

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE NANOPARTÍCULAS TIPO JANUS ÓXIDOS METÁLICOS/SIO₂ FUNCIONALIZADAS CON OXIDO DE COBRE DURANTE LA INYECCIÓN CÍCLICA DE VAPOR PARA LA REDUCCIÓN DE VISCOSIDAD EN LOSCRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS POR MEDIO DE UNA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.

**MIGUEL HERNAN PINEDA ALBARRACÍN
MIGUEL ANGEL COSMA GARCÍA**

**Proyecto integral de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

Director

Camilo Andrés Franco Ariza

Ingeniero de Petróleos

Orientadora

Adriana Milena Henao Bejarano

Geóloga

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

BOGOTA D.C.

2021

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del Presidente de Jurado

Nombre

Firma del Jurado

Nombre

Firma del Jurado

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA - PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA - PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA

Secretario General

Dr. JOSE LUIS MACIAS RODRIGUEZ

Decano General Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director del Programa de Ingeniería de Petróleos

Ing. JUAN CARLOS RODRIGUEZ ESPARZA

DEDICATORIA

*“Den gracias a Dios en toda situación porque esta es su voluntad
para ustedes en Cristo Jesús”*

*A mi tía Teresa Albarracín, a mis abuelos Ana de las Mercedes
Pineda, Juan Cristo Albarracín y Félix D´Valois Lombo, los ángeles
más hermosos que me miran y cuidan desde el cielo.*

*A mi madre Rosa María Albarracín y mi padre Félix Miguel Pineda
por su constante apoyo en cada una de las situaciones, por su
alegría, comprensión, por enseñarme que los mejores resultados
los consigues cuando trabajas en equipo y por ser las personas
que me impulsan día a día.*

*A mis hermanos Oscar, Jhon y Andrea por estar en los momentos
más difíciles brindándome consejos, enseñándome lo que es la
humildad y el apoyo incondicional.*

A mis sobrinos Silvana Pineda y Emmanuel Portilla.

MIGUEL HERNAN PINEDA ALBARRACÍN

DEDICATORIA

*“Por todo lo que tuve, por todo lo que tengo y por todo lo que
tendré, siempre daré... Gracias a Dios”*

*A mi familia, mi Mamá Luz Amparo García Ospina, mi Papá Jairo
Cosma Muñoz y a mi Hermana María Camila Cosma García, a ellos
por su esfuerzo para ayudarme a salir adelante, por su apoyo
incondicional y siempre estar presente en la formación de mi vida,
por ser siempre la fuerza que me impulsa a ser mejor cada día y
por el amor tan inmenso que tenemos.*

*A mi abuelo José Humberto García y a el Padre de mi Madrina
Víctor García que también fue un Padre para mí, ambos influyeron
con sabiduría en reflexiones, consejos y enseñanzas que me
ayudaron a crecer en la vida, y ahora siendo ángeles que me
cuidan desde el cielo.*

*A la Madre de mi Madrina Cecilia Baracaldo y a mi Madrina Mónica
García por la crianza que me brindaron y por encomendarme de
corazón en sus oraciones a Dios en todo y especialmente en este
proceso.*

*A mi tío Edison García por brindarme la posibilidad de estudiar esta
carrera y que por su sabiduría me regalaba grandes enseñanzas.*

*A mis amigos por brindarme fortaleza para poder culminar con
éxito este proceso, a mi tocayo Miguel Pineda por su apoyo y su
gran amistad durante la carrera.*

MIGUEL ANGEL COSMA GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Ing. ADRIANA HENAO. Por ser la orientadora principal de nuestro trabajo, darnos tantos consejos, críticas y recomendaciones que fueron muy valiosas para poder realizar de la mejor manera este proyecto y siempre enseñarnos que podemos ser mejores a diario.

PhD CAMILO ANDRES FRANCO. Director de este proyecto, por su constante apoyo e impulso para indagar información acerca de estas nuevas ciencias, por compartir con nosotros sus amplios conocimientos y por dedicar su tiempo al desarrollo del proyecto.

Ing. NELSON FERNÁNDEZ. Docente y Colaborador en el área de los laboratorios. Por la gran ayuda que nos brindó durante el desarrollo de nuestro proyecto en la parte experimental y los conocimientos que nos proporcionó desde su experiencia profesional.

Coord. YENNY HERNANDEZ. Coordinadora de laboratorios. Por brindarnos apoyo material, por su actitud amable, respetuosa y transparente, por ser una gran persona con nosotros y colaborarnos durante este proceso.

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 | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| | |
| 1. MARCO TEÓRICO | 16 |
| 1.1 Nanotecnología | 16 |
| 1.2 Nanotecnología en la industria del petróleo | 16 |
| 1.3 Nanopartículas | 16 |
| 1.3.1 <i>Nanopartículas tipo Janus</i> | 17 |
| 1.4 Procesos de recobro mejorado. | 18 |
| 1.4.1 <i>Nanopartículas aplicadas en procesos de Recobro Mejorado.</i> | 18 |
| 1.4.2 <i>Recuperación Mejorada a nivel mundial.</i> | 19 |
| 1.4.3 <i>Recuperación Mejorada en Colombia.</i> | 20 |
| 1.5 Recuperación térmica | 21 |
| 1.5.1 <i>Métodos de recuperación mejorada con inyección de vapor</i> | 21 |
| 1.6 Asfáltenos | 23 |
| 1.7 Viscosidad | 23 |
| 1.8 Isotermas de adsorción | 24 |
| 1.9 Catálisis | 25 |
| 1.10 Hidrogenación Catalítica | 26 |
| | |
| 2. METODOLOGÍA Y DATOS | 27 |
| 2.1 Síntesis Nanopartículas SiO ₂ / Janus | 30 |
| 2.2 Caracterización Nanopartículas | 31 |
| 2.3 Caracterización crudo virgen | 33 |

| | |
|---|----|
| 2.3.1 <i>Extracción de los Asfaltenos</i> | 36 |
| 2.4 Adsorción y descomposición Catalítica de Asfaltenos. | 36 |
| 2.4.1 <i>Isotermas de adsorción</i> | 36 |
| 2.4.2 <i>Pruebas termogravimétricas</i> | 37 |
| 2.5 Montaje Experimental - Prueba de mejoramiento en el reactor | 37 |
| 2.6 Evaluación escenarios obtenidos | 38 |
| | |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 39 |
| 3.1 Caracterización Nanopartículas | 39 |
| 3.1.1 <i>Diámetro Hidrodinámico</i> | 39 |
| 3.2 Caracterización crudo virgen | 41 |
| 3.3 Adsorción y descomposición Catalítica de Asfaltenos. | 42 |
| 3.3.1 <i>Isotermas de adsorción</i> | 43 |
| 3.3.2 <i>Pruebas termogravimétricas</i> | 44 |
| 3.4 Montaje Experimental - Prueba de mejoramiento en el reactor | 46 |
| 3.5 Evaluación escenarios obtenidos | 47 |
| | |
| 4. CONCLUSIONES | 49 |
| | |
| BIBLIOGRAFÍA | 51 |
| ANEXOS | 56 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Ilustración nanopartículas tipo Janus. | 17 |
| Figura 2. Esquema de estimulación con vapor. | 22 |
| Figura 3. Clasificación Isoterma de adsorción según la IUPAC | 25 |
| Figura 4. Diagrama flujo de trabajo. | 28 |
| Figura 5. Flujograma de objetivos. | 29 |
| Figura 6. Impregnación nanopartículas soporte con óxido de cobre. | 31 |
| Figura 7. Microscopio electrónico de barrido, con cañón de electrones auxiliado por campo y Nanoplus-3 de Micromeritics. | 32 |
| Figura 8. Determinación del porcentaje de asfaltenos | 34 |
| Figura 9. Determinación °API método hidrómetro. | 35 |
| Figura 10. Ecuación de Stokes – Einstein (Diámetro Hidrodinámico). | 39 |
| Figura 11. Tamaño hidrodinámico (DLS) | 40 |
| Figura 12. Ecuación Keaves & Rajan (SPE 28944) (Corrección gravedad API). | 41 |
| Figura 13. Conversión unidades viscosidad (NORMA ASTM D2161) | 42 |
| Figura 14. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre Nanopartículas de SiO ₂ y Janus a 25 °C. | 43 |
| Figura 15. Tasa de pérdida de masa de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas de SiO ₂ y Janus. | 45 |
| Figura 16. Reactor y dispositivos de calentamiento para mejoramiento del crudo. | 46 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Caracterización Crudo Virgen. | 42 |
| Tabla 2. Caracterizaciones finales crudo estudiado. | 47 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------------|---|
| °API | American Petroleum Institute |
| CST | Centistokes |
| SSF | Segundos Saybolt Furol |
| HO | Crudo Pesado |
| EHO | Crudo Extra Pesado |
| Cu | Cobre |
| SiO₂ | Óxido de sílice |
| OOIP | Aceite Original En Sitio |
| CSS | Inyección Cíclica de vapor |
| SAGD | Inyección De Vapor Asistida Por Gravedad |
| SD | Inyección Continua De Vapor |
| TEOS | Tetraetil Ortosilicato |
| CTAB | Bromuro De Hexadeciltrimetilamonio |
| IUPAC | International Union Of pure and applied chemistry |

RESUMEN

La caída de las reservas y de la producción se ha dado a través del tiempo, debido a esto se ha venido generando mayores inversiones en la actividad exploratoria y de la utilización de nuevas tecnologías para mejorar la tasa de recobro. Por consiguiente se ve involucrado los altos costos que surgen a partir de las inversiones operacionales y la complejidad para la extracción del crudo, siendo la viscosidad uno de los factores que suman a esta dificultad. La necesidad de mejorar las condiciones de extracción ha llevado a realizar estudios e investigaciones en el área de la nanotecnología ya que dicha ciencia permitiría a futuro optimizar los procesos.

En este proyecto se realiza una hidrogenación catalítica haciendo uso de nanopartículas tipo Janus sintetizadas por el método de Stober con un Diámetro hidrodinámico de 40 nm, principalmente porque pueden tener tres veces mayor actividad interfacial en comparación con una partícula homogénea permitiendo su adsorción en la interfase gracias a sus propiedades anfifílicas, también se hace uso de un análisis termogravimétrico para definir cómo es la pérdida de masa de los asfaltenos en presencia y ausencia de las nanopartículas y si estas tienen la capacidad de disminuir la temperatura de craqueo de los asfaltenos en los procesos de inyección cíclica de vapor.

