

Análisis del efecto termo catalítico sobre la composición y las propiedades fisicoquímicas
de crudos pesados colombianos.

Alejandro Márquez Ortiz y José David Sánchez Villamizar

Trabajo de Grado para Optar al título de Ingeniera de Petróleos

Director

Adán Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Ingeniería Metalúrgica

Olga Patricia Ortiz Cancino

Doctora en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A Dios, por permitirme alcanzar este nuevo logro y hacerme participe de su gran diseño.

A mis padres y hermanos, por siempre creer en mí y apoyarme en cada paso de mi vida.

A Alejandra, por estar en los momentos más difíciles y acompañarme en este largo camino.

A mis compañeros que brindaron un buen consejo cuando lo necesite, especialmente a José.

Alejandro Márquez

A Dios, por permitirme cumplir una meta más en mi vida.

A mis padres, por ser ese pilar incondicional a lo largo de mi etapa de carrera e inculcarme los valores para ser la persona que soy hoy día.

A mi familia, por apoyarme y aconsejarme en los diversos matices de mi vida.

A mí pareja quien me apoyo en la toma de decisiones y en los momentos de felicidad y tristeza.

A mis mentores, por sus enseñanzas para ser un profesional integro.

A mis compañeros que fueron mi primer equipo de trabajo, en especial a Alejandro.

José Sánchez

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander.

La Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Grupo de Investigación de Corrosión y el doctor Darío Peña.

El doctor Adán León, la doctora Olga Ortiz, el ingeniero Julián Sanabria y el magister Andrey Jiménez por su paciencia, rigor y apoyo durante este proyecto.

A nuestras compañeras de laboratorio Danna Silva y Saray Paipa por su ayuda.

Queremos expresar nuestro profundo agradecimiento nuevamente a la Universidad Industrial de Santander (UIS) y a los proyectos Internos VIE-UIS No. 3914 y 3910 por su apoyo en el desarrollo de pruebas, proporcionar recursos y equipos disponible para el desarrollo de la presente investigación.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos.....	17
1.1. Objetivo general.....	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. Estado del arte.....	18
2.1. Generalidades.....	18
2.2. Clasificación de crudos	20
2.2.1. Clasificación según densidad, gravedad específica y API	20
2.2.2. Clasificación según su composición	20
2.2.3. Crudos pesados y extrapesados.....	21
2.3. Métodos de Recuperación de petróleo.....	21
2.3.1. Recuperación primaria	23
2.3.2. Recuperación secundaria	23
2.3.3. Recuperación terciaria	24
2.4. Metodos térmicos.....	26
2.4.1. Inyección de vapor.....	26
2.4.1.1. Inyección cíclica de vapor.....	26
2.4.1.2. Inyección continua de vapor.	29
2.4.1.3. Tecnologías optimizadas del proceso de inyección de vapor.....	30
2.5. Acuatermólisis.....	31
2.6. Catálisis.....	35

2.6.1. Catálisis homogénea	35
2.6.2. Catálisis heterogénea	35
2.7. Acuatermólisis Catalítica	35
2.8. Naftenato de hierro	42
2.9. Propiedades Fisicoquímicas.....	42
2.10. Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR	44
3. Metodología Experimental.....	45
3.1. Equipos de laboratorio	45
3.1.1. Reactor Batch.....	45
3.1.2. Chaqueta de calentamiento	45
3.1.3. Plancha de calentamiento.....	46
3.1.4. Centrifuga	46
3.1.5. Viscosímetro Rotacional	46
3.1.6. Picnómetro	47
3.2. Diseño Experimental.....	47
3.2.1. Fase 1 – Condiciones de operación.....	47
3.2.2. Fase 2 – Evaluación de variables	48
3.2.3. Fase 3 – Evaluación fisicoquímica	49
3.3. Montaje Experimental.....	52
3.4. Caracterización de las muestras	53
3.4.1. Viscosidad.....	53
3.4.2. Densidad	53
3.4.3. Determinación de la estructura química con FTIR-ATR.....	54

3.5. Contenido de asfaltenos y maltenos.....	58
4. Resultados.....	60
4.1. Densidad	60
4.2. Viscosidad.....	61
4.3. Contenido de asfaltenos.....	67
4.4. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR-ATR.....	70
4.5. Modelos de correlación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos.....	73
5. Conclusiones.....	77
6. Recomendaciones	79
Referencias Bibliográficas.....	80

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de petróleo crudo según el grado API y la densidad.	20
Tabla 2. Energías de disociación de los enlaces en las fracciones de asfalteno.....	33
Tabla 3. Propiedades del naftenato de hierro.	47
Tabla 4. Distribución de las pruebas.	51
Tabla 5. Asignación de Grupos Funcionales en Espectroscopia Infrarroja.....	55
Tabla 6. Parámetros moleculares promedio del espectro FTIR-ATR.	56
Tabla 7. Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos.	74

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de un sistema petrolífero.....	19
Figura 2. Esquema de definiciones propuestas en la recuperación de petróleo.....	22
Figura 3. Clasificación de métodos de recuperación mejorada (EOR).....	25
Figura 4. Esquema de las etapas de un proceso de inyección cíclica de vapor (CSS).....	28
Figura 5. Esquema típico de producción en el proceso de inyección cíclica de vapor.	28
Figura 6. Esquema típico de producción en el proceso de inyección continua de vapor.....	30
Figura 7. Ventana de acuatermolisis.	32
Figura 8. Esquema de reacción: subprocesos de acuatermolisis.....	34
Figura 9. Variación composicional del tratamiento térmico con muestras de crudo del campo Liaohe.	37
Figura 10. Efecto del tiempo de reacción en el petróleo pesado de Liaohe.....	39
Figura 11. Efecto de la temperatura de reacción en el petróleo pesado de Liaohe.	39
Figura 12. Naftenato de hierro como catalizador en el proceso de acuatermolisis catalítica.	42
Figura 13. Fase 1 Condiciones de operación.	48
Figura 14. Fase 2 Evaluación de variables.....	49
Figura 15. Fase 3 Evaluación fisicoquímica.	50
Figura 16. Esquema del reactor utilizado para el proceso termo-catalítico.....	51
Figura 17. Equipo Infrarojo marca Termofisher FTIR Nicolet Summit X.	55
Figura 18. Densidades expresadas en grados API de los crudos A y B a 270 °C y 66 horas.	60
Figura 19. Densidades expresadas en grados API de los crudos A y B a 270 °C y 120 horas.	61
Figura 20. Curvas de viscosidad para el crudo A a 240 °C.....	62

Figura 21. Curvas de viscosidad para el crudo B a 240 °C. 62

Figura 22. Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 240 °C..... 63

Figura 23. Curvas de viscosidad para el crudo A a 270 °C..... 64

Figura 24. Curvas de viscosidad para el crudo B a 240 °C 64

Figura 25. Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 270 °C..... 65

Figura 26. Curvas de viscosidad para el crudo A a 270 °C y 120 horas. 66

Figura 27. Curvas de viscosidad para el crudo B a 270 °C y 120 horas..... 66

Figura 28. Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 270 °C y 120 horas. . 67

Figura 29. Contenido de asfáltenos de los crudos A y B a 66 horas. 68

Figura 30. Porcentaje de reducción del contenido de asfáltenos de los crudos A y B a 66 horas. 68

Figura 31. Contenido de asfáltenos de los crudos A y B a 120 horas. 69

Figura 32. Porcentaje de reducción del contenido de asfáltenos de los crudos A y B a 120 horas.
..... 69

Figura 33. Espectro FTIR-ATR del crudo base A..... 70

Figura 34. Espectro FTIR-ATR del crudo base B..... 70

Figura 35. Parámetros moleculares promedio para el crudo A..... 71

Figura 36. Parámetros moleculares promedio para el crudo B..... 72

Figura 37. Correlación entre los valores calculados y medidos: a. Gravedad °API, b. Contenido de asfaltenos y c. Viscosidad..... 75

Resumen

Título: Análisis del efecto termo catalítico sobre la composición y las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados colombianos *

Autores: Alejandro Márquez Ortiz y José David Sanchez Villamizar**

Palabras claves: Acuatermolisis, Catalizadores, Inyección de vapor, Recobro mejorado, Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

Descripción: El desarrollo de los yacimientos petrolíferos en Colombia va encaminado cada vez más a la investigación de nuevas tecnologías y procesos para poder producir crudos que en su mayoría son de tipo pesado. Dentro de los mecanismos de recuperación actuales y más usados esta la inyección de vapor, que permite la mejora de las propiedades del crudo mediante el calor generado. La adición de un catalizador en estos procesos representa un avance en el mejoramiento in-situ de los crudos y el desarrollo de yacimientos no convencionales. Por lo anterior, en esta investigación se planteó adicionar naftenato de hierro (NFe) como catalizador liposoluble a dos crudos pesados colombianos A y B con valores API de 12 y 13,7 con el fin de evidenciar su comportamiento a diferentes condiciones. Las pruebas se llevaron bajo condiciones de inyección de vapor en un reactor tipo Batch variando las concentraciones del catalizador, así como la temperatura y el tiempo de reacción. Los mejores resultados para el crudo A fueron a concentraciones de NFe 100ppm a 270°C y un tiempo de 120 horas evidenciando una reducción en la viscosidad (@45°C) del 92,62 % respecto al crudo base (2988cP a 220cP) así como un aumento de 1,3 grados API y una reducción del contenido de asfaltenos del 6,20%. Por otro lado, el crudo B no arrojó resultados favorables a concentraciones de 100 ppm de NFe, siendo 200 ppm la concentración ideal para este crudo a 270°C y 66 horas, donde se obtuvieron resultados de reducción de viscosidad del 69,90% respecto al crudo base (1084 cP a 326 cP), un aumento de 0,6 API y una reducción en el contenido de asfaltenos del 11,73%. Lo anterior permite demostrar la selectividad de los tipos de crudo a la concentración del catalizador naftenato de hierro y como el tiempo de reacción permite evidenciar mejores resultados en las propiedades de los crudos pesados evaluados.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Darío Yesid Peña Ballesteros Doctor en Ingeniería Metalúrgica, Olga Patricia Ortiz Cancino Doctora en Ingeniería Química, Julián Ernesto Sanabria Becerra Ingeniero de Petróleos

Abstract

Title: Analysis of the thermocatalytic effect on the composition and physicochemical properties of Colombian heavy crudes *

Authors: Alejandro Márquez Ortiz, José David Sanchez Villamizar**

Keywords: Acuathermolysis, Catalysts, Steam injection, Enhanced oil recovery, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR)

Description: The development of oil fields in Colombia is increasingly focused on researching new technologies and processes to produce crudes, which are mostly heavy in nature. Among the current and most widely used recovery mechanisms is steam injection, which improves crude properties through generated heat. The addition of a catalyst in these processes represents an advancement in the in-situ upgrading of crudes and the development of unconventional reservoirs. Therefore, this research proposed adding iron naphthenate (NFe) as a liposoluble catalyst to two Colombian heavy crudes, a and b, with API values of 12 and 13.7, respectively, in order to observe their behavior under different conditions. Tests were conducted under steam injection conditions in a batch reactor, varying the catalyst concentrations, as well as temperature and reaction time. The best results for crude a were obtained at NFe concentrations of 100 ppm at 270°C and a reaction time of 120 hours, demonstrating a viscosity reduction (@45°C) of 92.62% compared to the base crude (from 2988 cp to 220 cp), along with a 1.3 API increase and a 6.20% reduction in asphaltene content. On the other hand, crude b did not show favorable results at 100 ppm NFe concentration; 200 ppm was found to be the ideal concentration for this crude at 270°C and 66 hours, resulting in a viscosity reduction of 69.90% compared to the base crude (from 1084 cp to 326 cp), a 0.6 API increase, and an 11.73% reduction in asphaltene content. This demonstrates the selectivity of crude types regarding the iron naphthenate catalyst concentration and how reaction time allows better results in the evaluated heavy crude properties.

*Thesis

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Adan Yovani León Bermúdez, PhD in Chemical Engineering. Co-director: Darío Yesid Peña Ballesteros, PhD in Metallurgical Engineering. Olga Patricia Ortiz Cancino, PhD in Chemical Engineering. Julián Ernesto Sanabria Becerra, Petroleum Engineer.

Introducción

La energía disponible, confiable y de bajo costo proporcionada por los combustibles fósiles no solo hace posible la calidad de vida moderna sino también el crecimiento económico y el tránsito hacia sociedades más industrializadas (Lomborg, 2020). En términos generales, solo el petróleo representa alrededor de un 30% de la canasta energética mundial y en Colombia cerca de un 37% (Energy Institute, 2023). Según cifras de la Agencia Internacional de Energía (IEA) la demanda global de petróleo se sitúa en aproximadamente 99 millones de barriles por día y se prevé que para el año 2028 crezca en un 6% en comparación con los valores actuales. Sin embargo, las reservas de petróleo convencionales son cada vez menores e insostenibles en el tiempo; Por tal razón, los yacimientos no convencionales están adquiriendo mayor importancia en el sector energético, pues se ha estimado que estos representan cerca del 70% de reservas probadas, que corresponden principalmente a petróleo pesado y extrapesado (Meyer & Attanasi, 2003).

Los yacimientos de crudo pesado y extrapesado contienen hidrocarburos que se caracterizan por ser compuestos orgánicos complejos y tener un alto peso molecular; es decir, entre sus propiedades fisicoquímicas se encuentran una elevada viscosidad, una baja gravedad API y un alto contenido de heteroátomos (Castañeda et al., 2012). Debido a la complejidad de transportar estos fluidos altamente densos a través del medio poroso y los pozos, la producción de este tipo de hidrocarburos se ve limitada, por lo que es común recurrir a técnicas de recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés). Los métodos EOR son un conjunto de técnicas que se enfocan en generar cambios estructurales en los hidrocarburos para facilitar su producción y reacondicionamiento. Cada técnica activa uno o más mecanismos que contribuyen a la recuperación del petróleo, algunos de los cuales se centran en las propiedades de los fluidos como

la reducción en la viscosidad o las interacciones entre la roca y el fluido, como el cambio en la tendencia al mojado de la roca del yacimiento (Jamekhorshid & Azin, 2023).

Una de las técnicas más utilizadas en EOR son la inyección de calor o también llamados métodos térmicos, los cuales representan cerca de un 42% de los proyectos implementados (IEA, 2018). La aplicación de calor en el yacimiento como la inyección de agua caliente (HWF), la inyección continua de vapor (SD), la inyección cíclica de vapor (CSS), el drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD) y la combustión in situ (ISC), generan una reducción en la viscosidad del crudo que permite incrementar los volúmenes producidos en secciones con baja permeabilidad, además de producir favorables cambios composicionales en su estructura molecular (Salas-Chia et al., 2022). No obstante, la aplicación de estos métodos se ve afectada por varios factores que involucran la gran cantidad de energía requerida, el alto costo operativo y los impactos ambientales; por lo tanto, se hace esencial el estudio de tecnologías híbridas que puedan favorecer estos factores y las variables de las que depende su rendimiento.

Diferentes investigaciones sobre métodos térmicos indican que la aplicación de vapor genera el rompimiento de enlaces C-S a través de una serie de reacciones en un rango de condiciones específicas de temperatura y presión en aceites, así como una mejora en la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos más ligeros (Muraza & Galadima, 2015). El conjunto de reacciones involucradas en esta transformación se denomina comúnmente como acuatermolisis y fue introducida por Hyne (1986) quien también estableció que el producto de las múltiples interacciones en el sistema vapor-petróleo-roca influenciado por iones metálicos, minerales y arenas del yacimiento pueden favorecer las propiedades de los crudos. De este modo, la influencia de este fenómeno ha sentado las bases conceptuales para la aplicación de la inyección

de vapor en una modalidad híbrida que consiste la combinación del vapor con agentes químicos como solventes, catalizadores, espumas y gas de combustión.

La funcionalidad de emplear un catalizador en el proceso térmico reside principalmente en inducir cambios en las propiedades fisicoquímicas de los crudos mediante la formación de moléculas de menor peso molecular y una reducción de la energía requerida para activar las reacciones que transforman los hidrocarburos (León, 2019). Esta técnica no solo representa un avance en la búsqueda de métodos más efectivos y sostenibles en la industria del petróleo, sino que propone una solución práctica para minimizar los costos operativos de la inyección de vapor y aumentar el factor de recobro. En concordancia con los hallazgos por diferentes autores, las interacciones entre crudo, catalizador y agua sometidos a alta presión y temperatura han sido abordadas, aunque no a condiciones diferenciadas teniendo en cuenta aspectos como reactividad y mayores tiempos de reacción.

Por esta razón, este trabajo pretende el estudio de la interacción y la naturaleza de dos tipos de crudos en presencia del precursor naftenato de hierro, a través de un componente teórico y experimental. La teoría se enmarcó en una revisión bibliográfica que se describe en el capítulo 3 y comprende los fundamentos de esta investigación como los métodos de recuperación, las modalidades de inyección, el análisis de las reacciones de acuatermolisis y los criterios que involucran el uso de los catalizadores como el rango de operación, los tipos de catalizador, la reactividad y el tiempo de reacción. Por otro lado, en el componente experimental expuesto en el capítulo 4 se describe el procedimiento llevado a cabo para realizar pruebas de interacción fluido-fluido a escala de laboratorio en un reactor tipo batch y la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos mediante pruebas de viscosidad, densidad, contenido de asfaltenos y determinación de química estructural con espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR). Finalmente, en

los capítulos 5, 6 y 7 se presentan los resultados obtenidos con cada crudo considerando cada escenario, así como las conclusiones relacionadas acerca del rendimiento de esta tecnología y recomendaciones para futuros trabajos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto termo catalítico sobre la composición y las propiedades fisicoquímicas de crudos pesados colombianos.

1.2. Objetivos específicos

Determinar el efecto del naftenato de hierro sobre dos crudos pesados colombianos mediante pruebas de interacción fluido-fluido en condiciones de operación previamente seleccionadas bajo revisión bibliográfica.

Analizar la variación en las propiedades fisicoquímicas de los crudos sometidos al proceso termo-catalítico a partir de pruebas de caracterización contempladas como medición de densidad, viscosidad y el contenido de asfaltenos.

Determinar los cambios composicionales de los crudos mejorados a través de parámetros moleculares promedio empleando espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).

Relacionar la reactividad y los cambios en las propiedades fisicoquímicas de dos crudos mejorados en un proceso termo-catalítico.

2. Estado del arte

2.1. Generalidades

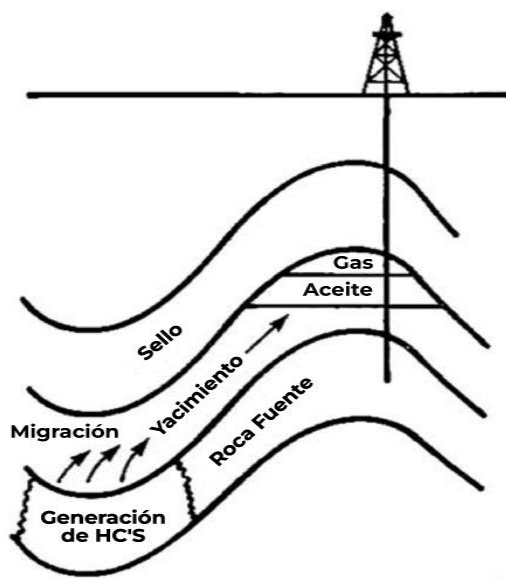
El estudio de la exploración y explotación de campos de petróleo ha evolucionado a lo largo del tiempo implicando varias disciplinas científicas. La geoquímica, una de estas disciplinas, se remonta a finales del siglo XIX, cuando los geólogos comenzaron a adoptar la idea de que el petróleo se derivaba de materia orgánica en sedimentos. En ese contexto, la geoquímica se enfocó en analizar la composición química de rocas y fluidos asociados con depósitos de petróleo, explorando la formación de hidrocarburos, su estructura y distribución en el subsuelo (Dembicki, Jr., 2017). El concepto de sistema petrolífero engloba todos los elementos geológicos y procesos esenciales para la acumulación de petróleo tal y como se observa en la Figura 1. Entre ellos están la roca fuente, el yacimiento, el sello y la sobrecarga, mientras que en los procesos geológicos involucrados están la formación de trampas, generación, migración y la acumulación.

