



EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE CONVERSIÓN SOBRE LA ACUATERMÓLISIS CATALÍTICA EN PROCESOS DE INYECCIÓN DE VAPOR

Paola Andrea León Naranjo, Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander, paleonna@uis.edu.co;

Hernando Bottia Ramírez, Centro de Investigación en Catálisis-Universidad Industrial de Santander, hbotia@gmail.com;

Adán Yovani León Bermúdez, Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander, adanleon@uis.edu.co;

Samuel Muñoz Navarro, Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander, samuel@uis.edu.co.

Palabras claves

Acuatermólisis, catalizadores, mejoramiento, inyección de vapor, recobro.

Resumen

Por más de treinta años, efectos como la reducción de la viscosidad, la destilación de las fracciones livianas del crudo y pequeños cambios a nivel de mojabilidad, consolidaron la inyección de vapor como un proceso netamente físico. Sin embargo, Hyne (1986) definió la acuatermólisis como la interacción química que tiene lugar entre el vapor de agua y los hidrocarburos presentes en la formación. Aunque la ocurrencia de estas reacciones ha sido asociada a la producción de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, la adición de un catalizador al sistema podría generar la producción de hidrocarburos de menor peso molecular y el mejoramiento del crudo. De esta manera no solo se aumentaría el factor de recobro, sino a su vez se estarían produciendo fluidos con un mayor valor comercial, disminuyendo adicionalmente costos en transporte y refinería.

Esta investigación estuvo enfocada en la evaluación experimental del fenómeno en un crudo pesado colombiano de 12 °API. El diseño experimental fue de tipo factorial, involucrando la temperatura y el tiempo de conversión, mientras los resultados fueron cuantificados a través de cambios a nivel de densidad, reología, destilación simulada y parámetros moleculares promedio, a partir de resonancia magnética nuclear RMN-1H. Las pruebas experimentales fueron realizadas en un micro reactor tipo batch, usando un catalizador orgánico de hierro. Los resultados mostraron que el efecto más considerable es ejercido por la temperatura, con un aumento en la gravedad API de 10° y una reducción en la viscosidad de hasta un 80%. Por otra parte, se logró evidenciar que el catalizador ejerce un efecto positivo a tiempos posteriores de 24 h. Los cambios en las propiedades del crudo están asociados a la modificación de las estructuras químicas del mismo, atribuido al rompimiento de cadenas alquílicas y a la conversión de la fracción 300°C+ de hasta un 8.6%.

Abstract

For more than thirty years, effects such as the viscosity reduction, the oil light fractions distillation and small changes in the wettability, consolidated the steam injection as a purely physical process. However, Hyne (1986) defined aquathermolysis as the chemical interaction that takes place between steam and the hydrocarbons present in the formation. Although the occurrence of these reactions has been associated with the production of carbon dioxide and hydrogen sulfide, the addition of a catalyst to the system could generate the production of lower molecular weight hydrocarbons, and the oil in situ upgrading. In this way, not only would the recovery factor be increased, but in turn, fluids with a greater commercial value would be produced, further reducing transport and refinery costs.

This research was focused on the experimental evaluation of the phenomenon in a Colombian heavy crude of 12 ° API. The experimental design was of factorial type, involving the temperature and time of conversion, while the results were quantified through changes in density, rheology, simulated distillation and average molecular parameters, based on nuclear magnetic resonance NMR-1H. The experimental tests were carried out in a batch-type micro reactor, using an organic iron catalyst. The results showed that the most considerable effect is exerted by temperature, with an increase in API gravity of 10° and a reduction in viscosity of up to 80%. On the other hand, it was possible to demonstrate that the catalyst exerts a positive effect at later times of 24 h. The changes in the properties of the crude are associated to the modification of the chemical structures of the same one, attributed to the breakage of alkyl chains and to the conversion of the fraction 300°C + of up to 8.6%.

Introducción

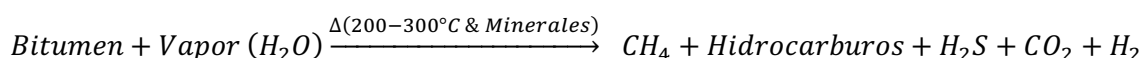
Diferentes estadísticas mundiales indican la existencia de reservas probadas de petróleo superiores a 1.65 trillones de barriles, de los cuales tan solo el 30 % corresponde a crudos convencionales (Descalzi, 2018). De esta manera, el 70 % restante constituido por crudos pesados, extrapesados y arenas bituminosas, se consolida como el foco y desafío para la industria petrolera actual, principalmente para el área de producción. Se prevé que para el año 2030 alrededor del 60% de la energía consumida en el mundo sea generada a partir de estas fuentes energéticas (Kobayashi, 2005). Teniendo en cuenta las características de composición y movilidad de este tipo de crudos, la explotación de estos yacimientos por métodos de producción primaria y secundaria se hace limitada e ineficiente. Consecuentemente, la búsqueda de nuevas tecnologías y herramientas direccionadas al recobro mejorado de crudos pesados es una necesidad para la industria y academia actual. Los procesos de recobro térmico tienen como propósito principal aumentar la temperatura del yacimiento para generar diferentes mecanismos de recuperación que permitan incrementar el factor de recobro. Estos mecanismos incluyen efectos como la reducción de la viscosidad y el mejoramiento del crudo, los cuales están ligados de gran manera al tipo de crudo presente en el medio poroso y las condiciones operacionales establecidas durante el proceso.

Dentro de los procesos de recobro térmico se destaca la inyección cíclica de vapor, la inyección continua de vapor y la combustión in situ. Estos procesos han sido estudiados y aplicados tanto de forma convencional como de manera híbrida en conjunto con solventes y catalizadores (Green & Willhite, 1998). Años después de la aplicación de la inyección de vapor, se identificó la ocurrencia de una serie de subprocesos químicos agrupados a lo que se conoce como acuatermolisis. La primera impresión de este fenómeno químico fue negativa debido a la producción indeseada de gases ácidos como dióxido de carbono y ácido sulfhídrico que este genera. Sin embargo, la profundidad de algunos estudios permitió darle un giro a esta impresión, considerando la posibilidad de mejorar el crudo en el yacimiento mediante la inyección simultánea de un catalizador que permitiera disminuir la energía de activación necesaria para la producción de hidrocarburos de menor peso molecular.

Teniendo en cuenta la temprana investigación de la tecnología emergente y el alto grado de incertidumbre asociado a la influencia de un sin número de variables, esta investigación estuvo dirigida a evaluar el efecto del tiempo y temperatura de reacción sobre el cambio de las propiedades fisicoquímicas de un crudo colombiano sometido al proceso de acuatermolisis de catalítica. De esta manera, este artículo presenta en primera instancia un breve marco de referencia, seguido de la descripción del diseño y montaje experimental, y los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización aplicadas.

Marco de referencia

Durante la inyección de vapor, en un volumen determinado del yacimiento, se generan las condiciones de presión y temperatura adecuadas para que el vapor de agua inyectado reaccione con algunos hidrocarburos y minerales del yacimiento. Esto genera efectos adicionales como cambios en la composición y propiedades del crudo de forma permanente. De esta manera, aunque por más de treinta años este proceso térmico fue considerado como un proceso netamente físico, los resultados de investigaciones y proyectos a escala comercial comprobaron la hipótesis de la ocurrencia de estas reacciones químicas. Hyne (1986) definió estas reacciones químicas como acuatermolisis, haciendo referencia al proceso químico que resulta del contacto del aceite pesado o arenas petrolíferas con agua a altas temperaturas sin importar su fase. Diferentes investigadores han enfocado sus esfuerzos en establecer un esquema de reacción para este fenómeno químico (Belgrave et al., 1995) (Lamoureux-Var & Lorant., 2005). Sin embargo, el esquema con mayor aceptación ha sido el planteado por Hyne (1986), teniendo en cuenta las condiciones de las pruebas experimentales realizadas y los productos evidenciados tanto a nivel de laboratorio como los primeros proyectos pilotos (Kapadia, Kallos, & Gates, 2015). La ecuación 1 esquematiza la reacción general de la acuatermolisis, resaltando la producción de dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, monóxido de carbono e hidrocarburos de menor peso molecular.



