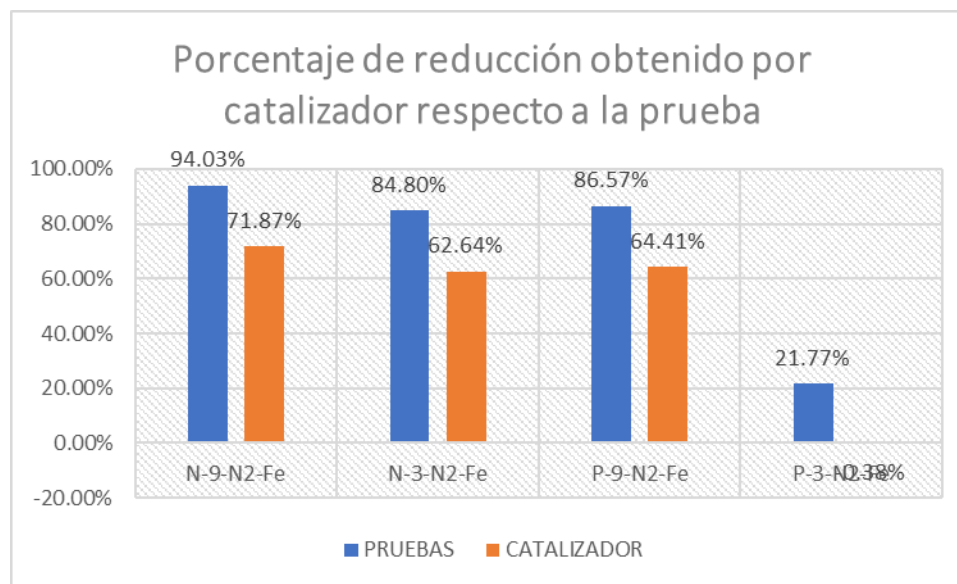
Valores de viscosidad de la fase 2.



En la **Figura 13** se aprecia cuanto fue el porcentaje de reducción obtenido adicional al efecto que ya se conoce del catalizador, el cual tiene una reducción del 22.16% estudiado a 100 ppm de naftenato de hierro. Se encontró que la presencia de los modificadores tiene una reducción adicional hasta de un 63% en el mejor de los casos, lo que indica que el modificador como agente es un mecanismo adicional en la reducción de la viscosidad generado por la dilución del solvente en sí, en el crudo pesado.

Figura 13.

Porcentajes de reducción de viscosidad aportados por el catalizador.



Los porcentajes adicionales de reducción obtenidos al momento de generar la adición del modificador son los mostrados en la **Tabla 7**.

Tabla 7.

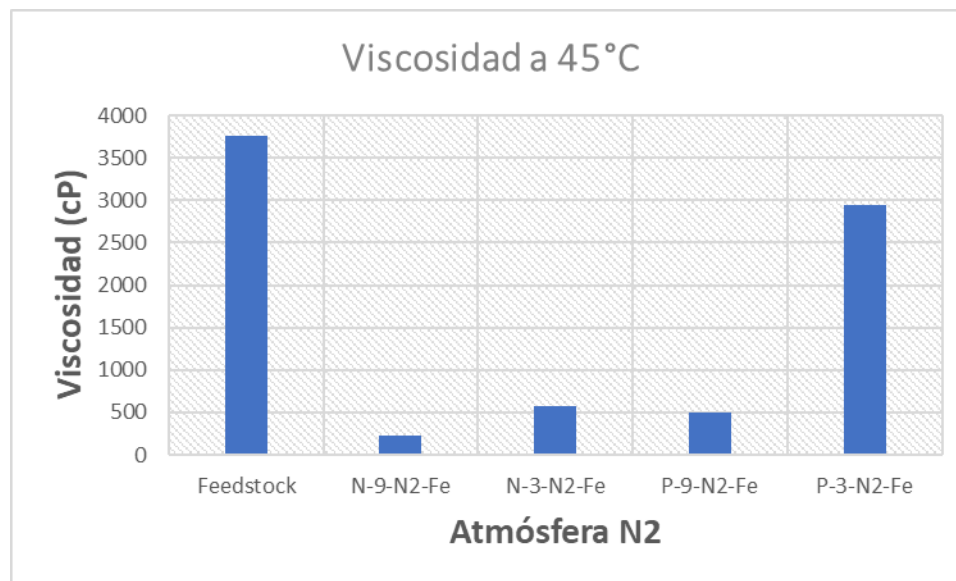
Porcentaje de reducción de blancos respecto al feedstock.

