

Determinación de parámetros cinéticos para el mejoramiento de crudo pesado en procesos de inyección de vapor con catalizadores mediante esquemas de reacción con pseudocomponentes

Daniel Alberto Perico Sánchez

Luis Alejandro Sierra Moya

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en ingeniería química

Codirector

Paola Andrea León Naranjo

Magíster en ingeniería de hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi familia por brindarme su apoyo, confianza, motivación y respaldo lleno de cariño.

Al doctor Adan y la magister Paola por su paciencia, apoyo durante todo el proceso de investigación y ofrecernos las oportunidades que permitieron culminar este trabajo.

A Luis Alejandro por ser un gran compañero de tesis, quien ha demostrado ser la definición perfecta de paciencia y amistad incondicional.

A Lizeth por representar ese soporte e impulso necesario en cada reto.

A Luis Miguel por su amistad, enseñanzas y orientación en el camino de la disciplina y excelencia.

A mis amigos y compañeros de carrera Ivon, Dayana, Andrea, Tatiana y Cristian por brindarme momentos inolvidables.

A Natalia, por hacer de mis días mas agradables y motivarme a levantarme cada mañana.

A Laura, Alejandra, Sebastian, Carolina, Farid, Daniela, Maria José y Emmanuel, por creer en mí y enseñarme que todo es posible.

A AIESEC y sus increíbles personas que me brindaron las herramientas para reorientar y encaminar mi proposito en la vida, en especial a mis familias Rafiki, Beeline, Octopus y Wakanda.

A las señoras Cenayda, Yadira, Mariela, Gloria y Esperanza, por acogerme y brindarme la calidad humana de sus hogares haciendo grata y amena mi experiencia universitaria.

A DaniPe por avivar la esperanza y siempre persistir.

Daniel.

Dedicatoria

Agradezco en primera instancia a Dios y a mis padres, Luis Sierra y Nancy Moya por siempre estar conmigo, apoyarme en todo momento y darme su gran ejemplo de lucha y honestidad.

A mis hermanos y mis abuelos por ser una motivación y fuente de inspiración.

A mi novia Leidy Solis por darme un motivo para seguir y ser un gran soporte en mi vida.

A toda mi familia Sierra y Moya por creer siempre en mí.

A mi director Adan León y Codirectora Paola León por su paciencia y dedicación.

A mi compañero de tesis, Daniel Perico por las extensas horas de trabajo y por su amistad.

A la Universidad Industrial de Santander y al grupo de Investigación de Recobro Mejorado por todo el conocimiento adquirido.

A la selección de fútbol sala y a todos y cada uno de las personas que pusieron un granito de arena en todo mi proceso educativo.

Luis Alejandro.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan sus agradecimientos a:

- La Universidad Industrial de Santander, por brindarnos la oportunidad y las herramientas para desarrollar nuestro camino profesional.
- El Grupo de Investigación de Recobro Mejorado.
- El doctor Adan Yovani León Bermúdez y la magister Paola Andrea León Naranjo por su orientación, paciencia y apoyo incondicional.
- Los docentes y funcionarios de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por sus esfuerzos por brindar el mejor aprendizaje y una educación de calidad.
- Nuestras familias por ser el el respaldo y motivación para nuestro desarrollo y crecimiento personal y profesional.