De este modo se encuentra configurado un sistema petrolífero, siendo el yacimiento una parte fundamental en el almacenamiento de los hidrocarburos. Según la definición de Magoon & Dow (1994) este se describe como una unidad litológica con porosidad y permeabilidad adecuadas para acumular hidrocarburos móviles. Los yacimientos pueden ser clasificados como convencionales y no convencionales, estos se distinguen por características como: diversas relaciones con las rocas fuente, variaciones en litología y propiedades de yacimiento, formación en entornos tectónicos distintos o incluso la influencia de mecanismos dinámicos (Pang et al., 2021). Además, su composición es lo que principalmente los diferencia; los yacimientos convencionales tienden a tener petróleo/gas más ligero con altos contenidos de hidrocarburos saturados, debido a distancias de migración más extensas, mientras que en los yacimientos no

convencionales los hidrocarburos son más pesados, tienen concentraciones elevadas de aromáticos y resinas, y se forman cerca o en las rocas fuente.

Figura 1

Esquema de un sistema petrolífero.



Nota. Adaptado de Dembicki, Jr., H. (2017). Introduction. Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production, 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803350-0.00001-5>

En la práctica, las propiedades de los fluidos en el yacimiento son comúnmente caracterizadas por lo que se conoce como análisis PVT, el objetivo de estas pruebas es estudiar el comportamiento de fases y clasificar el tipo de fluido mediante experimentos con muestras del crudo variando la presión, el volumen y la temperatura. La importancia de realizar estas pruebas incide en la elaboración de un plan de recobro eficiente, es por esto por lo que la caracterización del crudo juega un rol importante en la cadena de valor de los hidrocarburos, especialmente en la producción. La clasificación de los hidrocarburos está regida por sistemas de referencias que permitan una idea fácil y general de las propiedades de estos.

2.2. Clasificación de crudos

El petróleo puede clasificarse generalmente según parámetros de calidad y composición, como API, contenido de heteroátomos, punto de fluidez, punto de chispa, origen, etc.

2.2.1. Clasificación según densidad, gravedad específica y API

La densidad, la gravedad específica y el índice API se utilizan ampliamente para expresar la calidad de los crudos. Los crudos se clasifican en ligeros, medianos, pesados y extrapesados.

Tabla 1

Clasificación de petróleo crudo según el grado API y la densidad.

Aceite crudo	Gravedad API (°)	Densidad (kg/m³)
Liviano	>31,1	<870
Mediano	22,3-31,1	870-920
Pesado	<22,3	920-1000
Extrapesado	<10	>1000

Nota. Adaptado de Paliukaitė, M., Vaitkus, A., & Zofka, A. (2014). Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology. 9th International Conference on Environmental Engineering, ICEE 2014. <https://doi.org/10.3846/ENVIRO.2014.162>

2.2.2. Clasificación según su composición

Los aceites crudos han sido clasificados de manera general como (a) de base parafínica en el que predominan compuestos saturados, (b) de base nafténica o aromática si tienen gran rendimiento de destilados, (c) de base asfaltenica o crudos con gran residuo asfáltico y (d) de base mixta si contienen tanto parafina como asfalteno (Tissot & Welte, 1984).

Existen también caracterizaciones basadas en el fraccionamiento de los hidrocarburos que permiten evidenciar su composición, tal es el caso del análisis SARA, en donde se clasifica el

crudo en cuatro componentes distintos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los saturados son predominantemente hidrocarburos alifáticos, con estructuras lineales o cadenas cíclicas ramificadas de carbono e hidrógeno. Los aromáticos están formados por al menos un anillo de benceno con seis átomos de carbono, son moléculas no polares que debido a su estabilidad pueden tener efectos tóxicos en el medio ambiente. Las resinas y asfaltenos son compuestos con estructuras aromáticas condensadas que resultan de su unión con átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno, lo que hace que su comportamiento difiera de otros compuestos. Son moléculas polares de tamaño variable, desde resinas más pequeñas que se adhieren al hidrocarburo hasta asfaltenos más grandes que se agregan y precipitan (Nuñez Mendez et al., 2021).

2.2.3. *Crudos pesados y extrapesados*

La geoquímica del petróleo indica que el análisis de las propiedades de los crudos puede ser clave para reducir la energía empleada en los procesos relacionados con el desarrollo, explotación y refinación del petróleo, especialmente en etapas como el transporte de fluidos en medios porosos y a través de tuberías. Los crudos pesados con viscosidades que varían de 100 cP a 100,000 cP y con gravedades API menores a 22.3° generalmente presentan altos contenidos de resinas, asfaltenos y redes viscoelásticas. Estas propiedades hacen que el crudo no fluya con facilidad y disminuyen su calidad. En consecuencia, pueden presentarse problemas que resulten en altos costos operativos como un bajo factor de recobro o riesgos a la integridad de los equipos. Además, la presencia de compuestos químicos en los crudos pesados como azufre, vanadio y sulfuro de hidrógeno conllevan impactos ambientales importantes.

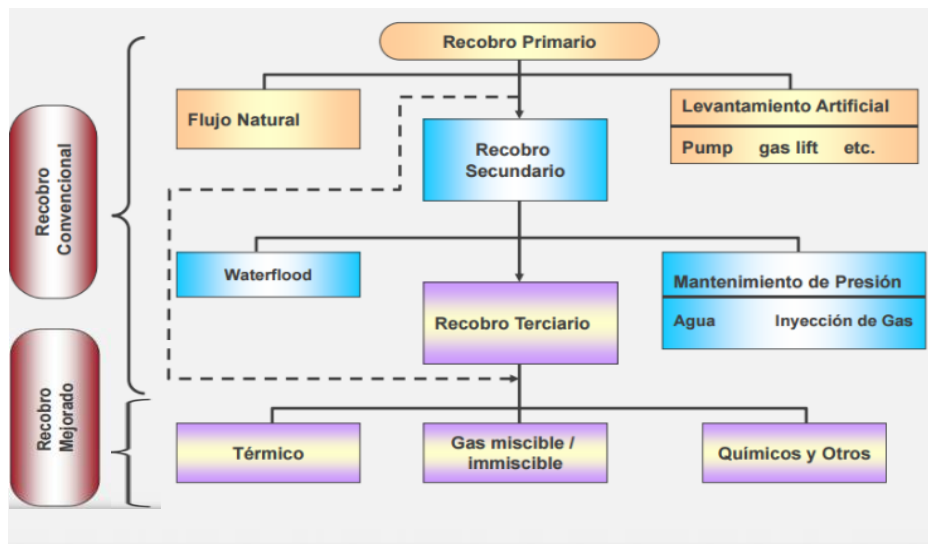
2.3. Métodos de Recuperación de petróleo

La recuperación de petróleo se refiere a todos los procesos, técnicas y/o métodos empleados para extraer eficientemente el petróleo de los yacimientos. La ingeniería de petróleos se encarga

del análisis, diseño e implementación de proyectos de recuperación, que incluyen aspectos en ingeniería de yacimientos, perforación, petrofísica e ingeniería de producción (Johns, 2004). Diversos métodos de recuperación fueron clasificados en la década de 1950 distinguiendo principalmente los métodos convencionales (IOR) de la recuperación mejorada de petróleo (EOR). Posteriormente en 1990 serían adoptados los términos "primario", "secundario" y "terciario" los cuales reflejan y describen la progresión natural de la producción de petróleo desde su inicio hasta el punto en que la producción económica ya no es factible (Stosur et al., 2003). La recuperación depende en gran medida de la naturaleza del yacimiento y los fluidos. Los crudos pesados representan uno de los desafíos más grandes de la industria petrolera actual por la complejidad que ofrece el fluido a desplazarse. De la misma manera, algunos yacimientos no convencionales poseen características que dificultan aún más su recuperación como la estratificación, fracturas de alta permeabilidad o la baja conectividad de microporos en la roca fuente (Zhang et al., 2016).

Figura 2

Esquema de definiciones propuestas en la recuperación de petróleo.



Nota. Adaptado de: Stosur, G. J., Hite, J. R., Carnahan, N. F., & Miller, K. (2003). The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms.

Proceedings - SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, 445–451.
<https://doi.org/10.2118/84908-MS>

2.3.1. Recuperación primaria

La recuperación primaria de petróleo se basa en el uso de la energía natural presente en el yacimiento y los sistemas de levantamiento artificial (ALS) para desplazar el petróleo hacia la superficie. Durante la producción primaria los yacimientos experimentan una disminución de la presión, lo que provoca que parte del gas retenido en solución se libere como burbujas discretas en los espacios porosos de la roca (Caudle, 1977). Este fenómeno varía según el tipo de yacimiento y se asocia con los mecanismos de producción primaria, los cuales posibilitan el flujo de fluidos en el medio poroso, como la expansión de la capa de gas, el empuje por expansión de roca y fluidos o el ingreso de agua (Johns, 2004).

No obstante, estos mecanismos solo alcanzan a recuperar una pequeña parte del petróleo original en el lugar (OOIP, por sus siglas en inglés). Así pues, cuando se ha agotado la energía natural del yacimiento es frecuente recurrir a la aplicación de sistemas de levantamiento artificial, que consisten en reducir la presión de fondo para obtener una mayor tasa y cuya aplicación viene determinada principalmente por la configuración del pozo. La elección del equipo se basa en optimizar el sistema de producción, siendo algunos de los más comunes las unidades de bombeo y la inyección de gas en la corriente de flujo, conocida como gas lift.

2.3.2. Recuperación secundaria

El análisis para la selección de este método surge cuando la energía natural del yacimiento no es suficiente para recuperar petróleo o no es económicamente viable. Esta etapa consiste en la inyección de fluidos al yacimiento en forma de agua o gas. Durante mucho tiempo, la inyección de agua ha sido el principal método de recuperación secundaria. El agua invade las regiones que

contienen petróleo bajo un esquema de pozos establecido llenando los canales de gas y provocando un flujo de petróleo a una presión más alta y con mayor movilidad. Por otra parte, la inyección de gas no es tan eficiente como la de agua, a menos que las condiciones del yacimiento sean tales que el gas y el petróleo del yacimiento sean completamente miscibles. La miscibilidad entre gas y petróleo requiere una presión del yacimiento y gravedades API relativamente altas, lo que hace que la mayoría de los yacimientos de petróleo no sean adecuados para este tipo de desplazamiento (Farouq Ali & Thomas, 1996).

2.3.3. Recuperación terciaria

La recuperación terciaria o recuperación mejorada de petróleo se refiere a procesos que implican la inyección de fluidos y/o calor en una formación de hidrocarburos. Es importante resaltar que la energía suministrada por estos procesos se incorpora o sustituye a los mecanismos de desplazamiento natural o físico descritos anteriormente. En otras palabras, estos métodos pueden implementarse sin seguir un orden, pues esto dependerá de las necesidades que tenga el pozo. Los procesos de recuperación terciaria generalmente incluyen métodos térmicos, químicos, miscibles con gas y microbianos. Cada técnica activa uno o más mecanismos que contribuyen a la recuperación del petróleo, algunos de los cuales se centran en las propiedades de los fluidos, como la reducción de la viscosidad del petróleo, la alteración de la miscibilidad, la destilación de fracciones livianas y el cambio en la tensión interfacial entre los fluidos inyectados y del yacimiento. Otros mecanismos se centran en las interacciones entre la roca y el fluido, como el cambio en la tendencia al mojado de la roca del yacimiento, conocido como alteración de la mojabilidad (Jamekhorshid & Azin, 2023).

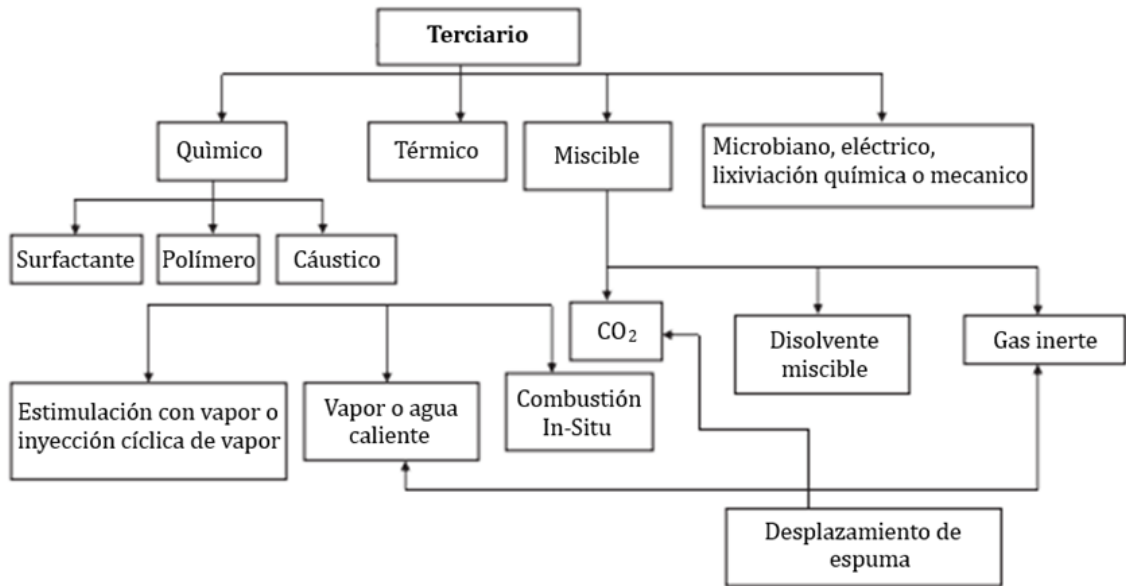
Con las limitadas reservas de petróleo en el mundo y la creciente demanda de energía, los métodos de EOR están ganando cada vez más importancia. Se estima que actualmente hay

alrededor de 375 proyectos EOR en ejecución a nivel mundial, que producen poco más de 2 millones de barriles por día y representan un 2% de la producción mundial. Por otro lado, en Colombia se están desarrollando proyectos a escala piloto para consolidarla como una alternativa para incrementar las reservas, así como retrasar el declive de los campos maduros. (IEA , 2018).

Varios autores han propuesto clasificaciones para los métodos de recobro mejorado. Alamooti & Malekabadi (2018) realizan una clasificación y es generalmente la más aceptada en la actualidad. En esta clasificación, los métodos de recuperación mejorada (EOR) se dividen en categorías como químicos, térmicos, miscibles, y otros (como microbianos, eléctricos, lixiviación química y mecánicos), como se ilustra en la Figura 3.

Figura 3

Clasificación de métodos de recuperación mejorada (EOR).



Nota. Adaptado de Alamooti, A. M., & Malekabadi, F. K. (2018). An Introduction to Enhanced Oil Recovery. Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs, 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813027-8.00001-1>

2.4. Métodos térmicos

Los métodos térmicos implican procesos en los cuales el desplazamiento del petróleo se mejora mediante la transferencia de calor a través del yacimiento. Se enfocan en reducir la viscosidad del petróleo crudo para incrementar su movilidad y facilitar su producción mediante la adición de un fluido a alta temperatura (Núñez-Méndez et al., 2021). Los procesos térmicos se dividen en dos categorías principalmente: inyección de vapor y Combustión in-situ. La inyección de vapor es la técnica con mayor participación en EOR y la más exitosa comercialmente por su impacto en el aumento del factor de recobro. Sin embargo, durante su operación surgen problemas que afectan el factor de recobro en un rango entre un 15% y un 20%. Uno de los problemas es la pérdida de aproximadamente el 25% de la energía inyectada por los equipos de generación del vapor, y en segundo lugar esta la alta producción de gases ácidos, como el H₂S y el CO₂, que generan corrosión y posibles efectos desfavorables en el medio ambiente (Núñez-Méndez et al., 2021). Entre los métodos térmicos, la combustión in situ tiene un gran potencial, aunque, al igual que todas las demás tecnologías, esta requiere el uso de grandes cantidades de combustible natural (generalmente gas). Consiste en la inyección continua de aire o una mezcla de hidrocarburos ligeros y oxígeno en el yacimiento para activar una combustión sostenida cerca del pozo. El frente de fuego avanza a través del pozo de producción, y el calor se transfiere al fluido del yacimiento, incluido el petróleo y el agua. Esta técnica ha demostrado ser exitosa en aplicaciones a escala de campo para yacimientos de petróleo pesado en Canadá, India, Rumanía y Estados Unidos (Mokheimer et al., 2019).

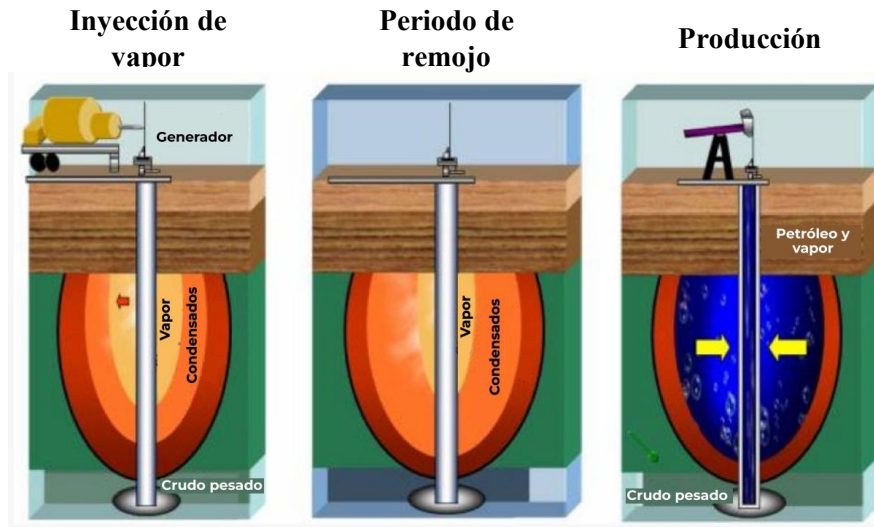
2.4.1. *Inyección de vapor*

2.4.1.1. Inyección cíclica de vapor. La inyección cíclica con vapor es el método de recuperación mejorada (EOR) más exitoso y suele ser la primera etapa en el desarrollo de la

inyección de vapor. Este proceso implica tres etapas: la inyección de vapor, el período de remojo y la producción de petróleo. Durante la fase inicial se inyecta vapor en el pozo en un período de tiempo para elevar la temperatura del petróleo, lo que promueve cambios físicos como la reducción de la viscosidad del petróleo, y la destilación de las fracciones livianas del crudo. Después de asegurarse de que haya suficiente cantidad de vapor en el pozo, se cierra durante un período de tiempo que se extiende desde unos pocos días hasta unas pocas semanas para garantizar que la energía térmica se distribuya adecuadamente, como se muestra en la Figura 4 *Esquema de las etapas de un proceso de inyección cíclica de vapor (CSS)*. Posteriormente, el pozo puede producir petróleo debido a la presión generada por el vapor inyectado. La producción continúa hasta un punto en el que su tasa disminuye significativamente, lo que justifica reiniciar el ciclo a medida que el petróleo se enfría con el tiempo debido a las pérdidas de energía térmica. Los mismos pasos anteriores se repiten una y otra vez, pero naturalmente la efectividad de este proceso disminuye después de unos pocos ciclos, generalmente ocurre cuando la tasa se vuelve económicamente insostenible o si el petróleo se encuentra a una temperatura muy baja para ser bombeado (Mokheimer et al., 2019). En principio, el mecanismo de CSS es simple: el vapor inyectado rodea en gran medida el petróleo alrededor del pozo, calentándolo en el proceso. Cuando se pone en producción, el petróleo movilizado fluye hacia el pozo, impulsado por la presión del yacimiento, la gravedad, la compactación u otras fuerzas.