Porcentaje de reducción de blancos respecto al feedstock	
N - 9% - N2	63%
N - 3% - N2	34%
P - 9% - N2	42%
P - 3% - N2	21%

Teniendo en cuenta el panorama general de los datos de viscosidad, se planteó dos escenarios para realizar un análisis más detallado, debido a que se observa, que la atmósfera incide en el agente modificador, como se observa en la *Figura 14* y la *Figura 15*.

Figura 14.

Valores de viscosidad en una atmósfera inerte.

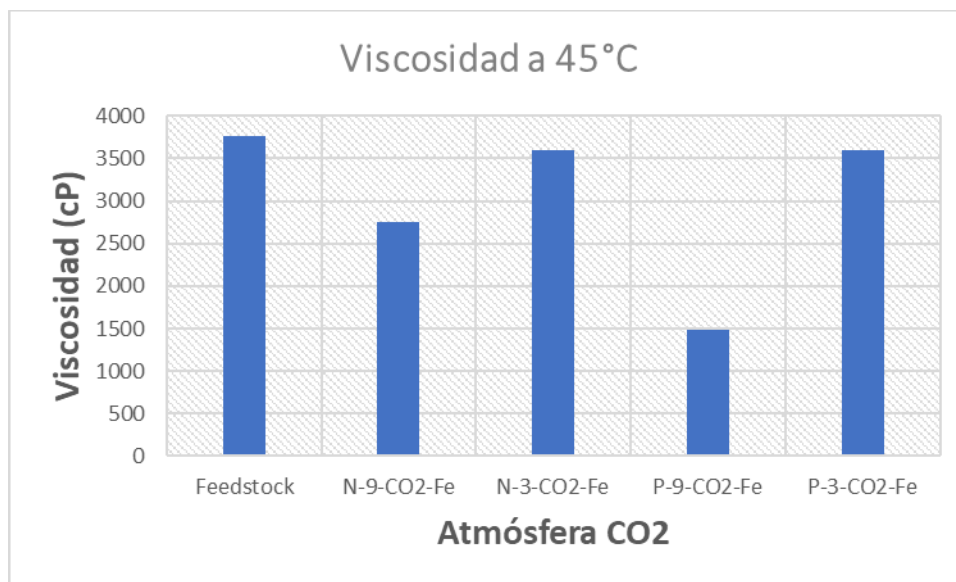


Para las condiciones en las que se trabajó bajo una atmósfera inerte, se evidenció que las mejores condiciones para disminuir la viscosidad fueron nafta al 9%, obteniendo una reducción del 94% comparándolo con el crudo base a una temperatura de 45°C. Esto es debido a que la nafta es un solvente, por ende, genera una dilución en la reacción, por eso es por lo que a mayor cantidad de solvente habrá una mayor disminución de la viscosidad.

Por otro lado, bajo condiciones de una atmósfera reactiva, en este caso con CO₂, la condición que presentó mejores resultados fue la de iso-propanol al 9%.

Figura 15.

