

**APLICACION DE LA NANOTECNOLOGIA PARA LA REDUCCION DE LA
VISCOSIDAD DE LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRA PESADOS: UNA REVISION**

**LAURA CAMILA BOHORQUEZ GONZALEZ
JUAN JACOBO INSIGNARES MANTILLA**

**Proyecto integral para optar el título de
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**Director
CAMILO ANDRES FRANCO
Ingeniero de Petróleos**

**FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETROLEOS
BOGOTA D.C
2021**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Ing. Adriana Henao

Ing.

Bogotá D.C. febrero de 2021

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD AMERICA

Presidente de la universidad y Rector del claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigaciones

Dra. MARIA CLAUDIA APONTE GONZALEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano General de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director del Programa de Ingeniería de Petróleos

Dr. JUAN CARLOS RODRIGUEZ

DEDICATORIA

Nada temo cuando me siento acompañada por Dios, guiándome con su sabiduría e iluminando mi camino en cada paso que doy. Dándome un tesoro, el conocimiento el cual me acompañara en el transcurso de mi vida.

A mi madre Martha Gonzalez por su incondicional apoyo, por su sabiduría, por esa alegría que irradia, por cuidar de mí y estar a mi lado en todo momento, por ser un ejemplo de fortaleza y ser mi fortaleza, porque gracias a ella soy la mujer que soy hoy en día, por inculcarme todos los valores que me representan. A mi padre Jorge Mauricio Bohórquez, por su nobleza y sencillez, por ser un ejemplo de superación, por enseñarme que todo en la vida se puede lograr con dedicación, esfuerzo y disciplina. A ellos les debo todo lo que soy, gracias por cada día mostrarme mi potencial, por confiar y transmitirme el inmenso amor que sienten por mí, por estar orgullosos en cada uno de mis logros. Los amo, son el motor de mi vida.

A mis dos ángeles que siempre cuidan de mi desde el cielo, mi abuelita Rosario Segura y Miguel Ángel Bohórquez dos seres extraordinarios.

A mi hermano Daniel Bohórquez y a mis tíos por apoyarme en cada una de mis metas y sueños, por mostrarse siempre orgullosos de mí.

Laura Camila Bohórquez Gonzalez

Desde lo más profundo de mi ser dedico este trabajo a Dios que nunca me falta, por el contrario, siempre está para entregarme de más y sorprenderme.

A mi abuela Neifa Tulena, mis abuelos Jose Insignares y Alvaro Mantilla que me miran y cuidan desde el cielo.

Con cariño, respeto y amor agradezco a mi familia por siempre haber tenido el sentimiento de orgullo para conmigo. Desde el primer instante fue un impulso todas sus palabras, sus gestos y acciones. Son y siempre serán mi motor de fuerza, la potencia que me impulsa a seguir adelante en cada mañana. A mi papa Juan José Insignares, le debo su nobleza, amabilidad, inteligencia y comprensión de todo momento lo que me ayudo a mantenerme firme ante mis propias decisiones y a valorar y aprender de la vida propia y de los demás. A mi mama Neifa Rosa Mantilla le debo su constancia, dedicación, disciplina y determinación que fue lo que me ayudo a siempre ir por mas, a crecer y aprender cada día y a soñar en grande. A mis hermanas Vianca y Valeria Insignares, mi vida entera, la inspiración de ser un buen ser humano, me llevo el amor de dos mujeres en su máxima expresión de belleza, esperanza y grandeza que siempre mantienen el mayor orgullo de hacer parte de mi vida. Los amo.

JUAN JACOBO INSIGNARES MANTILLA

AGRADECIMIENTOS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLIN. Por todo el apoyo y grato recibimiento para el desarrollo de este trabajo.

FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA. Por acompañarnos en todo el proceso formativo universitario y educarnos como profesionales competentes para la vida laboral. Por poner a nuestra disposición el conocimiento y la experiencia de sus profesores y directivos para el correcto desarrollo de este trabajo.

Phd CAMILO ANDRES FRANCO, director, por siempre impulsarnos a ir por más y no conformarnos con el conocimiento ya obtenido. Por enseñarnos a investigar y a exigirnos nosotros mismos y darnos cuenta de lo capaces que somos. Por enseñarnos a ser competentes y profesionales íntegros. Por todo su tiempo y dedicación para el desarrollo de este proyecto.

Ing ADRIANA HENAO, orientadora principal de este trabajo, por todo su tiempo, paciencia y dedicación. Por compartir todo su conocimiento profesional y enseñarnos a ser seres profesionales con ética y valores. Por siempre tratarnos como hijos e impulsarnos siempre al ser además del hacer.

Ing JORGE TOVAR, orientador de este trabajo, por su atención incondicional para el acompañamiento de este trabajo. Por todo su tiempo y dedicación. Por compartir toda su experiencia profesional y conocimientos. Por la vocación que expresa en su día a día mediante la paciencia, entendimiento e intachable preparación con sus estudiantes.

Ing DANIEL MONTES, asesor, por ser el motor impulsor de este trabajo. Por entregarnos sin condición todo su conocimiento y tiempo para el desarrollo completo de este trabajo. Por su actitud amable, respetuosa, profesional y comprensiva, por enseñarnos a compartir el conocimiento. Por su paciencia, dedicación y entrega en cada capítulo realizado. Por su confianza y constante motivación para alcanzar nuestra meta. Por ver nuestro potencial y siempre sacar y resaltar lo mejor de cada uno.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

| | pág. |
|--|------|
| RESUMEN | 12 |
| INTRODUCCION | 14 |
| 1. MARCO TEORICO | 17 |
| 1.1 Hidrocarburos | 17 |
| 1.1.1 <i>Tipos de hidrocarburos</i> | 17 |
| 1.2 Propiedades del petróleo | 17 |
| 1.2.1 <i>Viscosidad</i> | 17 |
| 1.2.2 <i>Movilidad</i> | 18 |
| 1.2.3 <i>Humectabilidad</i> | 18 |
| 1.2.4 <i>Gravedad °API</i> | 19 |
| 1.3 Recuperación mejorada de petróleo | 19 |
| 1.4 Catálisis | 20 |
| 1.4.1 <i>Tipos de catálisis:</i> | 20 |
| 1.4.2 <i>Propiedades y componentes de un catalizador</i> | 21 |
| 1.5 Adsorcion | 21 |
| 1.5.1 <i>Adsorción física</i> | 21 |
| 1.5.2 <i>Adsorción química</i> | 22 |
| 1.6 Asfáltenos y resinas. | 22 |
| 1.7 Nanotecnología | 22 |
| 2. METODOLOGIA | 23 |
| 2.1 Diagrama de flujo | 23 |
| 2.2 Lugar | 23 |
| 2.3 Materiales | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.3 Equipos | 24 |
| 2.4 Metodos de analisis documental | 24 |
| 2.4.1 <i>Análisis de la situación actual de la industria alrededor del sector de hidrocarburos pesados y extra pesados</i> | 24 |
| 2.4.2 <i>Recopilación de la información</i> | 25 |
| 2.4.3 <i>Estudio de las propiedades del crudo</i> | 25 |
| 2.4.4 <i>Evaluación de la interacción entre la nanopartícula y las fracciones pesadas del crudo</i> | 29 |
| 2.4.4 <i>Análisis de los procesos para la reducción de viscosidad de los crudos pesados y extra pesados</i> | 34 |
| 2.4.6 <i>Pruebas de campo</i> | 37 |
| 4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS | 41 |
| 5. CONCLUSIONES | 43 |
| BIBLIOGRAFIA | 44 |

LISTA DE IMAGENES

| | pág. |
|---|------|
| Imagen 1. Ilustración de la Humectabilidad. | 19 |
| Imagen 2. Energía de activación. | 20 |
| Imagen 4. Representación gráfica de un modelo molecular de un asfaltenos | 27 |
| Imagen 5. Cambio de la estructura interna del aceite pesado en presencia de nanopartículas de SiO ₂ . | 32 |

LISTA DE GRAFICAS

| | pág. |
|--|------|
| Grafica 1. Efecto de la relación de disolvente a aceite en a) DAO y b) rendimientos de brea para SDA con (e-SDA) y sin (SDA) nanopartículas de SiO ₂ . | 36 |
| Grafica 2. Producción de pozos antes y después de la estimulación asistida por nanofluidos y pozos PIP vs. tiempo. | 39 |
| Grafica 3. Reducción de la viscosidad a 86° F vs. tiempo. | 40 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------|--|
| IOR | Métodos de recuperación mejorada de petróleo |
| AIE | La Agencia Internacional de la Energía |
| °API | American Petroleum Institute |
| BCP | Bomba de cavidad progresiva |
| BES | Bombas sumergibles eléctricas |
| SLE | Modelo de equilibrio líquido-sólido |
| BOPD | Barriles de petróleo por día |
| ANH | Agencia Nacional de Hidrocarburos |
| SPS | Supresión de la separación de fases |
| SDA | Desasfaltado por solvente SDA |
| DAO | Desasfaltado crudo |
| SOR | Relación de disolvente a aceite |

RESUMEN

Este trabajo pone de relieve el desarrollo y la aplicación de tratamientos basados en nanotecnología en la reducción de la viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados para mejorar su movilidad y transporte. Estudios recientes han demostrado el rendimiento notable (normalmente > 80 %) del uso de nanopartículas/nanofluidos como reductores de viscosidad para procesos en frío. Este trabajo desarrolla un estudio bibliográfico de la literatura consolidado en un artículo científico. En el artículo se describe brevemente las particularidades de las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados y extra-pesados y su relación con su complejidad reológica para comprender mejor las limitaciones comúnmente observadas durante su producción/recuperación y transporte. Posteriormente, se explica la interacción petróleo crudo-nanopartícula y cómo la concentración, las propiedades texturales y la naturaleza química de las nanopartículas afectan el rendimiento de reducción de la viscosidad. A continuación, se describe las aplicaciones más importantes y novedosas para la reducción de la viscosidad asistida por nanopartículas, incluida la cavitación por ultrasonido, desasfaltado, la estimulación del IOR y la reducción del consumo de diluyentes para el transporte por oleoductos. Por último, se presentaron tres pruebas de campo para analizar los resultados técnico-económicos de la aplicación de nanopartículas/nanofluidos.

PALABRAS CLAVE: Asfáltenos; Crudos pesados; Crudos extrapesado; Nanofluidos; Nanopartículas; Red viscoelástica.