Tabla de contenido

| | |
|---|----|
| Introducción | 12 |
| 1. Objetivos | 14 |
| 1.1 Objetivo General | 14 |
| 1.2 Objetivos Específicos..... | 14 |
| 2. Estado del arte de las metodologías y esquemas de reacción para la representación del mejoramiento del crudo. | 15 |
| 2.1. Generalidades del proceso de inyección de vapor | 15 |
| 2.1.1. Recuperación primaria | 15 |
| 2.1.2. Recuperación secundaria | 16 |
| 2.1.3. Recuperación Mejorado o EOR | 16 |
| 2.1.4. Recuperación Térmica | 17 |
| 2.1.5. Inyección de vapor cíclica | 17 |
| 2.1.6. Inyección de vapor continua. | 19 |
| 2.1.7. Tecnologías híbridas de inyección de vapor | 20 |
| 2.1.8. Acuatermolisis catalítica..... | 21 |
| 2.2. Simulación numérica de tecnologías híbridas de inyección de vapor | 21 |
| 2.2.1. Modelos cinéticos | 21 |
| 3. Metodología Experimental..... | 28 |
| 3.1. Planteamiento de los esquemas de reacción de acuerdo al diseño experimental propuesto. | 32 |
| 3.1.1. Modelo1. Tres pseudocomponentes..... | 32 |
| 3.1.2. Modelo2. Cuatro pseudocomponentes | 35 |

| | |
|---|----|
| 3.1.3. Modelo3. Cinco pseudocomponentes | 38 |
| 3.2 Análisis comparativo entre las diferentes metodologías y esquemas de reacción identificados. | 42 |
| 3.2.1 Desarrollo de Criterios..... | 43 |
| 3.2.2 Selección de Indicadores..... | 44 |
| 3.2.3 Asignación de pesos..... | 45 |
| 4. Metodología para el cálculo de parámetros cinéticos | 46 |
| 5. Desarrollo de herramienta software para determinación de parámetros cinéticos por medio de datos obtenidos experimentalmente..... | 52 |
| 6. Análisis de Resultados | 58 |
| 6.1. Datos de desarrollo en programa | 58 |
| 6.2. Matriz de decisión..... | 63 |
| 6.2.1. Jerarquización de los pesos (w) | 64 |
| 6.2.2. Aplicación de la metodología | 64 |
| 6.3 Análisis de constantes cinéticas | 66 |
| 7. Conclusiones..... | 70 |
| 8. Recomendaciones | 72 |
| Referencias Bibliográficas | 73 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Pseudocomponentes presentes en un crudo pesado | 30 |
| Tabla 2 Intervalos de temperatura para tres Pseudocomponentes | 32 |
| Tabla 3 Intervalos de temperatura para cuatro Pseudocomponentes | 36 |
| Tabla 4 Intervalos de temperatura para cinco Pseudocomponentes | 39 |
| Tabla 5 Criterios de selección Matriz de decisión | 44 |
| Tabla 6 Evaluación de Indicadores | 44 |
| Tabla 7 Datos de desarrollo experimental | 58 |
| Tabla 8 Parámetros cinéticos cinco pseudocomponentes | 61 |
| Tabla 9 Parámetros cinéticos cuatro pseudocomponentes | 62 |
| Tabla 10 Parámetros cinéticos tres pseudocomponentes | 63 |
| Tabla 11 Criterios de selección matriz de decisión | 64 |
| Tabla 12 Evaluación de Indicadores | 64 |
| Tabla 13 Modelo 1: Modelo cinético de 3 lumps | 65 |
| Tabla 14 Modelo 2: Modelo cinético de 4 lump..... | 65 |
| Tabla 15 Modelo cinético de 5 lumps..... | 66 |
| Tabla 16 Ponderado matriz de decision | 66 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 Esquema de inyección de vapor cíclica..... | 19 |
| Figura 2 Esquema de inyección continua de vapor | 20 |
| Figura 3 Modelo Cinético planteado para el mejoramiento de un Bitumen de Athabasca..... | 26 |
| Figura 4 Ecuación de reacción de Acuatermolisis en el mejoramiento de crudo pesado | 27 |
| Figura 5 Gráfica de destilación simulada..... | 31 |
| Figura 6 Curvas de destilación para tres pseudocomponentes..... | 33 |
| Figura 7 Grafica de porcentaje en peso para tres pseudocomponentes | 34 |
| Figura 8 Esquema de reacción para tres pseudocomponentes | 35 |
| Figura 9 Curvas de destilación para cuatro pseudocomponentes | 36 |
| Figura 10 Grafica de porcentaje en peso para cuatro pseudocomponentes | 37 |
| Figura 11 Esquema de reacción para cuatro pseudocomponentes..... | 38 |
| Figura 12 Curvas de destilación para cinco pseudocomponentes..... | 39 |
| Figura 13 Grafica de porcentaje en peso para cinco pseudocomponentes..... | 40 |
| Figura 14 Esquema de reacción para cinco pseudocomponentes | 41 |
| Figura 15 Diagrama de decisión multicriterio | 43 |
| Figura 16 Gráfica de Arrhenius | 50 |
| Figura 17 Regresión lineal por minimos cuadrados | 51 |
| Figura 18 Ventana principal del programa | 52 |
| Figura 19 Selección del modelo cinético..... | 53 |
| Figura 20 Selección de cantidad de temperaturas experimentales..... | 54 |
| Figura 21 Registro de temperaturas experimentales | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 Entrada de datos de desarrollo..... | 55 |
| Figura 23 Primer botón de calculo de constantes | 56 |
| Figura 24 Segundo botón de calculo de constantes | 56 |
| Figura 25 Boton de compilación..... | 56 |
| Figura 26 Ventana de resultados..... | 57 |
| Figura 27 Registro de temperaturas | 59 |
| Figura 28 Registro de porcentajes de peso | 59 |
| Figura 29 Ventana de resultados..... | 60 |
| Figura 30 Energias de activación..... | 67 |
| Figura 31 Comparación de constantes de reacción..... | 68 |