Figura 4

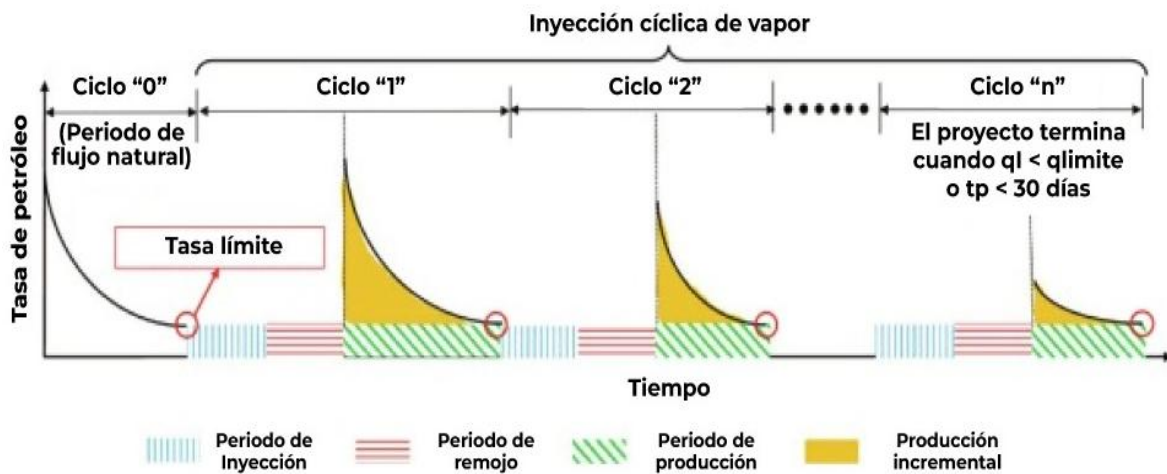
Esquema de las etapas de un proceso de inyección cíclica de vapor (CSS).



Nota. Adaptado de Rodríguez et al. (2020). Evaluación de la eficiencia y productividad del área sometida al proceso de recuperación térmica por inyección alternada de vapor.

Figura 5

Esquema típico de producción en el proceso de inyección cíclica de vapor.



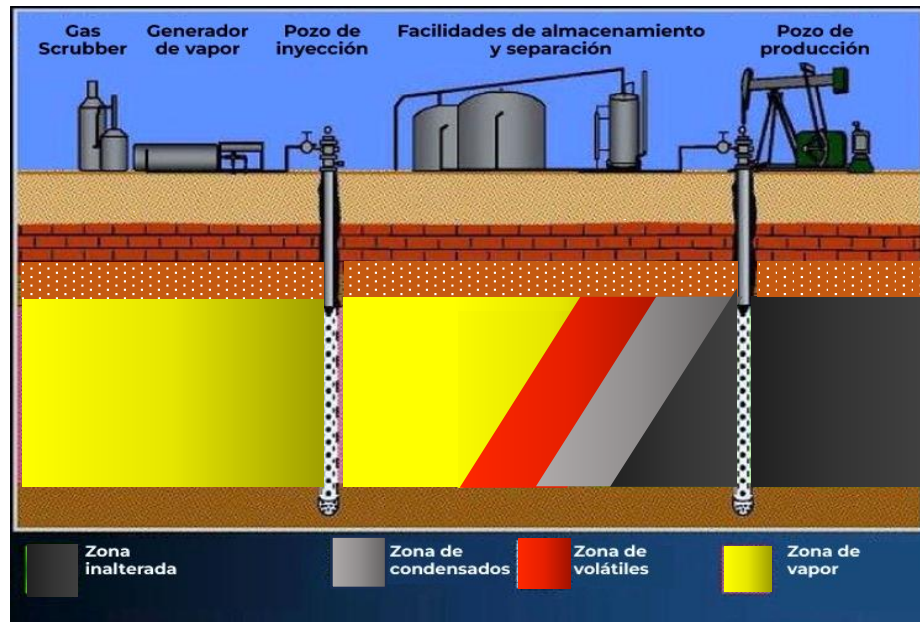
Nota. Adaptado de Ameli & Rostami (2023) Cyclic steam stimulation. Thermal Methods, 71–106.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821933-1.00001-X>

2.4.1.2. Inyección continua de vapor. La inyección continua de vapor al igual que en el caso de la inyección de agua, se basa en un patrón de flujo, con arreglos de pozos de inyección y producción. El rendimiento depende en gran medida del tamaño del patrón, ya que la pérdida de calor a las rocas circundantes puede consumir una gran proporción del calor inyectado. El vapor húmedo contacta la zona de interés bajo el esquema de los inyectores, dando como resultado la formación de una zona de vapor que avanza a una tasa cada vez menor (Farouq Ali & Thomas, 1996). La reducción del vapor debido a la gravedad puede ser un problema, pero es una parte esencial del proceso. El vapor sube por diferencia de densidades hasta que encuentra una barrera impermeable al tiempo que reduce la saturación de petróleo dentro de la zona de vapor a valores muy bajos, del orden del 10% (Mokheimer et al., 2019). Las fracciones de aceite que se encontraban en esta zona se empiezan a vaporizar produciendo en conjunto una sola fase gaseosa, conforme esta fase gaseosa se desplaza en el yacimiento, se generan pérdidas de calor, la temperatura disminuye y se originan fenómenos de condensación que dan lugar a bancos de agua caliente y aceite destilado. El petróleo también se transporta por destilación de vapor, que es el principal mecanismo en la inyección de vapor en yacimientos de petróleo ligero (León et al., 2015).

Figura 6

Esquema típico de producción en el proceso de inyección continua de vapor.



Nota. Adaptado de Abd El-Moniem (2020) Heavy Oil Production, Review Paper. 25.

2.4.1.3. Tecnologías optimizadas del proceso de inyección de vapor. Los métodos térmicos presentan diferentes desafíos cuando alcanzan un periodo de tiempo extendido. Actualmente, en Colombia se están implementando planes a escala de campo para transformar la inyección cíclica de vapor (CSS) en inyección continua de vapor (SF), especialmente en la cuenca del Medio Magdalena, donde existe una cantidad considerable de petróleo pesado (Perez et al., 2020). Debido al alto nivel de consumo de energía, la baja eficiencia de recuperación y las altas emisiones de gases (GEI) las tecnologías híbridas se posicionan como unas soluciones más prácticas para aumentar la eficiencia energética y las tasas de recuperación de petróleo de forma rentable. Estudios recientes evidencian que la combinación del vapor con aditivos, solventes, catalizadores, espumas y gas de combustión pueden tener efectos sustanciales sobre el crudo como: la generación de emulsiones estables, la reducción de la viscosidad, mayor eficiencia de desplazamiento, conversión de la fracción pesada (asfaltenos y resinas), formación de

hidrocarburos de bajo peso molecular, desintegración de heteroátomos, disminución de la tensión interfacial, alteración de las fuerzas capilares, entre otras. (Z. Pang et al., 2015; Sandoval M et al., 2023; Bruns & Babadagli, 2020; Du et al., 2023; Pérez Romel et al., 2018; A. Y. León, Guerrero, et al., 2024).

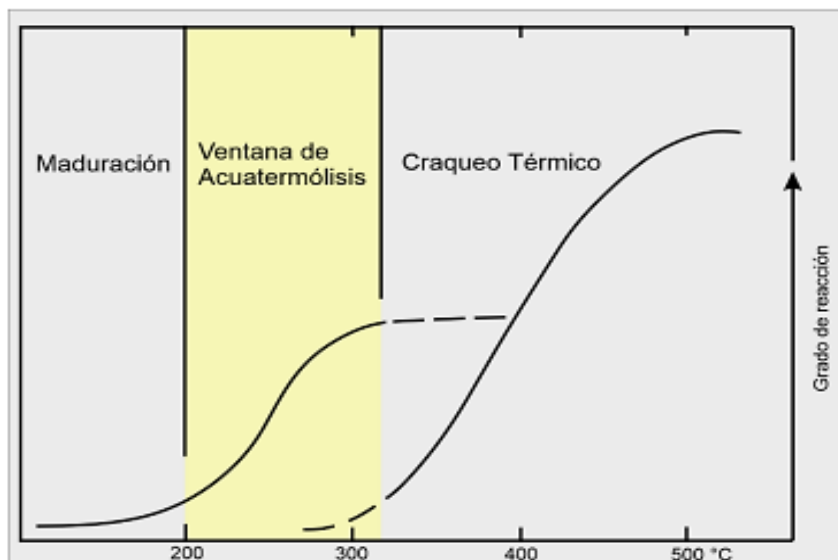
2.5. Acuatermolisis

La inyección de vapor comenzó a implementarse en la década de 1960 en California Estados Unidos, la zona del lago Maracaibo de Venezuela y en las arenas bituminosas al norte de Alberta, Canadá. Inicialmente, se creía que los efectos de la inyección de vapor en formaciones de petróleo pesado eran principalmente físicos, como el aumento de la temperatura, la reducción de la viscosidad o la emulsificación. Sin embargo, según las investigaciones de Hyne (1986), se descubrió que puede haber beneficios optimizando los efectos químicos.

Hyne (1986) define la acuatermolisis como un conjunto de numerosas y diversas reacciones químicas que pueden resultar de la interacción entre el petróleo pesado, los minerales del yacimiento y el agua a alta temperatura, sea cual sea la fase. Estas interacciones dan lugar a reacciones adicionales como: hidrolisis, pirolisis, reacción de desplazamiento del gas de agua (Water-gas shift reaction) e hidrodeshidrosulfuración y ocurren en un amplio rango de temperaturas que dependen de la fuerza de los enlaces químicos que se están aflojando y rompiendo. La ventana de temperatura de estas reacciones se ubica entre 200°C y 325 °C tal y como se muestra en la Figura 7. En la mínima temperatura ocurren reacciones de maduración en el yacimiento y en la máxima, la etapa inicial de craqueo térmico. Este rango es importante porque se asocia con temperaturas en las que se aplica la inyección de vapor.

Figura 7

Ventana de acuatermólisis.



Nota. Tomado de Sanabria (2023). Caracterización fisicoquímica de un crudo pesado sometido a acuatermólisis catalítica mediante métodos convencionales y técnicas analíticas. Universidad Industrial de Santander.

La escala de energía de enlace como se muestra en la Tabla 2 sugiere que los compuestos de azufre podrían ser los primeros en reaccionar, generando fragmentos organosulfurados y H_2S , a diferencia de grupos como aminas y fenoles, que son productos característicos de temperaturas más elevadas. Estas especies reactivas pueden estar asociadas a diferentes subprocesos como: pirolisis, isomerización, oxigenación, esterificación y apertura de anillos. Sin embargo, los fenómenos más notables son la polimerización y la hidrogenación, donde cada especie puede producir compuestos que participan en una serie posterior de reacciones y son parte esencial de la de acuatermólisis.

Tabla 2

Energías de disociación de los enlaces en las fracciones de asfalto.

Enlace	Energía de Disociación (Kcal/mol)
H-H	103
C-C	83-85
C-O	85.5
C-H	96-99
N-H	93
S-H	82
O-H	110-111
C=C	146-151
C-N	69-75
C-S	66
Ar-CH ₂ -CH ₂ -Ar	71
Ar-H	111

Nota. Tomado de Shokrlu (2013). Enhancement of Heavy Oil/Bitumen Thermal Recovery Using Nano Metal Particles. University of Alberta.

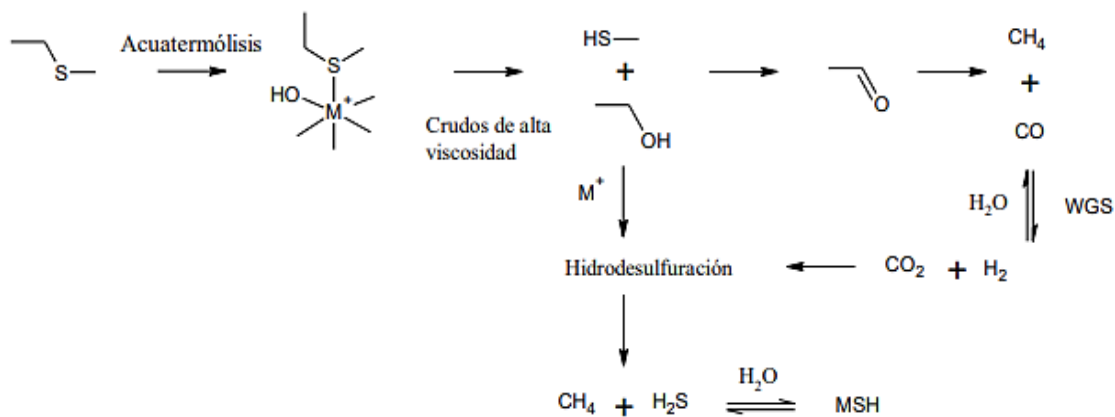
La polimerización es un fenómeno en el que se agrupan compuestos químicos de bajo peso molecular dando lugar a moléculas más grandes, esto afecta la viscosidad de los crudos y a nivel composicional genera reacciones de policondensación por la falta de estabilización de los radicales libres; efecto que sería el menos esperado. En contraste, la presencia del hidrogeno atribuida a la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) inhibe los radicales que se acaban de separar, dando lugar a estructuras más simples. La adición de un precursor también juega un papel importante en esta reacción, ya que promueve la formación de un sulfuro metálico, compuesto esencial en la ganancia de componentes livianos (Nuñez-Mendez et al., 2021).

Las reacciones intermedias involucradas en las reacciones de acuatermólisis están interrelacionadas y demuestran como el producto de una puede convertirse en la materia prima para otra como se aprecia en la Figura 8. Algunos de los compuestos que participan en el proceso

son: dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarburos de menor peso molecular y sulfuro de hidrógeno (León et al., 2022).

Figura 8

Esquema de reacción: subprocesos de acuatermólisis.



Nota. Tomado de Suárez & Sánchez (2024) Análisis del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor con naftenato de hierro. Universidad Industrial de Santander.

Para entender el mecanismo de reacción es clave describir el comportamiento de cada una de estas especies. Por ejemplo, el hidrógeno modifica las propiedades físicas de los aceites pesados y mejora sus calidades mediante hidrosulfuración e hidrogenación catalítica, pero su producción depende del rendimiento que tenga el monóxido de carbono según la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR). La generación de sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos ligeros de C2-C7 se forma por pirólisis de las cadenas laterales alquílicas inestables catalizadas por iones metálicos y minerales en el yacimiento. La aparición de dióxido de carbono se atribuye parcialmente a la descarboxilación de derivados en los grupos carboxilo, mientras que algunas cadenas laterales normales e isoalquilo, que están en el borde de los núcleos aromáticos condensados en las

moléculas de resina y asfalteno, se rompen y se convierten en hidrocarburos alquilo representando una ganancia en la formación de compuestos con menor peso molecular (Fan et al., 2002).

2.6. Catálisis

La catálisis es un proceso que proporciona una nueva vía a una reacción química con una energía de activación más baja. La sustancia que desempeña este proceso sin ser consumida se llama catalizador.

2.6.1. *Catálisis homogénea*

Se refiere al tipo de catálisis en la que el catalizador puede disolverse en el medio de reacción en una sola fase, no necesitan ser sintetizados, y su rendimiento catalítico es mejor debido a su dispersión uniforme. Esto hace que interactúen mejor con los reactivos y forme mejores productos. Sin embargo, la mayor desventaja de los catalizadores homogéneos es que no pueden reciclarse eficazmente después de la reacción, lo que dificulta la reducción de costos en aplicaciones industriales (Zhao et al., 2021).

2.6.2. *Catálisis heterogénea*

Este tipo de catálisis sucede cuando el catalizador está en una fase contraria a los reactivos. Por lo menos uno de los reactivos se sitúa en la superficie sólida mediante un proceso físico conocido como adsorción, de forma que un enlace químico en el reactivo se afloja y luego se fragmenta ocurriendo una reacción y desorción. Generalmente involucra catalizadores en fase sólida y reactivos en fase gaseosa lo que hace más fácil su separación (Schlögl, 2015).

2.7. Acuatermólisis Catalítica

Desde el estudio propuesto por Hyne (1986) se han investigado diferentes características que pueden ser fundamentales para la aplicación de catalizadores en las reacciones de

acuatermolisis tales como el rango de operación (temperatura y presión), tipos de catalizador, tiempo de reacción, reactividad etc.

Clark et al. (1983) estudiaron las reacciones de hidrolisis (separación de H_2) y desulfuración (rompimiento de enlaces C-S) del tetrahidrotiofeno y el tiofeno usando soluciones acuosas de sales de vanadio y níquel como catalizadores solubles en agua a altas temperaturas y presiones (240-300°C; 3.355-8.6 MPa). La investigación demostró que compuestos organosulfurados, como aromáticos y alifáticos presentes en aceites pesados podían participar en reacciones químicas con agua durante estimulación con vapor

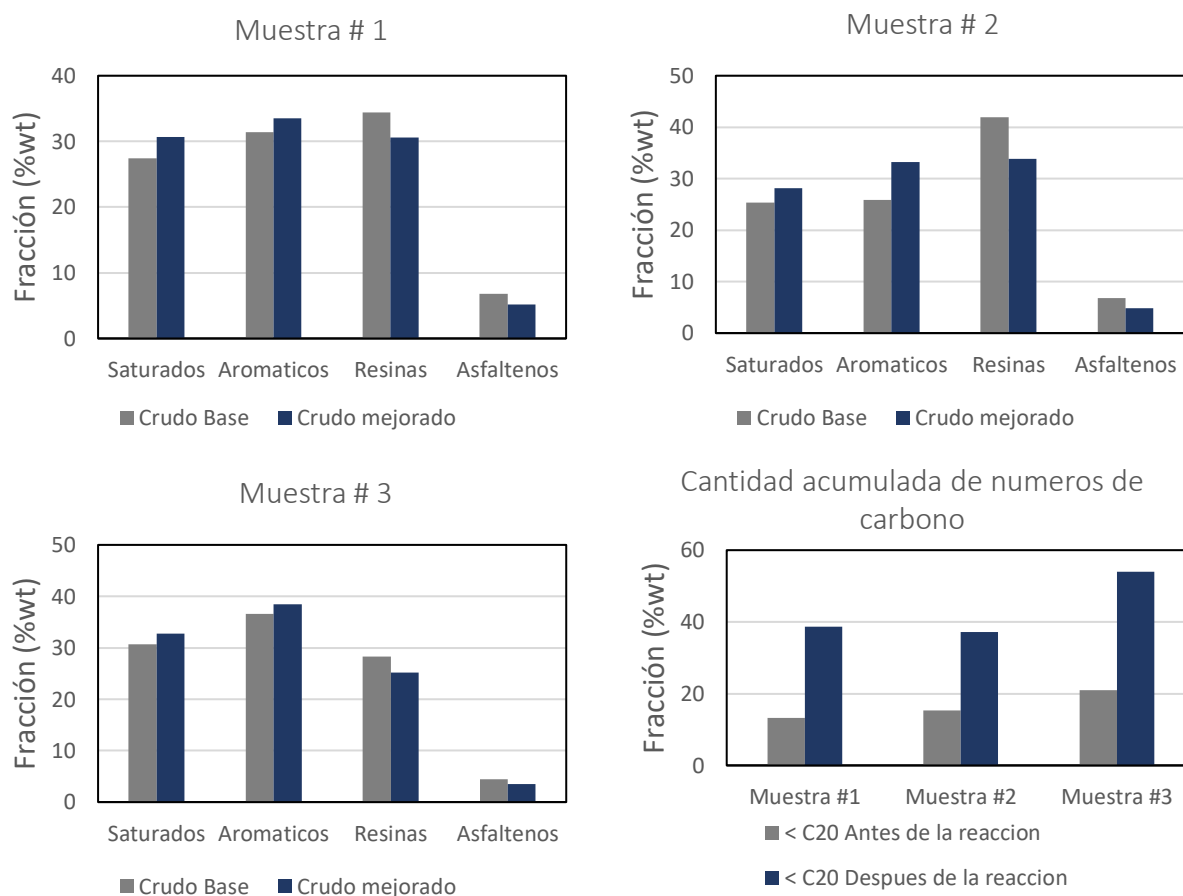
La primera aplicación del uso de metales en la mejora del petróleo pesado durante la acuatermolisis fue informada por Clark et al. (1990), quienes observaron mejoras sustanciales en propiedades clave del petróleo atribuyéndolas al efecto catalítico de una serie de especies de metales de transición en forma de solución iónica. Emplearon soluciones iónicas con metales como Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , entre otros. El experimento implicó calentar una muestra de crudo con la solución iónica a 240 °C durante 14 días, seguido de medir la viscosidad del petróleo a 90 °C. La utilización de soluciones iónicas resultó en cambios permanentes en la reducción de la viscosidad y una conversión de la fracción pesada a compuestos más ligeros, como saturados y aromáticos.