Valores de viscosidad en una atmósfera reactiva

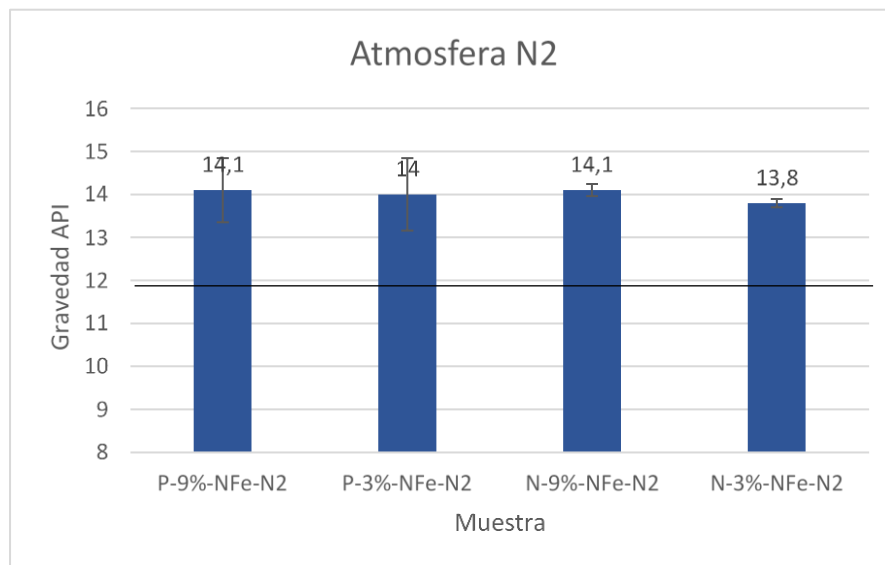


En la gravedad API° primero se evalúa las pruebas con atmosfera inerte donde también hay que tener en cuenta la línea horizontal que representa la prueba *feedstock* y cómo se logra observar en la **Figura 16**. El aumento de la gravedad API con respecto a la línea de feedstock en cada muestra, pero siendo las muestras de (iso-propanol al 9% más naftenato de hierro) al igual que

(nafta al 9% más naftenato de hierro) las que representan un mayor aumento con un valor del 14,1 °API pero cabe destacar que las demás pruebas mantuvieron valores cercanos al aumento máximo, las barras de error representan las desviaciones estándar de las mediciones en los dos picnómetros utilizados para las pruebas.

Figura 16.

Resultados prueba de densidad bajo atmosfera inerte.

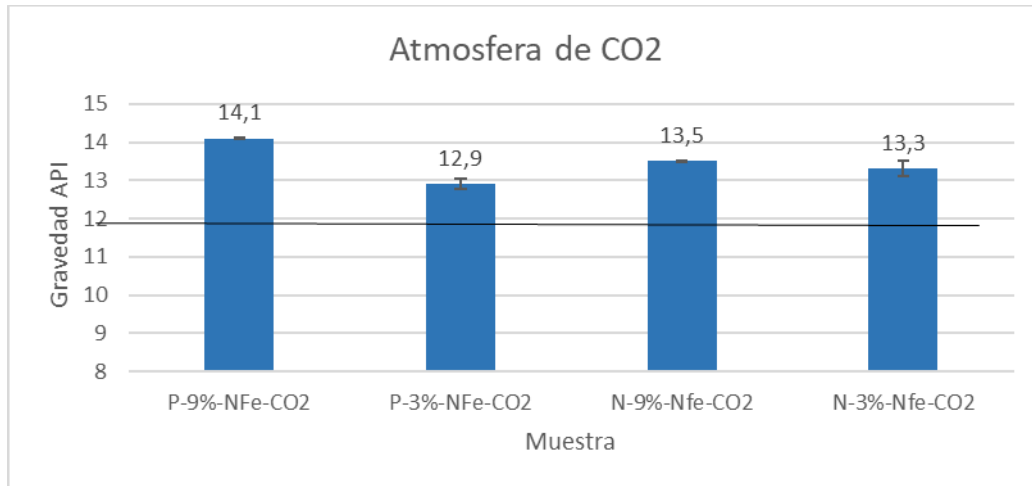


Luego se realizó el análisis de las muestras con atmosfera reactiva (CO₂) este análisis se realizó mediante los resultados presentados en la **Figura 17**. También se debe tener en cuenta la línea horizontal que es la línea *feedstock* la cual da un indicador de la gravedad API del crudo base, en esta grafica se puede observar que el mayor aumento de la Gravedad API se da para la muestra con condiciones de (iso-propanol al 9% más naftenato de hierro) donde su valor fue de 14,1 °API, también se puede evidenciar el aumento de la gravedad API en las otras pruebas con

respecto al *feedstock*, las barras de error en la gráfica representan las desviaciones estándar halladas en las mediciones con respecto a los dos picnómetros usados.

Figura 17.

Grafica de caracterización de densidad bajo una atmosfera de reactiva.



Se realizaron pruebas Post Hoc de Tukey para un análisis estadístico de las mediciones de la gravedad API, y se encontró que las diferencias entre cada prueba no eran estadísticamente significativas por ende se dice que el tratamiento en las pruebas de gravedad API, son iguales.

Para las pruebas de gravedad API con atmosfera de nitrógeno (N_2) se puede evidenciar que no hay cambios significativos entre las pruebas por lo que podemos decir que la gravedad API se mantuvo pero si se analiza con respecto al *feedstock* si hay diferencia significativa entre cada prueba y el *feedstock*.