ABSTRACT

This work highlights the development and application of nanotechnology-based treatments in the viscosity reduction of heavy (HO) and extra-heavy (EHO) crude oils to improve mobility and transport. Recent studies have shown the notable performance (typically > 80 %) of nanoparticles/nanofluids as viscosity reducers for *in-cold* processes. This work develops a bibliographic study of the literature consolidated in a scientific article. The article briefly describes the particularities of HO and EHO physicochemical properties and their relationship to their rheological complexity to better understand the commonly observed limitations during their production/recovery and transport. Subsequently, explains the crude oil–nanoparticle interaction and how the concentration, textural properties, and chemical nature of nanoparticles affect viscosity reduction performance. Then, describes the most important and novel applications for nanoparticle-assisted viscosity reduction, including ultrasound cavitation, deasphalting, IOR stimulation, and reduction of diluent consumption for transport. Finally, three field trials were presented to analyze the technical-economic results of nanoparticle/nanofluid applications.

KEYWORDS: asphaltenes; heavy crude oil; extra-heavy crude oils; nanofluids; nanoparticles; viscoelastic network

INTRODUCCION

En Colombia y en el mundo la mayor cantidad de hidrocarburos están asociados a crudos pesados y extra pesados. Según reportes de la ANH, Colombia produce 860 mil BPD de hidrocarburo y cuenta con unas reservas de 1900 millones BP las cuales están proyectadas a tan solo 6 años. Por ende, la industria ha volcado su interés a la búsqueda de nuevas tecnologías que logren aumentar el factor de recobro asociado a las reservas de petróleo residual en yacimientos de crudos pesados y extra pesados.

El factor de recuperación de estos crudos es del 19 % [1], que es inferior en comparación de los yacimientos convencionales. Este bajo factor de recobro hace que su relación costo-beneficio no sea rentable. Además, requieren un mayor gasto de energía para los mecanismos de levantamiento artificial, principalmente por bombas de cavidades progresivas (BCP) y las bombas electro sumergibles (BES)[2]. El crudo adquiere una consistencia de gel cuando está en reposo, lo que, entre otros problemas, hace que el transporte sea problemático, causando daños en las tuberías debido a la corrosión, taponamiento y otros mecanismos. Estos problemas aumentan los costos de mantenimiento de las tuberías, debido a que se necesita más potencia en las bombas de succión y descarga, lo que lleva a que un gran volumen de estos crudos sean transportados por el carro tanques con un acceso de vías potencialmente limitado [3].

Una amplia variedad de técnicas in situ destinadas a la reducción de la viscosidad han surgido para mejorar la movilidad a condiciones de yacimiento y de transporte en la superficie. Así, los procesos de recuperación térmica como la inyección de vapor, la inyección de gas, catálisis in situ [4, 5], y el desasfaltado [6], entre otros [4, 7, 8], son algunos de los principales métodos de reducción de la viscosidad. La inyección de vapor es problemática teniendo en cuenta la difusión del calor hacia la formación, reduciendo la eficiencia térmica y perdiendo altas cantidades de energía. Asimismo, las altas temperaturas pueden causar la disolución de minerales que a daños de formación a través de una reducción de la permeabilidad, alteración de la humectabilidad, y degradación térmica [9]. Por otro lado, la inyección de gas da como resultado bajas tasas de movilidad, principalmente debido a la baja viscosidad de los gases en comparación con la alta viscosidad de los crudos pesados.

De manera similar se aplican diferentes técnicas para mejorar el transporte de los crudos pesados, incluida la dilución con hidrocarburos más ligeros [10], emulsiones de aceite en agua (o/w) [11], calentamiento de tuberías [12], estaciones de bombeo [13], y reducción de fricción (flujo anular) [14]. Estas técnicas son más eficientes energéticamente porque no requieren un desarrollo sustancial de equipos o instalaciones, lo que conduce a una reducción de los gastos operativos. Sin embargo, estas técnicas generan altos costos de operación al requerir grandes cantidades de disolventes y diluyentes, que por lo general tienen una baja disponibilidad [15]. Igualmente, los diluyentes son compuestos volátiles que puede evaporar antes y mientras actúa sobre el petróleo crudo [16]. Los efectos de estos mecanismos no son permanentes y tienen una baja perdurabilidad en la reducción de la viscosidad [17].

En este contexto, la nanotecnología se convierte en una de las alternativas más atractivas para mejorar los mecanismos de reducción de viscosidad existentes tanto en condiciones de yacimiento como para el transporte en superficie. Sobre la base de estudios anteriores [18], el uso de la nanotecnología en los procesos de recuperación disminuye la energía requerida [19] por los métodos existentes antes mencionados y aumenta el factor de recuperación [20]. Otros estudios han evaluado nanopartículas y nanofluidos de diferentes naturalezas químicas que conducen a reducciones de viscosidad de hasta un 30 % [21] y 90 % [22], respectivamente.

En la industria petrolera, la nanotecnología ha atraído un gran interés de investigación en el desarrollo y aplicación de nanomateriales en diferentes procesos. La nanotecnología se puede utilizar en procesos de recuperación de crudos pesados para optimizar los mecanismos existentes para reducir la viscosidad, el consumo de energía y el impacto ambiental [23-25].

Otros estudios han evaluado el efecto de las nanopartículas/nanofluidos como reductores de viscosidad de crudos pesados y extra-pesados mediante pruebas de inundación de núcleos a condiciones de yacimiento, lo que demuestra que la adición de nanopartículas aumenta la movilidad y permite que el factor de recobro aumente en un

16 % [22]. Estos resultados han sido validados en pruebas de campo en los que la producción de petróleo crudo se ha incrementado en más de 300 bopd [26].

El objetivo principal de esta sección es proporcionar una revisión de la literatura centrada en los diferentes mecanismos por los cuales las nanopartículas reducen la viscosidad de los crudos pesados y extra pesados. Por lo tanto, la revisión explica las propiedades reológicas de los crudos pesados y extrapesados, enfocándose principalmente en la viscosidad. Luego, se explican los mecanismos de interacción entre nanopartículas y fracciones pesadas de aceites crudos, como asfaltenos y resinas. Posteriormente, se describen diferentes aplicaciones de nanotecnología para la reducción de la viscosidad, incluyendo cavitación por ultrasonido, desasfaltado, estimulación IOR y reducción del consumo de diluyente en el transporte. Por último, presentamos tres pruebas de campo en campos petrolíferos colombianos donde se han aplicado procesos asistidos por nanopartículas/nanofluidos.

Esta revisión se ha dividido en cinco secciones, incluida la sección de introducción actual. La segunda sección describe las propiedades reológicas de los crudos pesados y extra-pesados, como la viscosidad, la tixotropía y el punto cedente, teniendo en cuenta sus pesos moleculares y microestructuras. Esta sección también presenta la composición y el comportamiento reológico de los crudos pesados como fluidos no newtonianos y pseudoplásticos. La tercera sección presenta los principales mecanismos de interacción entre las fracciones pesadas de petróleo crudo y las nanopartículas generadas por el fenómeno de la adsorción. Se evalúan los efectos de las propiedades texturales como la rugosidad, el diámetro hidrodinámico y la superficie, la naturaleza química y la concentración de nanopartículas. La sección cuatro detalla las diferentes aplicaciones para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados, asistidas por nanopartículas categorizadas en procesos superficiales y a condiciones de yacimiento, diseñadas para mejorar la movilidad de los crudos en recuperación y reducir el consumo de disolventes como la nafta. La sección final presenta tres casos de campo en los que la reducción de la viscosidad está asistida por nanotecnología.

1. MARCO TEORICO

1.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que tienen una estructura molecular compuesta por átomos de carbono entrelazados con átomos de hidrogeno, los cuales pueden formar largas y continuas cadenas, conformando así a lo que conocemos como petróleo crudo y todos sus derivados. [27]

1.1.1 Tipos de hidrocarburos

Dentro de sus clasificaciones encontramos:

-
- **Hidrocarburos saturados:** Hace referencia a aquellos compuestos que están constituidos solo por enlaces simples (alcanos) o también llamados parafinas, en donde cada carbón esta entrelazado con cuatro átomos de hidrogeno haciendo que el carbono complete su tetra valencia y sea muy estable.
- **Hidrocarburos insaturados:** Hace referencia a aquellos compuestos que están constituidos por enlaces dobles (alquenos), o triples (alquinos), por lo tanto, estarán entrelazados con tres o menos átomos de carbono y podrían añadir más átomos de hidrogeno a su estructura lo que los convierte en compuestos menos estables que los saturados debido a que son químicamente más reactivos.

1.2 Propiedades del petróleo

Las propiedades del petróleo son aquellas características que permiten clasificarlo, estimar su comportamiento y/o determinar su calidad, entre estas están:

1.2.1 Viscosidad

Representa la resistividad interna del petróleo a fluir a través del medio poroso y de las tuberías, debido a los efectos de cohesión y la adherencia de sus partículas internas. Usualmente es medida en centipoises que representa (gr/cm*seg). La resistencia al flujo es causada por fricción interna generada cuando las moléculas del fluido tratan de desplazarse unas sobre otras.[28] La viscosidad en los fluidos disminuye ante temperaturas elevadas y varía ante otros factores como es la presión, la gravedad del petróleo y la gravedad.

1.2.2 Movilidad

Se define como la relación entre la permeabilidad efectiva y la viscosidad de un fluido (ver **Ecuación 1**) [27].

Ecuación 1. Movilidad. [27]

$$\lambda_f = \frac{k_f}{\mu_f}$$

Dentro de la movilidad surge un concepto muy importante que se conoce como la relación de movilidad, donde se relaciona el fluido desplazante sobre el desplazado (ver **Ecuación 2**).

Ecuación 2. Relación de movilidad. [27]

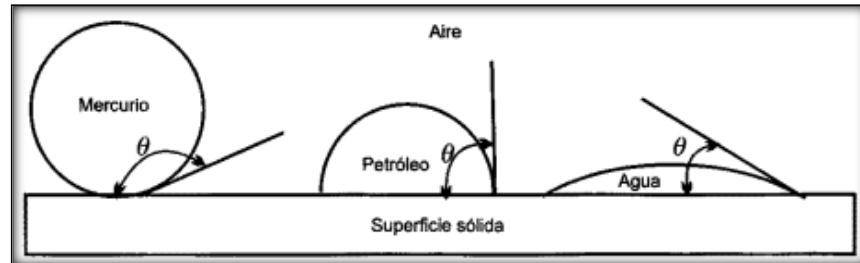
$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o}$$

1.2.3 Humectabilidad

A pesar de ser una propiedad de la roca, se podría definir desde el punto de vista del fluido como la tendencia de este a adherirse sobre una superficie sólida (roca) en presencia de otro fluido inmisible como se observa en la **Imagen 1**.

Imagen 1.

Ilustración de la Humectabilidad.



Nota. Representación de ángulo de contacto para determinar la humectabilidad. Tomado de : [28]

Puede ser medida mediante el método de ángulo de contacto. Esta propiedad afecta la movilidad del petróleo, debido a que la fase humectante tiende a ocupar los poros más pequeños de la roca y fase no humectante los más grandes [27].