Más tarde, en un estudio realizado por Fan et al. (2002), se examinaron los cambios en la composición de crudos pesados durante la acuatermolisis utilizando muestras del campo Liaohe en China. El objetivo era determinar la composición de los gases producidos, así como de las muestras de aceite realizando pruebas de laboratorio a una temperatura de 240 °C y tiempos de reacción de 24-72h. Los resultados obtenidos fueron similares a estudios previos, observando una reducción en la viscosidad del crudo en un rango de 28-42%, acompañada de un aumento de componentes ligeros y una disminución de resina y asfaltenos de hasta un 8.1% y 2%

respectivamente. Además, la cromatografía de gases mostró que la cantidad acumulada de números de carbono inferiores a C20 aumentó después de la reacción en un rango de 38.79% a 53.92%. Así mismo, Fan et al. (2002, 2004) corroboró lo propuesto por Hyne (1986) al demostrar que las interacciones entre la matriz de la roca, los minerales arcillosos y el vapor generan CO₂ y H₂S, compuestos esenciales en la desulfuración del crudo pesado y la ruptura de enlaces C-S.

Figura 9

Variación composicional del tratamiento térmico con muestras de crudo del campo Liaohe.



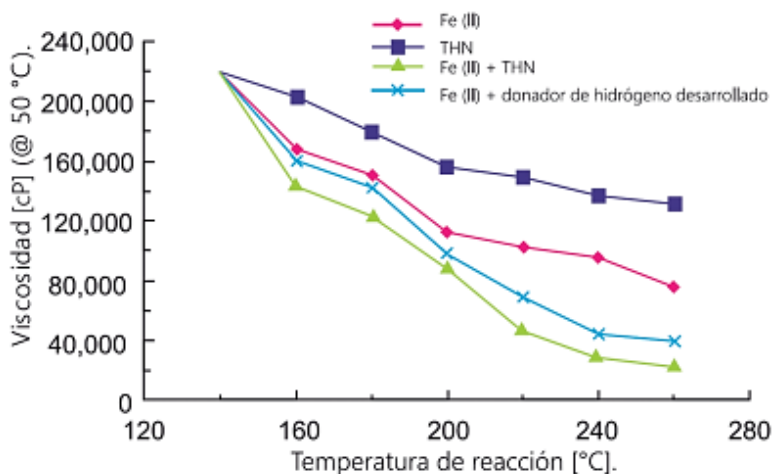
Nota. Adaptado de Fan et al. (2002) The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. Fuel, 81(13), 1733–1738. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00100-X)

Siguiendo el mismo enfoque, Jiang et al. (2005) investigó el efecto sinérgico de diversos catalizadores en procesos de acuatermólisis incluyendo: Fe^{2+} , Mo^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , así como un donante de hidrógeno y tetralina. Los experimentos se realizaron a 240 °C durante 72 horas con muestras de los campos Liaohe y Shengli con concentraciones de catalizador cercanas a 0.02M. Sin embargo, el uso de sulfuros metálicos como FeS_x , NiCuS_x y NiFeS_x mostró no ser viable en aplicaciones de campo debido a su insolubilidad.

Los hallazgos de la investigación usando Fe (II) como catalizador revelaron que el índice H/C aumentó; El contenido de azufre disminuyó de un 0.96% a 0.63% para Liaohe y de un 1.80% al 1.10% para Shengli. Los contenidos de hidrocarburos saturados aumentaron hasta un 4.2% y 2% respectivamente, al igual que los aromáticos (un 3% y 4.6 % respectivamente), mientras que los contenidos de resina disminuyeron en ambos campos hasta un 10% y de asfalteno en un 20-30%. Los resultados obtenidos al combinar Fe(II) y THN (tetralina) mostraron tendencias similares a solo usar Fe(II) como catalizador, aunque en la combinación se observó una disminución de la viscosidad más pronunciada (hasta un 90%), así mismo se evidenció que la combinación de catalizador Fe (II) y el donante de hidrógeno mostro efectos positivos asociados a cambios químicos en las estructuras y composiciones en los aceites pesados. La razón de incluir compuestos como donantes de hidrogeno y tetralina consiste en evitar que se vuelvan a policondensar y a polimerizar los radicales libres generados durante la acuatermólisis, ya que produce un aumento en la fracción pesada del crudo.

Figura 10

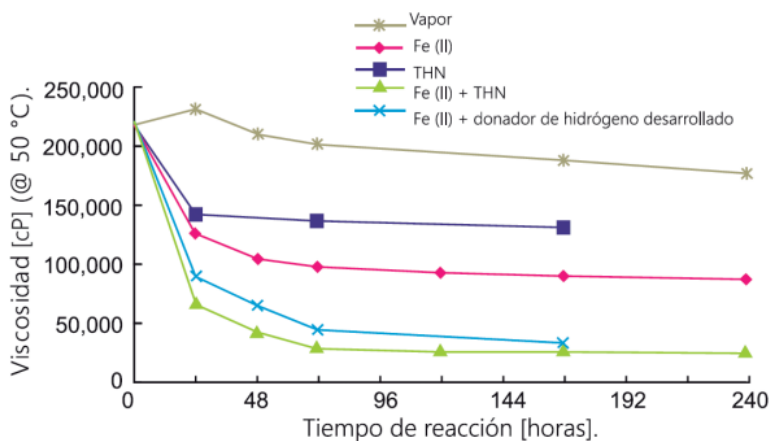
Efecto del tiempo de reacción en el petróleo pesado de Liaohe.



Nota. Tomado de Arboleda et al. (2018). Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos. Revista Fuentes: El Reventón Energético, 16(1), 57–69.

Figura 11

Efecto de la temperatura de reacción en el petróleo pesado de Liaohe.



Nota. Tomado de Arboleda et al. (2018). Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos. Revista Fuentes: El Reventón Energético, 16(1), 57–69.

Otros autores han desarrollado nanocatalizadores como solución a la insolubilidad de manera que estos pueden ser adsorbidos o depositados en la superficie de los poros. Por ejemplo, Li et al. (2007) observaron que el nano-níquel puede catalizar la reacción de acuatermolisis del aceite extrapesado a 280 °C. Los resultados experimentales mostraron que el peso molecular promedio de la muestra mejorada disminuyó, el contenido de azufre cambió de 0.45% a 0.23%, y el contenido de resina y asfalteno se redujo en un 15.83% y un 15.33%, respectivamente, haciendo que la viscosidad disminuyera en un 98.90%. Del mismo modo, Shokrlu & Babadagli (2014) investigaron el efecto de las partículas metálicas de tamaño micro y nano sobre la viscosidad de un crudo pesado a una temperatura de 240°C durante 6 días. Los resultados arrojaron que a una concentración de nano níquel en 0.01 % en peso la viscosidad se redujo en un 75% en comparación con la viscosidad del aceite después de la estimulación con vapor no catalítica.

Los catalizadores presentes en los procesos de acuatermolisis se pueden clasificar en cuatro categorías: minerales (como la caolinita, la sepiolita, y la bentonita), solubles en agua (como las sales de molibdeno, wolframio, hierro y níquel), solubles en aceite (como el naftenato de molibdeno, pentacarbonil de hierro, alcohol terbutilo de cromo) y dispersos (Chao et al., 2012; Mecón Méndez et al., 2022; P. A. León et al., 2022; Wu et al., 2010).

Yi et al. (2009) estudiaron la acuatermolisis catalítica del asfalteno y la resina utilizando catalizadores solubles en agua, como el sulfato de hierro (II) y el sulfato de níquel (II), y catalizadores solubles en aceite, como el naftenato de níquel y el naftenato de hierro, en un reactor batch de acero inoxidable de 500 mL equipado con un agitador magnético, funcionando durante 48 horas a una temperatura de 280 °C. Se observó que los catalizadores solubles en aceite mostraron una mejor capacidad catalítica que los solubles en agua. Además, observaron que la

resina podía transformarse en asfalteno con una mayor polaridad mediante aromatización y desalquilación lo que significaría una disminución del peso molecular.

Vakhin et al. (2018) analizaron un crudo pesado proveniente del campo de Boca de Jaruco en Cuba, el cual fue sometido a acuatermólisis a una temperatura de 250°C y 9.0 Mpa de presión para la implementación con tecnología CSS. Se probaron varios catalizadores basados en cobalto, níquel, hierro y cobre para la mejorar in situ, observando que las sales orgánicas de hierro y níquel fueron los más efectivos para reducir el contenido de asfaltenos. El tratamiento térmico con catalizadores aumentó los alcanos ligeros en la fracción saturada. La espectroscopia IR mostró una disminución en el parámetro de sulfuración y una correlación entre la relación fenantreno/naftabenzotiofeno y los rendimientos de aromáticos y resinas. El aumento de temperatura y tiempo mejoró el petróleo pesado, con una reducción del taponamiento de los poros.

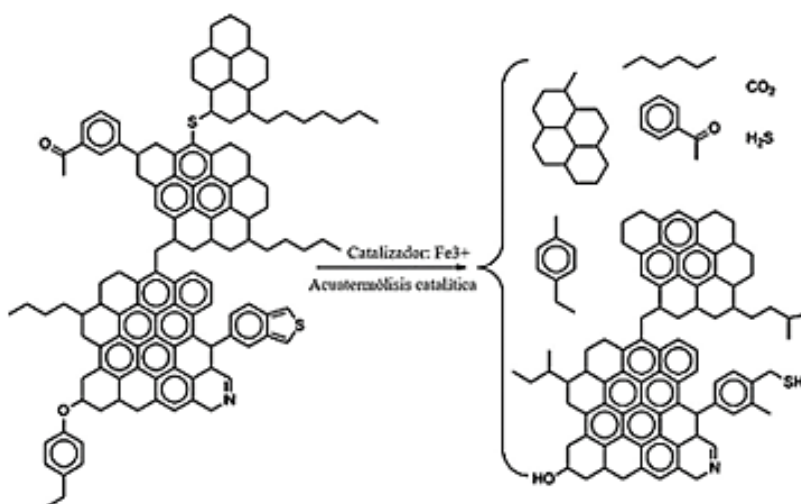
León et al. (2022) compararon los efectos de un petróleo pesado colombiano en un micro reactor batch sometido a acuatermólisis catalítica a tres tiempos de reacción diferentes (24 h-62 h), con temperaturas entre 240 °C -300 °C y presiones de 800 psi. Los catalizadores utilizados fueron naftenato de hierro, naftenato de molibdeno y naftenato de níquel, los cuales mostraron un aumento en la eficiencia de reducción de viscosidad en el siguiente orden: Mo < Ni < Fe. El catalizador de naftenato de hierro aumentó la gravedad API y redujo la viscosidad entre un 63% y 79%. En síntesis, las pruebas experimentales realizadas a 240 °C mostraron que a bajos tiempos de reacción se produce un efecto de polimerización ácida y una baja producción de hidrogeno, lo que causa un ligero aumento en la viscosidad y la densidad del aceite, mientras que a mayores tiempos de reacción (48h-62h) el catalizador tiene mejor desempeño sobre las propiedades físicas.

2.8. Naftenato de hierro

El Naftenato de Hierro es una fuente de hierro soluble en solventes orgánicos como un compuesto organometálico. Se forma a partir de sales de hierro de varios ácidos mixtos que se encuentran en petróleos crudos de base nafténica. Cabe destacar que este compuesto ha demostrado ser eficaz en la hidrogenación catalítica de crudos, la desintegración de heteroátomos y la mejora de la calidad de los productos finales tal y como lo muestran diferentes estudios. Además, se emplea en diferentes industrias para la síntesis de productos químicos (Suárez & Sánchez, 2024)

Figura 12

Naftenato de hierro como catalizador en el proceso de acuatermolisis catalítica.



Nota. Tomado de Suárez & Sánchez (2024) Análisis del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor con naftenato de hierro. Universidad Industrial de Santander.

2.9. Propiedades Fisicoquímicas

La observación de propiedades estándar, como densidad, punto de fluidez, viscosidad, y la composición elemental, junto con el análisis SARA. resulta esencial para comprender el comportamiento de los crudos. Por tal razón, al buscar determinar la composición general, la

estructura química de los crudos y sus derivados es habitual recurrir a métodos analíticos como resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), espectrometría de masas (MS) y cromatografía de gases (GC). (León et al., 2024).

Chao et al. (2012) sintetizó un tipo de catalizador disperso denominado: cobre sulfónico aromático. Los resultados experimentales mostraron una notable reducción del 95.5% en la viscosidad del petróleo pesado, con una conversión del 13.72% del contenido pesado al contenido liviano. Los análisis estructurales y de composición revelaron que el catalizador no solo mejoró las propiedades físicas del petróleo, sino que también aceleró su pirólisis y eliminó algunos heteroátomos (S, O y N), lo que ayudó a aumentar su movilidad. La técnica de FTIR-ATR mostró que la eliminación de heteroátomos se debe a la descarboxilación y a la reducción de los anillos aromáticos condensados. El análisis elemental indicó una disminución en el azufre de la resina y del asfalteno después de la reacción, lo que sugiere la pirólisis de los enlaces C-R con una leve mejora en la calidad del aceite. Los estudios mediante $^1\text{H-NMR}$ revelaron una reducción en el tamaño y la densidad de las moléculas de resina y asfalteno, asociada a la disminución en la aromaticidad, posiblemente debido a la hidrogenación de grupos insaturados y a la disminución en la condensación. Mediante el análisis de parámetros estructurales promedio utilizando el método de Brown-Ladner evidenciaron que algunas cadenas laterales alquílicas o anillos nafténicos se rompieron de las moléculas de asfalteno debido a la pirólisis de algunos enlaces C-C.

En un estudio relacionado, Núñez-Méndez et al. (2021) investigaron cómo la concentración de catalizadores afecta las propiedades fisicoquímicas durante la inyección de vapor en un crudo pesado colombiano. Se realizaron pruebas de reactividad en un reactor a 270 °C y 5.5 MPa durante

66 horas, utilizando naftenato de hierro y molibdeno en concentraciones de 50 a 300 ppm. Se observó un aumento del rendimiento del gas del 1% al 4.2%, de la viscosidad del 10% al 52.3%, de la gravedad API de 1.1 a 2.5 unidades con hierro. Se emplearon Espectroscopía FTIR-ATR, Espectroscopía UV-vis y Destilación simulada para relacionar cambios en la estructura química, mostrando una disminución significativa en fracciones complejas con puntos de ebullición sobre 340 °C y conversiones del 7% y 8% en relación con los precursores de los naftenatos de molibdeno y hierro. Los parámetros moleculares promedio revelaron diferencias notables en la longitud de las cadenas alquílicas, la aromaticidad y la sulfuración respecto al crudo base. De acuerdo con esto, es importante señalar que la concentración puede variar según la composición del petróleo, por lo que necesario observar los cambios en las fracciones durante el proceso. Garantizar una distribución uniforme podría representar una mayor eficiencia y reactividad con los hidrocarburos.

2.10. Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) es una técnica de FTIR que se utiliza para identificar y cuantificar grupos funcionales orgánicos y iones inorgánicos en muestras de aerosol. Esta técnica proporciona información sobre la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos, así como la estructura química de materiales poliméricos. Los cambios en la frecuencia de absorción y en las intensidades de las bandas indican alteraciones en la estructura química o en el entorno de la muestra. Por lo tanto, la técnica de FTIR-ATR puede emplearse para determinar la química superficial resultante, especialmente después de modificaciones químicas o físicas. El mecanismo de acción implica que un rayo de luz infrarroja incidente atraviese un cristal hemisférico de alto índice de refracción, como el germanio (Ge), diamante o seleniuro de Zinc (ZnSe), y se refleje en las superficies internas que entran en contacto con la muestra. (Anderson & Voskerician, 2010; Holmes et al., 2018).

3. Metodología Experimental

El presente trabajo pretende evaluar los efectos de un catalizador a diferentes tiempos de reacción y concentración en dos crudos pesados colombianos, para ello y basado en un montaje experimental se planteó realizar pruebas estáticas de interacción fluido-fluido en donde se evidencio mediante simulación física las reacciones de la acuatermólisis catalítica a condiciones isotérmicas.

3.1. Equipos de laboratorio

3.1.1. Reactor Batch

Los reactores utilizados son de tipo batch construidos por la marca AISI 316 Swagelok en este se realizan las corridas experimentales de acuatermólisis catalítica y este ensamblado en dos piezas; cilindro y tapa. El cilindro posee 2,07 cm de diámetro interno, 17,64 cm de altura interna, un volumen total de 59,19 cm³ y un peso en vacío de 576,85 g, a su vez la tapa se acopla al cilindro mediante roscado interno y tiene un peso de 846,63 g para un total de cilindro y tapa de 1423,48 g. Al ser sometido a altas temperaturas y presiones el equipo requiere de un sellado de calidad. Para el cuidado de los hilos de la rosca se aplica un engrasante de alta calidad de marca Loctite LB 8008. El reactor, además tiene adaptado en la tapa un termo pozo para el control de temperatura interna y una válvula con manómetro para el control presurización de la prueba.

3.1.2. Chaqueta de calentamiento

El desarrollo de la prueba requiere de una temperatura constante a intervalos de tiempos determinados, por lo anterior se requiere del uso de un baño o sistema térmico electrónico con el interior recubierto de cerámica, el cual permite una reducción de las pérdidas de energía.

3.1.3. Plancha de calentamiento

El equipo modelo MS7-H550-Pro de la marca SCILOGEX dentro de sus funciones cuenta con una plancha de calentamiento con agitación magnética, la cual fue usada para mantener el crudo homogéneo usando un agitador magnético dentro de los reactores, el equipo de agitación fue configurado a 250 rpm. Adicionalmente, la temperatura de la chaqueta de calentamiento se configura de acuerdo con las pruebas preestablecidas.