Para las pruebas de gravedad API realizadas con atmosfera de dióxido de carbono (CO_2), utilizando la herramienta estadística de tukey se logró evidenciar que entre cada prueba no hay cambios significativos ya que los valores de gravedad API son cercanos entre si pero si se analizan

en correlación con el *feedstock* se puede evidenciar una diferencia significativa entre el *feedstock* y cada prueba.

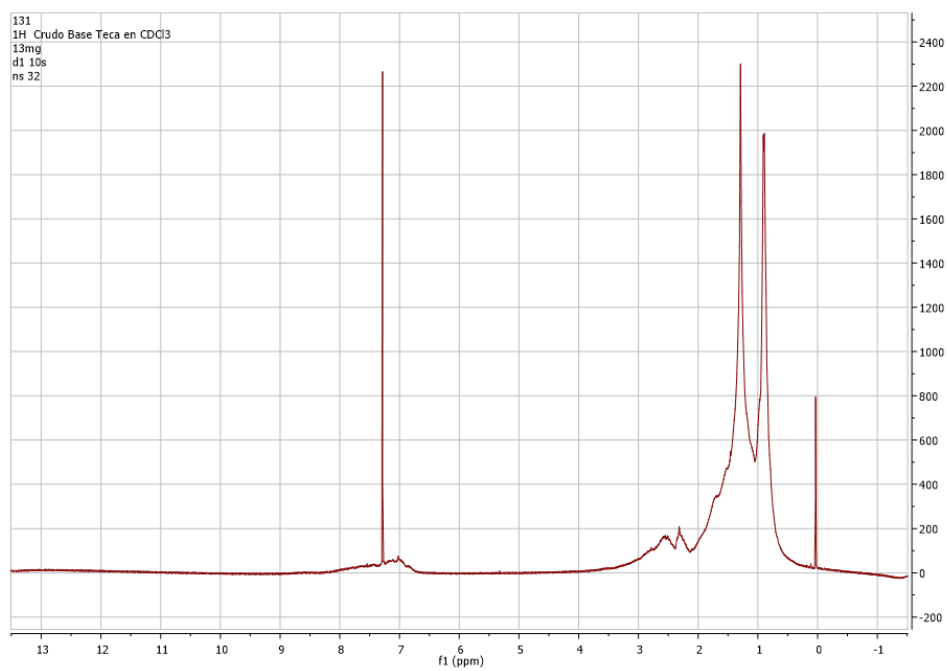
Por lo cual a través de la herramienta estadística de tukey se puede concluir que hay una diferencia significativa entre el *feedstock* y cada prueba en la gravedad API, pero entre pruebas vista desde la misma atmosfera no se genera diferencia significativa en los valores de gravedad API.

3.4 Cambios en las propiedades químicas del crudo

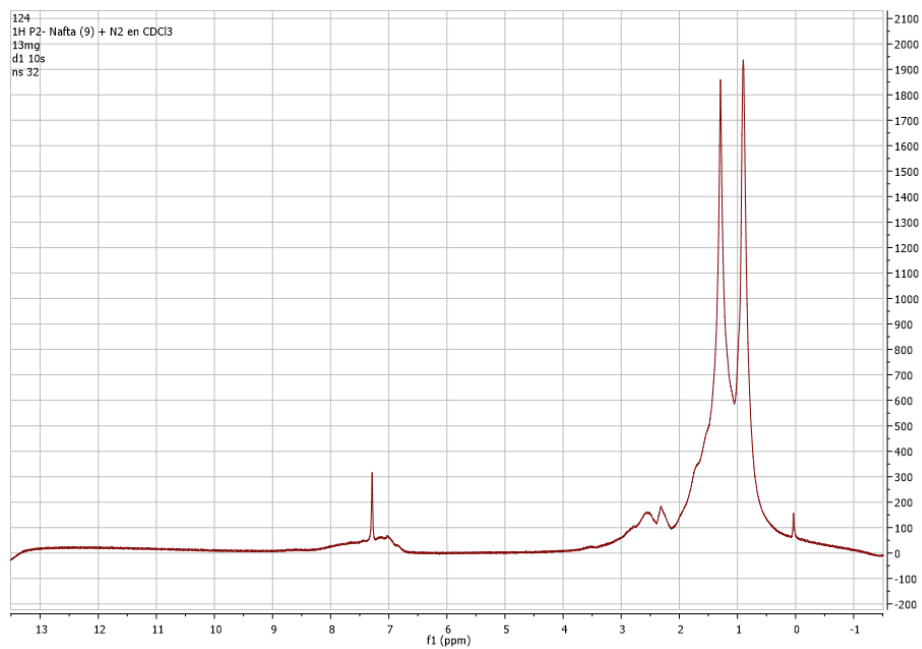
Para realizar el análisis químico del crudo base y de las pruebas realizadas a partir de este, se empleó la prueba de resonancia magnética nuclear. Se buscó ver cómo cambian las propiedades fisicoquímicas de los crudos bajo condiciones de inyección de vapor y ver cómo se relacionan los cambios de las propiedades químicas con las físicas. La **Figura 18**. Muestra el espectro del crudo base y la **Figura 19**. Representa la prueba en la que hubo una mayor reducción de la viscosidad; realizando una comparación de estas dos, se observa la diferencia que hay en la altura de las curvas, lo que habla de los cambios químicos efectuados al crudo base.