1.2.4 Gravedad °API

Es una escala diseñada por el instituto estadounidense del petróleo para medir la densidad relativa del petróleo, indicándonos su calidad y su dificultad para extraerlo, clasificándolo del más liviano al más pesado.

1.3 Recuperación mejorada de petróleo

En promedio, los yacimientos después de haber sido sometidos a procesos de recobro primario y secundario, pueden contener hasta un 80 % del OOIP[19], debido a ello surge la necesidad de realizar un recobro mejorado. En donde a diferencia de los anteriores, se inyectan componentes con características específicas cuyo objetivo es mejorar las propiedades de los fluidos del yacimiento y/o del yacimiento mismo.

El recobro mejorado se divide en dos grupos, métodos térmicos y no térmicos. Dentro de los métodos no térmicos está la inyección de fluidos inmiscibles, inyección de químicos y de microorganismos. En cuanto a los métodos térmicos, su principal fin es reducir las viscosidades para mejorar la movilidad del crudo por medio de transferencia de energía en forma de calor de la superficie hacia el yacimiento. La temperatura del

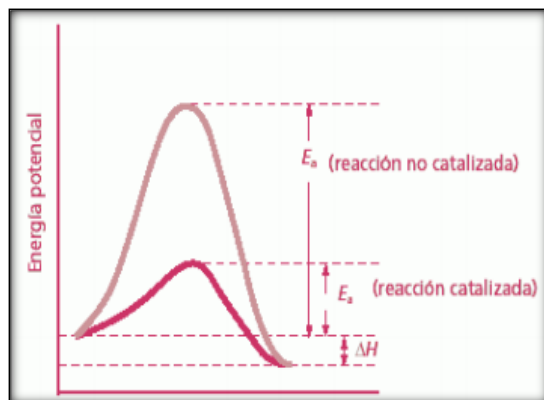
crudo se aumenta radicalmente por lo que se dilatan los fluidos y se expanden[29]. Entre los métodos térmicos se encuentra la inyección de agua caliente, inyección cíclica de vapor, inyección continua de vapor, SAGD y combustión In-situ[4].

1.4 Catálisis

Proceso mediante el cual se aumenta la velocidad de una reacción que busca avanzar hacia el equilibrio ante la presencia de una sustancia que actúa como catalizador, sin que este sea consumido en el proceso[30]. Para aumentar velocidad de reacción es necesario disminuir la energía de activación, la cual representa la energía mínima requerida para que se produzca la reacción química.

Imagen 2.

Energía de activación.



Nota. Representación gráfica de la energía mínima requerida para que se produzca una reacción química.

Tomado de [18]

1.4.1 Tipos de catálisis

- **Catálisis Homogénea:** Tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa[31].

- **Catálisis Heterogénea:** Tiene lugar cuando el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos. Por lo general los catalizadores suelen encontrarse en una fase sólida y actúan con sustancias que se adhieren sobre su área superficial.[32]

1.4.2 Propiedades y componentes de un catalizador

Las propiedades de un catalizador son aquellas características propias con las cuales se puede determinar cuándo un catalizador es bueno o malo, en base al objetivo de la reacción. Estas son:

- **Actividad:** Es la capacidad que tiene el catalizador para aumentar la velocidad de reacción.
- **Selectividad:** Es la relación entre el reactante consumido que hace parte de los productos deseados.
- **Estabilidad:** Es el tiempo de vida útil del catalizador, la cual se determina con la capacidad de mantener sus propiedades.

Los componentes de un catalizador son:

- **El agente activo:** Es el encargado de hacer en sí la catálisis y acelerar la reacción química, disminuyendo la energía de activación.
- **Soporte:** Su función primordial es aumentar el área superficial del agente activo como también proporcionarle estabilidad.
- **El promotor:** Este por lo general es agregado al catalizador con el fin de optimizar sus propiedades catalíticas.

1.5 Adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con ellas.

1.5.1 Adsorción física

Sucede por fuerzas de Van de Waals en donde entra en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares entre un átomo o una molécula y la superficie[33]. También conocido como fisisorción.

1.5. 2 Adsorción química

Es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química[33]. También conocido como quimisorción.

1.6 Asfáltenos y resinas

Los asfáltenos están compuestos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, de alto peso molecular con un rango de 1000 a 50000 kg/kgmol[34], además poseen compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O que le otorga una alta polaridad[35]. Los asfáltenos existen como una suspensión coloidal estabilizada por moléculas de resina en el petróleo. La fracción asfáltica del crudo se define como la parte orgánica del petróleo que no es soluble en solventes de cadena recta, tales como el pentano o el heptano[36].

Las resinas están constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano[34], esto las diferencia de los asfáltenos. La estructura de las resinas es similar a los asfáltenos, pero son más pequeñas en peso molecular, en el rango de 250 a 1000 kg/kgmol. Sin embargo, son encargadas de mantener los asfáltenos en suspensión al recubrirlos.

1.7 Nanotecnología

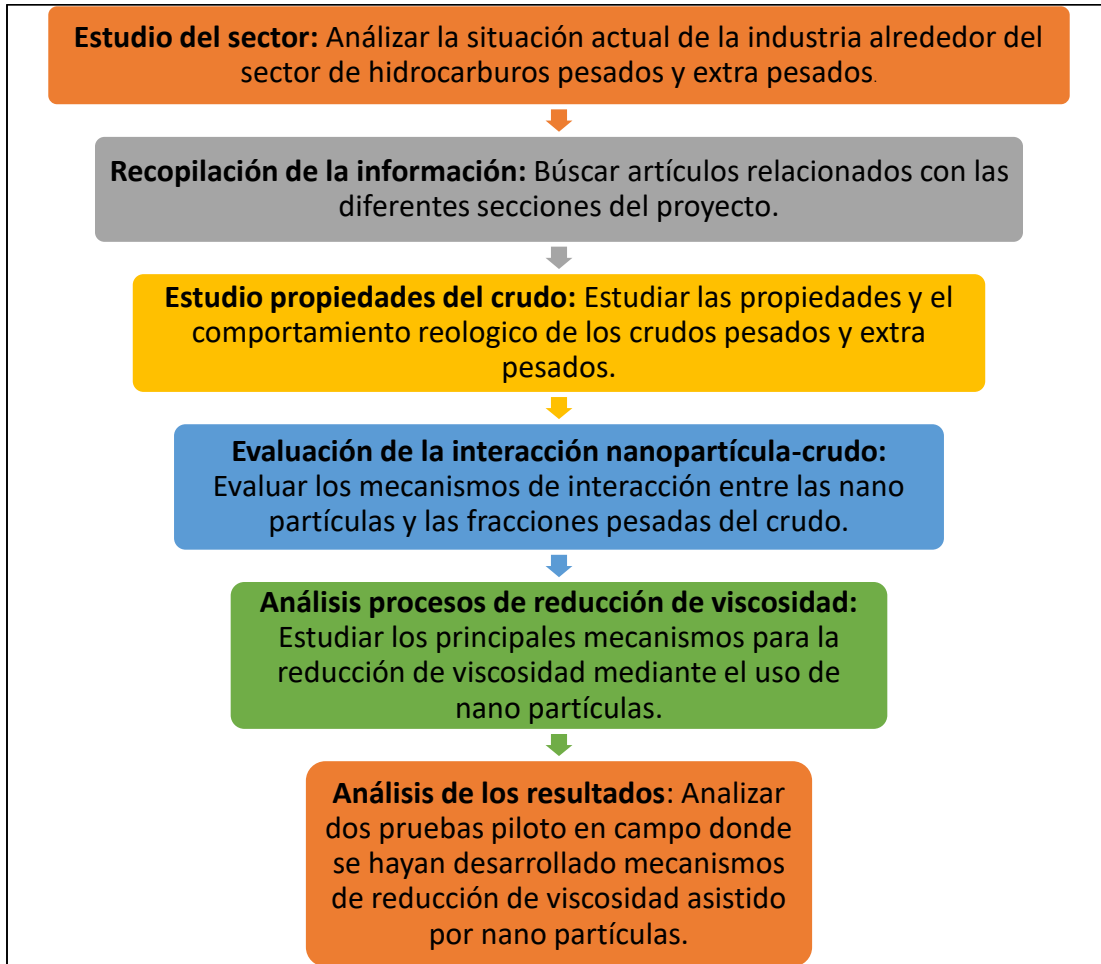
La nanotecnología abarca la ciencia, la ingeniería y la tecnología a nanoescala, que es de aproximadamente 1 a 100 nanómetros. La nanotecnología, que abarca la ciencia, la ingeniería y la tecnología a nanoescala, implica la obtención de imágenes, la medición, el modelado y la manipulación de la materia a nanoescala[37].

2. METODOLOGIA

2.1 Diagrama de flujo

Figura 1.

Diagrama de flujo.



Nota. Diagrama de diagrama de flujo para desarrollo de la metodología de investigación

2.2 Lugar

Todo el proyecto se realizó de manera digital mediante el uso de internet y el ingreso a distintas bases de datos de bibliotecas institucionales. No se realizó ningún estudio experimental.

2.3 Materiales

Los materiales usados fueron:

-Artículos indexados por revistas nacionales e internacionales.

-Tesis nacionales e internacionales.

2.3 Equipos

-Herramientas para reuniones virtuales: Google Meet y Zoom.

-Herramientas para búsqueda de fuentes bibliográficas: Google Scholar.

-Internet

-Herramientas para organización, gestión y administración del contenido: Google Drive.

-Herramientas para estructuración de los datos de graficas: WebPlotDigitizer

-Computadores y celulares

-Herramientas para la referenciación y citación: Microsoft Word (EndNote)

-Herramientas para solicitud de permisos y derechos de tablas, figuras y graficas:
CopyRight Clearance Center

2.4 Métodos de análisis documental

2.4.1 Análisis de la situación actual de la industria alrededor del sector de hidrocarburos pesados y extra pesados

Con la creciente demanda mundial de petróleo, los yacimientos de crudos pesados y extra pesado se han convertido en un recurso de gran interés los cuales representan al menos la mitad de todo el petróleo recuperable (AIE). La mayoría de los crudos pesados se encuentra en las siguientes regiones: el Cinturón de Orinoco (Venezuela), Alberta (Canadá), algunas regiones del Golfo de México, y el noreste de China[36] .Sin embargo , este tipo de crudo tiene propiedades fisicoquímicas desfavorables como una baja gravedad °API (American Petroleum Institute), inferiores 20 °API [37], y una alta viscosidad que afectan negativamente a la calidad de estos crudos, lo que disminuye su valor y competitividad en el mercado al tiempo que aumenta los costos operativos relacionados con su producción/recuperación y transporte [3, 38]. Estas limitaciones se

asocian comúnmente con un alto contenido de compuestos pesados, formados principalmente por resinas y asfaltenos. Estos últimos son algunas de las moléculas de petróleo crudo más complejas y, debido a esta complejidad, ningún estudio las ha descifrado en su totalidad. Además, estos crudos son conocidos por un alto contenido de heteroátomos. [39, 40], como el oxígeno (O), el nitrógeno (N) y el azufre (S), que generan momentos dipolares induciendo la auto asociación entre las moléculas de asfaltenos [40, 41]. La capacidad de auto agregación de los asfaltenos y la interacción de las resinas con los asfaltenos supramoleculares, dan lugar a la formación de una red viscoelástica, que es la principal causa de la alta viscosidad típicamente observada en este tipo de fluidos[42].