Ecuación 1

Las reacciones intermedias involucradas en las reacciones de acuatermolisis están asociadas a subprocesos de pirólisis, hidrólisis, reacciones Water Gas Shift e hidrodesulfuración, donde las dos últimas consisten en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, dando paso a la generación de los productos anteriormente descritos (Muraza & Galadima, 2015). Se ha demostrado que los compuestos organosulfurados de las familias sulfuros y disulfuros, tales como el tiolano y el tiofeno son los principales iniciadores de las secuencias de acuatermolisis (Hyne, 1986). De esta manera, la presencia de este tipo de estructuras químicas en el crudo es de vital importancia para la ocurrencia de los subprocesos mencionados. El resultado de la acuatermolisis de aceites pesados bajo efecto de catalizadores y condiciones adecuadas de temperatura y composición, lleva al incremento de la fracción de saturados y aromáticos, y en simultáneo a la disminución de asfaltenos y resinas, disminuyendo a su vez el peso molecular aparente del aceite y su viscosidad.

La ventana de temperatura donde la acuatermolisis ha sido establecida se encuentra en un rango de 200 a 300 °C, donde la producción de residuos sólidos (coque) y de gas es poco significativa (Hyne, 1986). Como se observa en la figura 1, a temperaturas típicas del proceso de inyección de vapor el

producto obtenido en mayor proporción es el ácido sulfhídrico. Esto se debe a que la energía de activación necesaria para la ruptura de los enlaces carbono-azufre es menor en comparación que la energía necesaria para el rompimiento de enlaces carbono-oxígeno y carbono-carbono. De esta manera, la conversión de la fase líquida del crudo a condiciones convencionales del proceso es muy baja a menos de que las reacciones sean catalizadas por metales pesados o por minerales, obteniendo resultados análogos a los que ocurren en procesos a temperaturas más elevadas como las alcanzadas durante la combustión in situ (Figura 2). Los rangos de la ventana operativa presentados fueron involucrados en la planeación del diseño experimental de la presente propuesta de investigación, el cual será descrito posteriormente.

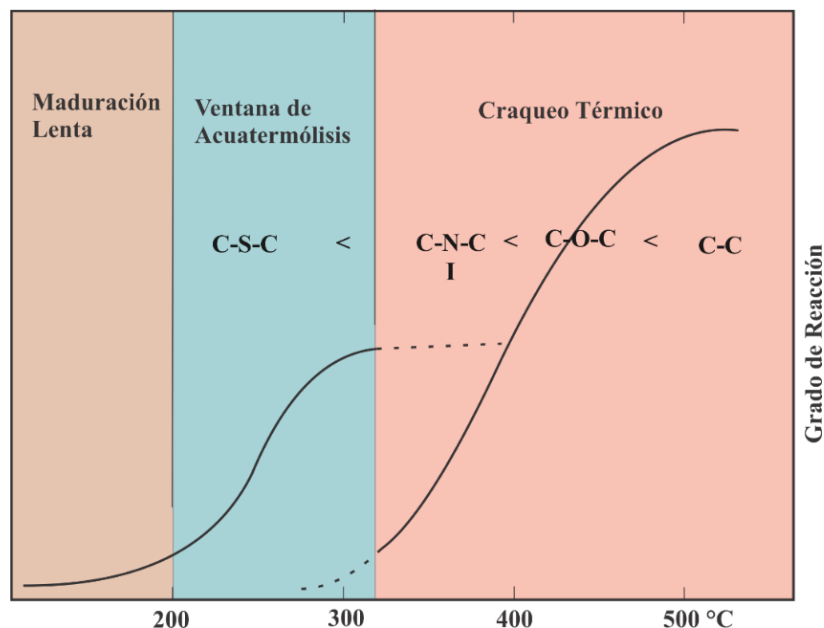


Fig. 1-Ventana de ocurrencia para las reacciones de acuatermolisis. Adaptado de: Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.

Desde que este efecto empezó a considerarse posible, diferentes estudios han sido realizados para evaluar la viabilidad del mejoramiento in situ a condiciones de un proceso de inyección de vapor usando tanto catalizadores comerciales como experimentales (Kapadia et al., 2015). En los últimos años se han realizado desplazamientos y pruebas de interacción fluido-fluido en reactores autoclave y tipo batch, los cuales han centrado su interés en la mejora de propiedades del crudo como gravedad API, relación hidrogeno-carbono, análisis SARA y viscosidad (H. Fan, Liu, Zhang, & Zhao, 2002) (Mateshov, 2010) (Mohammad & Mamora, 2008). Generar mejoras sobre el crudo en yacimiento podría visualizarse como un mecanismo de recuperación adicional durante el proceso de recobro mejorado, pues la reducción de la viscosidad de forma permanente facilitaría su movimiento en el medio poroso. Adicionalmente, no solo se estaría aumentando la producción, sino a su vez se estarían produciendo fluidos con mayor valor comercial, disminuyendo así la intensidad de los tratamientos implementados a nivel de refinería y transporte. Diferentes compuestos químicos han sido desarrollados y estudiados para actuar como un sistema catalítico en las reacciones de acuatermolisis. En general, los catalizadores han sido clasificados en heterogéneos y homogéneos (Chen, Chao, Zhang, Dong, & Li, 2012). Los catalizadores homogéneos son divididos en solubles en agua, como

las sales de molibdeno, wolframio, hierro, níquel, cobalto; y solubles en aceite como el naftenato de molibdeno, pentacarbonil de hierro, alcohol terbutilo de cromo, entre otros.

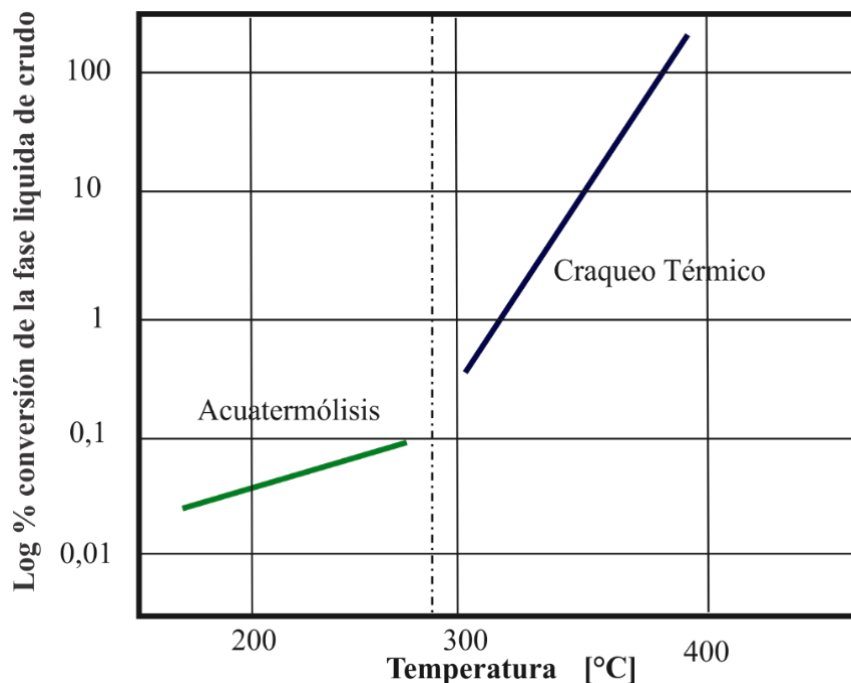


Fig. 2 - Conversion de la fase líquida de hidrocarburos en las reacciones ocurridas en sistemas aguas aceite. Adaptado: Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. AOSTRA Publication Series, (no 50), 55, [27] leaves.