Figura 18.

Espectro RMN 1H para el crudo base

**Figura 19.**

Espectro RMN 1H para la prueba con menos viscosidad.



Para hallar la relación entre los parámetros dados por la prueba de resonancia magnética con la reducción de viscosidad tomada a 45°C, gravedad API y contenido de asfáltenos en función de la variación estructural, se desarrolló un análisis estadístico con el software Statgraphics – versión demo 30 días libres; en este se aplicó un modelo estadístico de mínimos cuadrados parciales que relaciona múltiples variables independientes X con múltiples variables dependientes Y, con el fin de reducir los predictores a un conjunto más pequeño de componentes no correlacionados. Se resalta que antes de realizar el modelo estadístico, se hizo un análisis de componentes principales en el mismo software usando los parámetros H1 hasta H12, esto para obtener un pequeño número de combinaciones lineales de las 12 variables que explican la mayor parte de la variabilidad de los datos, es decir, para saber con cuantas variables se podía construir el modelo. La **Tabla 8** muestra el resultado del análisis de componentes principales.

Tabla 8.

Resultado del análisis de componentes principales

Análisis de componentes principales			
Componente		Porcentaje de Varianza	Porcentaje Acumulado
Número	Valor propio		
1	8.77533	73.128	73.128
2	1.37477	11.456	84.584
3	1.32722	11.06	95.644
4	0.333882	2.782	98.427
5	0.116769	0.973	99.4
6	0.0627323	0.523	99.923
7	0.00929488	0.077	100
8	1.64E-16	0	100

Análisis de componentes principales			
9	1.38E-16	0	100
10	1.07E-16	0	100
11	0	0	100
12	0	0	100

En este caso se han extraído 3 componentes, ya que 3 componentes tenían valores propios mayores o iguales a 1. Juntos representan el 95.644% de la variabilidad de los datos originales.

3.4.1 Correlación de pruebas químicas con pruebas físicas

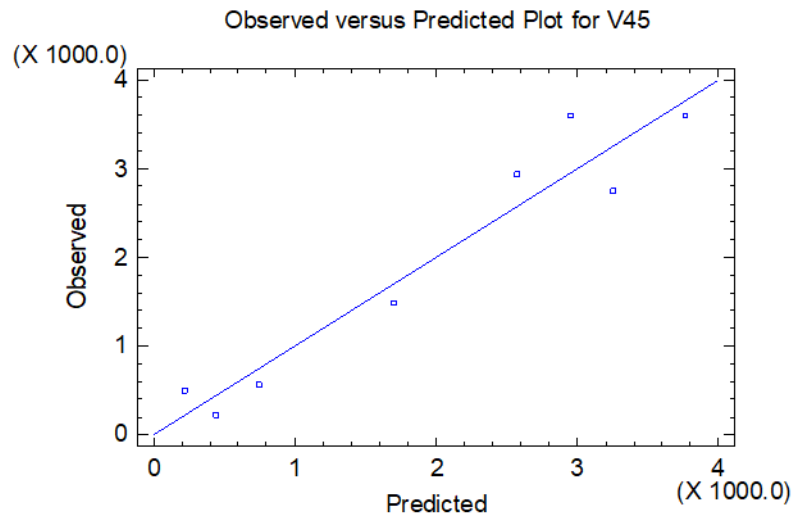
Después de haber realizado la caracterización de las propiedades de manera separada, se quiso observar cómo se relacionan entre ellas, es decir, ver qué efecto tienen los cambios químicos sobre los físicos. Para esto se tuvo en cuenta el RMN y su comparación con cada una de las propiedades físicas y también con asfaltenos, haciendo así una comparación final entre pruebas químicas – físicas.