2.4.2 Recopilación de la información

La recopilación de información se realizó usando como fuente principal los artículos y tesis relacionadas con las secciones del proyecto. Cada artículo era examinado, analizado y registrado en una tabla donde se colocaba como comentarios los puntos claves que podrían funcionar como fuente referente a cada tema o sección del proyecto. Posteriormente se correlacionaba con artículos similares para no tener una sola fuente de referencia y encontrar factores comunes. Las secciones se dividían en ideas principales y para cada idea también existía un artículo registrado en la tabla, una vez terminadas todas las ideas de una sección se procedía a recopilar los factores principales de cada artículo para sustentar los pilares de la sección e iniciar la redacción. Luego de finalizar la redacción, la sección era sometida a revisión para validar y corregir datos, tablas, gráficos, contenido y estructura. Una vez finalizada la validación reiniciaba la metodología para la siguiente sección. Empezando siempre por dividir la sección en ideas principales o hitos para luego iniciar la búsqueda de fuentes bibliográficas que iban siendo registradas en la tabla.

2.4.3 Estudio de las propiedades del crudo

Las propiedades fisicoquímicas del petróleo crudo están relacionadas con su calidad de procesamiento y comercialización y explican su clasificación en crudos ligeros, intermedios, pesados y extrapesados[29]. Entre las características predominantes de los crudos pesados y extrapesados se encuentran sus propiedades reológicas

desfavorables como altas viscosidades y su baja gravedad que no supera los 20 ° API [37]. Por lo tanto, estos crudos se clasifican como de baja calidad[43]. Además, su movilidad limitada genera problemas durante la extracción, el transporte [16, 38] y refinando [44]. Sin embargo, estas propiedades no son las únicas en su impacto negativo. El comportamiento reológico también causa problemas considerando que estos aceites tienen un alto contenido de compuestos pesados, principalmente asfaltenos y resinas [45].

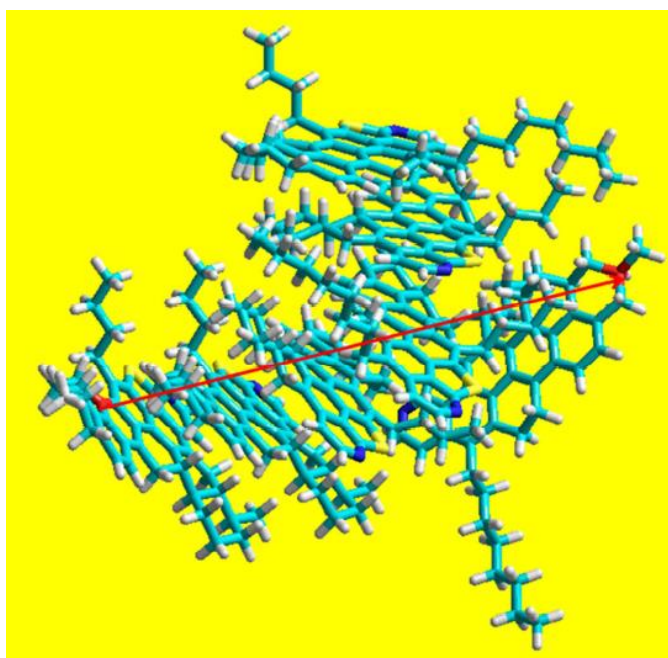
Los crudos pesados están compuestos de resinas, saturados, aromáticos y asfaltenos (SARA) [46], en el que el contenido de asfaltenos y resinas influye significativamente en el comportamiento debido a su complejidad. Los asfaltenos son compuestos aromáticos muy polares debido a la presencia de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno y azufre) en su estructura molecular. Los heteroátomos producen un momento dipolar elevado que permite que los asfaltenos se autoasocien. Esta capacidad, junto con la presencia de resinas, conduce a la formación de una microestructura 3-D, la cual conforma la red viscoelástica y reduce la movilidad de los crudos al aumentar su viscosidad[47].

Además, según estudios previos, los asfaltenos pueden describirse por su solubilidad y por su supresión de la separación de fases (SPS) [48], que se refiere a la formación y mantenimiento en solución de una nueva fase de núcleos a partir de las subfracciones de asfaltenos. De esta forma, los asfaltenos se establecen como una mezcla que se divide en dos subfracciones, A1 y A2 [48, 49]. Esta mezcla de asfaltenos puede presentar múltiples mecanismos de interacción para ambas fracciones; sin embargo, la fracción A1 interactúa predominantemente a través de enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones ácido-base, mientras que en la fracción A2 predominan las interacciones de apilamiento. Las moléculas de tipo A1 son solubles en tolueno a concentraciones muy bajas (aproximadamente 90 mg/L). A esta concentración, se produce la separación de la fase sólida, formando núcleos en los que predominan las moléculas de tipo A1. Esta separación es la principal causa de la tendencia a la autoagregación de los asfaltenos. Sin embargo, para que los asfaltenos permanezcan en solución, la fracción A2 debe estar presente, puesto que cuando se

intercalan con moléculas tipo A1 penetran en sus microporos, inhibiendo así el crecimiento de los núcleos y la separación de las fases [49]. Por esta razón, estos núcleos se consideran una solución sólida de A1-A2 [48, 49]. En la imagen 4 se muestra un modelo de mecánica molecular que simula la fase del núcleo mencionada anteriormente.

Imagen 3.

Representación gráfica de un modelo molecular de un asfaltenos



Nota. Representación de la un asfalteno, fracción A1 Y A2.Tomado de [48]

En los crudos ligeros, las interacciones asfaltenos-asfaltenos tienden a producir una falta de estabilidad en la matriz fluida y se precipitan para posteriormente depositarse [50]. Así, las resinas juegan un papel muy importante en la estructura de los crudos pesados, debido a su polaridad y a que interactúan con los agregados de asfaltenos colocándose en su superficie para penetrar los microporos de los mismos y romper el sistema de agregación proporcionando tal estabilidad[51-53]. Las resinas tienen una alta afinidad con la fracción A1 que se encuentra en solución debido a la fracción A2.

Por lo tanto, las resinas entran en una especie de "competencia" con la fracción A2 por los sitios activos de la fracción A1[51]. Esto da como resultado una microestructura tridimensional que desencadena un comportamiento pseudoplástico característico de un fluido no newtoniano[54].

Los crudos pesados y extrapesados se consideran mezclas coloidales porque las fracciones pesadas se dispersan y estabilizan adecuadamente en la mezcla, sin embargo, no existe un proceso de solución[55, 56]. En consecuencia, las fracciones pesadas se estabilizan en la fase continua, principalmente porque las resinas evitan la precipitación de asfaltenos. Estos efectos de estabilidad están relacionados con su comportamiento reológico no newtoniano como la tixotropía, la viscoelasticidad [57] y punto cedente [58]. El comportamiento tixotrópico se caracteriza por una disminución de la viscosidad con el tiempo a medida que el fluido sufre un esfuerzo cortante, de la misma manera que aumenta su viscosidad con el tiempo cuando el flujo es terminado [59, 60]. Este comportamiento se produce porque las fuerzas de interacción generadas por la red viscoelástica no son lo suficientemente fuertes para soportar el esfuerzo cortante cuando el fluido está en movimiento y la microestructura del petróleo crudo se descompone[48]. Sin embargo, tan pronto como se deje reposar el fluido, esta red se puede reconstruir. El impacto de las mezclas tixotrópicas es más severo a bajas temperaturas, introduciendo problemas asociados con procesos superficiales como la obstrucción del flujo en tuberías[61], formación de gel y dificultades para reiniciar las operaciones después de que el fluido ha estado estático [62].

La viscoelasticidad se refiere al comportamiento de un fluido con propiedades entre las de un sólido puro y un líquido puro [56]. Se relaciona comúnmente con la tixotropía y, aunque todos los fluidos tixotrópicos son viscoelásticos, no todos los fluidos viscoelásticos son tixotrópicos. Por lo tanto, los crudos pesados y extrapesados exhiben un comportamiento viscoelástico [57]. Además de estas dos propiedades, los fluidos pueden demostrar un punto cedente representando por el esfuerzo cortante mínimo requerido para que el fluido comience a fluir. Todos los fluidos pueden exhibir diferentes comportamientos reológicos, especialmente cuando las condiciones varían.

Esta variabilidad es la razón por la que, para comprender la causa de estos comportamientos, es necesario comprender su composición y estructura [47, 63].

Las redes viscoelásticas son la principal causa de las altas viscosidades de los crudos pesados. La viscosidad es una de las propiedades más complejas cuando se trabaja con crudos pesados y extrapesados porque exhiben una gran resistencia al flujo a través del ambiente poroso y las tuberías debido a los efectos de cohesión y adherencia de sus partículas internas[30]. Estos efectos son problemáticos en las condiciones del yacimiento y en la superficie.

2.4.4 Evaluación de la interacción entre la nanopartícula y las fracciones pesadas del crudo

La interacción entre nanopartículas y fracciones pesadas de petróleo se basa principalmente en un proceso de adsorción [64-66]. El fenómeno de adsorción ocurre cuando un sólido puede retener partículas de un fluido en su superficie después del contacto con el fluido. Describe la capacidad de la nanopartícula para retener asfaltenos en su superficie. Existen dos tipos de adsorción: i) adsorción física o fisorción y ii) adsorción química o quimisorción. El primer tipo es reversible y está causado por fuerzas de atracción electrostáticas o dipolares entre los asfaltenos y la superficie de la nanopartícula. El segundo es irreversible, se produce a través de uniones químicas.[63], y se debe al hecho de que los productos son diferentes de los reactivos después de la desorción [67].

Debido a que los iones no son comunes en los asfaltenos, es difícil lograr una interacción química. Esta interacción es comúnmente un proceso de fisorción, caracterizado por sus fuerzas débiles (Van der Waals y dipolares) [65].