3.1.4. Centrifuga

Con el fin de separar la fase acuosa del crudo y posteriormente realizar la caracterización se requiere el uso de una centrifuga marca Hettich Universal 320, el equipo puede configurarse a una velocidad máxima de 6000 rpm y en intervalos de 20 minutos. Su diseño consta de un eje rotacional angular en el cual se pueden almacenar hasta 12 tubos de ensayo de hasta 15mL c/u. El equipo cumple con las normas ISO 9001, ISO 13485 e ISO 140001 lo que garantiza confiabilidad al operarlo.

3.1.5. Viscosímetro Rotacional

El equipo usado para las pruebas de viscosidad es el B-One Plus @Lamy Rheology, es un viscosímetro con capacidad para operar en un rango de velocidades de 0,3 a 300 rpm además de un torque entre los 0,05 a 13 mNm. Por otro lado, cuenta con hasta 7 tipos de husillos rotatorios y un sensor de temperatura. Posee un tablero digital en el cual puede configurarse parámetros como la velocidad, el torque, tipo de husillo según se requiera y la posibilidad de almacenar en una memoria externa o en la nube las mediciones realizadas. El equipo cumple y certifica las normas ASTM D789, ASTM D2196 e ISO 1652. Para cumplir con el propósito de la prueba, adicional al viscosímetro se cuenta con un baño de circulación de temperatura de la marca VWR, este equipo tiene la capacidad de mantener una temperatura constante la cual puede ser elegida según

necesidad en un rango desde los $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y es configurada en una pantalla digital donde se puede configurar hasta con dos cifras decimales. El equipo tiene una capacidad de hasta 7L de líquido refrigerante el cual es circulado mediante mangueras a un vaso ubicado en el viscosímetro para poder correr la prueba de viscosidad a diferentes temperaturas.

3.1.6. *Picnómetro*

Como parte de la caracterización de los crudos, determinar la densidad es uno de los factores clave y para llevarlo a cabo fue realizada mediante el uso y método del picnómetro el cual es un instrumento de tipo Gay Lusaac capaz de medir mediante el peso específico de líquidos la densidad al saber tanto la masa (Peso específico) como el volumen (Volumen del picnómetro). El picnómetro tiene un volumen de 5.242 mL y un peso total en vacío de 13.4059 g y cumple con la norma ASTM D70-09.

3.2. Diseño Experimental

3.2.1. *Fase 1 – Condiciones de operación*

Basado en los objetivos trazados de la investigación, la primera etapa se desarrolló con base en las condiciones óptimas del proceso térmico con Naftenato de hierro (Fe II). En la literatura se señala que este es uno de los mejores precursores con mejores resultados sobre las propiedades fisicoquímicas de los crudos, y sus propiedades se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Propiedades del naftenato de hierro.

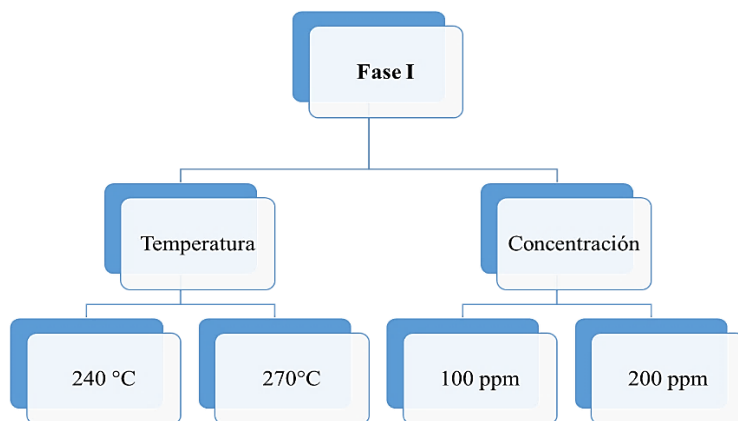
Catalizador	Naturaleza	Densidad (g/cm³)	Concentración ion metálico %
Naftenato de hierro	Liposoluble	0,8664	3 - 9

Nota. Características de catalizador empleado en las pruebas experimentales (NFe).

Los experimentos preliminares reportados por diversos autores expuestos en el capítulo 3 fueron la fuente necesaria para definir las condiciones en la que se realizaron los experimentos. Las pruebas implicaron someter 2 diferentes muestras de crudo con una temperatura constante de 66 h variando la temperatura y la concentración en un reactor batch de 59 ml con el catalizador liposoluble Naftenato de Hierro (NFe), conservando una relación 2:1 en peso de la siguiente manera: 30 g de crudo y 15 g de agua, incluyendo una purga de nitrógeno a una presión de 500 psi para sostener una atmósfera inerte y alcanzar la presión de saturación del agua. Siendo así, las posibles combinaciones contemplaron la realización de 4 pruebas por crudo usando un catalizador liposoluble (NFe) y 2 sin catalizador (prueba en blanco) como se ilustra en la Figura 13.

Figura 13

Fase I Condiciones de operación.

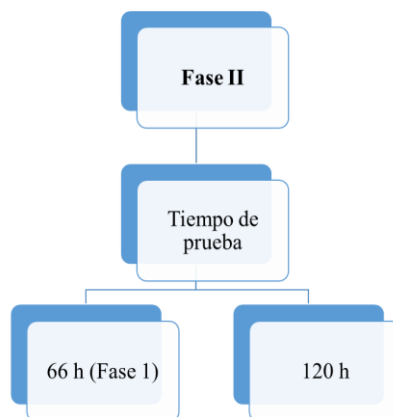


3.2.2. Fase 2 – Evaluación de variables

El arreglo de los experimentos dada la necesidad de observar los cambios en el tiempo de reacción se fijó en un nivel de variación Figura 14. A partir de los resultados de viscosidad en la primera fase y la revisión en la literatura, se llevaron a cabo experimentos a 120 h con concentraciones a 100 ppm para ambos crudos.

Figura 14

Fase 2 Evaluación de variables.



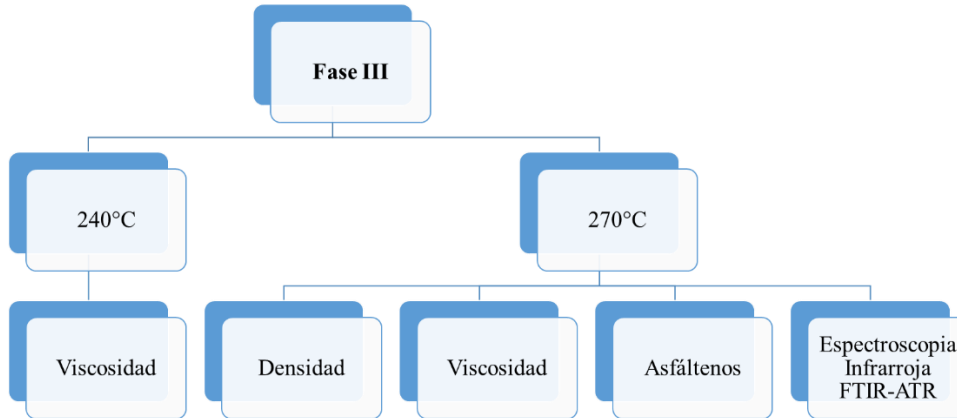
Esta propiedad fue utilizada para la segunda fase porque es una medida muy sensible a los efectos de los procesos térmicos considerando los tiempos de remojo en el método cíclico de recuperación con inyección de vapor. En consecuencia, se puede indicar que las condiciones establecidas inciden sobre cualquier cambio en la composición del crudo y otras propiedades como la viscosidad. Finalmente, en la Tabla 4, se muestra de forma organizada el set de pruebas planteadas en este trabajo.

3.2.3. Fase 3 – Evaluación fisicoquímica

La finalidad de la investigación es concluir cómo se comportan y reaccionan los crudos sometidos al tratamiento termo-catalítico, para ello esta investigación se enfocó en medir los cambios en las propiedades físicas con pruebas como viscosidad, densidad y contenido de asfaltenos. Así mismo, para relacionar los cambios en la química estructural se utilizó espectroscopia infrarroja FTIR-ATR, como se indica en la Figura 15.

Figura 15

Fase 3 Evaluación fisicoquímica.



Cada investigación parte de evaluar todas las variables que se deben considerar antes del desarrollo a gran escala. Es importante hacer hincapié en que esta es la base que se requiere para identificar factores que puedan o no ser viables para su desarrollo. Además, debe reflejar fenómenos específicos bajo condiciones controladas y variables no controladas, utilizando una o más variables de respuesta predefinidas, es por ello por lo que esta investigación tomó como referencia las pruebas estáticas, específicamente la interacción fluido-fluido porque pueden reproducir a escala procesos de inyección de vapor como se aprecia en la Figura 16.

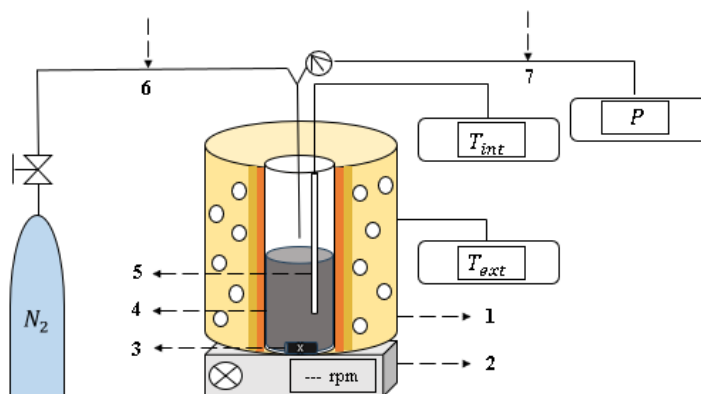
Tabla 4

Distribución de las pruebas.

Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Catalizador	Atmosfera
0	66	240	-	N ₂
0	66	270	-	N ₂
0	120	270	-	N ₂
100	66	240	NFe	N ₂
100	66	270	NFe	N ₂
100	120	270	NFe	N ₂
200	66	240	NFe	N ₂
200	66	270	NFe	N ₂

Figura 16

Esquema del reactor utilizado para el proceso termo-catalítico.



Nota. (1) Equipo de calentamiento; (2) Motor de agitación magnética; (3) Agitador; (4) Reactor Batch; (5) Termocupla; (6) Entrada de gas; (7) Medidor de presión.

3.3. Montaje Experimental

Para el desarrollo de la prueba y teniendo como base el diseño experimental se siguieron los siguientes pasos:

- Verificar que los reactores se encuentren completamente limpios, libres de cualquier suciedad o rastro de líquidos, tanto en su interior como las roscas de la tapa y del cilindro, para el lavado se utilizan solventes como el varsol.
- Pesar en la balanza las dos piezas que componen el reactor (Tapa y Cilindro) para llevar el control del balance de masa, adicionalmente el cilindro debe ser tarado para continuar con el siguiente paso.
- Agregar al cilindro previamente tarado 30g de crudo y 15g de agua (prueba en blanco) y agregar 100/200 ppm de catalizador de Naftenato de hierro. Una vez realizado lo anterior agregar el agitador magnético llevando el control de peso.
- Cortar a medida de la tapa interna del reactor un sello de grafito con un agujero que se acople en la parte interna con la cupla de presurización para el paso del nitrógeno por y para monitorear la temperatura a través el termo pozo. Posteriormente llevar a la prensa y agregar a las roscas la grasa lubricante Loctite LB 8008 y proceder a requintar hasta que quede bien cerrado.
- Presurizar el reactor con nitrógeno (N) a una presión de 500 psi a 240 °C y de 430 psi a 270°C, seguido de comprobar la presencia de fugas en una pileta con agua durante al menos unos 10 minutos. Una vez comprobada la hermeticidad, secar el reactor y llevarlo a la balanza para hacer el control del peso.
- Finalmente llevar el reactor al equipo de temperatura junto con la plancha de agitación magnética donde se introduce y se cubre con papel de fibra de vidrio para garantizar una

menor pérdida de calor por la parte superior, luego se configura la temperatura según la prueba que se vaya a correr (240 °C o 270 °C) durante el tiempo establecido.

3.4. Caracterización de las muestras

3.4.1. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad física característica de todos los fluidos, representa la resistencia a deformaciones (du/dy) producidas por fuerzas cortantes (τ_{xy}) o de tensión. Esta es una de las propiedades más importantes en procesos de recuperación de petróleo porque establece cuantitativamente el transporte de los crudos desde el fondo del pozo hasta las instalaciones en superficie. La determinación de la viscosidad de las muestras base y crudos mejorados se llevaron a cabo con un viscosímetro rotacional B-One Plus de marca Lamy Reology Instruments teniendo en cuenta la norma ASTM D2196. Este instrumento tiene acoplado un baño de temperatura de la marca VWR que garantiza la transferencia del calor en el recipiente donde se mide la viscosidad, para ello se dejó un tiempo de 20-30 min para que se estabilizara, seguido de tomar la medición haciendo uso del husillo R-7 idóneo para este tipo de fluidos. Las gráficas de viscosidad se elaboraron en función de la temperatura, en un rango entre 30°C a 60 °C.

La reducción de la viscosidad ($\Delta\mu$) se puede determinar usando la ecuación 1.

$$\Delta\mu (\%) = \frac{100. (\mu_o - \mu)}{\mu_o} \quad (1)$$

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

3.4.2. Densidad

La densidad se puede determinar mediante la ecuación 2 a partir del peso del picnómetro vacío y lleno con muestra de petróleo. También se puede considerar como una medida directa del

peso de la muestra e involucra la gravedad específica, la cual se define como una relación de una densidad relativa con una de referencia (generalmente agua). Empleando la ecuación 3 se puede determinar la densidad y con la ecuación 4 precisar la gravedad API, propiedad que describe la calidad de los crudos. Las medidas fueron realizadas mediante el método del picnómetro propuesto en la norma ASTM D70-0. Los pesos correspondientes al picnómetro y a los crudos fueron medidos en una balanza en condiciones de temperatura ambiente.

$$\rho = \frac{m_{lleno} - m_{vacio}}{v} \quad (2)$$

$$GE_{fluido@SC} = \frac{\rho_{fluido}}{\rho_{referencia}} \quad (3)$$

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{GE_{fluido@SC}} - 131.5 \quad (4)$$

3.4.3. *Determinación de la estructura química con FTIR-ATR*

El equipo usado para determinar las muestras fue Termofisher FTIR Nicolet Summit X observado en la Figura 17 el cual agrupa los datos espectrales de cada una de las longitudes de onda en una pasada. Equipado con una celda ATR con un cristal de diamante de un solo paso, con un ángulo de incidencia constante de 45 grados en el rango de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ que coincide al rango espectral de infrarrojo medio. Con ayuda del Software OMNIC PARADIGM se obtuvieron los espectros a un valor de exploraciones de 32 scans, con el propósito de obtener la mayor calidad con respecto a la interferencia y el ruido de fondo que inciden en la mejora de la señal, facilitando la identificación y análisis de características. Para las corridas se colocó una muestra representativa de crudo sobre el cristal de diamante, se ajustó el equipo y la medición fue estructurada por medio de transformadas de Fourier en un espectro.

Figura 17

Equipo Infrarojo marca Termofisher FTIR Nicolet Summit X.



Adicionalmente, se realizaron Backgrounds antes de cada crudo para mantener el equipo calibrado y descartar la interferencia con la lectura del ambiente del laboratorio.

Tabla 5

Asignación de Grupos Funcionales en Espectroscopia Infrarroja.

Pico	Longitud de Onda cm^{-1}	Estructura encontrada
1	720	Enlaces aromáticos CH lineales a la molécula
2	812	Enlaces aromáticos CH perpendiculares a la molécula
3	870	Condensación angular de los anillos aromáticos
4	1030	Grupos Sulfoxidos
5	1380	Grupo metil CH_3
6	1465	Grupo metileno CH_2CH_3
7	1600	Estructuras aromáticas $\text{C}=\text{C}$
8	1710	Grupos carbonilo en los ácidos
9	2920	Grupos CH_2
10	2955	Grupos CH_3

Siguiendo con la metodología, a partir de las investigaciones reportadas por Vakhin et al. (2018) y Meléndez (2014) el análisis en la estructura química es evaluado con la información obtenida del espectro de infrarrojo FTIR-ATR mediante la intensidad asignada a cada longitud de onda como se muestra en la Tabla 5. Para realizar un mejor análisis sobre los cambios estructurales en los crudos mejorados se utilizaron los parámetros moleculares promedio descritos en la Tabla 6 (Vakhin et al., 2018; Meléndez, 2014). Donde I representa la absorbancia a una longitud de onda dada.

Tabla 6

Parámetros moleculares promedio del espectro FTIR-ATR.

Parámetro	Nomenclatura	Ecuación
Aromaticidad	C1	$C1 = \frac{I_{1600}}{I_{720}}$
Oxidación	C2	$C2 = \frac{I_{1710}}{I_{1465}}$
Ramificación	C3	$C3 = \frac{I_{1380}}{I_{1465}}$
Parafinicidad	C4	$C4 = \frac{(I_{720} + I_{1380})}{I_{1600}}$
Sulfuración	C5	$C5 = \frac{I_{1030}}{I_{1465}}$
Longitud de cadenas alifáticas	C6	$C6 = \frac{I_{2920} + I_{2850}}{(I_{2955} + I_{2870})}$
Grado de condensación aromática	C7	$C7 = \frac{I_{835} + I_{899}}{(I_{733} + I_{775})}$

- **Aromaticidad**

Se refiere a la medida de la presencia de estructuras aromáticas y de benceno dentro del crudo, está vinculada con la estabilidad que le confieren las resinas y los estados de resonancia de las moléculas, aunque su valor no se correlaciona directamente con alguna característica fisicoquímica específica. Esto quiere decir que sin importar que haya más estructuras aromáticas en un crudo mejorado, estas pueden ser de una complejidad más baja.

- **Oxidación**

La oxidación en el crudo es un indicador de oxígeno y compuestos aromáticos liberados tras el desprendimiento de resinas ya sean alifáticas o aromáticas. Cuantifica también los grupos carbonilo e hidroxilo en los componentes del crudo modificado.

- **Ramificación**

Este factor mide el nivel de ramificación en las estructuras alifáticas tras la escisión de otras más complejas. Mediante este se puede observar la elongación de algunas cadenas alquílicas e informar si hubo radicales libres de hidrógeno que actuaron para generar estructuras con mayor grado de ramificación. Además, indica propiedades relativas al punto de fusión y la reactividad.

- **Parafinicidad**

Se refiere a la cantidad de estructuras alifáticas en compuestos polares de resina. Si las cadenas alquílicas son largas y no están ramificadas, aumenta la parafinicidad. Por otro lado, si se rompen o están ramificadas, disminuye la parafinicidad. Pueden formarse parafinas o isoparafinas según la presencia de hidrogeno.

- **Sulfuración**

Este parámetro es crítico en el contexto de este estudio, ya que indica la cantidad de sulfóxidos y sulfonas generadas como resultado de las reacciones durante la acuatermolisis

catalítica. Un bajo nivel de este sugiere que una parte del azufre liberado de las cadenas de hidrocarburos no se está convirtiendo en sulfóxidos o sulfonas, sino que participa en la hidrodesulfuración y su producto actúa como un catalizador para mejorar las propiedades del crudo.

- **Longitud de cadenas alifáticas**

Se refiere a la distribución de tamaños de cadenas alifáticas. Este factor da información relativa a el número de grupos CH_3 presentes en las estructuras de asfaltenos con estructuras tipo archipiélago, por ejemplo, donde se encuentran cadenas alifáticas con extremos enlazados a anillos poli y mono- condensados (Meléndez, 2014).

- **Grado de condensación aromática**

Cuando la cantidad de hidrogeno no es suficiente se favorecen las reacciones de policondensación, esto hace que no se estabilicen las moléculas complejas que han experimentado una ruptura. Este parámetro da información correspondiente a anillos mono y di-condensados , así como estructuras de anillos aromáticos poli-condensados.