Para finalizar, por medio de una inyección cíclica de vapor simulada a escala de laboratorio haciendo uso de un reactor de acero 316 con la capacidad de soportar altas temperaturas y crear el vapor que va a interactuar con el crudo se va a reducir la viscosidad del crudo desde 2761 cp hasta un valor de 1620 cp en ausencia de nanopartículas y al aplicar estas en el proceso esa reducción llegara a un 62% dando como valor de la viscosidad final 1052 cp mejorando de esta manera el proceso de extracción.

Palabras clave: Nanotecnología, Viscosidad, Inyección de Vapor, Descomposición Catalítica, Janus.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, las reservas de crudo ligero son la principal fuente de energía que abastece la demanda energética mundial debido a su alta calidad y bajo costo de producción. Sin embargo, las reservas de crudo ligero se están agotando. En este sentido, la explotación de crudo pesado (HO) y extrapesado (EHO) ha sido considerada una estrategia interesante para abastecer la demanda energética. [1]

Cerca del 70% de las reservas mundiales se encuentran en yacimientos no convencionales (crudos pesados, extra pesados y bitumen). Estos crudos pesados presentan diferentes problemas desde la extracción hasta el transporte a la refinería, por lo que es necesario investigar la selección del mejor método de recuperación de depósitos a partir de un estudio general que incorpora diversos factores como las propiedades de los fluidos y las propiedades de formación. [2]

Dadas las condiciones de estos hidrocarburos, en términos de viscosidad y densidad, que comúnmente cuentan con cadenas largas y pesadas conocidas como asfaltenos y resinas, que por su composición de anillos condensados de hidrocarburos aromáticos, necesitan de una alta temperatura para poder iniciar su proceso de descomposición, temperaturas de aproximadamente 400°C y 500°C, datos que pueden variar dependiendo del tipo de crudo [14]. Los procesos de recobro térmico han tenido lugar como una de las alternativas con más viabilidad en los procesos de extracción de hidrocarburos pesados y extra pesados. Se ha demostrado que los métodos de recuperación térmica son los más eficaces para extraer crudo pesado en el mundo, para el caso de uso de vapor varios de los cambios en las propiedades del crudo se deben a las altas temperaturas y reacciones químicas del vapor entre el crudo. [2]

El objetivo que tienen estos métodos es poder reducir considerablemente la viscosidad del crudo permitiendo que este pueda desplazarse con mayor facilidad hacia los pozos productores. Los crudos más pesados contienen una cantidad apreciable de asfaltenos que hace su transporte y procesamiento complejo y desafiante. [3]

Estudios realizados indican que la ciencia de la nanotecnología se ha implementado como una alternativa en la industria del petróleo y gas para facilitar la producción y mejorar la calidad de los crudos pesados.

Con base a lo anterior poniendo a prueba la nanotecnología durante el desarrollo del proyecto se propone trabajar con nanopartículas tipo Janus Cu/SiO₂ principalmente porque pueden tener tres veces mayor actividad interfacial, Se implementó sílice como soporte de las nanopartículas para generar una mayor estabilidad térmica durante el proceso de inyección, y cobre (Cu) ya que este material presenta una alta reactividad en la hidrogenación catalítica, tiene la capacidad de adsorber y descomponer catalíticamente fracciones de crudo pesadas a temperaturas bajas de aproximadamente (290°C - 310°C) [14], esto con el fin específico de disminuir drásticamente la viscosidad de los crudos pesados y extrapesados, obteniendo una mayor eficiencia durante el proceso en la inyección de vapor, para ello se realizan los siguientes procedimientos:

- Sintetizar las nanopartículas de sílice y Janus.
- Realizar pruebas de adsorción de las nanopartículas.
- Someter el crudo a inyección de vapor cíclica en presencia y en ausencia de las nanopartículas Janus.
- Evaluar el desempeño de las nanopartículas Janus comparando los resultados de los escenarios propuestos.
- Definir el escenario más óptimo para el uso de las nanopartículas tipo Janus durante la inyección cíclica de vapor.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología es un campo de estudio que se enfoca en las propiedades de los materiales que tienen entre uno y 100 nanómetros de tamaño, es interesante porque a estas escalas se observan propiedades peculiares de los materiales, puesto que no se comportan ni como los átomos de los que están hechos ni como la sustancia de gran volumen de la que provienen. [4]

1.2 Nanotecnología en la industria del petróleo

El desafío actual de la industria petrolera gira en torno a maximizar el capital disponible para lograr una mayor eficiencia al tiempo que se aseguran operaciones sostenibles. La nanotecnología surge como un método importante para resolver muchos de estos problemas; La nanotecnología en forma de nanopartículas es parte de esto, combinando su alta área superficial con su capacidad de adsorción que le otorgan propiedades muy importantes en forma de nanofluidos permitiendo su aplicación a condiciones de yacimiento asegurando que no existirá un posible daño en la formación. [5]

1.3 Nanopartículas

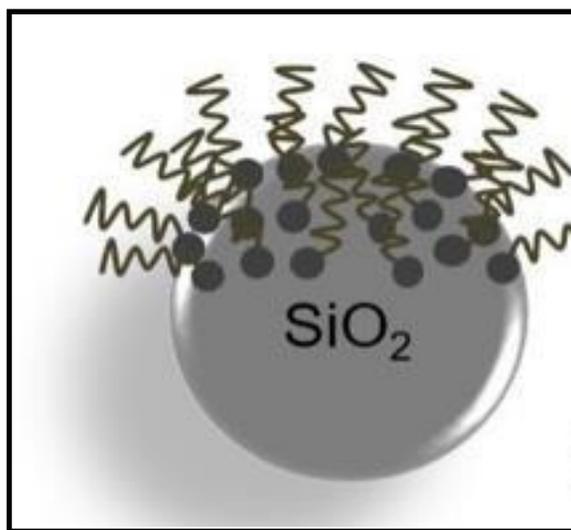
Las nanopartículas son partículas microscópicas con un diámetro de menos de 100 nanómetros. El propósito principal de su uso es inventar y crear nuevas técnicas y materiales en áreas específicas enfocadas en la ciencia, existen diferentes clases de nanopartículas, este trabajo se enfocó principalmente en lo que son las nanopartículas Tipo Janus Óxidos metálicos/Sílice. [6]

1.3.1 Nanopartículas tipo Janus

Los materiales anisotrópicos se utilizan comúnmente hoy en día para abordar los últimos problemas de ingeniería. Las nanopartículas Tipo Janus son nanopartículas que tienen dos caras con propiedades totalmente opuestas. Las nanopartículas Tipo Janus son un ejemplo de nanomaterial anisotrópico ya que sus dos mitades tienen diferente composición química y propiedades físicas traduciéndose esto en un comportamiento distinto como lo muestra la **Figura 1**.

Figura 1.

Ilustración nanopartículas tipo Janus



Nota. Representación gráfica nanopartículas tipo Janus con soporte de sílice. Tomado de: L. J. Giraldo. P. *Diseño y evaluación de nanomateriales tipo Janus para aplicaciones en procesos de recobro químico mejorado (EOR)*. Tesis Magister. Departamento de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2019. [En Línea] <https://cutt.ly/0QaCmj9>

Este tipo de nanopartículas han sido probadas principalmente en escalas nano y micrométricas. A pesar de sus numerosos usos, todavía no se utilizan comúnmente, ya que las técnicas clave para sintetizarlas incluyen procesos por lotes que no se han escalado a procesos continuos.

El hecho de que las propiedades físicas de ambas mitades de una partícula Tipo Janus sean diferentes hace posible sus diversas aplicaciones en industrias textiles, medicina y también como estabilizadores de emulsiones, entre otros. Dada la amplia variedad de industrias que involucran el uso y procesamiento de emulsiones, esta última aplicación es muy importante. [7]

1.4 Procesos de recobro mejorado

La recuperación mejorada de petróleo (EOR) es un proceso que utiliza técnicas avanzadas que cambian las propiedades originales del petróleo. Esta técnica se realiza generalmente luego de la recuperación secundaria, las técnicas utilizadas durante la recuperación de petróleo mejorada pueden comenzar en cualquier momento durante la vida Productiva de un yacimiento de petróleo. Su objetivo no es solo restaurar la presión de la formación que contiene los hidrocarburos, sino también mejorar la razón de movilidad del fluido desplazado (petróleo) o el flujo de fluidos en el yacimiento. Las tres formas principales de operaciones mejoradas de recuperación de petróleo son la inundación química, desplazamiento miscible y recuperación térmica, esta última técnica fue la técnica usada para poder realizar este proyecto. [8]

1.4.1 Nanopartículas aplicadas en procesos de Recobro Mejorado

Los diferentes procesos convencionales de recuperación mejorada que se realizan comúnmente permiten extraer aproximadamente un 35% de los crudos que se almacenan en yacimientos de petróleo y gas, de acuerdo a la complejidad del proyecto el costo de operación para la producción de un barril de petróleo puede variar entre 20 y 80 dólares. Se espera que con la aplicación de la nanotecnología se incremente este

porcentaje de recobro, reduciendo así el costo de inversión por barril en 1 o 2 dólares. Por otra parte se espera reducir los consumos energéticos en los procesos de recuperación en un valor aproximado a 25 millones de Kw/h, principalmente por medio de mejoras tecnológicas de almacenamiento. [21]

La comercialización de nanopartículas de óxido a nivel mundial ha tenido un gran impulso en la industria de los hidrocarburos, esencialmente en proyectos investigativos. Aunque la producción de este tipo de nanopartículas se realiza principalmente por empresas públicas y privadas, aun no se ha definido el precio exacto de la aplicación de estas en procesos de recobro mejorado (EOR). [21]

Los diferentes tipos de investigaciones acerca de nanotecnología aplicada en procesos de recuperación mejorada inician desde el año 2008, A causa de requerimientos de la Sociedad de ingenieros del petróleo, ya que el uso de esta tecnología asegura el aumento del factor de recobro que algunos métodos de tipo convencional no llegan a cumplir. [21]

Actualmente países como Estados Unidos, Japón, Reino Unido, Alemania y China están en el punto más avanzado con respecto a la investigación y producción, aunque existen otros países desarrollados y subdesarrollados que realizan procesos de investigación para iniciar procesos de producción por medio de nanotecnología aplicada. [23]

1.4.2 *Recuperación Mejorada a nivel mundial*

Debido a las diferentes problemáticas presentadas como reservas de crudo en decaimiento y caídas de precios a nivel internacional se ha demostrado un incremento de pruebas piloto y diferentes proyectos enfocados en recobro mejorado a nivel mundial. [23]

Globalmente, la recuperación mejorada de petróleo es usada específicamente para

cumplir con un objetivo el cual se basa en crear un aumento en la producción de un yacimiento, lo que se traduce en un aumento del factor de recobro, siendo los métodos térmicos y químicos los más utilizados para dicho propósito. [21]