Para comprender mejor el proceso de interacción entre nanopartículas y asfaltenos, el modelo de equilibrio líquido-sólido (SLE) fue desarrollado. En este modelo se estudia el comportamiento de las isothermas de adsorción, teniendo en cuenta que la forma de su curva es significativa para comprender el fenómeno adsorptivo en términos de afinidad y selectividad[65]. Las isothermas de adsorción de asfaltenos en la superficie de diferentes sólidos están relacionadas con la concentración inicial de adsorbato (C_0) y la cantidad adsorbida en el balance (q), teniendo en cuenta tres parámetros principales: La

constante de la ley de Henry (H), constante en i- reacciones mer (K), y la cantidad máxima de adsorción (q_m). Bajo estos parámetros, el proceso de adsorción de asfaltenos en la superficie de la nanopartícula puede explicarse en dos etapas principales. La primera etapa implica la formación de una monocapa representada por las isothermas tipo I [68-70] compuesto principalmente por las fracciones más polares. Esta capa presenta las interacciones más fuertes entre nanopartículas y asfaltenos [48]. Una vez que se ha saturado la monocapa, es decir que se han ocupado todos los sitios activos de la superficie de la nanopartícula, comienza la segunda etapa, durante la cual se forman otras capas por encima de la monocapa [71]. Las interacciones en esta etapa son entre asfalteno-asfalteno, por lo que tienden a ser más débiles. Así, continúa la formación de una multicapa. La mayoría de los estudios se han centrado en comprender los fenómenos de adsorción de los asfaltenos y las nanopartículas que siguen predominantemente a las isothermas de tipo I y tipo III. Estas reacciones dependen de la complejidad de la autoasociación de asfaltenos debido a su influencia en la interacción entre adsorbato y adsorbente[66].

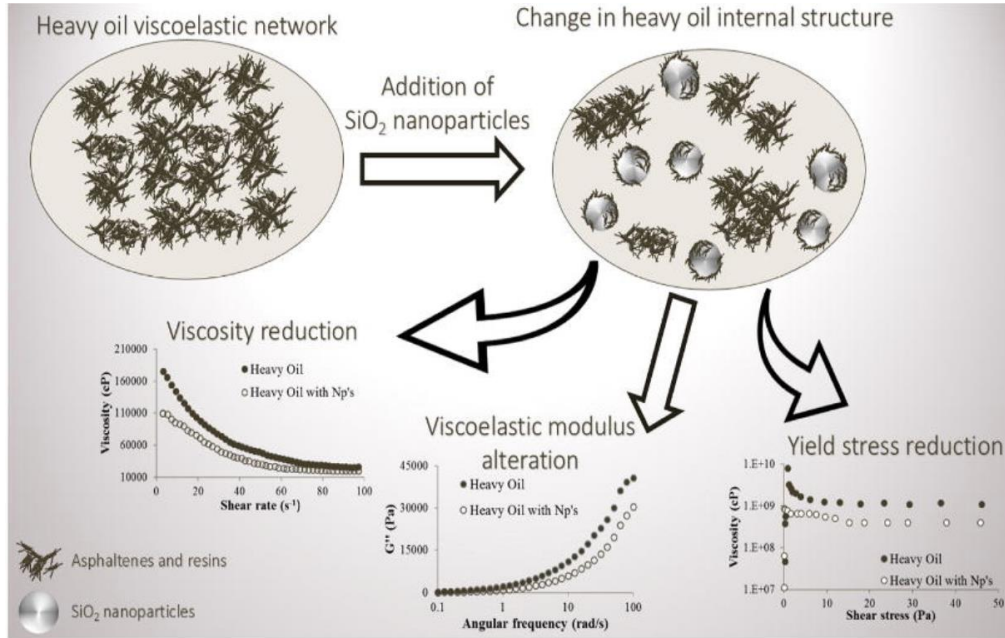
Cuando se agregan nanopartículas al petróleo crudo, interactúan directamente con la fracción A1 debido a que la interacción entre la nanopartícula y la fracción A1 es mayor que las fuerzas de atracción entre las moléculas A1-A1 [72]. La fracción A1 tiene una polaridad más alta que la A2 y, por lo tanto, la solubilidad más baja. En estas condiciones, la fracción A1 se atrae más fuertemente a la superficie de la nanopartícula. Durante este proceso, la nanopartícula extrae la fracción A1 de la red viscoelástica para retenerla en su superficie. Esta actividad reduce el tamaño del agregado y posteriormente altera la microestructura del petróleo crudo alterando la red viscoelástica de asfaltenos[73]. Aunque las resinas de tipo I presentes en la red viscoelástica pueden afectar las interacciones nanopartícula-asfaltenos, estudios recientes han demostrado que la adsorción de resinas depende únicamente de su naturaleza química y afinidad por la nanopartícula[72]. La adsorción de asfaltenos es mayor que la adsorción de resinas. Por tanto, la presencia de resinas pierde importancia en el proceso de adsorción de asfaltenos.

Las nanopartículas pueden adsorber ciertos componentes pesados del petróleo crudo, como los asfaltenos y las resinas. Sin embargo, estudios previos han demostrado que las nanopartículas tienen una mayor afinidad por los asfaltenos que por las resinas [73, 74]. Estudios evaluaron tres nanopartículas de diferentes naturalezas químicas utilizando isotermas de adsorción. Los resultados mostraron una capacidad de adsorción en el orden $\text{SiO}_2\text{A} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Como resultado, es posible afirmar que cuanto mayor es la capacidad de adsorción, mayor es la capacidad de la nanopartícula para reducir el tamaño agregado de los asfaltenos[22].

La reducción de viscosidad asistida por nanopartículas se debe al cambio de microestructura de los crudos pesados. Como se muestra en la imagen 5, la matriz de aceite cambia con la adición de nanopartículas de SiO_2 que rompen la red viscoelástica formada por agregados de asfaltenos en presencia de resinas. De esta forma, la disrupción de la red viscoelástica es responsable de generar una disminución en la viscoelasticidad del fluido y el comportamiento de la tensión de fluencia, que conduce a la reducción de la viscosidad.

Imagen 4.

Cambio de la estructura interna del aceite pesado en presencia de nanopartículas de SiO₂.



Nota: representación gráfica red viscoelásticas de crudos pesados en presencia y en ausencia de nanopartículas SiO₂. Tomado de [21]

2.4.4.i Efecto de las propiedades texturales. Las propiedades texturales de las nanopartículas juegan un papel importante en la interacción asfaltenos-nanopartículas, principalmente influyendo en su capacidad de adsorción por los asfaltenos. Estas propiedades incluyen rugosidad [62], área superficial, tamaño [75] y diámetro hidrodinámico [76]. Varios autores han considerado la rugosidad como un parámetro principal en la formación de la monocapa en el proceso de adsorción, debido a que consiste en que la fracción A1 ocupa los sitios de nanopartículas activas y posiblemente genera un bloqueo de la superficie por efectos estéricos. Montes et al. [62] evaluaron el efecto de las propiedades texturales de cuatro nanopartículas de SiO₂ obtenidas de diferentes rutas de síntesis y precursores de silicio y concluyeron que la disponibilidad de sitios de superficie activa afecta sustancialmente el proceso de

adsorción. Sin embargo, la rugosidad y el área de la superficie también juegan un papel importante en este fenómeno.

2.4.4.ii Efecto de la concentración. Varios autores se han centrado en evaluar los efectos de la concentración de nanopartículas en la reducción de la viscosidad de los crudos pesados [21, 25, 72]. El cambio en la viscosidad del petróleo crudo en presencia de nanopartículas a diferentes concentraciones que van desde 10 mg/L a 10000 mg/L vs. velocidad de cizallamiento, que no excede los 75 s⁻¹. Como se señaló, la forma de la curva indica un comportamiento de adelgazamiento típico de un fluido no newtoniano [21]; cuando se agregan las nanopartículas, la viscosidad se reduce. Este comportamiento se potencia aumentando la concentración de nanopartículas hasta 1000 mg/L, considerada como la concentración óptima. A una concentración de 10.000 mg/L, todavía se observa una reducción de la viscosidad, pero en menor grado. Esta observación es el resultado de los efectos de empaquetamiento de las partículas, que podrían bloquear los sitios activos de las nanopartículas y, por lo tanto, reducir la interacción energía / fuerzas [25]. Otra razón por la que 1000 mg/L se considera una concentración óptima está relacionada con el tamaño de la nanopartícula porque la concentración afecta directamente su tamaño, y se pretende que tenga un tamaño pequeño para brindar mayor disponibilidad de sitios activos en su superficie [75].

2.4.4.iii Efecto de la naturaleza química. Varios estudios han evaluado la reducción de la viscosidad en presencia de múltiples tipos de nanopartículas, incluida la alúmina, sílice, hierro y níquel, entre otros. La modificación de la acidez superficial de la nanopartícula también ha sido evaluada por varios autores, quienes determinaron que dicha modificación puede afectar sus fuerzas de interacción. La observación anterior depende principalmente del número de centros básicos y ácidos del asfaltenos específico [25] y la composición química de la nanopartícula. Como resultado, varios estudios comparativos han evaluado la capacidad de la nanopartícula para reducir la viscosidad en función de su acidez superficial [75].

La reducción de la viscosidad está relacionada con la capacidad de adsorción de la nanopartícula y, por lo general, una mayor capacidad de adsorción da como resultado una mayor reducción de la viscosidad.

Esta evidencia nos permite especular que los mecanismos de reducción de la viscosidad dependen en gran medida del proceso de adsorción a través de interacciones polares entre la superficie de la nanopartícula y los asfaltenos. Estas fuerzas se generan comúnmente por interacciones ácido-base, que se pueden medir mediante un valor de afinidad de adsorción representado por la constante de afinidad (H) [77]. Las nanopartículas han demostrado un mejor rendimiento cuando se funcionalizan con otros elementos metálicos. Esta mejora se debe principalmente a la mayor selectividad de los sitios activos de la nanopartícula acompañada de una mayor capacidad de estabilización de los asfaltenos en la superficie de la nanopartícula [78].

2.4.4 *Análisis de los procesos para la reducción de viscosidad de los crudos pesados y extra pesados*

2.4.5. i Reducción del consumo de disolventes para transporte. El desarrollo de estos mecanismos se da principalmente en transporte e instalaciones. Las características de los crudos pesados también hacen que estos procesos sean más complejos. Su alta viscosidad conduce al uso de disolventes que generan una mezcla entre crudos ligeros y crudos pesados que equilibra las viscosidades y mejora la movilidad del crudo. Estos disolventes pueden ser líquidos como la nafta y diesel o gases como el CO₂. La adición de nanopartículas para procesos en frío en el transporte reduce el consumo de nafta y aumenta la perdurabilidad de la reducción de viscosidad [79]. Este resultado se basa en dos supuestos principales: (i) disolución por solvente de fracciones de crudo pesado y (ii) redistribución de la red viscoelástica generada por los procesos de absorción y capacidad catalítica de las nanopartículas[80].