3.5. Contenido de asfaltenos y maltenos.

Los asfaltenos constituyen una de las fracciones más pesadas de los hidrocarburos presentes en el crudo. A diferencia de la fracción más ligera, no se disuelven en compuestos alifáticos, pero sí en sustancias aromáticas y se pueden separar utilizando disolventes como el n-pentano y el n-heptano. Su estructura química se caracteriza por redes complejas de anillos poliaromáticos y compuestos cíclicos que contienen heteroátomos. En solución, estas moléculas se agrupan en partículas, que pueden a su vez, formar agregados más grandes denominados micelas. La agregación y precipitación de estas moléculas ocasionan diversos problemas que van desde el taponamiento en equipos hasta desactivar la acción de los catalizadores debido a su alta resistencia a la desintegración.

La manera de obtener los asfaltenos fue siguiendo el método ASTM D-3279. Se empleo n-heptano como disolvente en un equipo de vidrio a presión atmosférica. Se cargaron al equipo 1 g de muestra por 80 mL de n-heptano y después se colocó en una plancha térmica para el reflujo. Seguidamente, después de 24 horas de reposo se separan los asfaltenos mediante filtración para posteriormente ser pesados.

Paralelamente y haciendo uso del equipo de roto evaporación se recupera el solvente y se dejan reposar los maltenos resultantes de dicho proceso a 60°C durante 20 minutos para finalmente pesarlos y determinar la cantidad.

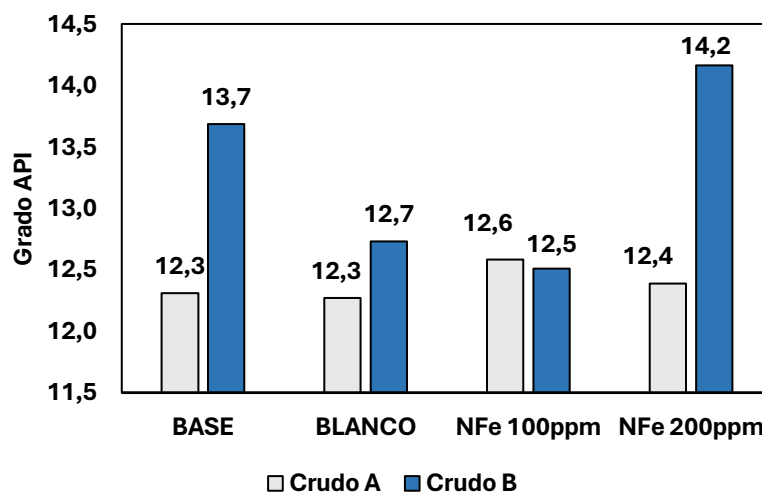
4. Resultados

4.1. Densidad

Para un mejor análisis e interpretación de los resultados, las densidades se tomaron expresadas en grados API. Por lo anterior, la Figura 18 muestra los valores obtenidos y comparados con el crudo base, en donde se puede apreciar que para el crudo A hubo un ligero aumento de 0.3 API al adicionar NFe a una concentración de 100 ppm. Si bien al adicionar 200 ppm del catalizador hubo una pequeña mejora, no fue tan significativa, al igual que con el blanco. Por otra parte, el crudo B presento resultados desfavorables tanto en Blanco como a una concentración del catalizador a 100 ppm, pero con una concentración de 200 ppm resulto en un aumento en 0.47 API.

Figura 18

Densidades expresadas en grados API de los crudos A y B a 270 °C y 66 horas.

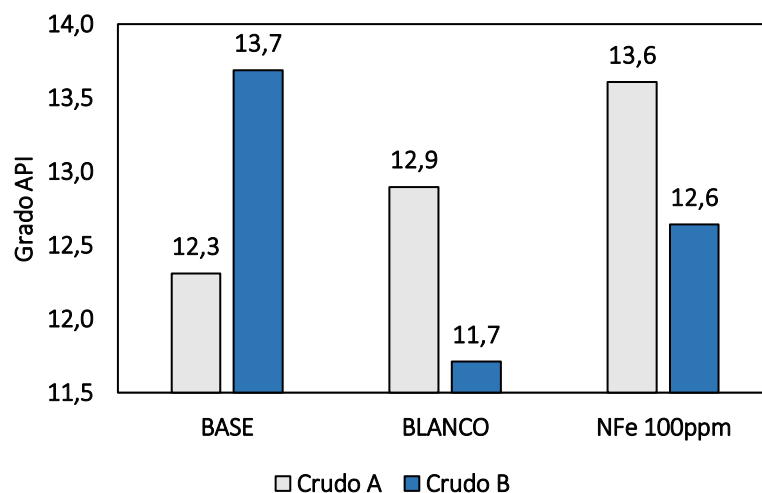


En la Figura 19 se observan los cambios en grados API de los crudos A y B a un tiempo de reacción de 120 horas y una temperatura de 270 °C. Haciendo una comparación respecto al crudo base se observa una mejora en magnitud de 0.6 a 1.3 ° API del crudo A sin catalizador y a una

concentración de NFe de 100 ppm, mientras que el crudo B obtuvo una reducción significativa de esta propiedad, constatando la poca efectividad del tratamiento.

Figura 19

Densidades expresadas en grados API de los crudos A y B a 270 °C y 120 horas.



4.2. Viscosidad

En la Figura 20 y Figura 21 se muestra la diferencia de como reaccionaron los crudos A y B al tratamiento térmico (Blanco) y con la aplicación del catalizador (NFe) a una temperatura de 240 °C. El crudo A mostró que el efecto del catalizador predominó sobre la temperatura, ya que redujo ligeramente la viscosidad a una mayor concentración hasta valores cercanos a 11000 cP (@30°C). Por otro lado, el crudo B mostró que con respecto al crudo sin tratamiento (Base) se produjo un efecto negativo aumentando notablemente la viscosidad en 30.87% y se acentuó más con la aplicación del catalizador hasta un 103.31%. Estos resultados evidencian como los procesos de acuatermolisis difieren según la naturaleza del crudo, como se muestra en la Figura 22.

Figura 20

Curvas de viscosidad para el crudo A a 240 °C.

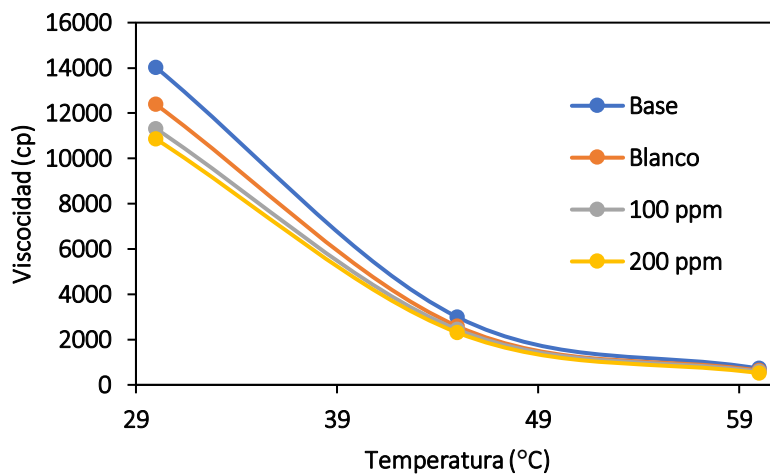


Figura 21

Curvas de viscosidad para el crudo B a 240 °C.

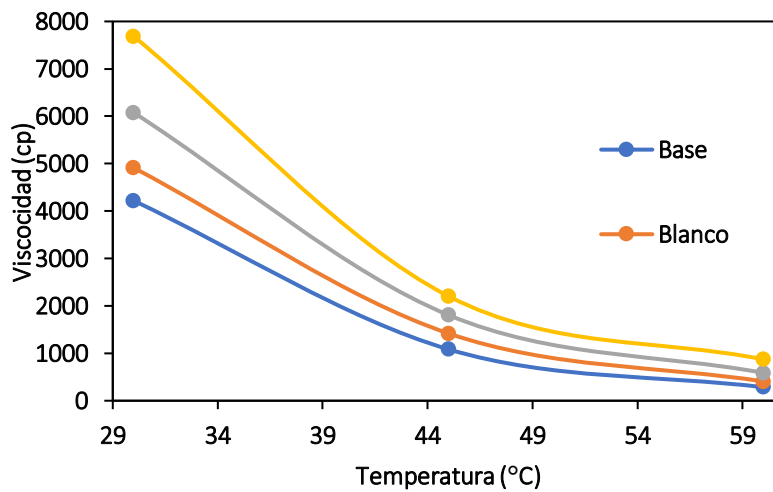
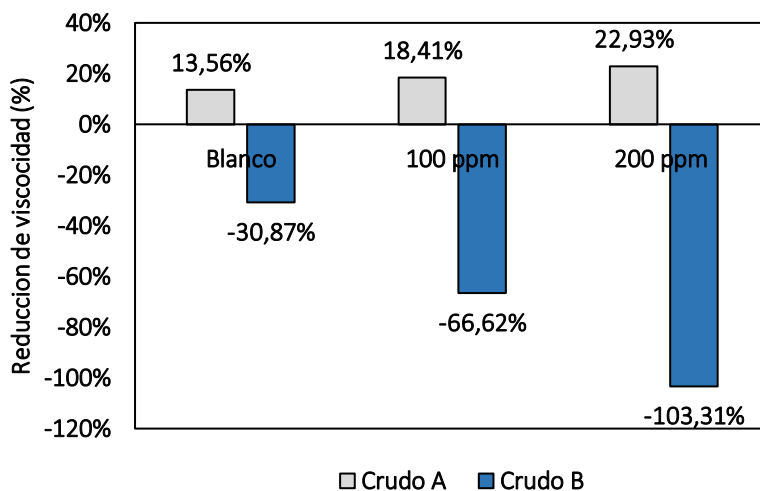


Figura 22

Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 240 °C.



Las pruebas experimentales a 270°C mostraron un mejor efecto para ambos crudos que a 240°C; el crudo A presentó una mayor reactividad a 100 ppm con una reducción de viscosidad máxima de 42.36%, aunque a 200 ppm también se redujo en un 36.20%. Entre tanto, el crudo B mostró que la influencia del catalizador es preponderante en el proceso, pues a 200 ppm fue el único escenario en el que se disminuyó la viscosidad logrando un 69.60%. Los resultados de las curvas de viscosidad y reducción de viscosidad se muestran en la Figura 25, Figura 26 y Figura 27.

Figura 23

Curvas de viscosidad para el crudo A a 270 °C.

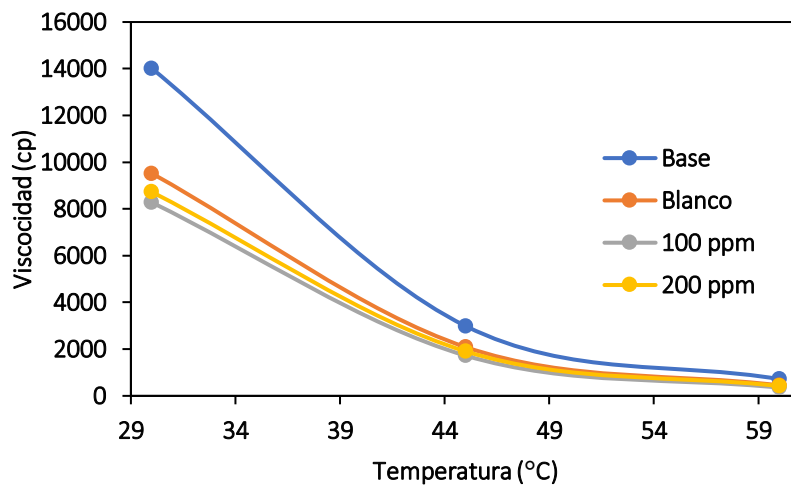


Figura 24

Curvas de viscosidad para el crudo B a 240 °C

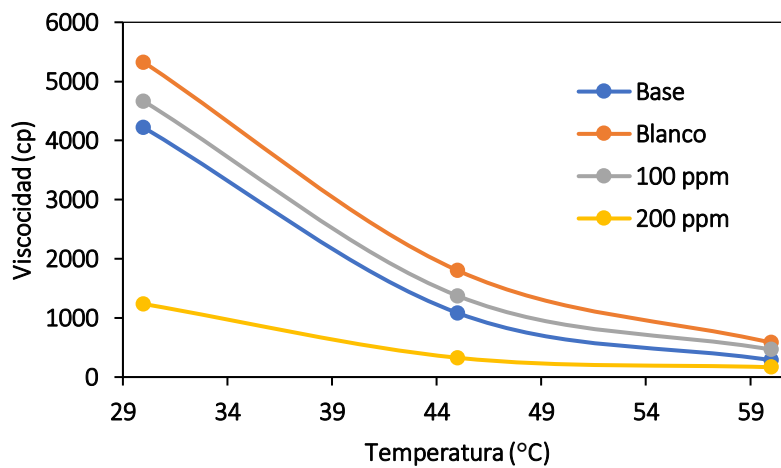
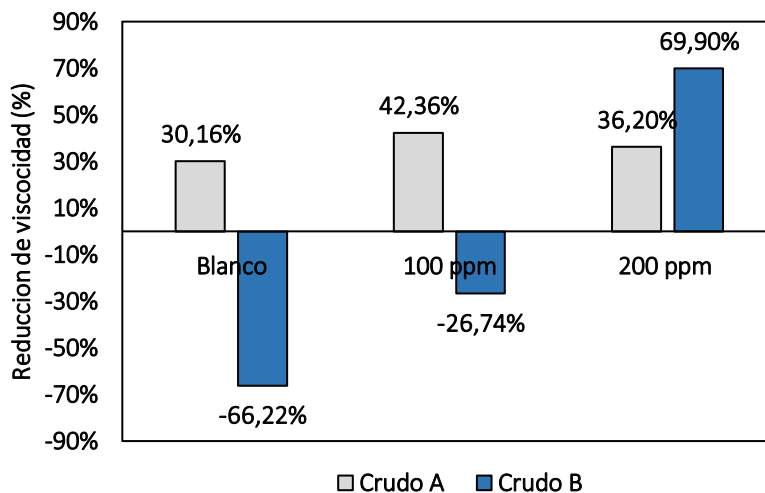


Figura 25

Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 270 °C.



Los experimentos llevados a cabo a 120 h resultaron en un mejor desempeño para el crudo A mostrando una reducción de viscosidad con la aplicación del catalizador de 92.50 % y con el tratamiento térmico de 47.91% (sin catalizador), mientras que en el crudo B la aplicación del precursor de naftenato de hierro fue contraproducente aumentando la viscosidad de 4200 cP (@30°C) a 5200 cP(@30°C). Sin embargo, el experimento sin catalizador o blanco redujo la viscosidad en casi un 20%, tal y como se observa en la Figura 28, Figura 29 y Figura 30.

Figura 26

Curvas de viscosidad para el crudo A a 270 °C y 120 horas.

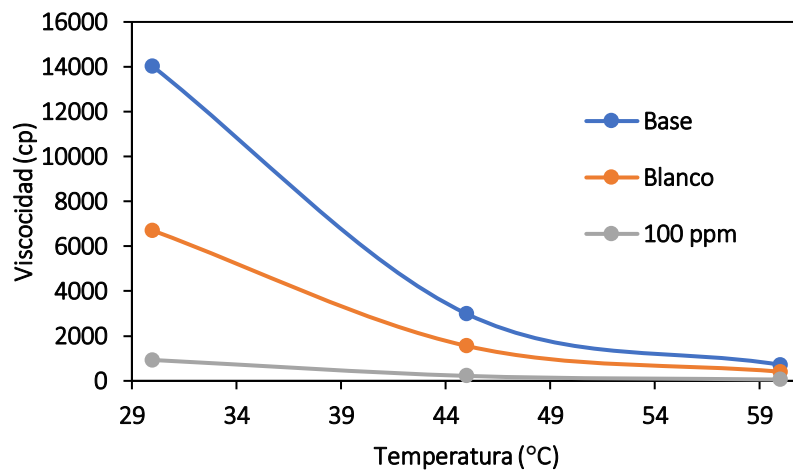


Figura 27

Curvas de viscosidad para el crudo B a 270 °C y 120 horas.

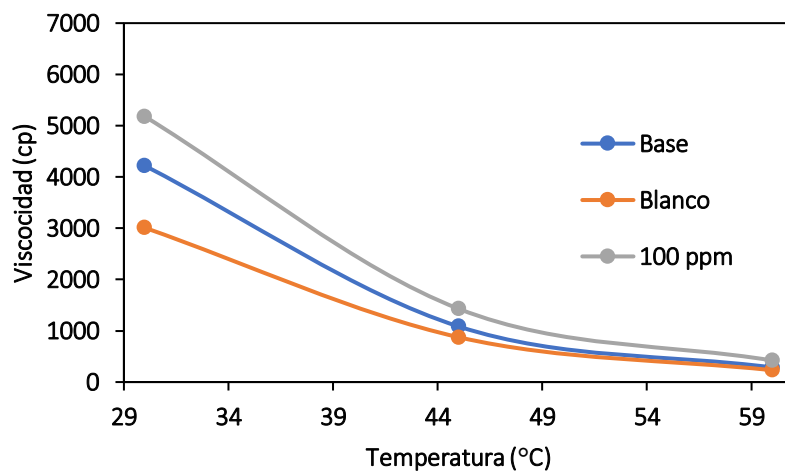
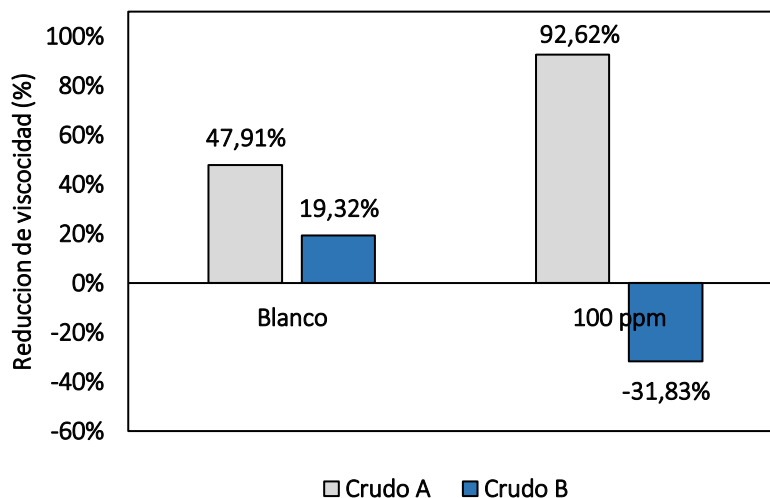


Figura 28

Porcentaje de reducción de viscosidad para los crudos A y B a 270 °C y 120 horas.



4.3. Contenido de asfaltenos

La conversión de los asfaltenos muestra diferentes tendencias dependiendo de la naturaleza y selectividad del crudo como se ilustra en la Figura 29. El tratamiento con el precursor a 100 ppm logró reducir la fracción pesada del crudo A en aproximadamente un 4% respecto al crudo base. Sin embargo, los resultados en blanco y a 200 ppm se presentó una menor reducción en el contenido de asfaltenos alrededor de 2.7 %. Entre tanto, el crudo B mostró resultados desfavorables tanto en el experimento en blanco como con una concentración de 100 ppm, aumentando la proporción de asfaltenos en un 23.86% y 24.59%, respectivamente. El mayor desempeño fue a 200 ppm, el cual logró disminuir el contenido de asfaltenos en un 11.73% como se muestra en la Figura 30.

Figura 29

Contenido de asfaltenos de los crudos A y B a 66 horas.