Enfocados en los métodos térmicos de Recobro mejorado, estos son los procesos con mayor eficiencia y uso en los yacimientos principalmente de crudo pesado y extra-pesado a nivel mundial, sin embargo se puede distinguir que el método de inyección de vapor asistido por gravedad también conocido como (SAGD por sus siglas en inglés) hasta hace algunos años solo había sido implementado a nivel comercial en formaciones de arenas bituminosas ubicadas en Canadá, aunque también se habían hecho pruebas pilotos principalmente en países como Venezuela, China y Estados Unidos. [23]

1.4.3 Recuperación Mejorada en Colombia

En Colombia los variados procesos de recobro mejorado no han llegado a ser impulsados, puesto que en el país se han realizado aproximadamente 23 proyectos de recobro secundario, que reúnen lo que es la inyección de agua o gases livianos de hidrocarburos, y con respecto al recobro terciario se ha tenido un desarrollo incipiente, En las pocas aplicaciones que se han realizado en el país en campos de crudo pesado principalmente del valle medio del Magdalena se evidencia el método de inyección cíclica de vapor, por otra parte se han realizado pruebas piloto de inyección cíclica de CO₂, en dos pozos ubicados en el campo Galán a inicios de los años 80 y en el campo Llanito en el 2008. [25]

En América Latina, los países con mayor investigación el área de la nanotecnología aplicada a los procesos de EOR son México, Brasil, Argentina y Colombia. Teniendo este último país un factor de recobro de aproximadamente 21%. Puesto que ha sido un país un poco atrasado en el tema de los procesos de recuperación mejorada, esto debido principalmente a que siempre se ha producido por métodos convencionales de recuperación. [21]

1.5 Recuperación térmica

Los métodos térmicos son válidos tanto para crudos ligeros como pesados, su principal objetivo es calentar el yacimiento y vaporizar determinadas fracciones del fluido de interés, de forma que la viscosidad y por tanto su movilidad se reduzca considerablemente. Otros procesos también afectan la expansión de los fluidos y las rocas, la compactación, entre otros.

Existen 3 tipos de métodos térmicos los cuales son Combustión In-Situ, inyección de agua e inyección de vapor.

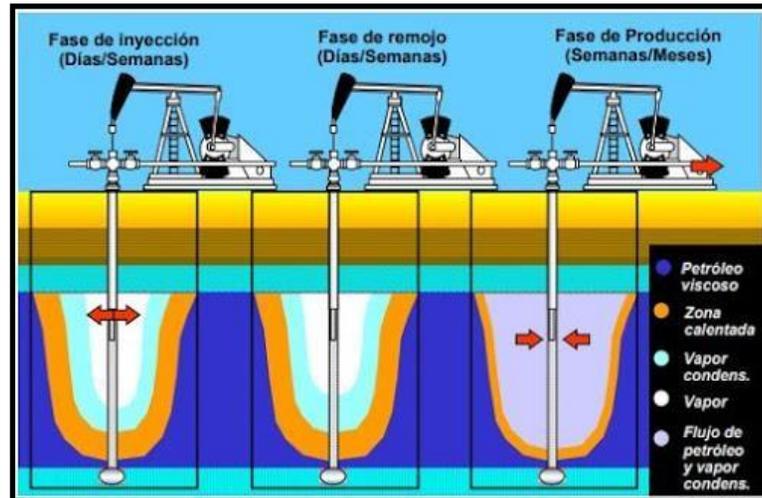
1.5.1 *Métodos de recuperación mejorada con inyección de vapor*

La inyección de vapor se ha utilizado durante más de 100 años para impulsar la recuperación de petróleo en depósitos de crudo pesado. El vapor es un fluido ideal para agregar energía al campo, ya que tiene características únicas como consistencia, eficiencia de cambio de volumen y la capacidad de pasar calor a la formación. Existen técnicas variadas para poder realizar estos procedimientos, entre ellos se encuentran:

1.5.1. a Inyección cíclica de vapor (**CSS**). También se conoce como estimulación de vapor o proceso de Huff and Puff, es el método más utilizado para el caso de la inyección de vapor. El vapor se bombea en 3 etapas en condiciones de alta temperatura y presión. La etapa número 1 es conocida como el Período de inyección, durante este periodo se inyecta vapor de consistencia durante varios días o semanas. El segundo periodo es el Tiempo de remojo, este se basa en que una vez el vapor está en el pozo, se cierra por varios días para igualar las presiones y permitir que exista un intercambio de calor. Por último está el Tiempo de producción, en este el mismo pozo de inyección se utiliza para traer a superficie el aceite, Con este método se pueden obtener recuperaciones incrementales adicionales entre el 3-5% del OOIP., la **Figura 2** ilustra el proceso. **[10]**

Figura 2.

Esquema de estimulación con vapor.



Nota. Proceso estimulación inyección cíclica de vapor explicando las fases. Tomado De: M. Madrid. "Procesos Térmicos en la Recuperación Mejorada de Petróleo". *Portal del Petróleo*. Jul, 2020. [En Línea]: <https://cutt.ly/kQaVfWe>

1.5.1. b Inyección de vapor asistida por gravedad (**SAGD**). El pozo por el cual se realiza el proceso de inyección se encuentra en la parte superior y el productor en la parte inferior. El vapor asciende a la parte superior de la formación formando una cámara de vapor que alcanza una temperatura cercana a la temperatura del vapor que se inyectó. El vapor que entra en contacto con el aceite inicia un proceso de condensación y el calor es transferido al petróleo, que escurre por gravedad junto con el agua decantada hacia el pozo que tiene la tarea de producir. [10]

1.5.1. c. Inyección continua de vapor (**SD**). El vapor se inyecta continuamente y el aceite se moviliza puesto que la viscosidad sufre una disminución, una vez que el vapor barre el área, las saturaciones de aceite residual en esa área alcanzan hasta el 10 %. Los factores de recuperación se encuentran entre el 50 y el 60% del OOIP. [10]

1.6 Asfáltenos

Los Asfáltenos son los sólidos orgánicos más pesados contenidos en la microestructura de aceites pesados y extrapesados que constituyen cadenas alifáticas con heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, y contienen metales como níquel, hierro y vanadio. Las diferentes estructuras promueven la creación y crecimiento de los asfáltenos, y la posterior formación de nano agregados coloidales lo que crea un aumento en la viscosidad del crudo. La presencia de Asfáltenos en el petróleo crudo causa muchos problemas en las actividades de transporte, producción y recuperación de petróleo, incrementando costos e impactos ambientales. Por lo tanto, la reducción del contenido de Asfáltenos ayuda a disminuir la viscosidad del crudo permitiendo así una mejor razón de movilidad. **[11]**

1.7 Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia interna al flujo, que surge de los efectos combinados de cohesión y adherencia. También se puede definir como la oposición de un fluido a distorsiones tangenciales. La viscosidad de los crudos en el reservorio puede ser de 0,2 a más de 1000 centipoise. En los aspectos operativos de procesamiento, transporte, refinación y petroquímica, la viscosidad es una de las características de los hidrocarburos más importantes. La viscosidad se obtiene mediante muchos métodos y se calcula mediante diferentes valores de medición. **[12]**

La viscosidad del aceite es la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación. Cuanto más viscoso es el aceite, más difícil es producirlo. La biodegradación es la principal causa de formación de petróleo pesado y viscoso. Los microorganismos degradan los hidrocarburos ligeros e intermedios a lo largo de escalas de tiempo geológicas, produciendo metano e hidrocarburos pesados enriquecidos. **[12]**

1.8 Isotermas de adsorción

En la actividad humana la adsorción es considerada un fenómeno natural de superficie, ya que gracias a esta se logra obtener la captura de especies selectivamente, por otra parte permite controlar las emisiones de posibles contaminantes hacia el ambiente, entre otras actividades.

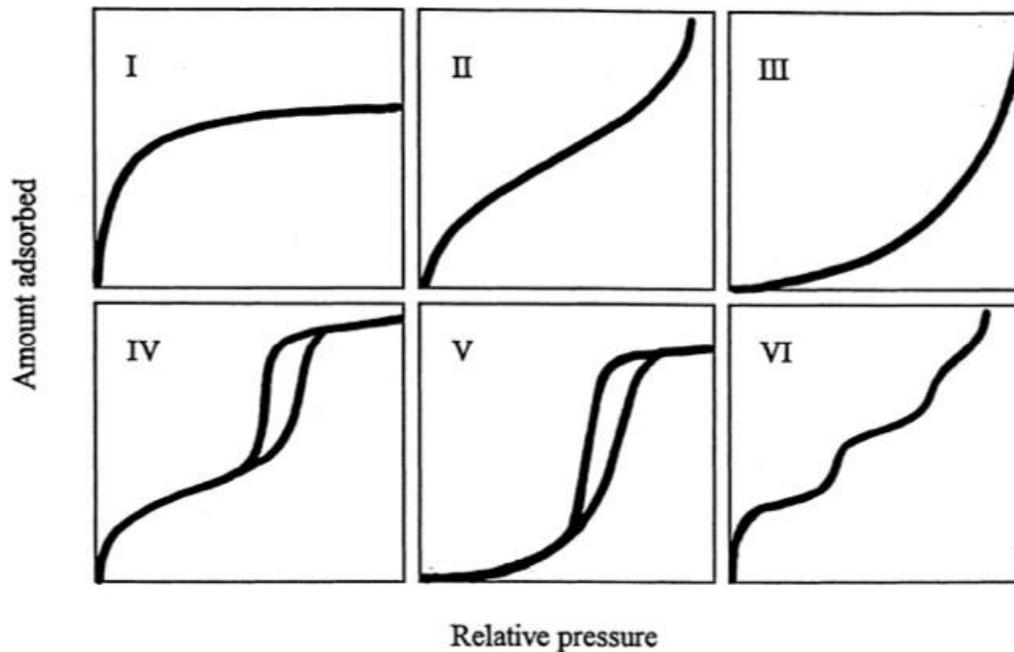
Langmuir desarrolló la teoría sobre el fenómeno de adsorción, este tomaba como punto focal que la superficie del cuerpo adsorbente llevaba consigo un número específico de lugares para realizar el proceso de adsorción, esta fue dividida en dos.

La adsorción se puede conocer como fisisorción o quimisorción siendo el segundo tipo, un tipo irreversible, en la fisisorción los enlaces que se crean son muy débiles, en la quimisorción se crean enlaces fuertes, este proceso presenta altos calores de adsorción y el fenómeno sólo es posible en monocapas.

Las isotermas de adsorción son curvas que dan a conocer principalmente la relación existente entre una concentración inicial de adsorbato y la cantidad que se logró adsorber hasta llegar al equilibrio, esto a una temperatura y presión constante. Estas pueden clasificarse en seis tipos de curva como se muestra en la **Figura 3**, clasificación propuesta por Brunauer en el año de 1938. **[15]**

Figura 3.