Al tener el resultado de análisis de componentes principales se aplicó el modelo estadístico de mínimos cuadrados parciales, donde se evidencia que las condiciones como el catalizador usado, el porcentaje de modificador aplicado y la atmósfera producen cambios en las propiedades en los crudos, pero que siguen dependiendo de la estructura molecular promedio.

La **Figura 20** muestra los resultados obtenidos por el modelo estadístico basado en los valores alcanzados de manera experimental y los valores calculados por las correlaciones en el modelo de mínimos cuadrados parciales, donde se puede verificar una tendencia aceptable entre los resultados predichos y los observados.

Figura 20.

Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de viscosidad a 45°C..



Nota: Tomado de Statgraphics – versión demo 30 días libre

Para que este análisis fuera significativo estadísticamente se hizo a la par un análisis de varianza donde se toma como valor principal el Valor – P, el cual debe estar por debajo del 5% (0.05) para que sea confiable y dé una confianza en el resultado del 95%. En la **Tabla 9** Se registra el análisis de varianza realizado para una viscosidad de 45°C junto con el RMN 1H.

Tabla 9.

Análisis de varianza para una viscosidad de 45°C.

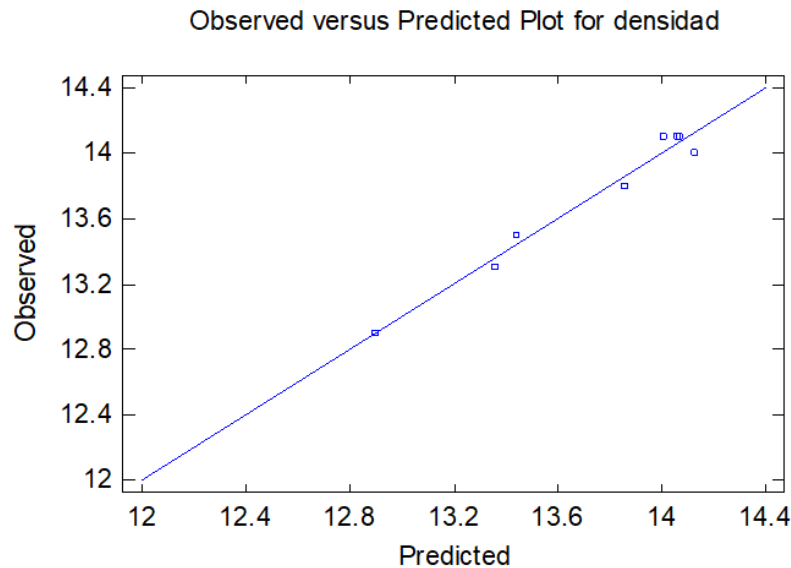
Análisis de varianza para V45					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	Relación F	Valor - P
Model	1.32E+07	3	4.38E+06	16.8553	0.00982613
Residual	1.04E+06	4	260131		

Análisis de varianza para V45		
Total (corr.)	1.42E+07	7

Para la relación estimada entre RMN y gravedad API se obtuvieron resultados muy acertados por parte del análisis estadístico, debido a que el valor obtenido en el Valor – P del análisis de varianza está muy por debajo del 5%, lo cual representa un muy buen amarre de datos por parte de los valores de RMN. Esto se evidencia en la **Figura 21**. Donde los valores predichos y observados están cercanos tanto en valores de gravedad API inferiores como los superiores y se mantiene la tendencia lineal.

Figura 21.

Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de gravedad API.



Nota. Tomado de Statgraphics – versión demo 30 días libre.

La **Tabla 10** representa el análisis de varianza hecho para la gravedad API y los valores de RMN, donde se obtuvo un Valor – P con un alto grado de confianza.