Resumen

Título: Determinación de parámetros cinéticos para el mejoramiento de crudo pesado en procesos de inyección de vapor con catalizadores mediante esquemas de reacción con pseudocomponentes**.

Autor: Luis Alejandro Sierra Moya, Daniel Alberto Perico Sánchez††

Palabras Clave: Acuatermólisis, Modelos Cinéticos, Pseudocomponentes, Parámetros Cinéticos, Crudos Pesados.

Descripción:

Teniendo en cuenta que la mayoría del abastecimiento energético y la reservas de crudos mundial encuentran sustento en la producción y comercialización de crudos pesados y extra pesados; el desarrollo de proyectos orientados en el campo investigativo de los crudos pesados bajo la modalidad de inyección de vapor lleva a convertir estos trabajos en pioneros del desarrollo de técnicas aplicables en campo para Colombia no solo como método de recobro sino como alternativa de mejoramiento del crudo insitu que refleja a largo plazo una disminución de costos en especial bajo el concepto de refinación cuando los procesos de acuatermólisis se llevan a cabo en yacimiento.

En este trabajo se realiza una detallada revisión bibliográfica correspondiente a las investigaciones y trabajos experimentales realizados hasta la fecha en la literatura, concernientes a la acuatermólisis como procesos de mejoramiento de crudo pesado, con el fin de elaborar un marco teórico de referencia que incluyó el planteamiento de un mecanismo matemática y grafico general que representa los modelos cinéticos que describen la reacciones química que ocurren durante el proceso upgrading insitu. Bajo el concepto de encontrar el modelo mas optimo que se ajuste a la información suministrada, se seleccionaron 3 modelos con la cantidad de pseudocomponentes como único factor de variación (3, 4 y 5 pseudocomponentes). A partir de un protocolo de matriz de decisión se elige el modelo de 5 pseudocomponentes como el mejor modelo que presenta ajuste porcentaje promedio de error de orden del 6%.

** Trabajo de grado

†† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez Ph.D. Ingeniería Química Co-Director: Paola Andrea León Naranjo M.Sc. Ingeniería de Petróleos

Abstract

Title: Determination of kinetic parameters for the improvement of heavy oil in steam injection processes with catalysts through reaction schemes with pseudocomponents.*

Author: Luis Alejandro Sierra Moya, Daniel Alberto Perico Sánchez ‡‡

Key Words: Aquathermolysis, Kinetic Models, Pseudocomponents, Kinetic Parameters, Heavy oil.