Clark et al. (1990) estudiaron los efectos de algunas especies metálicas sobre las propiedades del crudo. La evaluación experimental realizada involucró el uso de un reactor batch que contenía agua, sales metálicas y crudo a 240 °C. Después de 14 días de reacción, se observó que la presencia de especies de hierro generó la conversión de asfaltenos y resinas en aromáticos y saturados, así como la reducción de la viscosidad del crudo. Estos cambios se asociaron a la interacción de las especies metálicas con los componentes organosulfurados del crudo. Fan et al. (2001) evaluaron experimentalmente el efecto del vapor y algunos minerales sobre los cambios composicionales del crudo a 240°C en un reactor *batch*. Los resultados mostraron que los minerales ejercen un efecto catalítico sobre las reacciones de acuatermólisis, reflejado en la disminución del peso molecular del crudo y los asfaltenos en un 60%, y la reducción en la viscosidad de hasta un 86.3%. Yi et al. (2009) investigaron la acuatermólisis catalítica en las resinas y los asfaltenos del crudo pesado del Liaohe usando dos catalizadores solubles en agua (NiSO₄ y FeSO₄) y dos catalizadores solubles en aceite (nafteno de hierro y naftenato de níquel). En las pruebas sin catalizador, se observó un incremento en el peso molecular de las resinas y los asfaltenos. La conversión aumentó orden: NiSO₄<FeSO₄< naftenato de níquel< naftenato de hierro. De esta manera, los catalizadores solubles en la fase aceite presentaron un mejor rendimiento que los solubles en la fase acuosa. Wang et al. (2010) investigaron los mecanismos de la acuatermólisis catalítica en un crudo pesado para dos tipos de catalizadores: Fe

y Mo. La evaluación experimental fue realizada en un reactor de alta presión a 200 °C por 24 h. Los resultados evidenciaron que el catalizador de hierro favoreció el rompimiento de las resinas, asfáltenos y grupos que contenían oxígeno, mientras el catalizador de molibdeno contribuyó a los cambios de asfáltenos, hidrocarburos aromáticos y grupos organosulfurados. Por otro lado, diferentes autores han tratado de incluir al proceso precursores o donantes de hidrógeno para aumentar la producción o presencia de hidrógeno en el proceso, y por tanto hacer más eficiente el mejoramiento obtenido mediante la estabilización de las nuevas moléculas generadas (Ovalles et al., 1995) (Ovalles & Rodríguez, 2008) (Mateshov, 2010) (Mohammad & Mamora, 2008). Sin embargo, este es un aspecto que ha sido ampliamente cuestionado teniendo en cuenta la complejidad adicional que tendría el inyectar hidrogeno al yacimiento tanto desde el punto de vista técnico como económico.

Diseño Experimental

Con base en una fase previa de experimentación donde se seleccionó el naftenato de hierro como catalizador, e diseño experimental planteado fue de tipo factorial, evaluando el efecto del tiempo y la temperatura de prueba. Estos factores fueron variados en tres niveles, donde las temperaturas establecidas fueron 240°C, 270°C y 300°C, y los tiempos de prueba fueron de 24 h, 48 h y 62 h. Los rangos de las variables se establecieron con base en la ventana operacional de la tecnología, donde se indica que la duración de las reacciones de acuatermólisis es entre 48 y 62 h (Zhang, Barrufet, Lane, & Mamora, 2012). La variación de la temperatura del proceso origina consecuentemente cambios en la presión de prueba. La respectiva presión a cada condición de temperatura establecida es recopilada en la tabla 1.

Tabla 1- Presión de saturación a las condiciones de temperatura establecidos en el diseño experimental	
Temperatura (°C)	Presión de operación (psi)
240	485
270	800
300	1250

Para la evaluación experimental de la presente investigación se utilizó un crudo pesado colombiano de un campo donde actualmente se están llevando pruebas piloto de inyección cíclica y continua de vapor. Este crudo se caracteriza por tener una gravedad API de 12,8° y una viscosidad de 4500 cP. @ 44°C, lo que dificulta su producción por medio de mecanismos de producción primaria. Para las pruebas realizadas se mantuvo una relación másica crudo-agua 2:1 y una concentración de catalizador de 1600 ppm, equivalente a 100 ppm del ion metálico.

Equipos y protocolo

Las pruebas experimentales fueron realizadas en un microrreactor tipo batch a escala de laboratorio, el cual está conformado por un cilindro con un volumen de 16 cm³, diámetro nominal de aproximadamente 1 in y accesorios de acero inoxidable AISI 316 (Swagelok). Durante la prueba, el microrreactor fue sumergido en un baño de arena de óxido de aluminio (Al₂O₃) a altas temperaturas, siendo este el agente de transferencia de calor. Adicionalmente, el sistema de agitación se estableció mediante el uso de agitadores magnéticos, evitando así la ocurrencia de efectos difusionales que pudiesen evitar la cinética de la reacción. Las pruebas fueron presurizadas en atmosfera inerte con nitrógeno gaseoso, y La temperatura del proceso fue monitoreada con un medidor de temperatura digital marca Taylor tipo K-9810.

Las pruebas experimentales fueron realizadas siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Inicialmente, se procede a limpiar el microrreactor con Tolueno, con el propósito de retirar cualquier residuo que pudiese haber quedado de pruebas anteriores.
- Luego se cuantifican en una balanza la masa de crudo y catalizador que van a ser cargados en el microrreactor.
- Posteriormente, se agita el crudo y el catalizador por un tiempo de 5 horas a 100°C. Esta agitación previa permite la disolución del catalizador en el crudo.
- Una vez el microrreactor se ha enfriado, se agrega el agua al reactor. Teniendo en cuenta la relación másica descrita anteriormente, se cargaron 2 g de agua desionizada a cada una de las pruebas realizadas.
- Seguidamente se ajusta el microrreactor y se presuriza con nitrógeno.
- Después se enciende el sistema de calentamiento y se programa a la temperatura deseada. El sistema y la temperatura se mantienen por el tiempo de prueba establecido.
- Finalmente, se apaga el sistema de calentamiento. Cuando el reactor se ha enfriado y se encuentra nuevamente a temperatura ambiente, se procede a su apertura y toma de muestras para su posterior caracterización. La separación del agua se realiza por centrifugación a una temperatura de 80°C y 3000 rpm por 40 min. El crudo base y los crudos mejorados fueron caracterizados mediante mediciones de densidad, viscosidad, análisis termogravimétrico, destilación simulada y resonancia magnética nuclear RMN-1H

Descripción de resultados

Las pruebas experimentales realizadas a 240°C mostraron que a tiempos y temperaturas bajas de reacción ocurre el efecto de polimerización, donde la baja producción de hidrogeno puede generar moléculas de mayor tamaño. Esto se evidencia con un ligero aumento de la viscosidad y densidad del crudo en la prueba realizada a 24h. Por otro lado, a 48 y 62 h se empieza a evidenciar el efecto positivo del catalizador, logrando una reducción máxima de la viscosidad de hasta 20%, el cual está asociado a un aumento en la gravedad API de 2° y una disminución en la densidad de 0.014 g/cc. Las figuras 3 y 4 muestran de la gravedad °API y la reducción de viscosidad para las pruebas realizadas a 240°C y diferentes tiempos de reacción. Adicionalmente, en las pruebas realizadas a 48 h y 62 h las curvas de destilación simulada muestran que existe una ligera ganancia en el porcentaje de destilado obtenido a temperaturas entre 200 y 400°C (Figura 5). Por otro lado, las pruebas experimentales realizadas a 270°C confirmaron que a tiempos bajos de reacción el catalizador no ejerce un efecto significativo. Sin embargo, entre 48 y 62 h de prueba se evidencia un aumento en la gravedad API de aproximadamente 3°, y una consecuente disminución en la densidad de 0.0192 g/cc (Figura 6). La viscosidad del crudo se redujo aproximadamente en un 67%. La figura 7 muestra la reducción de la viscosidad en comparación el crudo base. La caracterización por destilación simulada presentada en la figura 8 mostró que existe un ligero cambio en el punto inicial de ebullición de la muestra a 270 °C y 62h, debido a la ganancia de componentes hidrocarburos de menor peso molecular, siendo esto también corroborado mediante el análisis por termogravimetría (figura 9). La figura 10 muestra como aumenta el porcentaje en peso de los componentes destilados entre 100 y 350 °C, para lo que consecuentemente disminuye la proporción de los componentes destilados entre 400 y 600 °C.+