Clasificación Isoterma de adsorción según la IUPAC



Nota. Esquema representativo de la clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer, aceptado por la IUPAC. Tomado de: Betancur. *Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la precipitación/ Deposición de Asfaltenos*. Tesis Magister – Ingeniería de Petróleos. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2015. [en línea]. <https://cutt.ly/wQaVZkM>

1.9 Catálisis

La catálisis explica el aumento de la velocidad de las reacciones químicas cuando se encuentran en presencia de determinadas sustancias que no llegan a sufrir ninguna transformación pero provocan un aumento de la afinidad de las sustancias por su presencia, a estos elementos se les denomina catalizadores, que pueden ser sólidos o líquidos.

La conversión de los reactivos en los productos deseados ocurre en varias etapas, una de estas es la interacción de las moléculas con los puntos específicos donde existe

la actividad catalítica, el transporte de fluidos, la superficie y estructura del catalizador. Todas estas etapas se dan a diferentes velocidades, dependiendo del diseño del método y las variables operativas. **[10]**

1.10 Hidrogenación catalítica

Las reacciones de hidrogenación suelen ser exotérmicas, pero no ocurren de forma espontánea porque las energías de activación son elevadas. El calentamiento por sí solo no proporciona la energía necesaria para que las moléculas entren en el estado de transición; sin embargo, cuando se aplica un catalizador, la reacción puede ocurrir gradualmente. La hidrogenación catalítica es un método útil para aplicar H₂ a dobles enlaces carbono-carbono y triples enlaces y / o un núcleo aromático. **[13]**

2. METODOLOGÍA Y DATOS

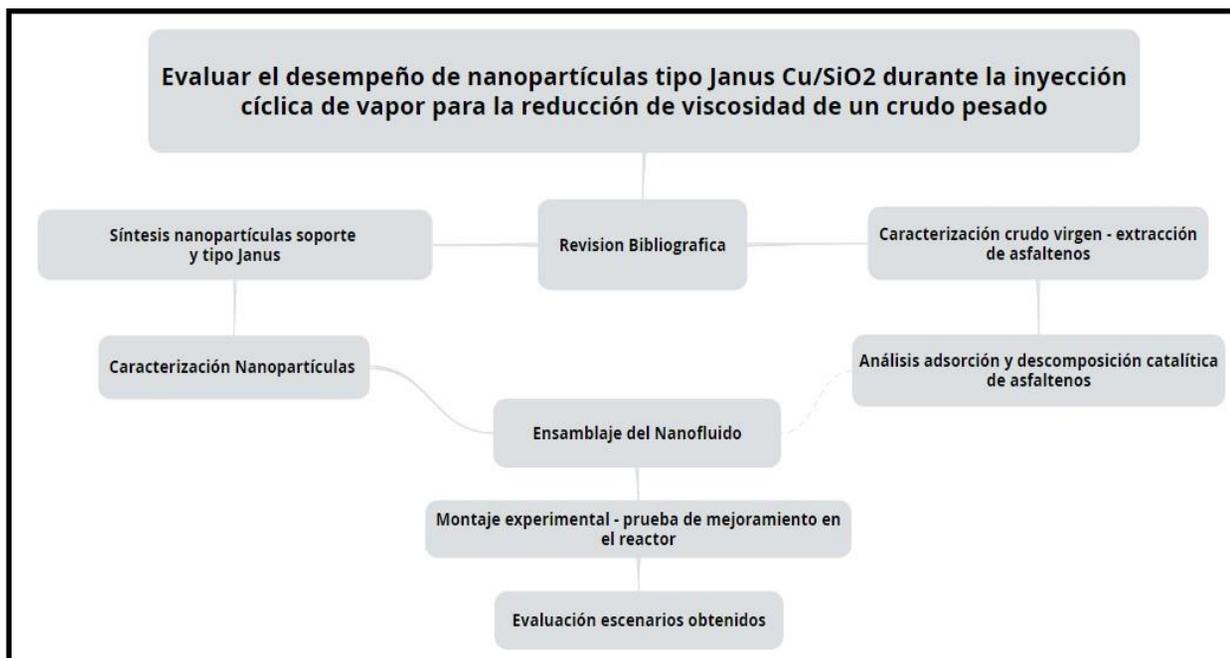
Siguiendo los fundamentos teóricos propuestos por diferentes autores y haciendo uso de la nanotecnología como ciencia principal para cumplir con el desarrollo del proyecto satisfactoriamente, inicialmente se realizó una síntesis de las nanopartículas y caracterización de las mismas para definir si presentaban propiedades comparables, posteriormente se estableció la capacidad de adsorción y craqueo de las nanopartículas sobre los asfaltenos para continuar con un mejoramiento del crudo por medio de una simulación que consiste en una inyección cíclica de vapor en presencia y ausencia del nanofluido sintetizado, por último se evaluaron los escenarios y se definió si el uso de nanopartículas en procesos de inyección cíclica de vapor hacen más eficiente el procedimiento.

Durante el desarrollo de este capítulo se mostrarán los diferentes procesos para desarrollar el proyecto que se fundamenta en realizar la evaluación del desempeño de nanopartículas tipo Janus Cu/SiO₂ durante la inyección cíclica de vapor para corroborar la capacidad de craquear catalíticamente las fracciones pesadas del crudo, disminuyendo así las viscosidades de crudos pesados y extrapesados.

La **Figura 4.** Muestra esquemáticamente los procedimientos que se realizaron para llegar al cumplimiento del proyecto planteado.

Figura 4.

Diagrama flujo de trabajo

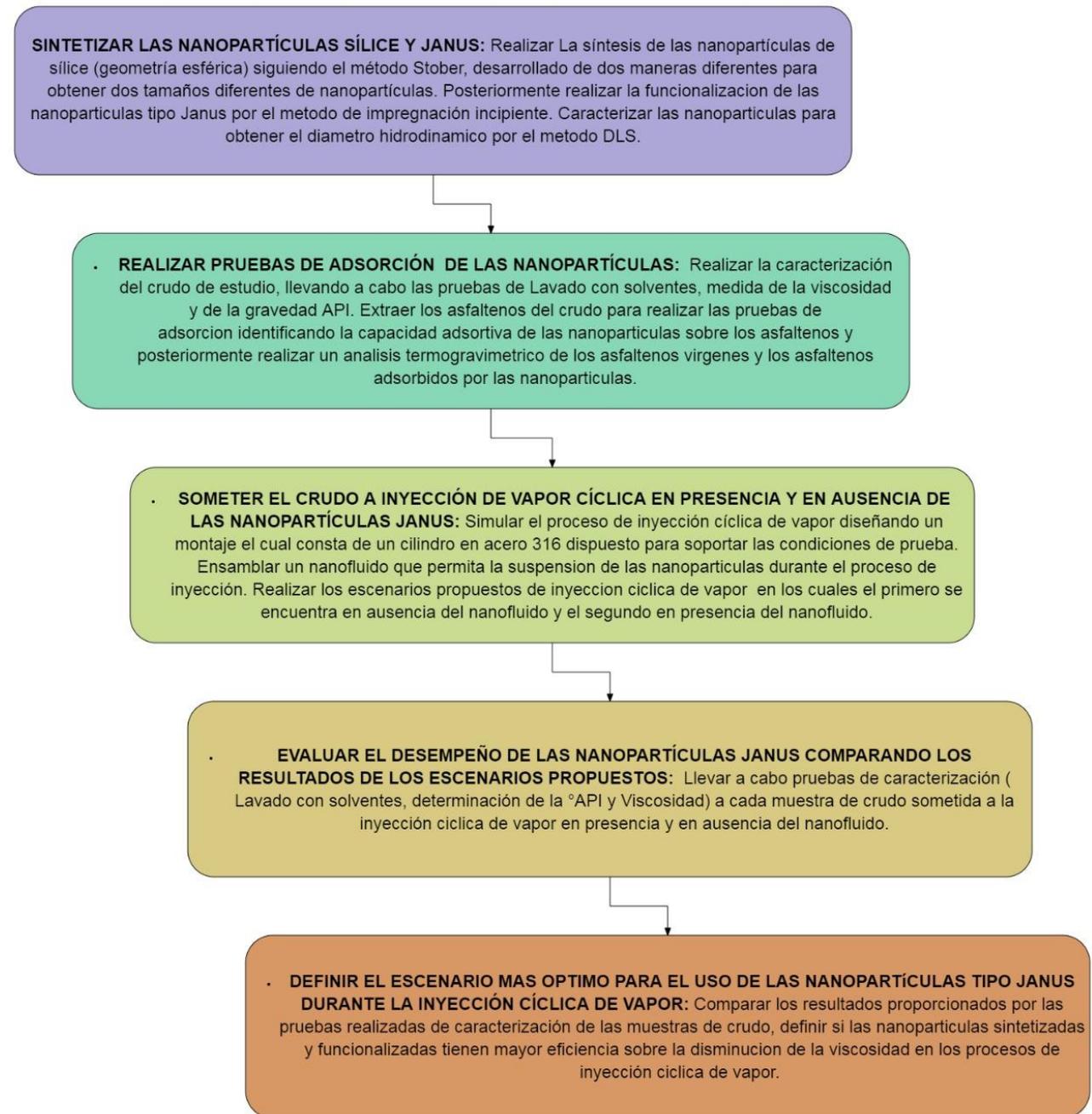


Nota. Diagrama de flujo para el desarrollo del trabajo experimental y revisión bibliográfica.

La **Figura 5** muestra un flujograma donde se describe cada uno de los procedimientos para poder llegar al cumplimiento de los objetivos planteados en el proyecto.

Figura 5.