Description:

Taking into account that most of the world's energy supply and crude oil reserves are supported by the production and commercialization of heavy and extra heavy crude oil; the development of projects oriented in the research field of heavy crude oil under the steam injection modality leads these works to become pioneers in the development of field applicable techniques for Colombia not only as a recovery method but also as an alternative for crude oil upgrading in situ that reflects a long-term cost reduction especially under the concept of refining when the aquathermolysis processes are carried out in the reservoir.

In this work, a detailed bibliographic review of the research and experimental works carried out to date in the literature concerning aquathermolysis as an upgrading process of heavy crude oil is carried out, with the purpose of elaborating a theoretical frame of reference that included the approach of a mathematical and general graphical mechanism that represents the kinetic models that describe the chemical reactions that occur during the upgrading process on site. Under the concept of finding the most optimal model that fits the information provided, 3 models were selected with the number of pseudocomponents as the only variation factor (3, 4 and 5 pseudocomponents). Based on a decision matrix protocol, the model of 5 pseudocomponents was chosen as the best model with an general error rate of 6%.

* Thesis Study

‡‡ Physical-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Adan Yovani León Bermudez Ph.D. Chemical Engineering Co-Director: Paola Andrea León Naranjo Petroleum Engineering M.Sc.

Introducción

La demanda de energía aumenta todos los días a nivel mundial debido al crecimiento económico, de esta manera los recursos de hidrocarburos no convencionales como el esquisto, las arenas petrolíferas, el petróleo pesado y el petróleo extrapesado juegan un papel importante en la mitigación de la crisis energética. La mayoría de las reservas de hidrocarburos del mundo están caracterizadas por estos tipos de crudo y su eficaz desarrollo tiene un impacto significativo en el suministro energético global. No obstante, la viabilidad económica de su producción es obviamente débil y los factores de recuperación correspondientes a las técnicas primarias y secundarias, cuando se ponen en conjunto, representan del 20 al 25%.

Los yacimientos de petróleo pesado se caracterizan por tener un crudo espeso y muy viscoso. Para recuperar petróleo pesado, generalmente se emplean métodos convencionales de recuperación térmica mejorada de petróleo (EOR). Estos métodos incluyen combustión in situ, inyección cíclica de vapor, etc. Sin embargo, a veces son antieconómicos y técnicamente desafiantes. Es por esto, que estas técnicas como la inyección de vapor, han sido estudiadas y aplicadas tanto de manera convencional como de manera híbrida en conjunto con catalizadores, donde se logra mejorar el crudo del yacimiento, disminuir la energía de activación y acelerar las reacciones químicas que promueven la generación de hidrocarburos de menor peso molecular. No obstante, estos efectos adicionales generados por la implementación de estas técnicas híbridas no pueden ser en su mayoría representados de forma directa mediante simulación numérica de yacimientos, lo cual restringe la descripción de las interacciones químicas en el mejoramiento del crudo y la predicción aproximada de la composición, el rendimiento de los procesos y la viabilidad técnica de los mismos en yacimientos de crudo pesado.

Teniendo en cuenta esta perspectiva, se puede apreciar la necesidad de enfocar las investigaciones en pro de fortalecer la correcta representación de los procesos y tener una estimación más cercana de su factibilidad. Por medio de este trabajo de investigación, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la evaluación experimental del proceso de inyección de vapor en un crudo pesado colombiano, se determinará los parámetros cinéticos con el fin de representar el mejoramiento insitu del crudo es a partir de esquemas de reacción con pseudocomponentes, variando su cantidad y estimando el mejor ajuste frente a los datos experimentales. Posteriormente, se selecciona el modelo que brinde un mayor ajuste a las condiciones expresadas bajo un modelo de decisiones multicriterio y de esta manera consolidarlo en una herramienta computacional útil para trabajos posteriores de simulación que permitan describir y predecir los procesos de la acuatermólisis catalítica insitu.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinación de parámetros cinéticos para el mejoramiento de crudo pesado en procesos de inyección de vapor con catalizadores mediante esquemas de reacción con pseudocomponentes