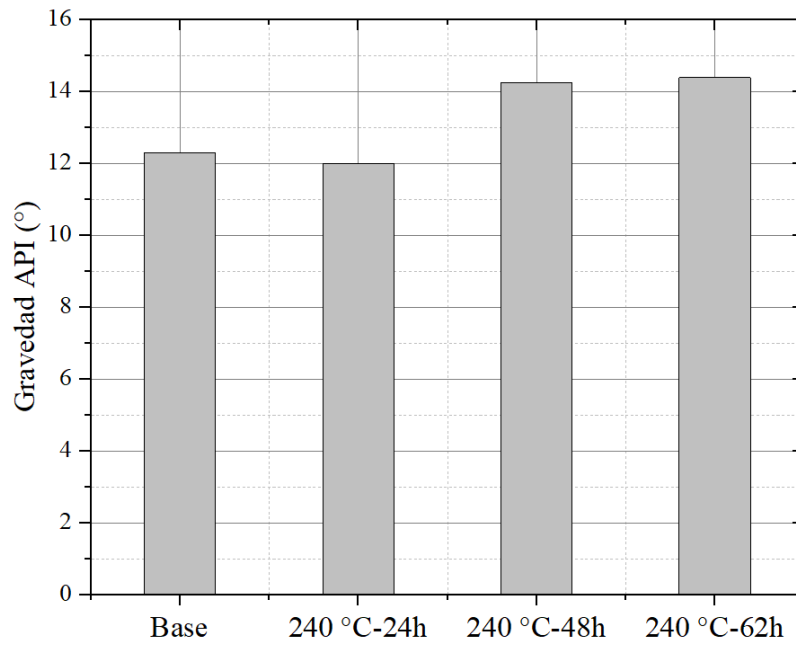


Fig. 3 - Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 240°C y diferentes tiempos de reacción.

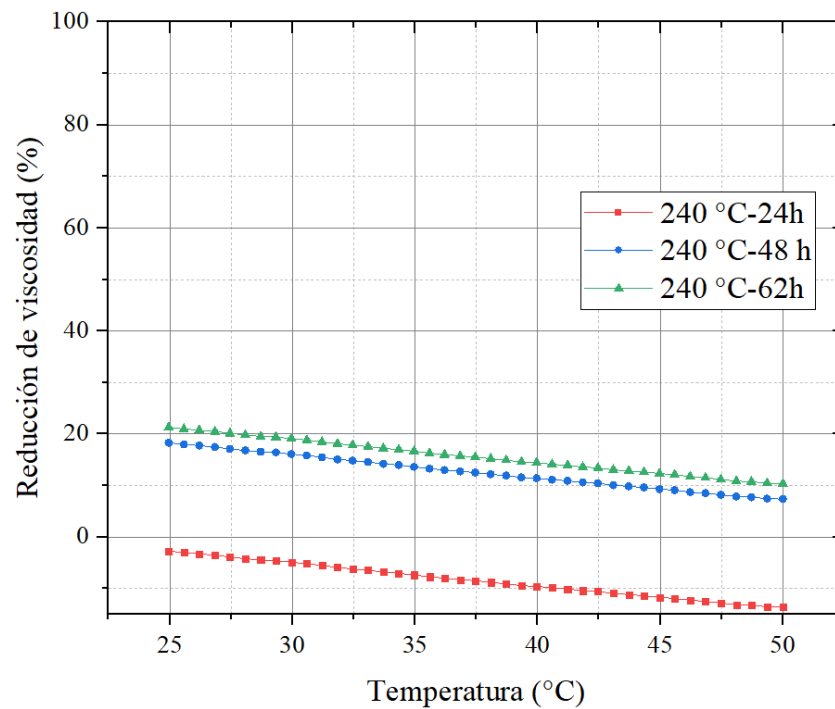


Fig. 4 - Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 240 °C y diferentes tiempos de reacción.

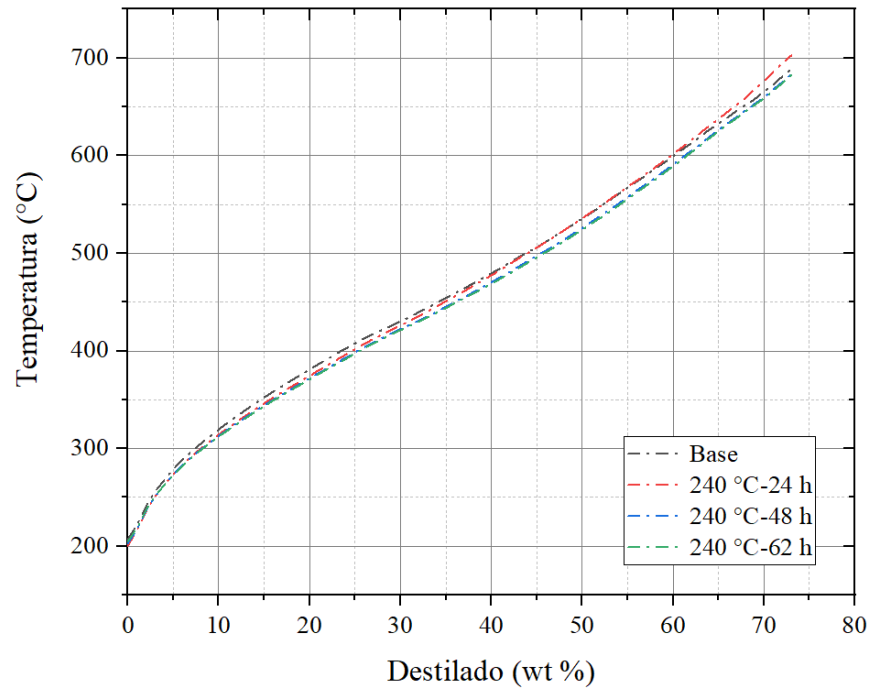


Fig. 5 - Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 240 °C y diferentes tiempos de reacción.

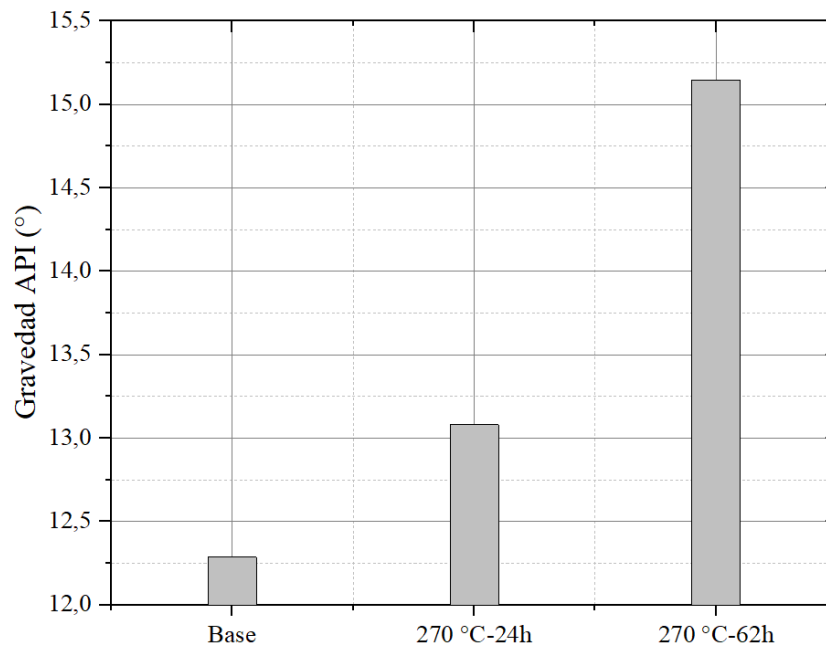


Fig. 6 - Gravedad API del crudo base en comparación con los crudos obtenidos a 270°C y diferentes tiempos de reacción.