Flujograma de objetivos



Nota. Flujograma de actividades para el cumplimiento de los objetivos planteados

2.1 Síntesis Nanopartículas SiO₂ / Janus

La síntesis de las nanopartículas de sílice siguiendo el método Stober, fue desarrollada de dos maneras diferentes para obtener dos tamaños diferentes de nanopartículas. La primera metodología consistió en la adición de agua, etanol, hidróxido de amonio y TEOS (Tetraetil Ortosilicato) en cantidades específicas de cada elemento (312.5 ml de etanol, 22.5 ml de hidróxido de amonio y 9 ml de TEOS (Tetraetil Ortosilicato) teniendo en cuenta que en este caso el hidróxido de amonio se utilizó como catalizador para favorecer la etapa inicial de hidrólisis en la formación de las nanopartículas. Esta solución se mantuvo en constante agitación a 300 rpm durante 24 horas. Posterior a las 24 horas se centrifugó la solución con el fin de obtener las partículas, finalmente fue secado en un horno a 80°C para obtener las nanopartículas de sílice. [5]

En la segunda metodología se utilizaron etanol, TEOS, hidróxido de amonio y agua en las mismas proporciones del procedimiento anterior, adicionando temperatura. Llevando el sistema a una condición de temperatura de 60°C durante 24 horas. Finalmente, para separar las partículas de la fase líquida, la mezcla se llevó a 70°C, buscando evaporar todo el solvente remanente. [5]

Posteriormente para la Síntesis de las nanopartículas tipo Janus partiendo de la síntesis de las nanopartículas soporte SiO₂, se procedió inicialmente preparando una solución acuosa de etanol/agua en relación molar 0.25:16, utilizando 1g de nanopartículas de sílice por 150 ml de solución acuosa, se añadieron 1.35 mg/150 ml de surfactante CTAB a las nanopartículas en solución favoreciendo su interacción durante un proceso de agitación de 4 horas a 300 rpm. [5]

Continuando con el proceso se creó una emulsión de cera (parafina) en la solución acuosa de etanol/agua, calentando la cera hasta su punto de fusión y llevando la solución a una temperatura cercana a la de la cera, La emulsión se formó con ayuda de un agitador a 9000 rpm durante 80 segundos y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente para obtener gotas sólidas de cera. [5]

Como paso siguiente se realizó un proceso de filtrado para recuperar únicamente las gotas sólidas de cera y disminuir el contenido de líquido en el recipiente.

La modificación se realizó con cobre, mezclando las gotas sólidas obtenidas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ al 5% p/p permitiendo un contacto de 24 horas, después de esto, se utilizó tolueno para disolver la cera sólida. Las nanopartículas de sílice resultantes se obtuvieron por centrifugación y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se calcinaron a 450°C durante una hora formando óxido de cobre sobre la superficie de la nanopartícula, la **Figura 6** muestra el proceso de impregnación que se realizó. [5]

Figura 6.

Impregnación nanopartículas soporte con óxido de cobre



Nota. Representación del proceso de impregnación del óxido de cobre hexahidrato sobre las nanopartículas soporte.

2.2 Caracterización Nanopartículas

La **Figura 7.** representa los dispositivos usados para poder llevar a cabo la medición y cálculo del Diámetro hidrodinámico de las nanopartículas.

Figura 7.

Microscopio electrónico de barrido, con cañón de electrones auxiliado por campo y NanoPlus-3 de Micromeritics.



Nota. Elementos usados para definir el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas SiO₂ - Janus.

Tomado de:

Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido. Instituto Tecnológico Metropolitano sede Fraternidad. Medellín. <https://cutt.ly/0QaB0qx>

Micromeritics Instrument Corporation. NanoPlus medidor de nanopartículas y analizador de potencial zeta. Oct, 2013. <https://cutt.ly/YQaB3gw>

Para el proceso de caracterización de las nanopartículas, se realizó El Diámetro hidrodinámico de partícula promedio de las nanopartículas (d_p) se midió a partir de la técnica *DLS*. Esta medida fue realizada en un NanoPlus-3 de Micromeritics (Norcross, ATL) en conjunto con la microscopía electrónica de barrido que cuenta con un portamuestras de 0,9 cc de cuarzo. La muestra se dispersó en etanol en una concentración de 0.5 mg/10 mL y se sonicó durante 4 horas. Una pequeña muestra se extrajo de las soluciones y se envasó en el portamuestras. El resultado arrojó los valores de diámetro de partícula promedio a partir de la ecuación Stokes – Einstein. [15]

2.3 Caracterización crudo virgen

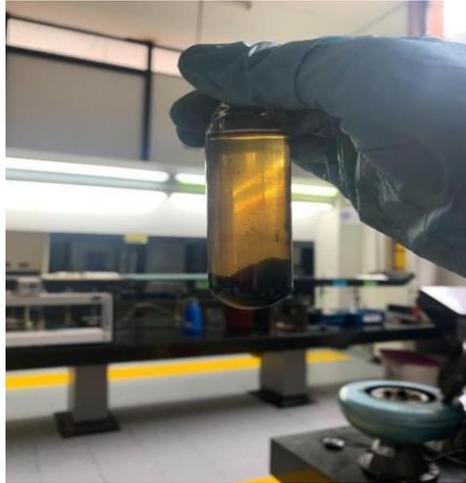
Inicialmente se procede a realizar la caracterización del crudo de estudio. El proceso que se realizó fue una caracterización del crudo virgen realizando un lavado con solventes, medida de la viscosidad, y medida de la gravedad API.

En el primer procedimiento se realiza la prueba de lavado con solventes que consiste en la determinación semi cuantitativa de los asfaltenos en una muestra de crudo, mediante el proceso de Centrifugación progresiva. En un beaker plástico de 100 ml, se tomó una pequeña cantidad de Éter y se llenó cada tubo con éste solvente hasta 3/4 partes del tubo, es decir un 75% de su capacidad. Luego se colocaron los tapones de caucho a los tubos. Se agitó fuertemente hasta que todo el precipitado se desprendió del fondo de los tubos, se dejó aproximadamente 2 minutos y posteriormente se centrifugó durante 6 minutos. Luego se vació el líquido sobrenadante y se repitió el mismo procedimiento hasta que el líquido quedará limpio. Después de realizar varios procedimientos se introdujeron los tubos con precipitados en la mufla (90 a 100°C) y se dejaron durante 10 minutos. Después del tiempo transcurrido se revisó si el precipitado de los tubos se encontraba completamente deshidratado (Seco) y se extrajo con las pinzas para poder ubicarlos en la gradilla esperando a que se enfriaran. Tan pronto los tubos estuvieran fríos, se procedió a limpiar externamente, finalmente se pesaron y se reportaron los pesos (peso tubo + residuo 2). [20]

La **Figura 8.** ilustra el procedimiento en laboratorio para la determinación del contenido de los asfaltenos.

Figura 8.

Determinación del porcentaje de asfaltenos.



Nota. Representación del lavado de asfaltenos a nivel de laboratorio.

Posteriormente se realizó la determinación de la gravedad API, para esto se usó el método del Hidrómetro. Inicialmente se agitó bien la muestra invirtiendo el recipiente durante 1 minuto. Luego se llevó la muestra en la probeta, removiendo las burbujas de aire en la superficie. Se tomó una cantidad suficiente de muestra (Aproximadamente más de 250 ml), permitiendo al Termohidrómetro flotar libremente y a la vez permitir una fácil lectura. Se introdujo cuidadosamente el Termohidrómetro en la muestra, sin que este tocara las paredes de la probeta hasta unas dos divisiones al inicio de la escala y se soltó lentamente. Se dejó flotar libremente durante el tiempo necesario para que el Termohidrómetro adquiriera reposo y se pudiera determinar la lectura. Después de tener la lectura se tomó la temperatura de la muestra. La **Figura 9** ilustra la lectura realizada por el método. [20]

Figura 9.

Determinación °API método Hidrómetro



Nota. Representación de la lectura tomada de la Gravedad API del crudo pesado.

Por último se hizo la determinación de la viscosidad del crudo a utilizar, para esto usamos el método de SAYBOLT, inicialmente en uno de los beaker de vidrio tomamos aproximadamente 150 ml de cada líquido a analizar SIN agitar la muestra, luego se Ubicó en cada orificio de salida de los recipientes (Copa Saybolt Universal y Furol) del Viscosímetro un tapón, ubicamos el termómetro en el soporte plástico y luego se introdujo en el baño por el orificio en la tapa, frente al termostato. Se llenó la celda específica hasta que la muestra rebozo un poco en el espacio anular, posteriormente se colocó el termómetro dentro de la muestra de la celda, se Ubicó una Copa Saybolt en la parte inferior de la Celda y se tomó con un cronómetro el tiempo. Se retiró el tapón del orificio de salida de la Celda y se inició el conteo hasta que el líquido fluyó al punto de alcanzar el aforo de la copa Saybolt (60 ml), se tomó el tiempo y se dejó fluir libremente todo el líquido restante, posteriormente se reportó el número de segundos que tardó en llenarse la Copa Saybolt hasta el aforo (60 ml), y se calculó la viscosidad Cinemática y Absoluta.

[20]

2.3.1 Extracción Asfaltenos

Se realizó la extracción de los asfaltenos del crudo utilizado como foco de estudio, Los asfaltenos se precipitaron a partir del crudo de estudio siguiendo el procedimiento estándar propuesto por Nassar. Para empezar se adicionó n-heptano en gran cantidad al Petróleo crudo en una relación de volumen 40:1. La mezcla se sometió a un baño ultrasónico por 2 horas a 298°K y se agitó a 300 rpm por 20 horas. Los asfaltenos que resultaron precipitados se recolectaron luego de la decantación y se lavaron con n-heptano en una relación 1:4 (g/mL), posteriormente se realizó un proceso de centrifugación a 500 rpm durante 15 min y después se dejó reposar durante 24 horas. Los asfaltenos se separaron de la solución final por filtración con un papel filtro Whatman de 8 μ m. El residuo se lavó con el solvente n-heptano varias veces hasta que el color de los asfaltenos fue negro brillante. Por último, los asfaltenos obtenidos se maceraron con un mortero y se secaron a 25°C al vacío durante 12 horas. [15]

2.4 Adsorción y descomposición catalítica de asfaltenos

2.4.1 Isotermas de adsorción

Para definir la capacidad y el tipo de adsorción que tienen las nanopartículas sobre los asfaltenos se procedió desarrollando las isotermas de adsorción, estas son curvas que muestran una relación entre la concentración inicial que existen entre el adsorbato y la cantidad adsorbida en el equilibrio, esto con respecto a una muestra específica a una temperatura y presión constante.