1.2 Objetivos Específicos

- Realizar una revisión bibliográfica de las metodologías y esquemas de reacción planteados para la representación del mejoramiento del crudo en procesos de inyección de vapor con catalizadores.
- Analizar la información experimental del mejoramiento de un crudo pesado en el proceso de inyección de vapor con catalizadores en un micro-reactor batch
- Realizar un análisis comparativo entre las diferentes metodologías y esquemas de reacción identificados, aplicando los resultados obtenidos experimentalmente.
- Desarrollar una herramienta software que determine los parámetros cinéticos del esquema de reacción y metodología con el ajuste más adecuado a los resultados obtenidos experimentalmente.

2. Estado del arte de las metodologías y esquemas de reacción para la representación del mejoramiento del crudo.

2.1. Generalidades del proceso de inyección de vapor

La recuperación avanzada de hidrocarburos o IOR (Improved Oil Recovery) hace referencia a los procesos, estudios, análisis y tecnologías presentes en la industria oil & gas cuyo objetivo es aumentar en un yacimiento el factor de recobro y son aplicables en cualquier momento de la vida productiva del yacimiento, su enfoque va dirigido a la explotación racional optimizada (Yániz & De la Fuente Pérez, 2015), y en esta medida los métodos de recuperación mejorada (EOR), secundaria y primaria son actividades que permiten explotar y aumentar la productividad de los pozos.

2.1.1. Recuperación primaria

Hace referencia a la primera etapa de la producción de hidrocarburos, en la cual la energía natural del yacimiento (expansión roca-fluido, drenaje por capa de gas, drenaje por gas disuelto, drenaje por agua y el drenaje gravitacional), empuja y desplaza los hidrocarburos insitu hacia el pozo y en consecuencia hasta superficie; este comportamiento se debe a causa del diferencial de presión que se genera entre la presión inicial del yacimiento y la presión del pozo. No obstante, este diferencial tiende a disminuir a medida que la presión de yacimiento disminuye por motivo de su producción. La fase de recuperación primaria llega a su límite cuando la presión del yacimiento es tan baja que los índices de producción no tienen viabilidad económica, o cuando las proporciones de agua o gas en la de producción son demasiado elevadas con respecto a las de crudo. Durante la recuperación primaria, se produce un porcentaje de los hidrocarburos

inicialmente alrededor del 10% para los yacimientos de petróleo (Yániz & De la Fuente Pérez, 2015).

2.1.2. Recuperación secundaria

Esta recuperación tiene como objetivo mantener o restablecer la energía del yacimiento cuando su mecanismo de recuperación primaria está agotado o es muy pequeño para proporcionar un buen índice de recobro, por tanto, con el fin de proveer un empuje adicional a los fluidos del yacimiento se inyectan fluidos en forma inmisible que no afecten las propiedades físicas y químicas de estos, como lo es la inyección de gas, agua y combinación agua-gas (De ferrer, 2001).

2.1.3. Recuperación Mejorado o EOR

EOR (Enhanced Oil Recovery), se refiere al grupo de tecnologías que permiten mejorar la recuperación de petróleo a través de la modificación de la interacción fluido-fluido y roca fluido. las técnicas empleadas durante esta fase pueden realmente iniciarse en cualquier momento de la vida productiva de un yacimiento de petróleo debido a que en algunos pozos puede que no exista recuperación primaria ni secundaria y se dirijan directamente a la recuperación terciaria. Su propósito no va dirigido solamente a restaurar la presión de la formación, sino también mejorar el desplazamiento del petróleo o el flujo de fluidos en el yacimiento (Schlumberger Oilfield Glossary, 2020). Dentro de los tres tipos principales de operaciones de recuperación mejorada de petróleo tenemos el recobro químico (inundación alcalina o inundación con polímeros micelares, inyección de surfactantes), el desplazamiento miscible (inyección de dióxido de carbono [CO₂], inyección de nitrógeno o inyección de gases hidrocarburos) y el recobro térmico (inyección de vapor, segregación gravitacional asistida por vapor SAGD, combustión en sitio o inyección de agua caliente).