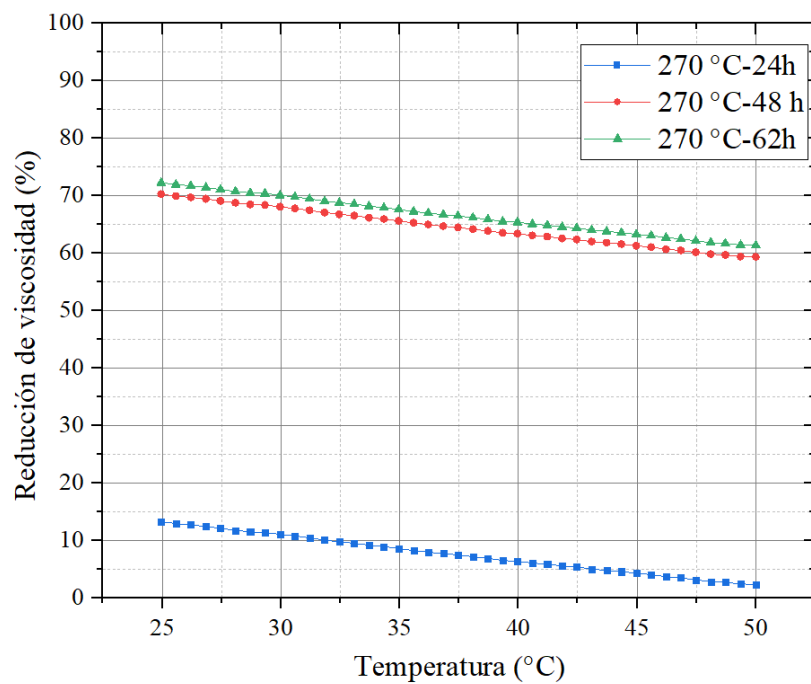


Fig. 7 - Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo mejorado a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.

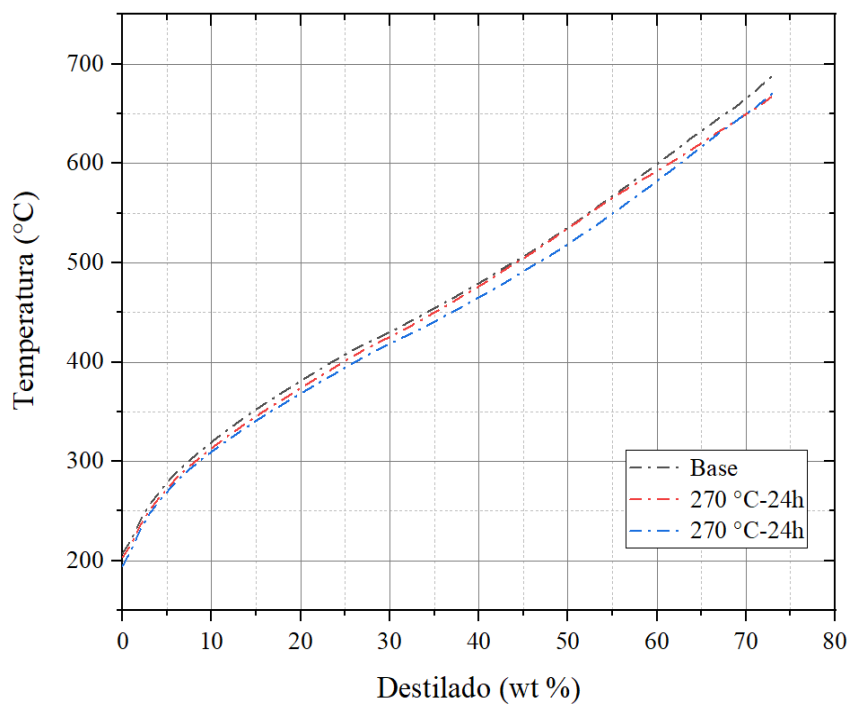


Fig. 8 - Curvas de destilación simulada para el crudo base y los crudos obtenidos a 270 °C y diferentes tiempos de reacción.

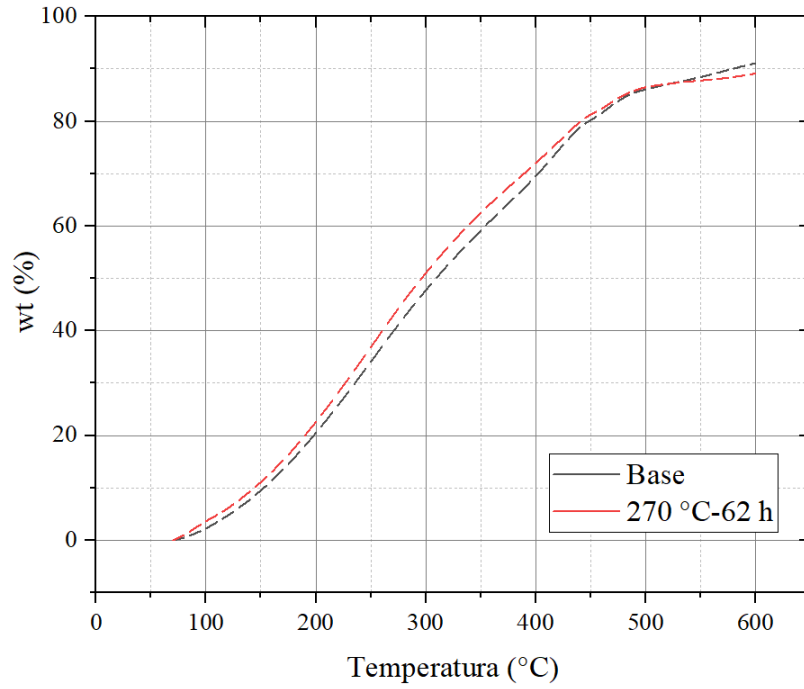


Fig. 9 - Curvas obtenidas por termogravimetría para el crudo base y el crudo mejorado a 270°C y 62 h de reacción.

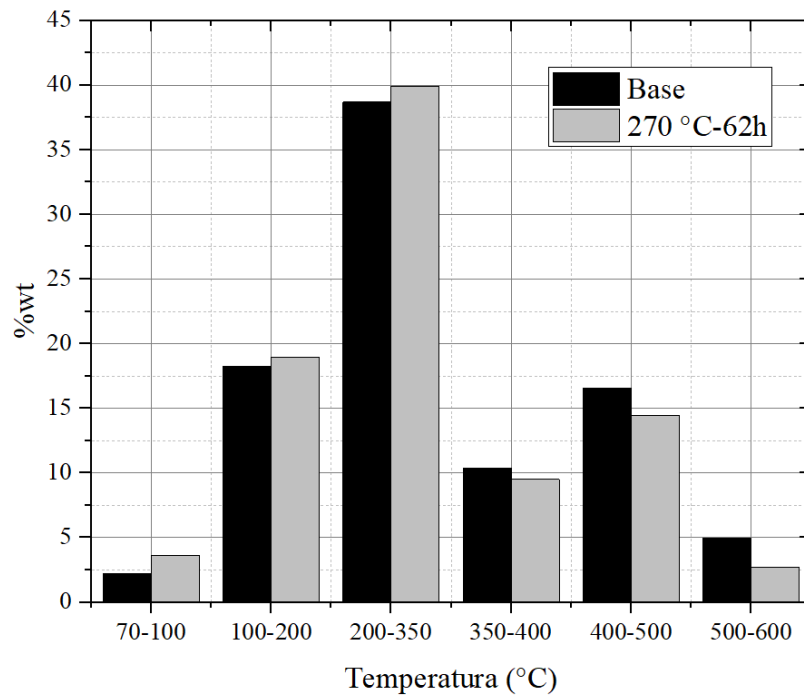


Fig. 10 - Porcentaje en peso de componentes destilados para el crudo base y el crudo mejorado a 270 °C y 62 h.