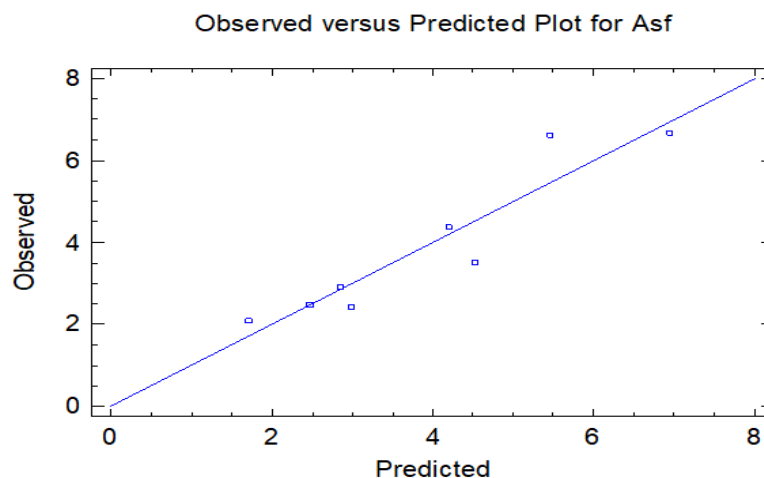
Tabla 10.*Análisis de varianza para gravedad API.*

Análisis de varianza para gravedad API					
Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	Relación - F	Valor - P
Modelo	1.37751	3	0.459169	48.9873	0.00130471
Residual	0.0374929	4	0.00937323		
Total (corr.)	1.415	7			

También se realizó el análisis estadístico para el porcentaje de asfaltenos, donde la **Figura 22.** Muestra la buena relación que hay entre los resultados observados y los predichos, con lo que se puede decir que los datos que se obtuvieron en los espectros de RMN 1H son óptimos para la construcción de modelos, debido a las tendencias aceptables mostradas en los valores observados, teniendo como base los valores experimentales.

Figura 22.

Resultado de la correlación entre los valores experimentales y los calculados de porcentaje de asfaltenos.



Nota: Tomado de Statgraphics – versión demo 30 días libre.

La **Tabla 11.** Muestra los datos numéricos de las correlaciones obtenidas de manera experimental a una temperatura de 45°C y mediante el modelo de mínimos cuadrados parciales usando los resultados de RMN 1H. Con estos datos se infiere que los valores químicos tienen una estrecha relación con las propiedades físicas modificadas a través de las pruebas experimentales realizadas.

Tabla 11.

Resultados numéricos finales de la relación entre análisis estadístico y experimental.

viscosidad			API			Asfaltenos, % pes		
Valor - P	Experimental	Estadístico	Experimental	Estadístico	Valor - P	Experimental	Estadístico	Valor - P
0.009826	224.46	403.82	14.1	14.0	0.00130471	4.99	2.99	0.02715
	571.52	963.85	13.8	13.8		3.22	3.64	
	505.1	263.09	14.1	14.0		6.08	5.63	
	2941.2	2637.84	14	14.1		3.17	2.82	
	2752.2	2448.72	13.5	13.5		3.00	7.98	
	3591.2	4223.96	13.3	13.3		3.19	1.47	
	1485	1350.10	14.1	14.0		3.32	3.08	
	3591.2	3363.15	12.9	12.9		2.29	2.01	

4. Conclusiones

Del trabajo de investigación presentado se concluye lo siguiente:

El uso de la nafta e iso-propanol, como agentes modificadores en sinergia con agentes catalíticos, generó resultados favorables en las reducciones de viscosidad de las pruebas obteniendo valores de hasta del 94%. Este comportamiento producto de la dilución generada por los solventes, adicional al efecto catalítico resultado de la presencia del catalizador empleado.

La variación del gas de presurización en las pruebas realizadas permitió observar que la presencia de una atmosfera reactiva, como lo es la adición del CO₂, incurrieron en un aumento de viscosidad en los efluentes respecto al uso de N₂ bajo las mismas condiciones operacionales. Sin embargo, el uso de CO₂ permitió obtener reducciones de viscosidad de hasta un 60,5% lo que significa que es importante estudiar otras condiciones operacionales para evaluar su incidencia.