Una vez los asfaltenos fueron apartados, se procedió a preparar una solución con tolueno en la cual se debe usar una concentración fija de asfaltenos de 1000 mg/L. Se implementaron las nanopartículas a las soluciones en concentraciones de 1 g/L, 2.5 g/L, 5 g/L, 10 g/L y 25 g/L. La concentración de asfaltenos en el sobrenadante se midió con una longitud de onda de 300 nm usando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-vis con una incertidumbre de 0.001 a.u. en la medida de absorbancia. Posteriormente a que las nanopartículas se agregaran a las soluciones, se procede a agitar a 300 rpm y se realizó

la toma de una alícuota cada 10 min para la construcción de las isothermas de adsorción. [15]

2.4.2 Pruebas termogravimétricas

Como paso siguiente Para evaluar la capacidad de craquear a los asfaltenos se realizaron pruebas Termogravimétricas (TG) que consisten en la medida de pérdida de peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se sometió la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El equipo utilizado en TG es una termobalanza “T A Instruments Q 500” acoplado con un equipo de FTIR (índice de transformada de Fourier). Con una tasa de calentamiento de 20°C/min. El experimento se llevó a cabo entre 100°C hasta 600°C Esta prueba se realizó en presencia y ausencia de las nanopartículas de allí se obtuvieron las curvas DTG, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las T inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapos. [13]

2.5 Montaje experimental - Prueba de mejoramiento en el reactor

Inicialmente se simuló el proceso de inyección cíclica de vapor diseñando un montaje el cual consta de un cilindro en acero 316 dispuesto principalmente para soportar las condiciones de prueba (P y T), este en la parte superior cuenta con una entrada que nos permitió ingresar el agua que con el aumento de la temperatura llegaría a su punto de ebullición hasta convertirse en vapor y el crudo al cual se le realizará el proceso de calentamiento. [13]

Para la realización de la primera inyección cíclica de vapor sin tener en cuenta el nanofluido. Se tomaron 500 ml de muestra de crudo el cual fue caracterizado anteriormente y se ingresaron al reactor, para simular la inyección de vapor se ingresó 125 ml de agua que fueron calentados y al llegar a los 100°C cambiaron de fase,

posteriormente se realizó la extracción del crudo y se hizo una nueva caracterización teniendo en cuenta el lavado con solventes, °API y medida de la viscosidad.

Para poder realizar el segundo escenario, inicialmente se ensambló el nanofluido que fue inyectado junto con el vapor, este se preparó dispersando 500 mg / L de nanopartículas Janus sintetizadas en una solución al 1% (5 ml) de Tween 80. El nanofluido se agitó magnéticamente a 300 rpm a 25°C durante 6 horas, esto para asegurar que las nanopartículas permanecerían estables en la solución. Luego de tener ensamblado el nanofluido se procedió a realizar el procedimiento adicionando 500 ml de crudo, 125 ml de agua al reactor y el nanofluido ensamblado, esto es una medida (80% crudo - 20% agua), posteriormente se realizó la extracción del crudo y se hizo la caracterización por los métodos lavado con solventes, medida de la viscosidad y °API.

2.6 Evaluación escenarios obtenidos

Luego de realizar las inyecciones por medio del reactor se logró obtener datos de cada una de las caracterizaciones y posteriormente se realizó la comparación de los datos obtenidos definiendo si la adición de nanopartículas Janus al proceso de inyección cíclica de vapor crea un proceso de descomposición catalítica favorable permitiendo así que la viscosidad del crudo estudiado disminuya.

Se usaron los resultados proporcionados por las pruebas del lavado con solventes, medidas de viscosidad y cálculos de las gravedades API, para definir si la adición de nanopartículas se acoplan mejor a los procesos de recobro térmico, realizando una descomposición catalítica de las cadenas largas del crudo más efectiva, disminuyendo así la viscosidad y aumentando la eficiencia del proceso de inyección cíclica de vapor.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización nanopartículas

Durante la caracterización de las nanopartículas se obtuvieron escalas de 40 y 300 nm aproximadamente, para el desarrollo de los escenarios se continúa con el Diámetro de 40 nm únicamente, ya que 300 nm es un tamaño que puede llegar a exceder los lineamientos de la ciencia estudiada, teniendo en cuenta que las características y propiedades del material podrían tener otro tipo de comportamientos siendo poco comparables.

3.1.1 Diámetro Hidrodinámico

La técnica DLS permitió obtener los Diámetros de nanopartícula con los que se va a realizar el desarrollo del trabajo, La **Figura 11** representa el Diámetro hidrodinámico (DLS) de la nanopartícula sintetizada Cu/SiO₂ y SiO₂, calculado por medio de la ecuación Stokes – Einstein mostrada a continuación.

Figura 10.

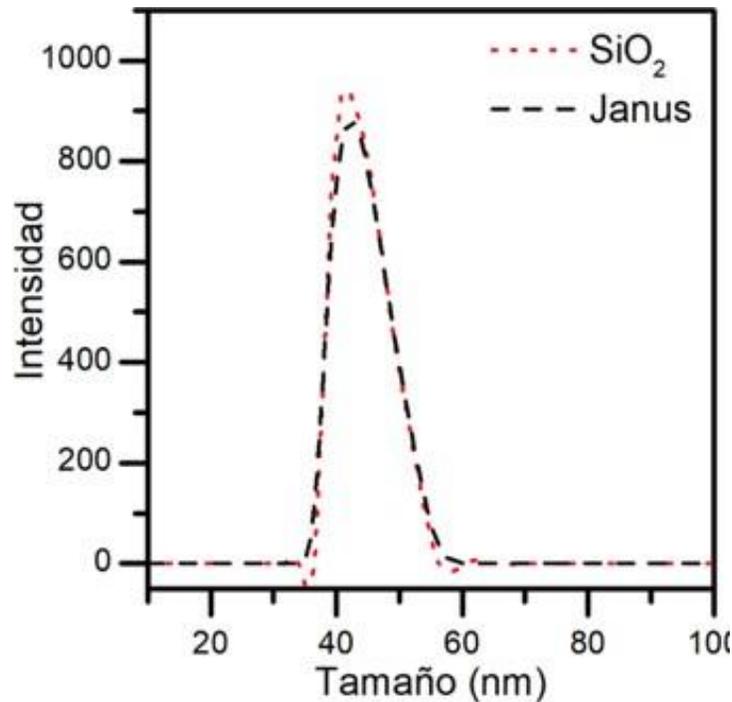
Ecuación de Stokes – Einstein (Diámetro Hidrodinámico)

$$dp = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_a}$$

Nota. Determinación del diámetro de partícula. Tomado de: L. J. Giraldo. P. *Diseño y evaluación de nanomateriales tipo Janus para aplicaciones en procesos de recobro químico mejorado (EOR)*. Tesis Magister. Departamento de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2019. [En Línea] <https://cutt.ly/0QaCmj9>

Figura 11.

Tamaño hidrodinámico (DLS)



Nota. Representación grafica de la variación del tamaño de la nanopartícula.

Según los resultados de los Diámetros obtenidos el método en el cual se adiciona temperatura al proceso de policondensación del TEOS, siendo este el agente precursor de Sílice es más efectivo, puesto que le da una prioridad a la formación de partículas primarias e incrementa el número de estas, permitiendo obtener un menor tamaño de partícula, que para el caso fue de 40 nm, implicando una mayor área superficial que va a actuar por medio de los grupos funcionales con las cadenas más largas y pesadas del crudo en cuestión, permitiendo así una mayor adsorción sobre los asfaltenos.

En la Figura 11 se puede observar como la amplitud de la distribución de la curva es pequeña, mostrando una distribución más homogénea de tamaños, esto disminuye la probabilidad de que existan altas variaciones en los tamaños a través de la muestra.

3.2 Caracterización crudo virgen

Se realizaron pruebas como lavado con solventes, determinación de la gravedad °API y de la viscosidad del crudo virgen para poder definir sus características principales y cómo cambiarían estas al momento de agregar un nanofluido que realizaría un proceso de hidrogenación catalítica al crudo en cuestión.

Los °API fueron determinados a una temperatura de 64,4°F, posteriormente con ayuda de la ecuación de KEAVES & RAJAN estos datos fueron corregidos a una temperatura de 60°F.

Figura 12.

Ecuación Keaves & Rajan (SPE 28944) (Corrección gravedad API)

$$API\ ^\circ F = \frac{API\ obs - 0,0591175(T\ obs - 60^\circ F)}{1 + 0,00045(T\ obs - 60^\circ F)}$$

Nota. Corrección de la Gravedad API a 60°F. Tomado de:
Keaves, Sonny V. "New Method To Read and Correct the API Gravity of Oil From Observed Temperatures to 60°F (includes associated paper 28944)." *J Pet Technol* 46(1994): 7. <https://cutt.ly/iQaMt80>

La viscosidad inicialmente determinada en SSF con un valor de 1333 fue convertida a viscosidad cinemática (Cst) por medio de la norma ASTM D 2161-20 la cual propone la Figura 13 que permite realizar este cambio de unidades y valores. Por medio de esta ecuación se obtuvo una viscosidad cinemática de 2825 cts., Posteriormente conociendo la densidad del crudo con un valor de 0,97 g/cm³ se logró obtener el valor de viscosidad absoluta a 38°C, expresado en la tabla 1.

Figura 13.

Conversión unidades viscosidad (NORMA ASTM D2161)

$$\text{Segundos Saybolt Furol a } 38^{\circ}\text{C} = 0.4717 \times \text{centiestokes a } 38^{\circ}\text{C}$$

Nota. Ecuación referente para conversión SSF a Cst. Tomado de: V. Martin. (2016). Método para convertir viscosidad cinemática saybolt universal y a saybolt furol. [En Línea] <https://cutt.ly/RQaMxmy>

La **tabla 1** muestra los resultados obtenidos para la caracterización del crudo virgen.

Tabla 1.

Caracterización crudo virgen

| MUESTRA | °API @ 60°F | VISCOSIDAD (CP) | ASFALTENOS (%) |
|--------------|-------------|-----------------|----------------|
| CRUDO VIRGEN | 13,6 | 2761 | 11,92 |

Los resultados mostrados en la tabla 1 evidencian que se está trabajando con un crudo pesado, ya que según el American Petroleum Institute se encuentra entre un rango desde 10 hasta 21,9 °API, por otra parte tiene una viscosidad de 2761 cp, esta es considerada alta y es provocada principalmente por el alto contenido de cadenas largas y pesadas conocidas como asfaltenos que se pueden evidenciar en el crudo estudiado en un porcentaje de 11,92%.

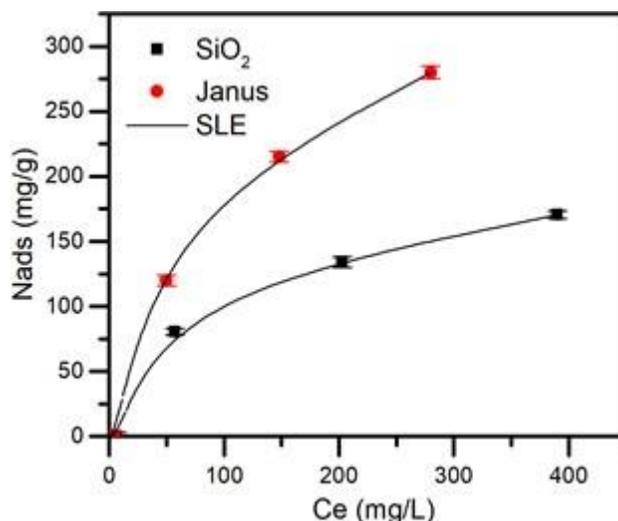
3.3 Adsorción y descomposición catalítica de asfaltenos

Para definir la capacidad de adsorción y descomposición catalítica que tienen las nanopartículas sobre los asfaltenos estudiados se realizaron dos tipos de prueba, esto principalmente porque es necesario conocer cómo es la pérdida de masa que tiene cada uno de los cuerpos con el cambio de temperatura y como es el tipo y proceso de adsorción que se presenta durante el proceso de inyección.