El mayor rendimiento fue observado en las pruebas realizadas a 300 °C, donde se obtuvo una reducción de viscosidad de aproximadamente 80%. En términos de densidad y gravedad °API, se identificó una reducción de 0.0665 g/cc y un consecuente aumento de aproximadamente 9°. Adicionalmente, la curva de destilación simulada mostró un cambio en el punto inicial de ebullición de aproximadamente 50°C, y la conversión de la fracción 300 °C + de 8.6%. La reacción con respecto al tiempo de reacción se mantuvo igual con respecto al comportamiento presentado en las demás temperaturas. A 24 h no se repitan cambios significativos, mientras a 48 y 62 h los resultados representativos y similares. Las figuras 11, 12 y 13 muestran los resultados obtenidos en gravedad °API, viscosidad y destilación simulada anteriormente descritos. Finalmente, la interpretación de los espectros obtenidos mediante resonancia magnética nuclear RMN-1H se realizó bajo áreas de integración preestablecidas con el objetivo de la determinar la concentración de hidrogeno alifático y aromático en el intervalo comprendido entre 0 – 0.5 y entre 6 a 9 ppm, respectivamente. Considerando la complejidad estructural de los crudos y para simplificar el análisis composicional se propusieron tres parámetros estructurales promedio por intensidad de átomos de hidrogeno (Hiroyuki et al., 2000; Yasar et al., 2009; Ren et al., 2011; Poveda et al., 2012; Daaou et al., 2015; Duarte et al., 2016): Número promedio de carbonos alifáticos en cadenas alquílicas, número de anillos sustituidos y factor de aromaticidad.

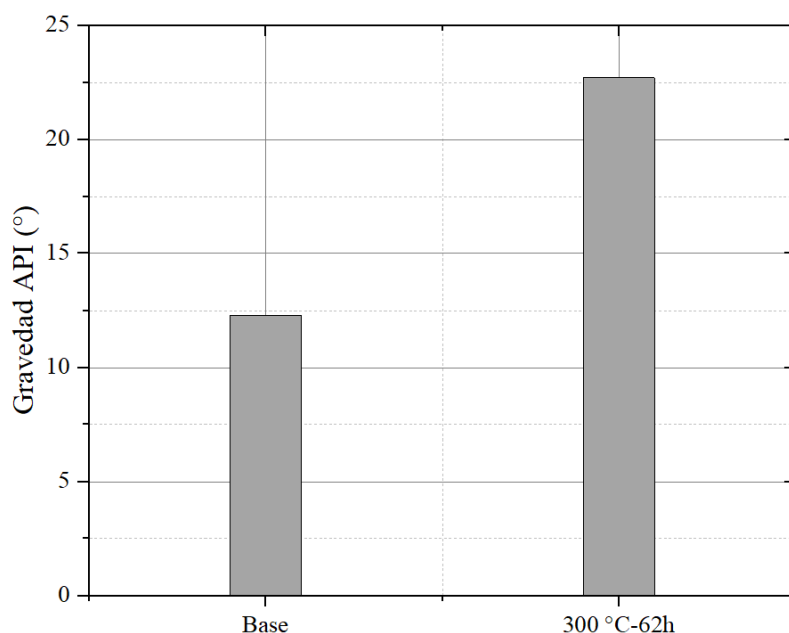


Fig. 11 - Gravedad API del crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 de reacción.

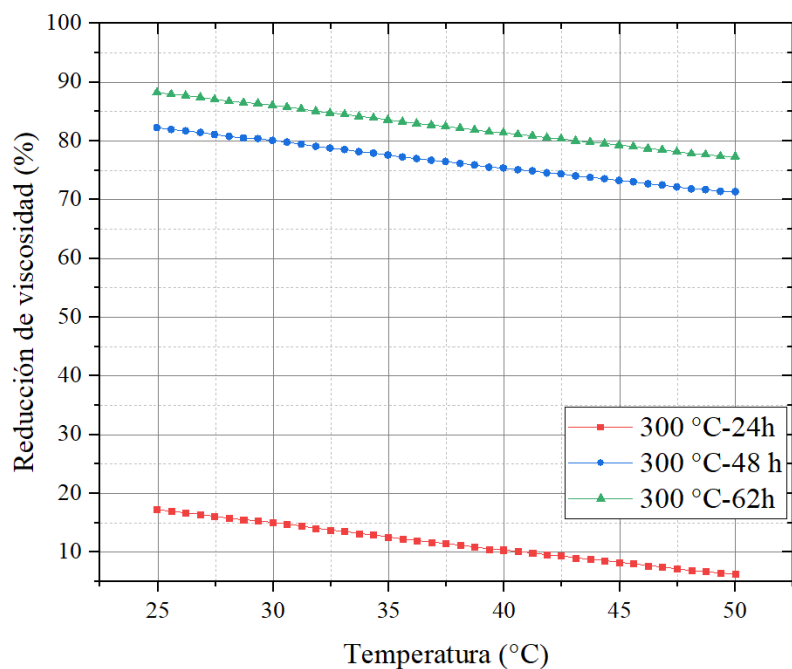


Fig. 12 - Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo a 300 °C y diferentes tiempos de reacción.

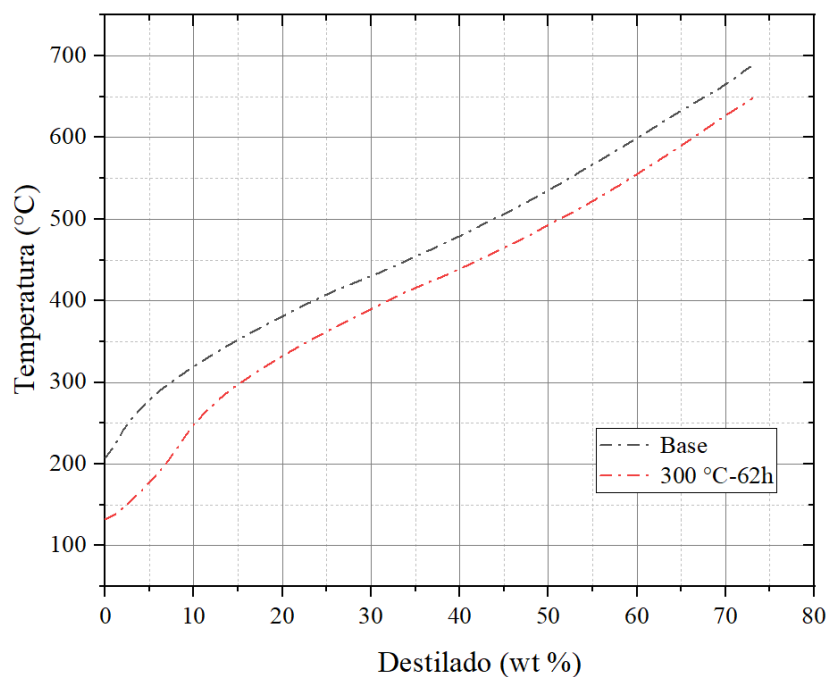


Fig. 13 - Curvas de destilación simulada para el crudo base y el crudo mejorado a 300 °C y 62 h de reacción.