La densidad al ser un parámetro importante en las caracterización de las propiedades físicas para la investigación realizado sus resultados no fueron tan relevantes por causa de la forma en que se hizo la medición de esta mismo no fue la más optima considerando el tipo de crudo que se trataba, pero no es para descartar sus resultados ya que si se evidencia un aumento en la gravedad API aun que puede considerarse muy mínimo toca seguir buscando las forma más adecuada de alcanzar mejores resultados

5. Recomendaciones

Con el objetivo de que la investigación tenga un campo más amplio de investigación y su alcance sea mayor, los autores recomiendan indagar en los siguientes aspectos:

Investigar de manera más detallada la reacción lograda con una atmósfera reactiva como lo es el CO₂, con el objetivo de tener más información del comportamiento de la inyección de vapor con catalizadores y aditivos modificadores bajo estas condiciones, debido a los resultados encontrados.

Evaluar la factibilidad económica del uso de solventes o agentes modificadores en sinergia con catalizadores, para tener un panorama más amplio en cuanto a la viabilidad de la aplicación de esta técnica híbrida y desarrollar así un análisis financiero involucrando otros aspectos que puedan influir sobre la rentabilidad del proceso.

Para realizar la medición de gravedad API de manera tal que haya un menor error asociado al procedimiento, se recomienda usar un densímetro en lugar de realizar el procedimiento con un picnómetro.

Referencias Bibliográficas

- Bear, C. G. (2015). *Analisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad api y sus fracciones típicas*. Mexico, d f.
- Cardenas , C. (2015). *Analisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad api y sus fracciones típicas*. Mexico, d f.
- Castellanos Amador, S. F., & Pineda Galvis, B. J. (2022). Efecto del medio de colocación de catalizadores orgánicos sobre el mejoramiento del crudo en condiciones de inyección de vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander .
- EITI Colombia. (2016). *eiticolombia*. Obtenido de <https://www.eiticolombia.gov.co/es/informes-eiti/informe-2016/perfiles-hidrocarburos/perfiles-crudo/>
- Guerrero Gomez , N. A. (2021). *Efecto De la Nafta En Adición A Un Proceso De Inyeccion Ciclica De Vapor Sobre La Composicion De Un Crudo Pesado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Kayukova, G. P., Feoktistov, D. A., Mikhailova, A. N., Kosachev, I. P., Musin, R. Z., & Vakhin, A. V. (2018). Influence of the Nature of Metals and Modifying Additives on Changes in the Structure of Heavy Oil in a Catalytic Aquathermolysis System. *Petroleum Chemistry*, 58(3), 190-196.
- Leon Naranjo , P. A. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander .

- Mecón Méndez, S. G. (2021). Evaluación Experimental del Efecto de la Mineralogía Sobre las Propiedades Fisicoquímicas del Crudo en Tecnologías Híbridas de Inyección de Vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Elsevier Ltd.*, 4(065), 1-13.
- Núñez Mendez, K. S., Salas Chia, L. M., León, P. A., Muñoz, S. F., & León, A. Y. (2022). Metodología para la simulación numérica de la adición de agentes catalíticos en procesos de inyección de vapor. *Revista ION*, 35(1), 17-32.
- Quevedo A, L. D. (Junio de 2013). *saber.ucv*. Obtenido de <http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/4587/1/TEG%20Luis%20Quevedo.pdf>
- Salas Chía, L. M., & Núñez Méndez, K. S. (2023). Evaluación de la colocación de un catalizador liposoluble en un proceso de mejoramiento de crudo pesado a condiciones de inyección de vapor. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander .
- Salas, L. M. (2023). *acuatermolisis*. Bucaramanga .
- Schlumberger Limited. (2022). <https://glossary.slb.com/>. Obtenido de <https://glossary.slb.com/es/terms/s/steamflood>
- Ullman. (2005).
- Ullman. (2005). *Encyclopedia of Industrial Chemistry: Solvents. P 1-19*.
- Universidad de Cuenca. (2023). *Ucuenca*. Obtenido de <https://www.ucuenca.edu.ec/component/content/article/233-espanol/investigacion/blog-de-ciencia/1289-quimica?Itemid=437#:~:text=Un%20catalizador%20es%20una%20sustancia,desaceleran>

Xunta de Galicia. (2023). *Espazos*. Obtenido de <https://espazoabalar.edu.xunta.gal/#:~:text=Son%20las%20que%20nos%20informa%20n,el%20ataque%20de%20productos%20qu%C3%ADmicos>