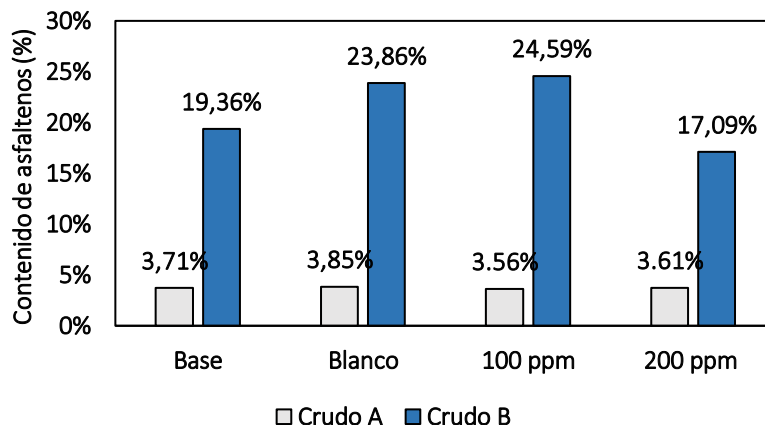
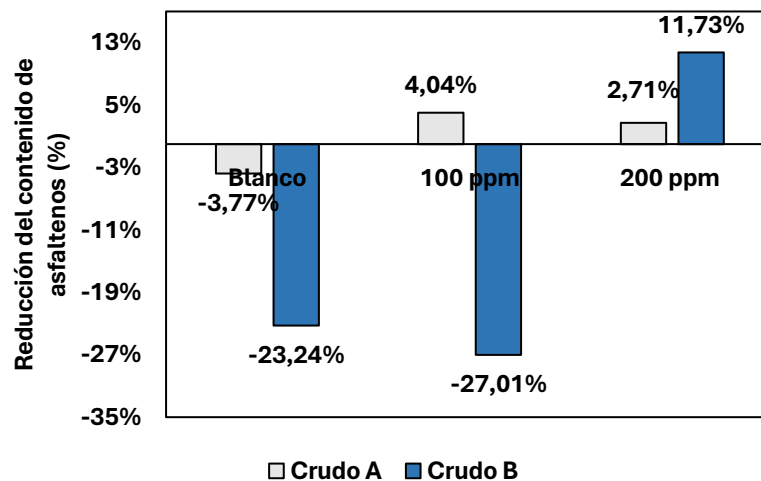


Figura 30

Porcentaje de reducción del contenido de asfaltenos de los crudos A y B a 66 horas.



Por otra parte, en los experimentos a 120 horas, se observaron diferencias más marcadas en el caso del crudo A. La aplicación del catalizador a 100 ppm logró reducir el contenido de asfaltenos en un 6.20% como se evidencia en la Figura 32. Por lo que se refiere al tratamiento del crudo B, este mostró un incremento en el contenido de asfaltenos respecto al crudo base de 19.80%

y 23.61% en los experimentos en blanco y a 100 ppm, respectivamente, como se ilustra en la Figura 31.

Figura 31

Contenido de asfaltenos de los crudos A y B a 120 horas.

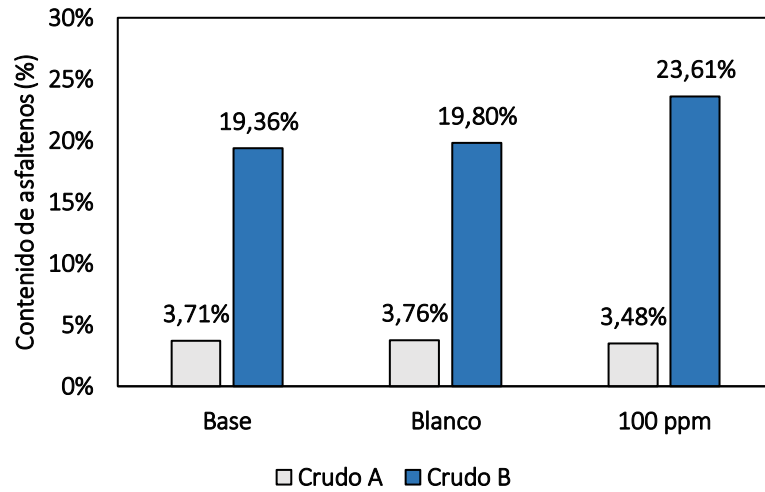
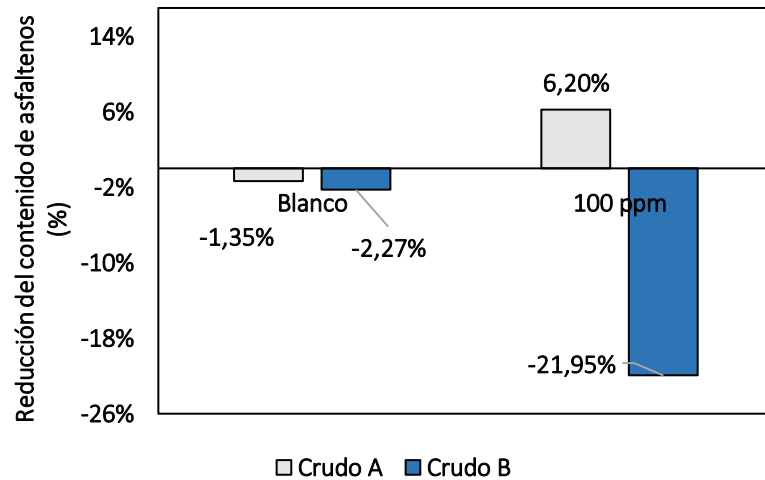


Figura 32

Porcentaje de reducción del contenido de asfaltenos de los crudos A y B a 120 horas.



4.4. Espectroscopia por Infrarrojo FTIR-ATR

Los picos de absorción generados por el espectro FTIR-ATR para cada crudo están representados en la

Figura 33 y Figura 34 en donde se establecieron los grupos funcionales teniendo en cuenta la Tabla 5.

Figura 33

Espectro FTIR-ATR del crudo base A.

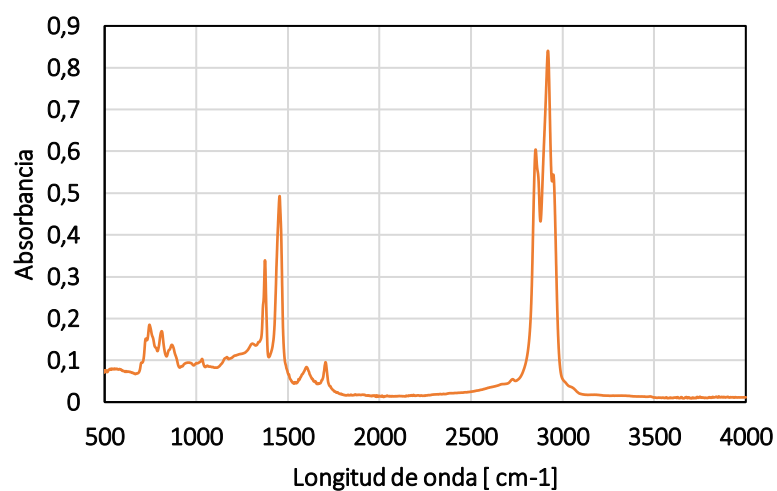
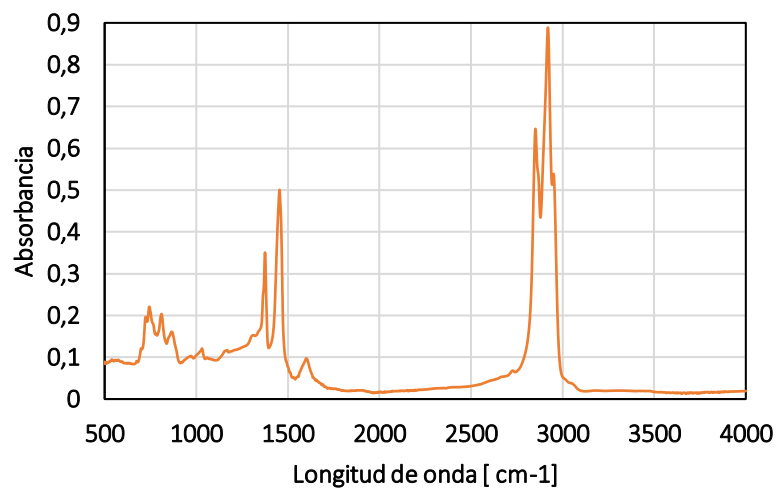


Figura 34

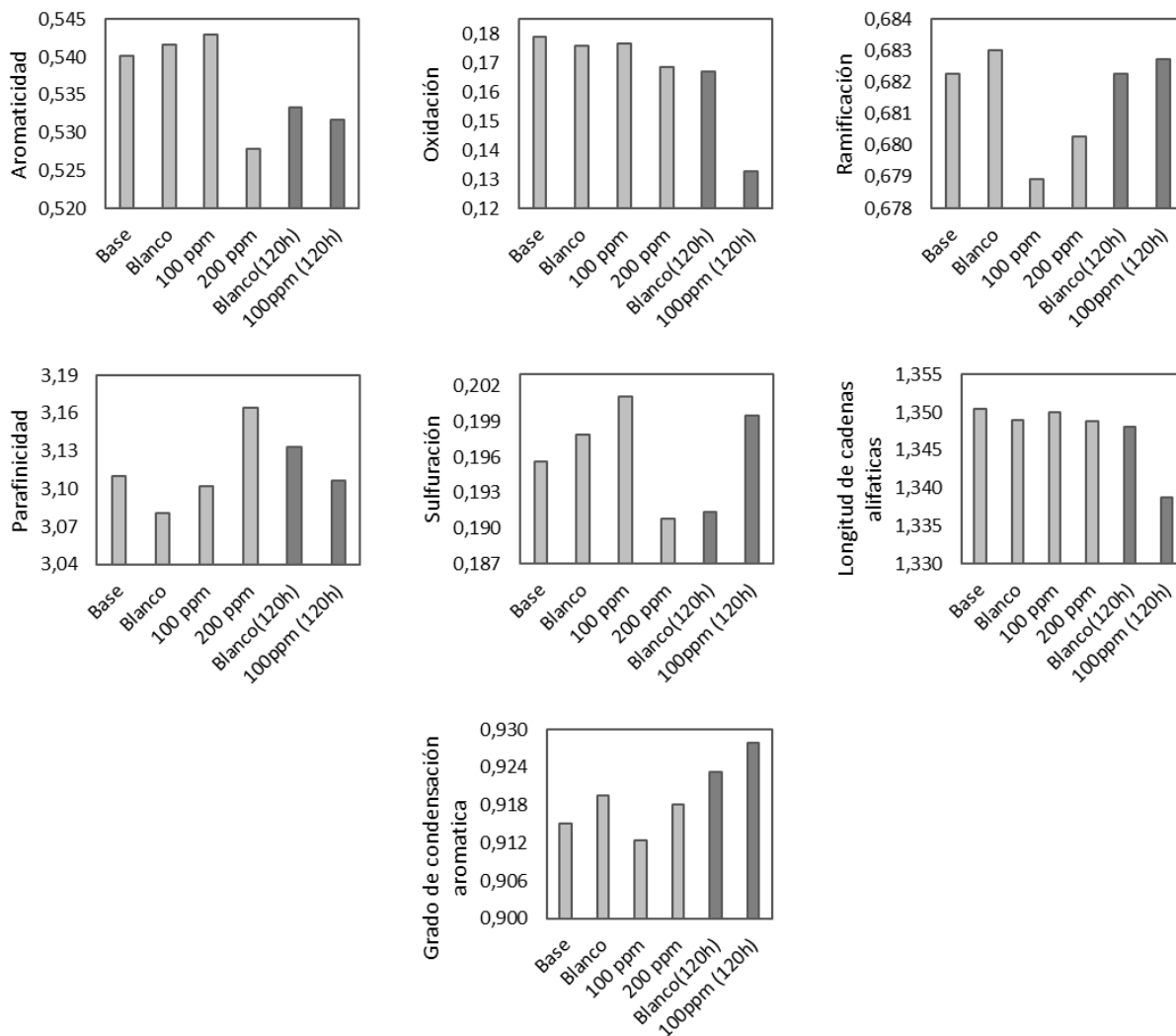
Espectro FTIR-ATR del crudo base B.



El análisis cuantitativo de las muestras sometidas al tratamiento termo catalítico varía dependiendo de las condiciones empleadas en cada caso, la Figura 35 y Figura 36 muestran los parámetros moleculares promedio para cada crudo pesado.

Figura 35

Parámetros moleculares promedio para el crudo A.

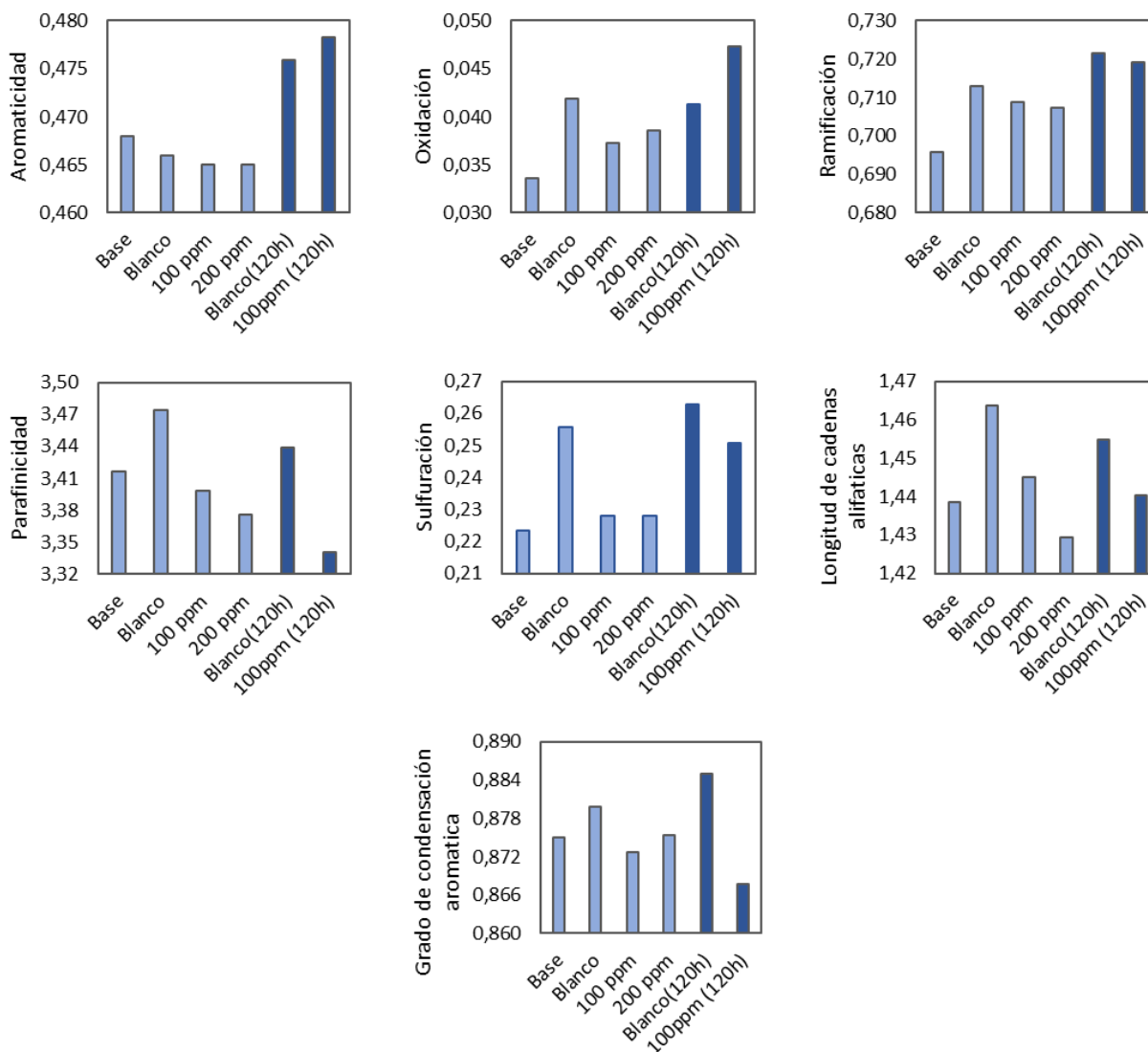


Como se puede apreciar en la Figura 35 la aromaticidad descendió con el incremento del tiempo de reacción, lo que podría indicar que se formaron productos livianos con mayor número de estructuras alifáticas, aunque la adición del catalizador en 100 ppm mostro ser mayor para 66h y menor para 120h. Se observa un aumento en la sulfuración con la adición del catalizador a 100 ppm en ambos tiempos, lo que evidencia que el naftenato de hierro no fue tan eficiente formando sulfuro de hidrogeno y por lo tanto el sulfuro metálico. Otro aspecto relevante es el aumento de la

parafinicidad y la disminución del grado de condensación aromática a 200 ppm. Esto sugiere la ocurrencia de reacciones con anillos poli condensados, lo cual se traduce en un incremento de la fracción pesada.

Figura 36

Parámetros moleculares promedio para el crudo B.



Continuando con lo anterior, es preciso hacer el mismo análisis para el crudo B, en el cual se muestran diferentes tendencias respecto al crudo A. Por ejemplo, la aromaticidad y la ramificación para este caso crecieron notablemente con el tiempo de la prueba lo que sugiere que

se formaron estructuras más ramificadas, posiblemente debido a la elongación de cadenas alquílicas. De modo similar ocurre en los parámetros de oxidación y sulfuración, indicativo de reacciones termo oxidativas. Además, para el escenario con concentraciones a 100 y 200 ppm en 66h se muestra que en el tratamiento hubo reacciones de hidrodesulfuración, lo que favorece la calidad del crudo. Por otra parte, el grado de condensación aromática, la longitud de cadenas alifáticas y la parafinicidad evidencian que, en el escenario a 200 ppm, se transformaron moléculas polimerizadas en estructuras mono y diaromáticas, por lo que refiere un menor peso molecular en las fracciones del crudo.

4.5. Modelos de correlación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos

Por otra parte, para relacionar las propiedades como gravedad API, contenido de asfaltenos y viscosidad para los crudos base y los crudos mejorados a 270 °C en función de la variación estructural, fue necesario desarrollar correlaciones de regresión lineal múltiple, usando los parámetros moleculares promedio analizados en la Figura 35 y Figura 36. Para cada una de las correlaciones establecidas se seleccionaron los parámetros mediante el modo de selección de modelos, con el software Sthatgraphics versión libre. La

Tabla 7, muestra los coeficientes de correlaciones y parámetros estadísticos obtenidos en esta investigación.

Tabla 7

Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos.