La figura 14 muestran los parámetros moleculares promedio de los crudos mejorados obtenidos en condiciones de acuatermolisis en presencia de naftenato de hierro en función de la temperatura. Los resultados sugieren que los crudos mejorados presentan una menor diferencia en la longitud de cadenas alquílicas en el intervalo de 240 a 270 °C. Sin embargo, este parámetro presenta menores valores a 300 °C, lo cual indica que a mayores temperaturas de reacción gobiernan las reacciones de desalquilación o escisión de cadenas alquílicas. Adicionalmente, los resultados de caracterización permiten evidenciar un incremento en el factor de aromaticidad de hidrogeno (fa) en el intervalo de temperatura entre 240 y 270 °C, y luego disminuye significativamente hasta 300 °C. Lo anterior se debe principalmente a las reacciones de condensación como lo indica el incremento de carbonos puente entre anillos aromáticos RCH₂, la disminución de especies mono-aromáticas y la formación paralela de especies poli aromáticas (Figura 15). Por otra parte, la formación de anillos condensados a 300 °C disminuye ligeramente debido a la transformación en fracciones más livianas. Asimismo, el incremento del factor de aromaticidad (fa) con el aumento de la temperatura se debe principalmente al cambio de la relación entre las proporciones aromáticas y alquílicas en las nuevas especies. En la figura 14a se observa una leve disminución en el contenido de anillos sustituidos (r) por cadenas alquílicas con el incremento de la temperatura. Lo anterior se debe a que la escisión de cadenas alquílicas se produce sin afectar significativamente la estructura aromática de las nuevas especies formadas en el crudo mejorado en el intervalo de temperatura de 240 a 300 °C.

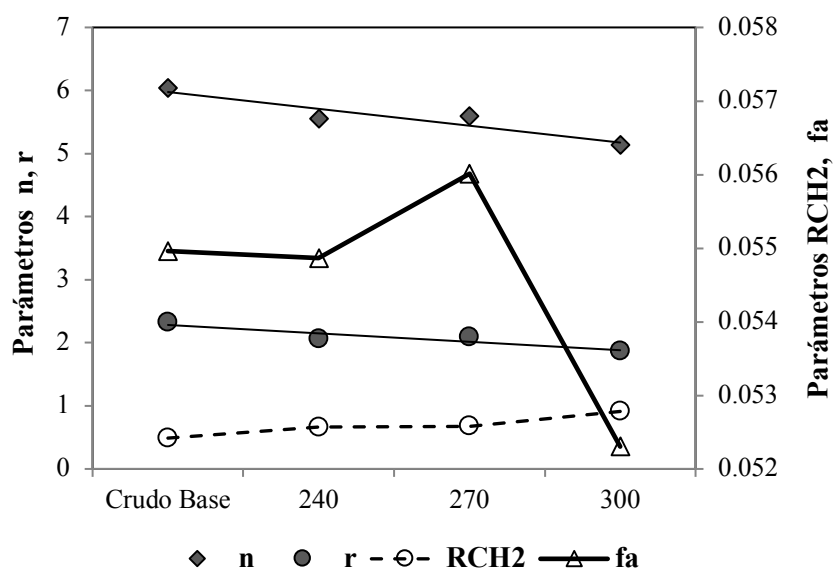


Fig. 14 - Parámetros moleculares promedio del crudo original y los crudos mejorados obtenidos durante la fase de experimentación

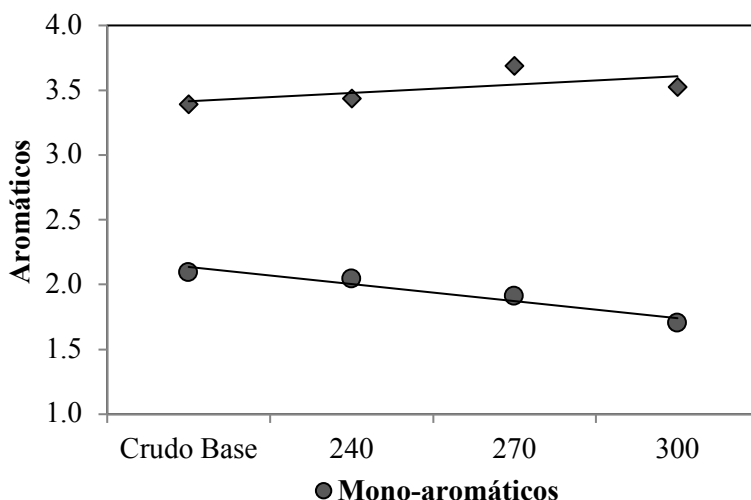


Fig. 15 - Distribución de hidrógenos aromáticos para el crudo base y los crudos obtenidos durante la fase de experimentación.

Conclusiones

La temperatura ejerce el efecto más significativo sobre las reacciones de acuatermolisis. Los niveles involucrados en el diseño experimental permitieron evidenciar que la conversión y el cambio de las propiedades del crudo mejorado dependen de la temperatura a la cual ocurra la reacción. Mientras a 270 °C se reportó una conversión de la fracción 300°C+ de 1.4% , a 300 °C fue de 8.6%.

La variación composicional en la formación de estructuras poli aromáticas se debe al aumento de la formación de radicales libres a medida que aumenta la temperatura. Por otra parte, la disminución del número de anillos sustituidos y el incremento del factor de aromaticidad de hidrogeno es consecuencia de las reacciones de desalquilación y disminución del contenido de carbón en las cadenas alquílicas de las nuevas especies moleculares. Por tanto, durante el proceso de acuatermolisis se puede evidenciar un aumento en el número de anillos aromáticos, lo cual puede estar asociado principalmente a la agregación de especies de resinas y asfáltenos.

Durante las reacciones de acuatermolisis en presencia de un catalizador, los cambios de viscosidad y densidad del crudo están asociados a la modificación de la estructura química de los componentes hidrocarburos. Esto fue evidenciado mediante la variación de los parámetros moleculares promedio determinados a través de resonancia magnética nuclear. El incremento del factor de aromaticidad y la variación en la longitud de cadenas alquílicas se asocia a la ocurrencia de reacciones de desalquilación e hidrogenación.

La inclusión de un catalizador a las reacciones de acuatermolisis consolida la generación de un mecanismo de recuperación adicional en procesos de inyección de vapor. La producción de hidrocarburos más livianos, traducida en cambios permanentes de viscosidad, densidad y composición puede generar un incremento adicional de producción en compañía de los efectos térmicos y físicos que convencionalmente gobiernan estos procesos.