3.3.1 Isotermas de adsorción

Figura 14.

Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de SiO₂ y Janus a 25 °C.



Nota. Determinación capacidad adsorptiva de las nanopartículas sobre los asfaltenos

Las isotermas de adsorción cuentan con una importancia muy alta para poder llegar al entendimiento de los diferentes fenómenos adsorptivos en términos de afinidad, selectividad y algunos otros componentes que juegan un papel importante.

En la **Figura 14** se representan las isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de sílice (SiO₂) y Janus a 25°C. Se observa que las nanopartículas tipo Janus presentan una cantidad más alta de asfaltenos adsorbidos en comparación con las nanopartículas de Sílice (SiO₂). Para los dos tipos de nanopartículas evaluadas se presentan isotermas tipo I de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC. Este tipo de isotermas están caracterizadas por representar una adsorción en monocapa ya sea para un proceso de fisisorción o quimisorción, esto comúnmente se da en materiales microporosos.

La adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas de sílice se da principalmente por los grupos funcionales silanol que existen en la superficie expuesta de la nanopartícula. En este caso se puede observar que en las regiones de Henry (Es decir a bajas C_e) las nanopartículas tipo Janus inician con un alto grado de adsorción con respecto a las nanopartículas de sílice, esto indica que este tipo de nanopartículas tienen mayor afinidad a los asfaltenos en comparación con las nanopartículas soporte.

Por otra parte se observa que a C_e altas (Mayores a 150 mg/L) la separación de las curvas es grande, es decir que la eficiencia de la adsorción de las nanopartículas de sílice empieza a tomar un valor lineal, mientras que las nanopartículas tipo Janus continúan realizando una adsorción de asfaltenos permitiendo así una mayor eficiencia en la disminución de la temperatura de craqueo de los asfaltenos, lo que se traduce en una disminución más rápida y efectiva de la viscosidad del crudo estudiado.

Esto permite que las nanopartículas Janus usadas en este estudio tendrán una buena eficiencia al momento de su aplicación en campo, en yacimientos de bajas permeabilidades, ya que cuentan con un tamaño que evitaría posibles taponamientos o algún tipo de daño y por otra parte cuentan con capacidades altas de adsorción.

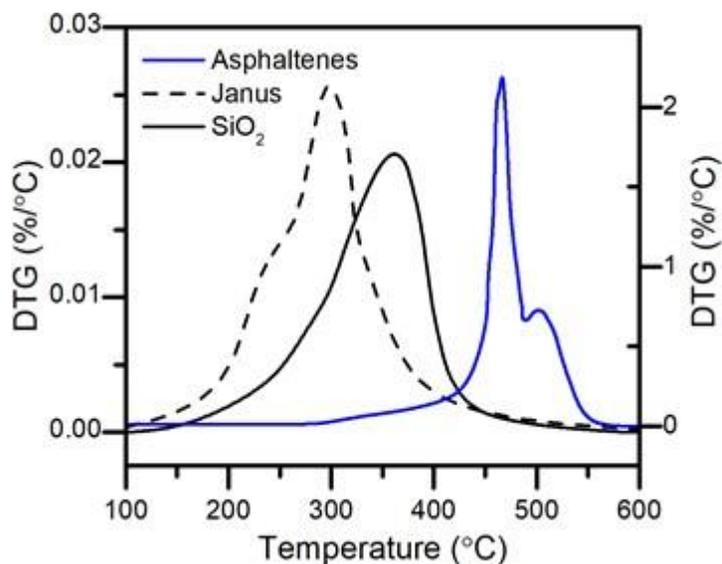
3.3.2 Pruebas termogravimétricas

Continuando con el proceso se realizó un análisis termogravimétrico de los asfaltenos en presencia y ausencia de nanopartículas para verificar la pérdida de masa que tienen estos a medida que aumenta la temperatura y definir cuál es su punto de craqueo.

La **Figura 15** muestra los resultados obtenidos.

Figura 15.

Tasa de pérdida de masa de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas de SiO₂ y Janus.



Nota. Determinación del punto de craqueo de asfaltenos vírgenes y en presencia de nanopartículas.

La pérdida de masa de los asfaltenos estudiados oscila entre un rango de 400°C y 550°C, mostrando su punto máximo a una temperatura aproximadamente de 470°C. Estos Componentes cuentan con un alto peso molecular cuando se encuentran a bajas temperaturas, en estos puntos no se logra evidenciar una pérdida de masa considerable. Cuando se da el momento en el que las nanopartículas tienen la capacidad de adsorberlos, la pérdida de masa es mayor y más efectiva a más bajas temperaturas, llevando estas de 470°C a un valor de 360°C cuando se usan nanopartículas de sílice (SiO₂) y a un valor de 300°C cuando se usan nanopartículas tipo Janus Cu/SiO₂.

Estos datos demuestran que las nanopartículas sintetizadas tiene la capacidad de crear una disminución en las temperaturas de craqueo de los asfaltenos principalmente por los grupos funcionales con los que cuentan. La nanopartícula de sílice permite esta disminución de temperatura gracias a su grupo hidroxilo creando una mayor polaridad sobre la nanopartícula, la nanopartícula tipo Janus, además de contar con este grupo en su soporte, cuenta con un óxido en uno de sus hemisferios que permite una mayor

adsorción y descomposición más rápida de los asfaltenos.

3.4 Montaje experimental - prueba de mejoramiento en el reactor

La prueba de mejoramiento en el reactor se realizó en un cilindro de acero 316 totalmente sellado, esto con el fin de evitar fugas y pérdidas el cual fue ingresado en un horno a 220°C Como se representa en la **Figura 16**.

Figura 16.

Reactor y dispositivos de calentamiento para mejoramiento del crudo.



Nota. Dispositivos usados para el procedimiento de reducción de viscosidad durante la inyección cíclica de vapor.

Se realizaron los escenarios propuestos donde se llevó a cabo el calentamiento del crudo inicialmente sin presencia del nanofluido sintetizado, en una proporción de (80% crudo - 20% agua) dando un resultado exitoso, donde se demostró que la viscosidad puede disminuir en un 41% aproximadamente cuando se hace inyección sin nanofluido y hasta en un 62% cuando se tienen en cuenta las nanopartículas durante la inyección. La **tabla 2** muestra los resultados obtenidos de cada una de las caracterizaciones que se realizaron posterior al calentamiento, en estas caracterizaciones se realizaron los procedimientos de medición de viscosidad, gravedad API y lavado con solventes para

definir el % de asfaltenos con el que cuenta el crudo, en este caso se tienen en cuenta los resultados del crudo virgen para realizar una buena comparación. La **tabla 2** representa los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas.

Tabla 2.

Caracterizaciones finales crudo estudiado

| MUESTRA | °API @ 60°F | VISCOSIDAD (CP) | ASFALTENOS (%) |
|---|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| CRUDO VIRGEN | 13,6 | 2761 | 11,92 |
| INYECCIÓN EN AUSENCIA DE NANOFLUIDO | 13,1 | 1620 | 9,12 |
| INYECCIÓN EN PRESENCIA DE NANOFLUIDO | 14,2 | 1052 | 8,4 |

3.5 Evaluación escenarios obtenidos

La **tabla 2** representa los resultados de las caracterizaciones luego de cada una de las inyecciones realizadas al crudo virgen.

Durante el escenario número 1, en el cual se realizó la inyección en ausencia de nanofluido, se evidenció una disminución del 41% en el valor de la viscosidad desde 2761 cP hasta un valor de 1620 cP y un 2,8% en asfaltenos desde un valor de 11,92% hasta un valor de 9,12%, en lo cual se observa la existencia de un craqueo térmico

durante el proceso. Haciendo referencia al valor de la gravedad API este disminuyó en 0,5° aproximadamente, principalmente porque durante el proceso de simulación de inyección se le adiciona agua al crudo, sabiendo que el valor de la gravedad API del agua es de 10° generando un aumento del %BS&W obteniendo así un valor de gravedad API menor.

Durante la realización del segundo escenario, en el cual se llevó a cabo la simulación de inyección cíclica de vapor en presencia del nanofluido sintetizado, la disminución de la viscosidad fue de aproximadamente un 62% desde un valor de 2761 cP hasta un valor de 1052 cP y el % de asfáltenos fue de 3,52% desde un valor de 11,92% hasta un valor de 8,4% en este caso la gravedad API aumentó en 0,6°, ya que en este caso las propiedades hidrofóbicas de las nanopartículas se evidenciaron, lo que da cuenta que en presencia de nanopartículas los componentes más largos y pesados del crudo se tienden a craquear de una manera más efectiva convirtiéndose en componentes más livianos y ligeros permitiendo así una disminución de la viscosidad mayor.

Al disminuir el % de asfáltenos se está aumentando el % de saturados en aproximadamente 2,5%, esto indica que se está creando un proceso de hidrogenación catalítica principalmente por el óxido con el que cuentan las nanopartículas tipo Janus en la superficie de uno de sus hemisferios, las moléculas de hidrógeno se están adsorbiendo sobre la superficie metálica formando enlaces con el metal de la nanopartícula. Por esto las moléculas resultantes son más estables y por ende el crudo tiene una viscosidad más favorable para su proceso de extracción.

De acuerdo a los resultados obtenidos se infiere que el mejor escenario para realizar una disminución efectiva de la viscosidad durante un proceso de inyección cíclica de vapor y aumentar la eficiencia de extracción de los hidrocarburos es en presencia de nanopartículas dispersas en un fluido de acarreo, ya que estas tienen la capacidad de craquear a los asfáltenos del crudo de una manera más efectiva principalmente por los grupos funcionales con los que cuentan en su soporte y las características catalizadoras que tiene el óxido que se encuentra en la superficie de uno de sus hemisferios.

4. CONCLUSIONES

El uso de nanofluidos durante la inyección cíclica de vapor es una tecnología promisoría para mejorar la calidad del crudo permitiendo así una extracción más fácil y con mayor efectividad, ya que estos son capaces de crear un proceso de catálisis disminuyendo la temperatura de craqueo de los asfáltenos desde 470°C hasta un valor aproximado de 300°C permitiendo así, disminuir la viscosidad desde 2761 cP hasta 1052 cP traduciéndose esto en la extracción de un crudo desde el subsuelo con mayor calidad y menor costo de levantamiento, lo que implica mayor ganancia.