Para formar el nanofluido, las nanopartículas deben dispersarse en el fluido de acarreo. Esta acción da como resultado un efecto sinérgico que conduce a un mejor desempeño en la reducción de la viscosidad.

2.4.5.ii Cavitación ultrasónica. La cavitación ultrasónica implica la irradiación de ultrasonidos para desagregar los asfaltenos. Este fenómeno es causado por un aumento de energía resultante de la vibración a la que fueron expuestos, disminuyendo así la capacidad del asfaltenos para interactuar con otras moléculas de asfaltenos [26, 81]. Otro fenómeno que puede ocurrir en la cavitación es la mejora por formación de

burbujas. Estas burbujas son inestables y, al colapsar, generan un aumento de temperatura y presión en el crudo, logrando romper las fracciones pesadas del aceite, que luego son hidrogenadas por un donante de hidrógeno [24, 81, 82]. Montes et al. [24] evaluaron la reducción de la viscosidad por cavitación ultrasónica asistida por nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con nanocristales de Ni. Las nanopartículas añadidas generaron un efecto sinérgico y redujeron la viscosidad mediante tres mecanismos: adsorción, desagregación y mejora.

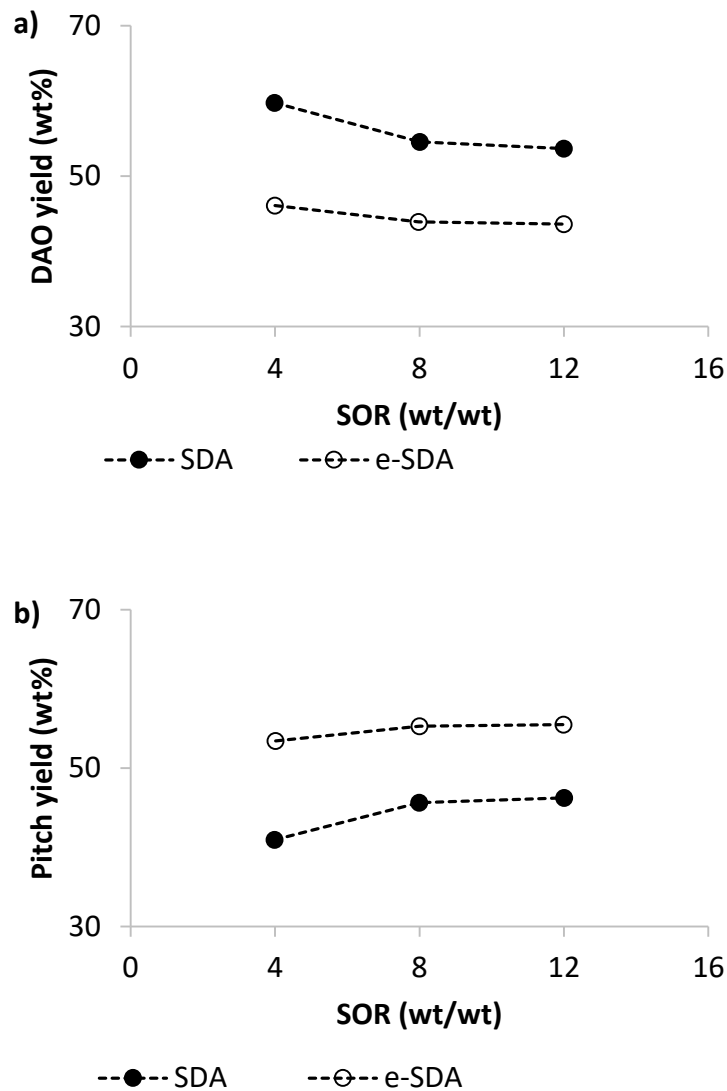
2.4.5.iii Desasfaltado. El desasfaltado por solvente (SDA) consiste en remover la fracción pesada del crudo, dando como resultado la separación de dos fracciones: desasfaltado crudo (DAO) y brea (asfaltenos y resinas) [6]. Esta separación se logra mediante la adición de altas cantidades de solventes al crudo donde los asfaltenos no son estables, provocando que se autoagreguen y precipiten aún más para que, debido a los efectos de la gravedad, se depositen posteriormente [6, 83] y forman residuos conocidos como brea. El desasfaltado se realiza para mejorar la calidad del petróleo crudo y reducir la viscosidad al eliminar los agregados de asfaltenos del DAO.

Guzman y col. evaluó el efecto de las nanopartículas de SiO₂ en un proceso de desasfaltado con solvente para mejorar la calidad de la DAO, comparando el SDA convencional y el desasfaltado con solvente mejorado (e-SDA) con nanopartículas de SiO₂[84]. Los resultados incluyeron un aumento en la gravedad API del 14% bajo el aerosol e-SDA, así como una reducción en la viscosidad en DAO superior al 50% en comparación con el desasfaltado convencional, causado por los efectos sinérgicos de las nanopartículas de Si₂O en el rendimiento de la brea y la DAO. Como se muestra en la Grafica 1, los rendimientos de DAO y tono son inversamente proporcionales cuando a) el tono aumenta y b) el DAO disminuye. Esto ocurre porque a medida que aumenta la relación de disolvente a aceite (SOR), las resinas se solubilizan, lo que les impide desempeñar su papel como agentes interfaciales con los asfaltos. Por lo tanto, los asfaltenos se agregan y precipitan, aumentando el rendimiento de la brea y disminuyendo la presencia de asfaltos en DAO, mejorando así su calidad. El desasfaltado en presencia de nanopartículas (e-SDA) proporciona un mayor rendimiento de brea debido al fenómeno de adsorción entre nanopartículas de sílice y asfaltenos [85-87], debido a que adsorberlos en su superficie facilita su precipitación y

separación de la matriz oleosa. Además, el desasfaltado con disolvente mejorado (e-SDA) reduce la cantidad necesaria de disolvente en el proceso.

Grafica 1.

Efecto de la relación de disolvente a aceite en a) DAO y b) rendimientos de brea para SDA con (e-SDA) y sin (SDA) nanopartículas de SiO₂.



Nota. Representación gráfica de la relación del Pitch y el DAO VS el SOR. Tomado de [84]

2.4.6 Pruebas de campo

La industria petrolera colombiana ha expresado gran interés en desarrollar nanotecnología para la reducción de la viscosidad debido a su gran cantidad de crudos pesados y extrapesados. Como resultado, con la asistencia del Estado, la academia y la industria, Colombia se ha posicionado como uno de los países pioneros en la aplicación de campo de nanofluidos / nanopartículas.

Chichimene y castilla

Zabala y col. [27] evaluó la mejora de la movilidad del crudo pesado en dos campos colombianos mediante la reducción de la viscosidad utilizando nanofluidos a base de aceite (OBN) que contienen nanopartículas. El campo A produjo un crudo extra-pesado de 8 ° API y el yacimiento mostró una permeabilidad entre 800 y 400 mD y una porosidad entre 16 y 20%. El campo B produjo un crudo pesado de 13 ° API y el yacimiento mostró una permeabilidad entre 500 y 1000 mD y una porosidad entre 16 y 22%.

El estudio desarrolló una prueba de desplazamiento de un medio poroso con tapones de núcleo de cada campo en condiciones de yacimiento y obtuvo un aumento en la recuperación de petróleo. Se realizaron dos ensayos de campo en cada campo. En el campo A, en elCHA y CHB A los pozos se les inyectaron 86 bbl y 107 bbls de nanofluido, respectivamente. Después de la inyección de nanofluidos, los pozos se cerraron para un proceso de remojo durante 12 h. Los resultados mostraron un aumento instantáneo en la tasa de petróleo de aproximadamente 310 bopd para el pozo CHA y 87 bopd para CHB, principalmente debido a la reducción de la viscosidad del crudo. En los primeros 9 días después del trabajo, hubo una reducción de la viscosidad de aproximadamente un 98%. Los autores concluyeron que el tratamiento fue económicamente viable puesto que el aumento de la producción se prolongó hasta el día 269 y el capital invertido se recuperó en los primeros 90 días.

En el Campo B, los pozos piloto fueron CNA y CNB en los que se inyectaron 200 bbls y 150 bbls de nanofluidos, respectivamente, a un ritmo lento. Después de la inyección de nanofluidos, los pozos se cerraron para el proceso de remojo durante

aproximadamente 12 a 18 horas. Los aumentos de producción fueron de 270 bopd y 280 bops para los pozos CNA y CNB, respectivamente. La eficacia del tratamiento en el campo B se mantuvo durante 174 d. Si bien el desempeño en el campo A fue superior, el capital invertido se recuperó en solo cuatro meses. Además, el tratamiento logró una reducción de la viscosidad del 47% en los primeros 30 días.

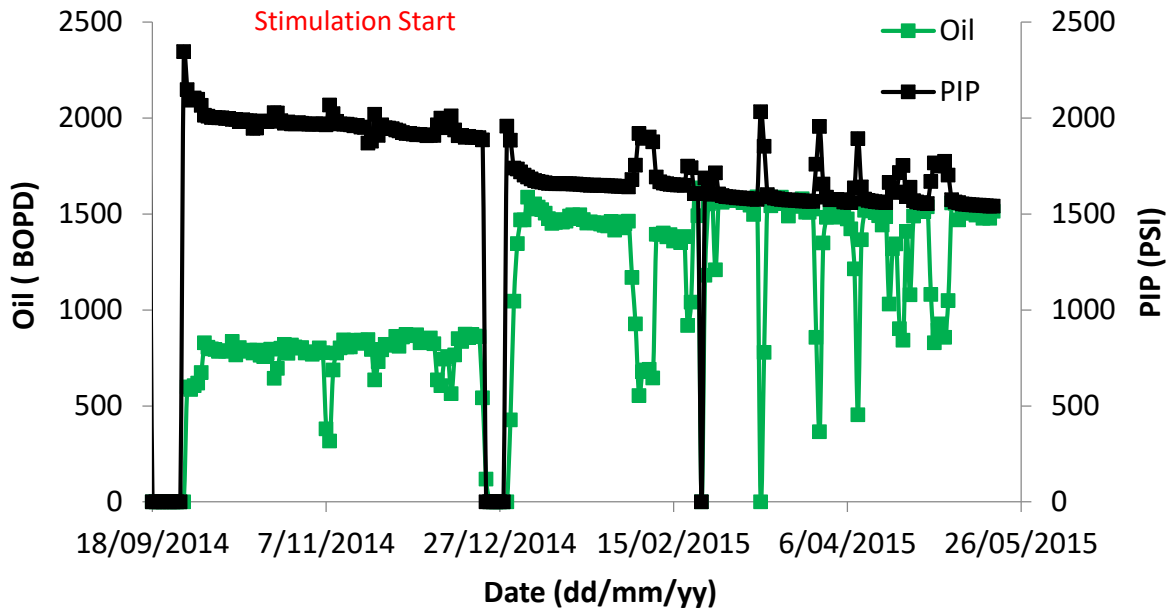
Ackacias

Se aplicó otra prueba de campo en el pozo C, en la cual se aplicó un proceso de estimulación con nanofluidos usando tubería flexible, para mejorar la movilidad del petróleo y la reducción de la viscosidad para reducir los gastos operativos y el consumo de nafta y otros solventes. El trabajo se aplicó en un campo de crudo pesado en Colombia en el que la viscosidad fue de aproximadamente 608.600 cP a 86 ° F.