Referencias

- Andre Hauser, Faisal AlHumaidan, Hassan Al-Rabiah, and Mamun Absi Halabi. (2014). Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2014, 28, 4321-4332.
- Alexey V. Vakhin, Sergey A. Sitnov, Irek I. Mukhamatdinov, Firdavs A. Aliev, Sergey I. Kudryashov, Igor S. Afanasiev, Oleg V. Petrashov, Mikhail A. Varfolomeev & Danis K. Nurgaliev. 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*. DOI: 10.1080/10916466.2018.1514413.
- Belgrave, J. D. M., Moore, R. G., & Ursenbach, M. G. (1994). Gas evolution from the aquathermolysis of heavy oils. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(3), 511–516. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720317>.
- Ce Zheng, Mingming Zhu and Dongke Zhang. (2015). Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF. *Energy Procedia* 75 847 – 852.
- Chen, Y., Chao, K., Zhang, X., Dong, B., & Li, J. (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., Clarke, R., Hyne, J. et al. 1990. Studies on the Effect of Metal Species on Oil Sands Undergoing Steam Treatments. *AOSTRA Journal of Research* 6 (1): 53-64.
- Curtis, C., Guzmán-garcía, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. (n.d.). Yacimientos de petróleo pesado.
- Descalzi, C. (2018). *World Oil Review*. Volume 1.
- Fan, H. F., Liu, Y. J., & Zhong, L. G. (2001). Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. *Energy and Fuels*, 15(6), 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>.
- Fan, H., Liu, Y., Zhang, L., & Zhao, X. (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).
- Fajun Zhao, Xiao Wang, Yunlong Wang and Yansong Shi.(2014), The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(5):2037-2041.
- Hama, M. Q., Wei, M., Saleh, L. D., & Bai, B. (2014). Updated Screening Criteria for Steam Flooding Based on Oil Field Projects Data. (1973), 1–19. <https://doi.org/10.2118/170031-ms>.
- Hiroyuki Seki and Fumio Kumata. (2000). Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrodemetallization. *Energy & Fuels* 2000, 14, 980-985.
- Hyne, J. B. (1986). Aquathermolysis: a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation. *AOSTRA Publication Series*, (no 50), 55, [27] leaves.
- Kapadia, P. R., Kallos, M. S., & Gates, I. D. (2015). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology*, 131, 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>.
- Kokal, B. Y. S., Al-kaabi, A., Advanced, E., & Aramco, S. (2010). Enhanced oil recovery : challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64–69.
- León, P., & Bernal, D. (2015). Evaluación técnico financiera de la implementación de un proceso de inyección continua de vapor en yacimientos de crudo medio- aplicación campo colombiano. Tesis Universidad Industrial de Santander.
- León, A. (2015). Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción supercrítica en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. Tesis Universidad Industrial de Santander.
- Lucas M. Duarte, Paulo R. Filgueiras, Samantha R.C. Silva, Julio C.M. Dias, Lize M.S.L. Oliveira, Eustáquio V.R. Castro, Marcone A.L. de Oliveira. (2016). Determination of some physicochemical

properties in Brazilian crude oil by ^1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel* 181 660–669.

Mateshov, D. (2010). Experimental Study of In Situ Combustion with Decalin and Metallic Catalyst. (December), 74.

Matthews, C. S. (2007). Steamflooding. *Journal of Petroleum Technology*, 35(03), 465–471. <https://doi.org/10.2118/9993-pa>.

Mohammad, A. A. A., & Mamora, D. D. (2008). Insitu Upgrading of Heavy Oil Under Steam Injection With Tetralin and Catalyst. <https://doi.org/10.2118/117604-ms>.

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>.

M. Yasar, S. Akmaz, and M. A. Gurkaynak1. (2009) Investigation of the Molecular Structure of Turkish Asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 27:1044–1061.

Mortada Daaou, Asma Larbi, Bruno Martínez-Haya, and Marek Rogalski. A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.040>.

Nguyen, N., Chen, Z., Pereira Almaso, P., Scott, C. E., & Maini, B. (2017). Reservoir Simulation and Production Optimization of Bitumen/Heavy Oil via Nanocatalytic in Situ Upgrading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14214–14230. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03819>.

Poveda, J. C., Molina D. V. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 84–85.

R. C. Silva, P. R. Seidl. (2004). ^1H and ^{13}C NMR for Determining Average Molecular Parameters of Asphaltenes from Vacuum Residue Distillation. *Ann. Magn. Reson.* Vol. 3, Issue 3, 63-67.

• Ren Wenpo; Yang Chaohe; Shan Honghong. (2011). Characterization of Average Molecular Structure of Heavy Oil Fractions by ^1H Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Diffraction. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. Vol. 13, No. 3, pp 1-7

Sujit Mondal, Ravindra Kumar, Veena Bansal and M. B. Patel. (2015). A ^1H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products. Mondal et al. *Journal of Analytical Science and Technology*.

Wang, Y., Chen, Y., He, J., Li, P., & Yang, C. (2010). Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe^{3+} and Mo^{6+} . *Energy and Fuels*, 24(3), 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>.

Wen, S., Zhao, Y., Liu, Y., & Hu, S. (2007). A Study on Catalytic Aquathermolysis of Heavy Crude Oil During Steam Stimulation. 3–7. <https://doi.org/10.2118/106180-ms>.

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>.

Zhang, Z., Barrufet, M. A., Lane, R. H., & Mamora, D. D. (2012). Experimental Study of In-Situ Upgrading for Heavy Oil Using Hydrogen Donors and Catalyst Under Steam Injection Condition. <https://doi.org/10.2118/157981-ms>.

Paola Andrea León Naranjo (Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander)

Profesional acuerdo de cooperación 25 Alianza UIS-Instituto Colombiano del Petróleo

Magister en ingeniería de hidrocarburos y profesional en ingeniería de petróleos con conocimientos en recobro térmico mejorado de petróleo, simulación numérica de yacimientos e investigación. Durante su trayectoria como investigadora ha trabajado en temas como el efecto de la viscosidad del crudo en la tasa de inyección de vapor, la viabilidad tanto técnica como financiera de procesos de inyección de vapor en yacimientos de crudo medio, y el estudio del “upgrading in situ” y aumento del factor de recobro de crudos pesados mediante el uso de catalizadores en procesos de inyección de vapor, siendo este su tema actual de investigación. Ha sido miembro del Grupo de Investigación de Recobro Mejorado desde mediados del 2013.

Hernando Bottia Ramírez (Centro de Investigación en Catálisis-Universidad Industrial de Santander)

Ingeniero químico y magister en ingeniería química con más de 10 años de experiencia en investigación con énfasis en procesos de la industria de hidrocarburos. Posee excelentes aptitudes para la innovación mediante proyectos de investigación y desarrollo tecnológico, así como para la transferencia de conocimiento asociado a un gran gusto por la docencia universitaria y la dirección de proyectos de investigación.

Adan Yovani León Bermúdez (Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander)

Profesor planta- Escuela de Ingeniería de Petróleos Universidad Industrial de Santander

El PhD. Adan Yovani León posee formación integral con larga trayectoria académica e investigativa, y experiencia en el análisis para enfrentar y resolver proyectos en el campo de la educación universitaria. Además, se ha desempeñado como investigador en proyectos interdisciplinarios en la industria del petróleo en el área de transporte, refinación, recobro mejorado y caracterización de crudos. De la misma manera, ha participado en conjunto en el desarrollo de trabajos de innovación e investigación en los tópicos de extracción con fluidos supercríticos, acuatermolisis catalítica en recobro mejorado, reactividad por craqueo térmico e hidroconversión con catalizadores dispersos, para el procesamiento de productos o cargas no convencionales del petróleo en reactores *batch* a escala piloto y laboratorio. En la misma línea de investigación, ha trabajado en conjunto con técnicas de caracterización como RMN ¹H/¹³C, FTIR ATR, UV-VIS, cromatografía, destilación molecular, espectrometría de masas de ultra alta resolución FT- ICR-MS y otras técnicas complementarias.

Samuel Fernando Muñoz Navarro (Grupo de investigación de Recobro Mejorado-Universidad Industrial de Santander)

Director Grupo de investigación de Recobro Mejorado & Profesor planta- Escuela de Ingeniería de Petróleos Universidad Industrial de Santander

Fundador y director del Grupo de investigación de Recobro Mejorado. Su experiencia está dirigida a la evaluación de tecnologías EOR, especialmente en procesos de recobro mejorado térmico tales como inyección cíclica y continua de vapor. También ha participado en el desarrollo una gran cantidad de estudios investigativos en SAGD y procesos híbridos que buscan mejorar este tipo de métodos. Ha participado activamente en el desarrollo software para estudiar procesos de inyección de vapor, y en el diseño y construcción de un equipo de desplazamiento radial que permite evaluar el desplazamiento bajo diferentes métodos de recobro, principalmente vapor. La mayoría de sus investigaciones han sido publicadas en revistas reconocidas, presentadas en

eventos internacionales de alto impacto, y ha sido un gran apoyo para el desarrollo de este tipo de recobro mejorado en el Colombia por su pericia en el tema.