La nanopartícula tipo Janus tiene un alto efecto a la hora de reducir la viscosidad en un 62% cuando se implementa en una concentración del 5% en un fluido de acarreo, tomando como base 500 ml de crudo y 125 ml de agua principalmente porque su soporte a base de sílice cuenta con el grupo funcional hidroxilo.

Las isothermas de adsorción permiten reconocer que las nanopartículas tipo Janus tienen una mayor eficiencia sobre las nanopartículas soporte durante el proceso de adsorción de asfáltenos, ya que tomando como referencia un valor de C_e de 200 (mg/L), las nanopartículas tipo Janus tienen la capacidad de adsorber 250 (mg/g) de asfáltenos, mientras que las nanopartículas de sílice únicamente adsorben 125 (mg/g) de asfáltenos, demostrando que a altas C_e se haga más efectivo el proceso de adsorción y disminución de las temperaturas de craqueo en 170°C.

La disminución del porcentaje de asfáltenos desde 11,92% relacionada con un valor de viscosidad de 2761cP y una gravedad API de 13,6° hasta 8,4% relacionado con un valor de viscosidad de 1052 cP y una gravedad API de 14,2° permite comprobar la existencia del craqueo catalítico que realizan las nanopartículas sobre los componentes pesados.

El aumento de la temperatura desde 25°C hasta 60°C durante el proceso de policondensación del TEOS para realizar la síntesis de las nanopartículas soporte crea un efecto positivo dando prioridad a la formación de partículas primarias, permitiendo obtener menores tamaños de nanopartículas entre rangos de 40nm y 55nm.

El uso del material de sílice sobre las nanopartículas permite una mejor estabilidad térmica en los procesos de inyección cíclica de vapor, ya que es el material con menos pérdida de masa con respecto a la elevación de la temperatura mostrando valores de aproximadamente (0,02% / °C), que al compararlos con las nanopartículas Janus tienen un valor de (0,026% / °C) de esta manera se evidencia la factibilidad de un mejoramiento para los procesos mencionados anteriormente.

El tamaño de nanopartícula más óptimo fue el de 40 nm, lo que permite deducir que se podría implementar en yacimientos con valores bajos de permeabilidades (< 50 md) y muy bajos (<10 md) ya que cuentan con alta capacidad de adsorber los asfáltenos (275 mg/g @ 300 mg/L), previniendo así posibles taponamientos y daños en las formaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Medina, C. Olmos, S. Lopera, F. Cortes, C. Franco. "Nanotechnology Applied to Thermal Enhanced Oil Recovery Processes: A Review". *Energies*. 2019. Vol.12 No.24,Dic 2019. [En Línea]
Disponible: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/24/4671/htm>
- [2] C. Caro. *Impacto en la incorporación de reservas en procesos de recobro mejorado térmico de inyección cíclica de vapor mediante el uso de nanofluidos*. Tesis - Magíster en Ingeniería de Petróleos. Facultad de Minas. Departamento de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2019. [en línea].
Disponible:
https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/75839/103944828_1.2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [3] C. Franco.,N. Nassar., M. Ruiz., P. Pereira., F. Cortes. "Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media". *Energy & Fuels*. Vol. 27, no. 6, p.p 2899 - 2907, Jun, 2013.
[En Línea]. [Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media](#)
- [4] J. A. Schloss, Ph.D. Nanotecnología. [En Línea].
Disponible en: <https://www.genome.gov/es/genetics-glossary/Nanotecnologia>
- [5] L. J. Giraldo. P. *Diseño y evaluación de nanomateriales tipo Janus para aplicaciones en procesos de recobro químico mejorado (EOR)*. Tesis Magister. Departamento de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2019. [En Línea]
Disponible:https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/76056/112213_653_8.2019.pdf.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- [6] Solmeglas. “¿Qué son las Nanopartículas? Tipos y propiedades de estas partículas”. *Solmeglas*. Nov, 2020, Madrid, España. [En Línea].
<https://solmeglas.com/que-son-nanoparticulas-tipos/#respond>
- [7] C. Carrillo. D. *Síntesis de partículas Janus mediante funcionalización química directa y evaluación de su efecto tensoactivo*. Tesis pregrado. Facultad de Ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá D.C. Colombia. 2015. [En Línea]
Disponible: <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/18308/u721940.pdf?sequence=1>
- [8] Schlumberger. “Recuperación mejorada de petróleo”. *Schlumberger Limited*. [En Línea]:
<https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/e/or>
- [9] M. Madrid. “Procesos Térmicos en la Recuperación Mejorada de Petróleo”. *Portal del Petróleo*. Jul, 2020. [En Línea]:
<https://www.portaldelpetroleo.com/2020/07/procesos-termicos-en-la-recuperacion.html>
- [10] L. Cardona. *Efecto de Nanopartículas en Procesos con Inyección de Vapor a Diferentes Calidades*. Tesis Magister – Ingeniería de Petróleos. Facultad de minas. Departamento de procesos y energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2017. [en línea].
Disponible: <http://bdigital.unal.edu.co/62562/1/1152199431.2018.pdf>
- [11] D. Arias. M., O. E. Medina., J. Gallego., S. Acevedo., A. A. Correal. E., F. B. Cortes. C. A. Franco. “NiO, Fe₂O₃, and MoO₃ Supported over SiO₂ Nanocatalysts for Asphaltene Adsorption and Catalytic Decomposition: Optimization through a Simplex–Centroid Mixture Design of Experiments”. *Catalysts*. Vol.10, no.5, p.p 569, may, 2020. [En Línea].
<https://doi.org/10.3390/catal10050569>

- [12] M. Essenfeld. E. E. Barberii. "VISCOSIDAD DEL PETRÓLEO". *La comunidad petrolera*. Ene, 2009. [En Línea].
<https://lacomunidadpetrolera.com/2009/01/viscosidad-del-petrleo.html>
- [13] N. Ospina. *Evaluación de la aplicación de nanofluidos para mejoramiento in-situ del crudo pesado*. Tesis Magister Ingeniería de petróleos. Facultad de Minas. Escuelade Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia. 2015.[En Línea]
Disponible:<http://www.bdigital.unal.edu.co/50067/1/43990241.2015.pdf>
- [14] L. Cardona., D. Arias., F. Cortes., S. Lopera., C. Franco. "Heavy Oil Upgrading andEnhanced Recovery in a Steam Injection Process Assisted by NiO- and PdO- Functionalized SiO₂ Nanoparticulated Catalysts". *Catalysts*. vol. 8. no. 4, p.p 132. Abr,2018. [En Línea]
<https://www.mdpi.com/2073-4344/8/4/132>
- [15] Betancur. *Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la precipitación/ Depositación de Asfaltenos*. Tesis Magister – Ingeniería de Petróleos. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia.Medellín. Colombia. 2015. [en línea].
Disponible:<https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/55847/1017183796.2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [16] Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido. Instituto Tecnológico Metropolitano sede Fraternidad. Medellín
Disponible: <https://www.itm.edu.co/parque-i/matyer/laboratorio-de-microscopia-electronica-de-barrido/>

- [17] Micrometrics Instrument Corporation. Nanoplus medidor de nanopartículas y analizador de potencial zeta. Oct, 2013.
Disponible: <https://www.quiminet.com/noticias/nanoplus-medidor-de-nano-particulas-y-analizador-de-potencial-zeta-3656073.htm>
- [18] Keaves, Sonny V. "New Method To Read and Correct the API Gravity of Oil From Observed Temperatures to 60°F (includes associated paper 28944)." *J Pet Technol* 46(1994): 7.
Disponible: <https://doi.org/10.2118/27593-PA>
- [19] V. Martin. (2016). Método para convertir viscosidad cinemática a saybolt universal y a saybolt furol. [En Línea]
Disponible:https://docplayer.es/18686937-Metodo-para-convertir-viscosidad-cinematica-a-saybolt-universal-y-a-saybolt-furol-i-n-v-e-719-07.html#show_full_text
- [20] N. Bernal. (2016). *Generalidades del crudo y propiedades fisicoquímicas del petróleo y agua de formación*. FundaciónUniversidad de América.
- [21] Paucar, M. *Estudio sobre la aplicación de nanopartículas para mejorar la recuperación de hidrocarburos*. Tesis Ingeniería en Petróleos. Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos. Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador. 2017.[EnLínea]
Disponible: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/16984>
- [22] Foladori G., Invernizzi N. (2012). Implicaciones sociales y ambientales del desarrollo de las nanotecnologías en América Latina y el Caribe. [En Línea]
Disponible:https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen_nano_latina_a_mer-es.pdf

[23] Manrique E., Romero J. (2010). Estatus de la recuperación mejorada de petróleo. [En Línea].

Disponible: <http://www.oilproduction.net/cms3/files/Estatus-EOR.pdf>

[24] Guía del Gas. “Recobro mejorado, oportunidad para el petróleo Colombiano”. *Guía del Gas*. Oct, 2019. Colombia. [En Línea].

Disponible: <https://quiadelgas.com/industria/recobro-mejorado-ventana-de-oportunidad-para-el-petroleo-colombiano/#:~:text=En%20Colombia%20el%20factor%20de,3%20de%20octubre%20de%202019>

[25] Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., Pérez, H., Lobo, A., Ordoñez, A., Sandoval, J.E. “Enhanced Oil Recovery (EOR) Status - Colombia” (*SPE-139199-MS*).

[En Línea] http://oilproduction.net/files/eor_ecopetrol.pdf

ANEXO 1

RECOMENDACIONES

Funcionalizar las nanopartículas tipo Janus con otro tipo de Óxido esto con el fin de verificar la capacidad adsorptiva y craqueo sobre los asfáltenos (cadenas más largas y pesadas) del crudo en cuestión.

Hacer uso de otros nanomateriales que permitan realizar una hidrogenación catalítica, cumpliendo con las condiciones de craqueo térmico.

Realizar el estudio teniendo en cuenta una inyección continua de vapor con arreglo establecido permitiendo así verificar cuál tipo de inyección es más eficiente a la hora de adherir un nanofluido a los procesos de inyección de vapor en yacimientos de crudo pesado.

Evaluar la calidad del vapor que se está inyectando para comprobar si el cambio de esta permite obtener mejores resultados a la hora de realizar la inyección.

Sintetizar otro tipo de nanomateriales con estructuras que no sean simétricas, permitiendo así que las áreas superficiales y los grupos funcionales de dichas estructuras tengan un mayor contacto y afinidad con los diferentes tipos de asfáltenos.

Variar los tamaños de nanopartícula soporte y Janus cambiando principalmente el proceso de síntesis y funcionalización para verificar cuáles tamaños son más eficientes durante el proceso de inyección cuando se adhiere un nanofluido.