La prueba comenzó inyectando 45 bbl de preflujo en el pozo C para aumentar la eficiencia de las nanopartículas. Posteriormente, se inyectaron 150 bbl de nanofluidos y 101 bbl de píldora orgánica y se desplazaron por 32 bbl de salmuera para disminuir la tensión interfacial. Después de la inyección de nanofluidos, el pozo se cerró para un proceso de remojo de 12 h. La Grafica 2 muestra la curva de producción del pozo C antes y después de la estimulación asistida por nanofluidos. Antes de la estimulación, se produjeron 861 BOPD. El 27 de diciembre del año 2014, la estimulación del pozo C comenzó a incrementar la tasa de producción y se logró un incremento de aproximadamente 600 BOPD. Tres meses después, la producción alcanzó un valor promedio de 1600 barriles al día y se mantuvo en ese nivel de producción.

Grafica 2.

Producción de pozos antes y después de la estimulación asistida por nanofluidos y pozos PIP vs. tiempo.

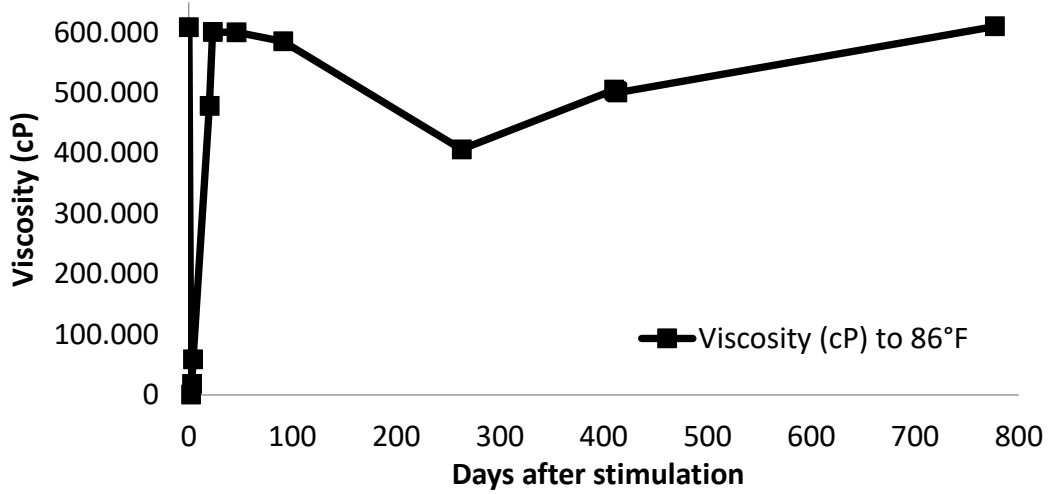


Nota. Producción de pozos en presencia y ausencia de nanopartículas.

El aumento de la producción estuvo directamente relacionado con la reducción de la viscosidad y la reducción de la viscosidad se debió a la capacidad de adsorción de la nanopartícula. Antes de que prosiga la estimulación asistida por nanofluidos, se logró una reducción de viscosidad de aproximadamente 82% Grafica 3. Por lo tanto, durante tres meses, hubo una reducción de aproximadamente el 100% en el consumo de nafta. La viscosidad alcanzó su valor inicial 800 días después del ensayo. Aproximadamente a los 10 meses de la estimulación, se reportó una ganancia superior a USD 2,1 millones con una inversión de aproximadamente USD 738 mil, mostrando una alta relación costo-beneficio del proyecto.

Grafica 3.

Reducción de la viscosidad a 86° F vs. tiempo.



Nota. Representación de la reducción de la viscosidad en presencia de nanopartículas.

4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

- La metodología implementada para la examinación, análisis y extracción de información de las fuentes bibliográficas optimizo los tiempos de investigación y fue vital para darle cumplimiento a los objetivos planteados.
- La previa organización y estructuración de las fuentes bibliográficas garantizo el correcto desarrollo del artículo.
- La red visco elástica es la principal causa de las altas viscosidades que presentan los crudos pesados y extra-pesados, de esta manera la disrupción de esta red representa el mecanismo común y esencial que se debe optimizar mediante el uso de nanoparticula/ nanofluidos para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados.
- La presencia de heteroatomos y resinas en los crudos induce a la formación de la red visco elástica, por lo que el estudio del comportamiento de las resinas cobra relevancia para futuros proyectos de investigación.
- La interacción entre las nanoparticulas y los asfaltenos se da principalmente por procesos de fisisorción entre la fracción A1 y la superficie de las nanoparticulas. Entendiendo esto, la naturaleza química de la nanoparticula y de la fracción A1 de los crudos afectan los mecanismos para la reducción de la viscosidad.
- Las nanopartículas no solo cumplen la función de reducir la viscosidad, sino que también tiene un efecto sobre su perdurabilidad, que es un factor importante en la reducción de la viscosidad de los crudos pesados, pues puede reducir los costos de dilución para el transporte de estos crudos.
- Los casos de pruebas piloto arrojan resultados positivos, estos resultados además de estar basados en la reducción de la viscosidad de los crudos, tienen en cuenta

en igual medida la perdurabilidad de la reducción de la viscosidad en los crudos como criterio fundamental en el análisis técnico financiero de las pruebas piloto.

5. CONCLUSIONES

El uso de nanopartículas en procesos de reducción de viscosidad para crudos pesados y extra-pesado ha demostrado ser favorable logrando la reducción de viscosidad de 98%, aumentando su producción y reduciendo los costos operativos.

Las redes viscoelásticas son la principal causa de las altas viscosidades de los crudos pesados. Por tal motivo, las nanopartículas tienen como función irrumpir las redes viscoelásticas con el fin obtener crudos más livianos.

Los crudos pesados tienen un alto contenido de asfaltenos y resinas, estos componentes son responsables del comportamiento complejo que posee este tipo de crudos.

La interacción entre nanopartículas y fracciones pesadas de petróleo se basa principalmente en un proceso de adsorción, pues la reducción de la viscosidad está relacionada con la capacidad de adsorción de la nanopartícula.

Una de las características principales de la nanopartícula para potencializar su efecto es su tamaño y concentración, las cuales se encuentran estrechamente relacionadas, varios autores obtuvieron como resultado que la concentración óptima de una nanopartícula es de 1000 mg/L logrando una mayor reducción de viscosidad y un tamaño pequeño para brindar mayor disponibilidad de sitios activos en su superficie.

En base a la literatura la nanopartícula de sílice se ha catalogado como la nanopartícula de mejor naturaleza química para la reducción de viscosidad, pues la presencia de su grupo hidroxilo logra potencializar su capacidad de adsorción.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Maya *et al.*, "Estatus de la recuperación mejorada de petróleo en Colombia," *Ecopetrol SA*, 2008.
- [2] K. E. Brown, "Overview of artificial lift systems," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 34, no. 10, pp. 2,384-2,396, 1982.
- [3] R. Urquhart, "Heavy oil transportation-present and future," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 25, no. 02, 1986.
- [4] K. Guo, H. Li, and Z. Yu, "In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review," *Fuel*, vol. 185, pp. 886-902, 2016.
- [5] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almaso, "Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 4, pp. 2194-2201, 2013.
- [6] J. M. Lee *et al.*, "Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process," *Fuel processing technology*, vol. 119, pp. 204-210, 2014.
- [7] S. Melcon, "Oil recovery by in situ combustion," ed: Google Patents, 1965.
- [8] P. Vanmeurs, M. H. Waxman, and H. J. Vinegar, "In-situ steam drive oil recovery process," ed: Google Patents, 1987.
- [9] D. B. Bennion, "An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 41, no. 11, 2002.
- [10] E. Guevara, J. Gonzalez, and G. Nuñez, "Highly viscous oil transportation methods in the Venezuela oil industry," in *Exploration, Production Downstream (Refining and Petrochemicals)-Fifteenth World Petroleum Congress*, 1997, pp. 495-502.
- [11] D. Rimmer, A. Gregoli, J. Hamshar, and E. Yildirim, "Pipeline emulsion transportation for heavy oils," ACS Publications, 1992.
- [12] J. CHARLOT, J. COUDERC, and J. LE PAGE, "Heavy oil processing. A synthesis of the Asvahl results," in *European Communities symposium. 3*, 1988, pp. 898-917.

- [13] B. M. Yaghi and A. Al-Bemani, "Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation," *Energy sources*, vol. 24, no. 2, pp. 93-102, 2002.
- [14] D. Joseph, R. Bai, K. Chen, and Y. Renardy, "Core-Annular Flows, Annual Review of Fluid Mechanics," 1997.
- [15] A. Miadonye, N. Latour, and V. Puttagunta, "A correlation for viscosity and solvent mass fraction of bitumen-diluent mixtures," *Petroleum Science and Technology*, vol. 18, no. 1-2, pp. 1-14, 2000.
- [16] A. Saniere, I. Hénaut, and J. Argillier, "Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge," *Oil & gas science and technology*, vol. 59, no. 5, pp. 455-466, 2004.
- [17] D. Montes, W. Orozco, E. A. Taborda, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Development of nanofluids for perdurability in viscosity reduction of extra-heavy oils," *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 1068, 2019.
- [18] N. A. Ospina Gómez, "Evaluación de la aplicación de nanofluidos para mejoramiento in-situ del crudo pesado," *Escuela de Química y Petróleos*, 2015.
- [19] L. Cardona Rojas, "Efecto de nanopartículas en procesos con inyección de vapor a diferentes calidades," *Ingeniería de Petróleos*, 2018.
- [20] R. Zabala, C. Franco, and F. Cortés, "Application of nanofluids for improving oil mobility in heavy oil and extra-heavy oil: a field test," in *SPE improved oil recovery conference*, 2016: Society of Petroleum Engineers.
- [21] E. A. Taborda, V. Alvarado, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles," *Fuel*, vol. 189, pp. 322-333, 2017.
- [22] E. A. Taborda, C. A. Franco, S. H. Lopera, V. Alvarado, and F. B. Cortés, "Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions," *Fuel*, vol. 184, pp. 222-232, 2016.
- [23] J. E. Aristizábal-Fontal, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Viscosity reduction of extra heavy crude oil by magnetite nanoparticle-based ferrofluids," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, no. 1-2, pp. 23-45, 2018.