Parámetros estadísticos	° API	Asfaltenos, % peso	Viscosidad, cP		
			30 °C	45 °C	60 °C
Constante	219.53	-34.5361	-239334	-55895.2	-26704.9
C1	-110.27	-179.525			30988.7
C2			115416	28838.2	
C3	-114.25				26847.1
C4	-12.47	-55.2428	-26721		4127.56
C5	69.27		-105932	-18354.4	-19150
C6	-33.11	227.507	245814	41769.4	10415.4
P-Value	0.0007	0.0001	0.0006	0.0001	0.0037
R² - Calibración	95.16	98.82	94.61	94.15	97.04
R² - Validación	91.13	98.38	91.03	91.63	93.33

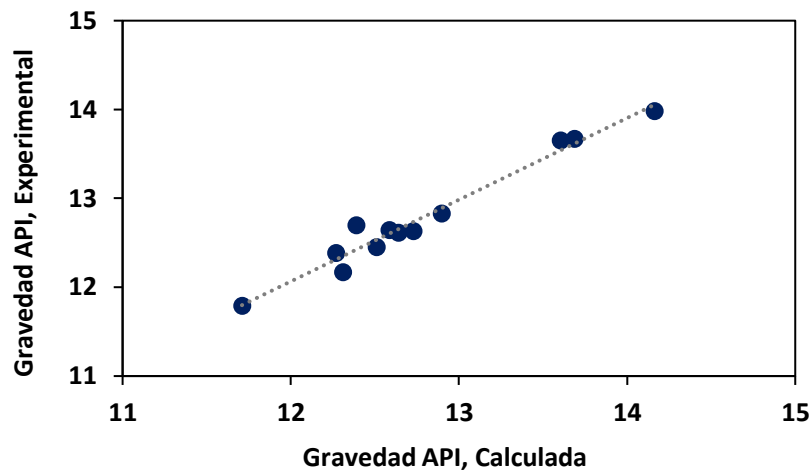
Los resultados muestran que las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados en condiciones térmicas dependen de la incidencia del catalizador, condiciones de temperatura y tiempo de reacción. Aunque en el proyecto fueron seleccionados 7 parámetros moleculares promedio para representar la variación composicional de los crudos, pero durante el desarrollo de las correlaciones se determinó que la gravedad API, contenido de asfaltenos y viscosidad se pueden correlacionar a partir de la estructura química usando algunos parámetros moleculares promedio representativos.

Dado que los valores P-value son inferiores a 0.05, se puede indicar que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0 %. Así mismo, los coeficientes de calibración y validación (R²) fueron superiores a superiores a 94.15 y 91.03 %, respectivamente. Lo anterior permite indicar que las correlaciones desarrolladas explican la

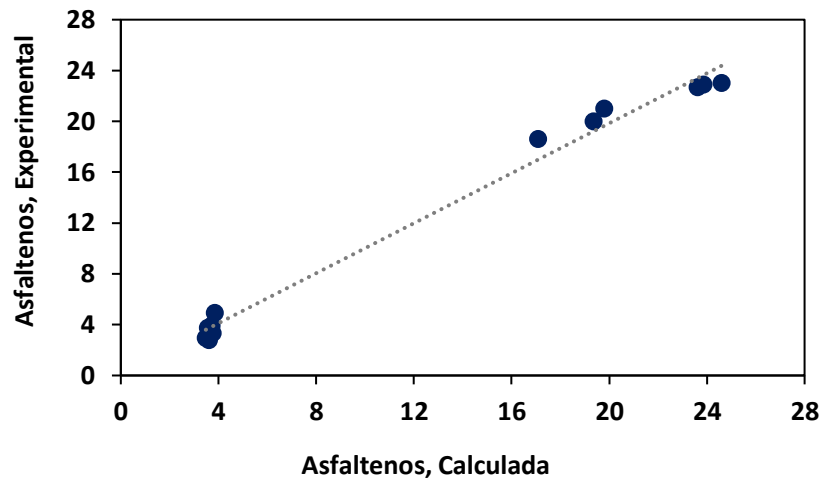
variabilidad de las propiedades fisicoquímicas en estudio. Por otra parte, en la figura 38 se muestran los valores experimentales y calculados para las propiedades fisicoquímicas de los crudos.

Figura 37

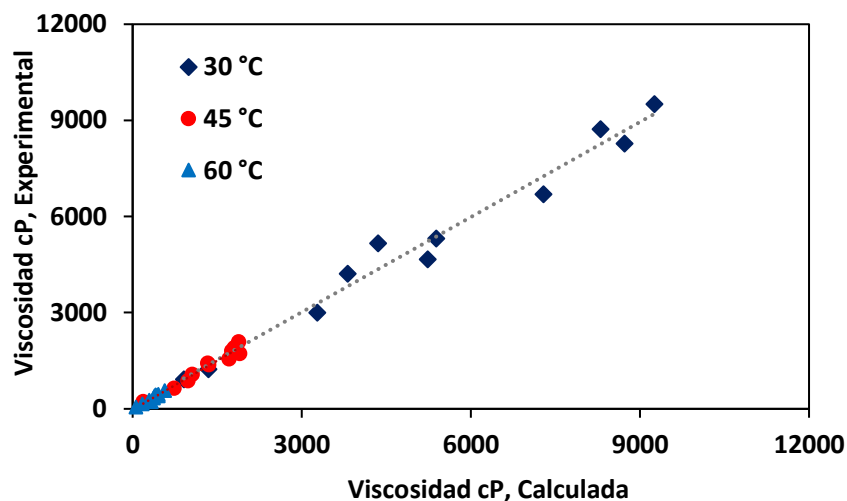
Correlación entre los valores calculados y medidos: a. Gravedad °API, b. Contenido de asfaltenos y c. Viscosidad.



a



b



c

Los resultados reportados en la Figura 37 muestran tendencias aceptables entre los valores calculados por las correlaciones y los valores medidos experimentalmente para la gravedad API, curva de viscosidad (30, 45 y 60 °C) y contenido de asfaltenos en los crudos bajo estudio. En forma general, se puede indicar que los parámetros moleculares promedio obtenidos de la información de los espectros de infrarrojo FTIR-ATR es suficiente para construir correlaciones representativas de las propiedades fisicoquímicas de crudos mejorados en condiciones de inyección de vapor y en presencia de naftenato de hierro.

5. Conclusiones

La influencia de la concentración, la temperatura y el tiempo de reacción son factores determinantes en procesos termo catalíticos con crudos de diferente naturaleza. Dada la complejidad de la composición de los hidrocarburos es necesario analizar las propiedades fisicoquímicas, ya que la efectividad puede depender del mecanismo de reacción y la selectividad que tenga cada crudo. No siempre una mayor concentración genera mejor rendimiento, ni tampoco un mayor tiempo puede representar cambios favorables. El uso del precursor del Naftenato de hierro en diferentes condiciones produjo una reducción de la viscosidad en 92.60%, una mejora de 1.3°API y una reducción del contenido de asfaltenos en 6.20% para el crudo A, mientras que, en el crudo B, la viscosidad se redujo en 69,90%, se incrementó la gravedad API en 0.6° y se redujo el contenido de asfaltenos en 11.20%, demostrando así que el catalizador tuvo mejor efecto para el crudo A.

Además, estos hallazgos sugieren que los procesos de refinación podrían optimizarse considerablemente durante la aplicación de esta tecnología. Los cambios producidos durante el tratamiento termocatalítico estuvieron asociados a cambios en la estructura química, especialmente con los parámetros moleculares promedio como: aromaticidad, longitud de cadenas alifáticas y el grado de condensación aromática. Los cuales evidenciaron efectos como la apertura de anillos, la conversión de estructuras poliaromáticas en moléculas de una menor complejidad y la inhibición de los radicales libres como consecuencia de la producción de hidrogeno, exhibiendo la conversión de la fracción pesada en compuestos livianos.

Los parámetros moleculares promedio obtenidos a partir de la información de los espectros de infrarrojo FTIR-ATR permiten relacionar el efecto de las condiciones de vapor con y sin catalizador a escala laboratorio, sobre las propiedades fisicoquímicas de los crudos mejorados

mediante el uso de modelos de regresión lineal múltiple. Así mismo, los coeficientes de calibración y validación (R^2) fueron superiores a 94.15 y 91.03 %, respectivamente. Por otra parte, los valores P-value fueron inferiores a 0.05, lo cual permite indicar que existe una relación estadísticamente significativa entre con un nivel de confianza del 95,0 % entre las propiedades fisicoquímicas de gravedad API, contenidos de asfaltenos y viscosidad y, la variación estructural de los crudos asociados a sus parámetros moleculares promedio.

Finalmente, la inyección de vapor con catalizadores se puede consolidar como una tecnología emergente con potenciales beneficios sobre el desarrollo de yacimientos no convencionales y la producción de hidrocarburos, siempre y cuando se analicen factores que puedan reflejar su viabilidad técnica.

6. Recomendaciones

De acuerdo con los tópicos relacionados a esta investigación, los autores recomiendan tener en consideración para futuros trabajos los siguientes aspectos:

Evaluar el efecto de la solubilidad de los catalizadores sobre la mejora en las propiedades fisicoquímicas de los crudos.

Analizar mediante pruebas dinámicas el efecto del catalizador para observar cómo se comportan los crudos pesados teniendo en cuenta el flujo de fluidos en el medio poroso y su impacto sobre el factor de recobro.

Evaluar la viabilidad financiera del proyecto considerando aspectos como la rentabilidad del proyecto a gran escala con el objetivo de determinar mejores condiciones.

Desarrollar pruebas de simulación mediante software que permitan analizar un mayor número de variables con el fin de obtener resultados más cercanos a la realidad.

Referencias Bibliográficas

- Abd El-Moniem, M. (2020). *Heavy Oil Production, Review Paper*. 25.
- Alamooti, A. M., & Malekabadi, F. K. (2018). An Introduction to Enhanced Oil Recovery. *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*, 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813027-8.00001-1>
- Ameli, F., & Rostami, S. (2023). Cyclic steam stimulation. *Thermal Methods*, 71–106. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821933-1.00001-X>
- Anderson, J. M., & Voskerician, G. (2010). The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites. *Biomedical Composites*, 325–353. <https://doi.org/10.1533/9781845697372.3.325>
- Arboleda, J., Castillo, Á., & Muñoz, S. (2018). Estudio de la acuatermólisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 16(1), 57–69.
- Bruns, F., & Babadagli, T. (2020). Heavy-oil recovery improvement by additives to steam injection: Identifying underlying mechanisms and chemical selection through visual experiments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 188, 106897. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2019.106897>
- Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2012). Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*, 100, 110–127. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.02.022>
- Caudle, B. H. (1977). SECONDARY RECOVERY OF OIL. *The Future Supply of Nature-Made Petroleum and Gas*, 397–410. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-021735-2.50034-3>

- Chao, K., Chen, Y., Li, J., Zhang, X., & Dong, B. (2012). Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. *Fuel Processing Technology, 104*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.05.010>
- Clark, P. D., Clarke, R. A., Hyne, J. B., & Lesage, Kevin. (1990). Studies on the effect of metal species on oil sands undergoing steam treatments. *AOSTRA J Res, 6*, 53–64.
- Clark, P. D., Hyne, J. B., & Tyrer, J. D. (1983). Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands:: 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes. *Fuel, 62*(8), 959–962. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90170-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90170-9)
- Dembicki, Jr., H. (2017). Introduction. *Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803350-0.00001-5>
- Du, X., Liu, T., Xi, C., Wang, B., Qi, Z., Zhou, Y., Xu, J., Lin, L., Istratescu, G., Babadagli, T., & Li, H. A. (2023). Can hot water injection with chemical additives be an alternative to steam injection: Static and dynamic experimental evidence. *Fuel, 331*, 125751. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125751>
- Energy Institute. (2023). *Statistical Review of World Energy*. <https://www.energyinst.org/statistical-review>
- Fan, H., Zhang, Y., & Lin, Y. (2004). The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. *Fuel, 83*(14–15), 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2004.04.010>
- Farouq Ali, S. M., & Thomas, S. (1996). The promise and problems of enhanced oil recovery methods. *Journal of Canadian Petroleum Technology, 35*(7), 57–63. <https://doi.org/10.2118/96-07-07/182111/THE-PROMISE-AND-PROBLEMS-OF-ENHANCED-OIL-RECOVERY>

- Holmes, J. D., O'Connell, J., Duffy, R., & Long, B. (2018). Surface Functionalization Strategies for Monolayer Doping. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 829–834. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14125-3>
- Hongfu, F., Yongjian, L., Liying, Z., & Xiaofei, Z. (2002). The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. *Fuel*, 81(13), 1733–1738. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00100-X)
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. *Synopsis Report No. 50, AOSTRA Contracts No. 11, 103, 103B/C*.
- IEA. (2018). *Whatever happened to enhanced oil recovery?* <https://www.iea.org/commentaries/whatever-happened-to-enhanced-oil-recovery>.
- Jamekhorshid, A., & Azin, R. (2023). Application of life cycle assessment on enhanced oil recovery processes. *Challenges and Recent Advances in Sustainable Oil and Gas Recovery and Transportation*, 227–242. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99304-3.00013-3>
- Jiang, S., Liu, X., Oilfield, L., Liu, Y., & Zhong, L. (2005). In Situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions. *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1–8. <https://doi.org/10.2118/91973-MS>
- Johns, R. T. (2004). Oil Recovery. *Encyclopedia of Energy*, 701–713. <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00255-2>
- León, A. Y., Guerrero, N. A., Muñoz, S., Sandoval, M., Pérez, R., & Molina V., D. (2024). Naphtha co-injection with steam effects on Colombian heavy crude oils quality by FTIR and ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, 366, 131369. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.131369>

- León, A. Y., Núñez-Méndez, K. S., Salas-Chia, L. M., Orozco-Agamez, J. C., Peña-Ballesteros, D. Y., Martínez-Vertel, J. J., León, P. A., & Molina-Velasco, D. R. (2024). Prediction of some physicochemical properties in Colombian crude oils upgraded by catalytic aquathermolysis using UV–VIS spectroscopy associated with chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *310*, 123965. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2024.123965>
- León, P. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor*. Universidad Industrial de Santander.
- León, P. A., Bottía, H., Molina V, D., Martínez Vertel, J. J., Muñoz, S. F., & León, A. Y. (2022). Catalytic upgrading evaluation under steam injection conditions with spectroscopy 1H-NMR. *Petroleum Science and Technology*, *40*(13), 1622–1639. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2025834>
- León, P., Bernal, D., Muñoz, S., & Ordóñez, A. (2015). Inyección de vapor en medianos. Recuperación y rentabilidad. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, *13*(1), 21–31.
- LI, W., ZHU, J. hua, & QI, J. hua. (2007). Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, *35*(2), 176–180. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(07\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(07)60016-4)
- Lomborg, B. (2020). Welfare in the 21st century: Increasing development, reducing inequality, the impact of climate change, and the cost of climate policies. *Technological Forecasting and Social Change*, *156*, 119981. <https://doi.org/10.1016/J.TECHFORE.2020.119981>
- Magoon, L. B., & Dow, W. G. (1994). The Petroleum System—From Source to Trap. *AAPG Memoire*, *60*, 3–24.

- Meléndez, L. (2014). *Predicción de propiedades fisicoquímicas de productos destilados del delayed coking de fondos de vacío a partir de parámetros estructurales determinados por espectroscopia infrarroja ftir-atr y métodos quimiométricos*. Universidad Industrial de Santander.
- Meyer, R. F., & Attanasi, Emil. (2003). Heavy oil and natural bitumen-strategic petroleum resources. *World*, 434, 650–657.
- Mokheimer, E. M. A., Hamdy, M., Abubakar, Z., Shakeel, M. R., Habib, M. A., & Mahmoud, M. (2019). A comprehensive review of thermal enhanced oil recovery: Techniques evaluation. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 141(3). <https://doi.org/10.1115/1.4041096/377484>
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219–231. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.04.065>
- Núñez-Méndez, K. S., Salas-Chia, L. M., Molina V, D., Muñoz, S. F., León, P. A., & León, A. Y. (2021). Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy and Fuels*, 35(6), 5231–5240. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C04142/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF0C04142_0012.GIF
- Pang, X., Shao, X., Li, M., Hu, T., Chen, Z., Zhang, K., Jiang, F., Chen, J., Chen, D., Peng, J., Pang, B., & Wang, W. (2021). Correlation and difference between conventional and unconventional reservoirs and their unified genetic classification. *Gondwana Research*, 97, 73–100. <https://doi.org/10.1016/J.GR.2021.04.011>

- Pang, Z., Liu, H., & Zhu, L. (2015). A laboratory study of enhancing heavy oil recovery with steam flooding by adding nitrogen foams. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 128, 184–193. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2015.02.020>
- Perez, R., Garcia, H., Manrique, E., Rodriguez, H., Mehta, S., Moore, R. G., Ursenbach, M., Sequera-Dalton, B., & Gutierrez, D. (2020). Experimental Performance of Steam-Based Hybrid Technologies to Improve Energy Efficiency in a Colombian Heavy Oil Reservoir. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2020-October*. <https://doi.org/10.2118/201564-MS>
- Pérez Romel, Sandoval Jorge, Barbosa Carolina, Delgadillo Claudia, Trujillo Marta, Osma Laura, Botett Jesús, García Luis, & Rodríguez Héctor. (2018). Comparación de alternativas para mejora de la inyección cíclica de vapor mediante simulación numérica. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 16(2), 91–108.
- RODRIGUEZ, J., ORFILA, L., MOLINA, J., MOLINA, J., MOLINA, F., & FIGUERA, R. (2020). *EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA Y PRODUCTIVIDAD DEL ÁREA SOMETIDA AL PROCESO DE RECUPERACIÓN TÉRMICA POR INYECCIÓN ALTERNADA DE VAPOR*.
- Salas-Chia, L. M., Naranjo, P. A. L., & Bermúdez, A. Y. L. (2022). Effect of Rock on Aquathermolysis Reactions at Laboratory Scale (A Review). *Petroleum Chemistry 2022* 63:3, 63(3), 241–256. <https://doi.org/10.1134/S0965544122100164>
- Sanabria, J. (2023). *Caracterización fisicoquímica de un crudo pesado sometido a acuatermolisis catalítica mediante métodos convencionales y técnicas analíticas*. Universidad Industrial de Santander.

- Sandoval M, M. I., Martínez J, H. J., Muñoz N, S. F., & Molina V, D. R. (2023). Experimental investigation of EOR mechanisms for cyclic steam injection assisted by flue gas. *Geoenergy Science and Engineering*, 221, 211354. <https://doi.org/10.1016/J.GEOEN.2022.211354>
- Schlögl, R. (2015). Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201410738>
- Shokrlu, Y. H. (2013). *Enhancement of Heavy Oil/Bitumen Thermal Recovery Using Nano Metal Particles*. University of Alberta .
- Shokrlu, Y. H., & Babadagli, T. (2014). Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 119, 210–220. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2014.05.012>
- Stosur, G. J., Hite, J. R., Carnahan, N. F., & Miller, K. (2003). The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms. *Proceedings - SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*, 445–451. <https://doi.org/10.2118/84908-MS>
- Suárez, J., & Sánchez, M. (2024). *Análisis del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos sometidos a condiciones de inyección de vapor con naftenato de hierro*. Universidad Industrial de Santander.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. *Petroleum Formation and Occurrence*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>
- Vakhin, A. V., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. A., Chemodanov, A. E., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part

- II – changes in composition of aromatic hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1850–1856. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412>
- Vakhin, A. V., Sitnov, S. A., Mukhamatdinov, I. I., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part III – changes in composition resins and asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 36(22), 1857–1863. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514413>
- Vakhin, A. V., Aliev, F. A., Kudryashov, S. I., Afanasiev, I. S., Petrashov, O. V., Sitnov, S. A., Mukhamatdinov, I. I., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2018). Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part I – changes in composition of saturated hydrocarbons. *Petroleum Science and Technology*, 36(21), 1829–1836. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514411>
- Yi, Y., Li, S., Ding, F., & Yu, H. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Petroleum Science*, 6(2), 194–200. <https://doi.org/10.1007/S12182-009-0031-Y/METRICS>
- Zhang, X. S., Wang, H. J., Ma, F., Sun, X. C., Zhang, Y., & Song, Z. H. (2016). Classification and characteristics of tight oil plays. *Petroleum Science*, 13(1), 18–33. <https://doi.org/10.1007/S12182-015-0075-0/FIGURES/9>
- Zhao, Y., Lu, K., Xu, H., Zhu, L., & Wang, S. (2021). A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110706. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110706>