- [24] D. Montes, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Reduction of heavy oil viscosity through ultrasound cavitation assisted by NiO nanocrystals-functionalized SiO₂ nanoparticles," *Dyna*, vol. 85, no. 207, pp. 153-160, 2018.
- [25] E. A. Taborda, C. A. Franco, M. A. Ruiz, V. Alvarado, and F. B. Cortes, "Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 2, pp. 1329-1338, 2017.
- [26] C. A. Franco, R. Zabala, and F. B. Cortés, "Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 157, pp. 39-55, 2017.
- [27] M. Paris de Ferrer, "Fundamentos de ingeniería de yacimientos," *Maracaibo: Ediciones Astro Data*, 2009.
- [28] F. H. Escobar Macualo, "Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos," *Neiva, Colombia: Universidad Surcolombiana*, 2000.
- [29] R. G. d. Santos, W. Loh, A. Bannwart, and O. Trevisan, "An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, no. 3, pp. 571-590, 2014.
- [30] L. M. C. Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia, 2002.
- [31] R. Whyman, "Piet WNM Van Leeuwen. Homogeneous catalysis—understanding the art. Kluwer, Dordrecht, 2004, 407 pp;(UK). ISBN 1-4020-1999-8," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 19, no. 8, pp. 994-994, 2005.
- [32] F. T. Alonso, *Catálisis heterogénea*. EDITUM, 1996.
- [33] N. Armas Marín, *Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [34] J. P. Bernabeu, M. Borrachero, J. Monzó, and L. Soriano, "Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland," *Materiales de Construcción*, no. 296, pp. 37-52, 2009.
- [35] R. Rinaldi, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization* (no. 13). Royal Society of Chemistry, 2014.

- [36] A. Hinkle, E.-J. Shin, M. W. Liberatore, A. M. Herring, and M. Batzle, "Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world," *Fuel*, vol. 87, no. 13-14, pp. 3065-3070, 2008.
- [37] A. Demirbas, H. Alidrisi, and M. Balubaid, "API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil," *Petroleum Science and Technology*, vol. 33, no. 1, pp. 93-101, 2015.
- [38] D. Escojido, O. Urribarri, and J. Gonzalez, "Part 1: Transportation of heavy crude oil and natural bitumen," in *13th World Petroleum Congress, 1991: World Petroleum Congress*.
- [39] O. C. Mullins, "The asphaltenes," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 4, pp. 393-418, 2011.
- [40] S. Asomaning and A. Watkinson, "Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes," *Heat Transfer Engineering*, vol. 21, no. 3, pp. 10-16, 2000.
- [41] M. Ghanavati, M.-J. Shojaei, and A. R. SA, "Effects of asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: experimental and modeling study," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 12, pp. 7217-7232, 2013.
- [42] O. C. Mullins *et al.*, "Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 3986-4003, 2012.
- [43] I. Hénaut, L. Barré, J. Argillier, F. Brucy, and R. Bouchard, "Rheological and structural properties of heavy crude oils in relation with their asphaltenes content," in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2001: Society of Petroleum Engineers*.
- [44] T. F. Yen and G. V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts, 2: Part B*. Elsevier, 2000.
- [45] S. W. Hasan, M. T. Ghannam, and N. Esmail, "Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 1095-1100, 2010.
- [46] S. Rudyk, "Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues," *Fuel*, vol. 216, pp. 330-340, 2018.

- [47] R. F. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D'Antona, and T. P. Lockhart, "Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels," *Langmuir*, vol. 21, no. 14, pp. 6240-6249, 2005.
- [48] S. c. Acevedo *et al.*, "Suppression of phase separation as a hypothesis to account for nuclei or nanoaggregate formation by asphaltenes in Toluene," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 6, pp. 6669-6677, 2018.
- [49] O. E. Medina, C. Olmos, S. H. Lopera, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Nanotechnology Applied to Thermal Enhanced Oil Recovery Processes: A Review," *Energies*, vol. 12, no. 24, p. 4671, 2019.
- [50] O. León *et al.*, "Adsorption of native resins on asphaltene particles: a correlation between adsorption and activity," *Langmuir*, vol. 18, no. 13, pp. 5106-5112, 2002.
- [51] J. Pereira and I. López, "Interacciones resinas-asfaltenos: correlación con la precipitación de asfaltenos," *Ciencia*, vol. 14, no. 1, 2011.
- [52] M. M. Lozano, C. A. Franco, S. A. Acevedo, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Effects of resin I on the catalytic oxidation of n-C 7 asphaltenes in the presence of silica-based nanoparticles," *RSC advances*, vol. 6, no. 78, pp. 74630-74642, 2016.
- [53] C. A. Franco, M. M. Lozano, S. Acevedo, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Effects of resin I on asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltenes/resin isotherms," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 264-272, 2016.
- [54] R. P. Chhabra, "Non-Newtonian fluids: an introduction," in *Rheology of complex fluids*: Springer, 2010, pp. 3-34.
- [55] R. Weltmann and H. Green, "Rheological properties of colloidal solutions, pigment suspensions, and oil mixtures," *Journal of Applied Physics*, vol. 14, no. 11, pp. 569-576, 1943.
- [56] J. Mewis and N. J. Wagner, "Thixotropy," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 147, pp. 214-227, 2009.
- [57] S. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, and M. Llanos, "Alumina-titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude," *Applied Catalysis A: General*, vol. 244, no. 1, pp. 141-153, 2003.

- [58] G. Ovarlez, L. Tocquer, F. Bertrand, and P. Coussot, "Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions," *Soft Matter*, vol. 9, no. 23, pp. 5540-5549, 2013.
- [59] A. Metzner and R. Otto, "Agitation of non-Newtonian fluids," *AIChE Journal*, vol. 3, no. 1, pp. 3-10, 1957.
- [60] S. Mortazavi-Manesh and J. M. Shaw, "Thixotropic rheological behavior of Maya crude oil," *Energy & fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 972-979, 2014.
- [61] F. S. Ribeiro, P. R. S. Mendes, and S. L. Braga, "Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils," *International journal of heat and mass transfer*, vol. 40, no. 18, pp. 4319-4328, 1997.
- [62] D. Montes, J. Henao, E. A. Taborda, J. Gallego, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Effect of Textural Properties and Surface Chemical Nature of Silica Nanoparticles from Different Silicon Sources on the Viscosity Reduction of Heavy Crude Oil," *ACS omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5085-5097, 2020.
- [63] J. Murgich, "Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins," *Petroleum science and technology*, vol. 20, no. 9-10, pp. 983-997, 2002.
- [64] C. A. Franco, T. Montoya, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Nioand pdo supported on fumed silica nanoparticles for adsorption and catalytic steam gasification of colombian c7asphaltenes," *Handbook on Oil Production Research; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA*, pp. 101-145, 2014.
- [65] S. Betancur Márquez, "Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfáltenos," *Escuela de Procesos y Energía*.
- [66] J. D. Guzmán, S. Betancur, F. Carrasco-Marín, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "Importance of the adsorption method used for obtaining the nanoparticle dosage for asphaltene-related treatments," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 2052-2059, 2016.
- [67] B. O'Shaughnessy and D. Vavylonis, "Irreversibility and polymer adsorption," *Physical review letters*, vol. 90, no. 5, p. 056103, 2003.

- [68] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221-2295, 1916.
- [69] S. Lowell and J. E. Shields, *Powder surface area and porosity*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [70] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [71] J. Delgado *et al.*, "Efecto de la adición de moléculas anfífilas sobre las propiedades de la película de asfaltenos en la interfase aire-agua," *Revista Ingeniería UC*, vol. 19, no. 2, pp. 16-24, 2012.
- [72] E. A. Taborda, C. A. Franco, V. Alvarado, and F. B. Cortés, "A New Model for Describing the Rheological Behavior of Heavy and Extra Heavy Crude Oils in the Presence of Nanoparticles," *Energies*, vol. 10, no. 12, p. 2064, 2017.
- [73] N. N. Nassar, "Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4116-4122, 2010.
- [74] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A novel solid–liquid equilibrium model for describing the adsorption of associating asphaltene molecules onto solid surfaces based on the “chemical theory”," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 8, pp. 4963-4975, 2014.
- [75] S. Betancur, J. C. Carmona, N. N. Nassar, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Role of particle size and surface acidity of silica gel nanoparticles in inhibition of formation damage by asphaltene in oil reservoirs," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 21, pp. 6122-6132, 2016.
- [76] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential—what they are and what they are not?," *Journal of controlled release*, vol. 235, pp. 337-351, 2016.
- [77] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles," *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, vol. 384, no. 1-3, pp. 145-149, 2011.

- [78] C. Huh, H. Daigle, V. Prigiobbe, and M. Prodanovic, *Practical Nanotechnology for Petroleum Engineers*. CRC Press, 2019.
- [79] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. P. Almas, "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges," *Applied Energy*, vol. 133, pp. 374-387, 2014.
- [80] E. A. Taborda, V. Alvarado, and F. B. Cortés, "Effect of SiO₂-based nanofluids in the reduction of naphtha consumption for heavy and extra-heavy oils transport: Economic impacts on the Colombian market," *Energy Conversion and Management*, vol. 148, pp. 30-42, 2017.
- [81] D. M. Pinzón, "Rheological Demonstration of Heavy Oil Viscosity Reduction by NiO/SiO₂ Nanoparticles-Assisted Ultrasound Cavitation," in *SPE Annual technical conference and exhibition*, 2018: Society of Petroleum Engineers.
- [82] D. Montes, E. A. Taborda, M. Minale, F. B. Cortés, and C. A. Franco, "Effect of the NiO/SiO₂ nanoparticles-assisted ultrasound cavitation process on the rheological properties of heavy crude oil: steady state rheometry and oscillatory tests," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 10, pp. 9671-9680, 2019.
- [83] G. Brons and J. M. Yu, "Solvent deasphalting effects on whole cold lake bitumen," *Energy & Fuels*, vol. 9, no. 4, pp. 641-647, 1995.
- [84] J. D. Guzmán, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "An enhanced-solvent deasphalting process: effect of inclusion of SiO₂ nanoparticles in the quality of deasphalted oil," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, 2017.
- [85] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almas, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 6, pp. 2899-2907, 2013.
- [86] C. A. Franco, N. N. Nassar, T. Montoya, M. A. Ruíz, and F. B. Cortés, "Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1610-1621, 2015.
- [87] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2831-2856, 2014.