2.1.4. Recuperación Térmica

La recuperación térmica hace referencia a los procesos de inyección que introducen calor a los yacimientos, su mayor implementación ocurre en yacimientos que contienen hidrocarburos altamente viscosos y en su mayoría con grados API menores a 20°. Al experimentar esta práctica el crudo sufre cambios físicos y químicos debido al calor suministrado dando como resultado variaciones en la viscosidad, gravedad específica y la tensión interfacial, aumentando la movilidad del mismo hacia los pozos productores (Mokheimer et al., 2019). Es decir, el desplazamiento efectivo del aceite se rige principalmente por la reducción de la viscosidad, por lo tanto, la extracción efectiva de estos recursos debido a su alta viscosidad solo se puede lograr con éxito mediante la aplicación de métodos de recuperación de petróleo mejorada térmicamente (Prats, 1982). La recuperación térmica es una rama importante de los procesos de recuperación de petróleo mejorada y esta puede subdividirse en dos tipos: inyección de fluidos calientes, como es el caso de la inyección de vapor (continua o cíclica), y procesos de inyección con agua caliente y combustión in situ (Punase & Hascakir, 2017).

2.1.5. Inyección de vapor cíclica

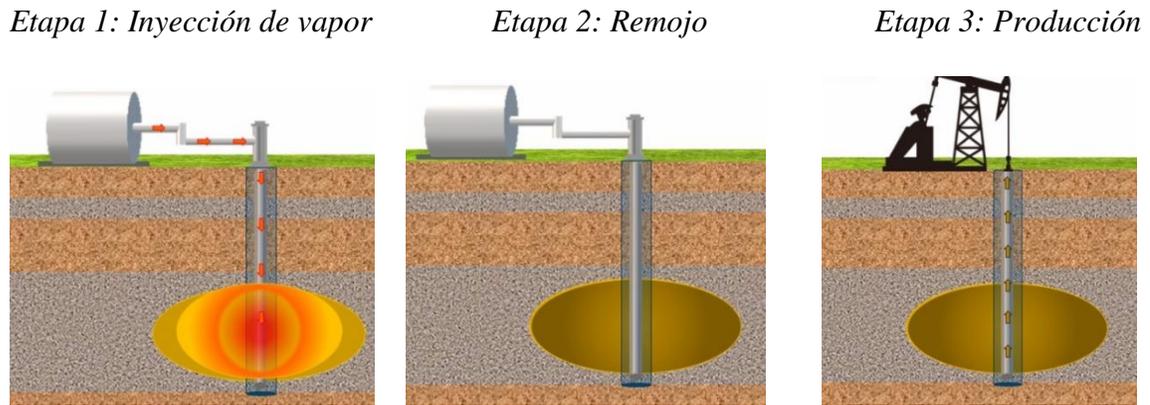
La inyección cíclica de vapor es una técnica de recobro mejorado que ha sido utilizada desde los años sesenta para facilitar la explotación de crudos extrapesados y arenas bituminosas principalmente (Morales et al., 2015). Fue aplicada por primera vez accidentalmente en 1959 en el campo Mene Grande ubicado en Venezuela. El pozo en el que se inyectó vapor nunca había producido petróleo, tuvo una tasa de 100 a 200 Bbls/día tras la estimulación. Desde entonces la técnica se ha convertido en la más aplicada cuando se trata de recuperación térmica, pues a diferencia de otras, el incremento en la producción es un resultado que se observa en un periodo corto (Ardila Morales & Rodríguez Patiño, 2015).

El procedimiento consiste en utilizar un mismo pozo que cumple la función de inyector y productor en distintas etapas del proceso, disminuyendo los costos de perforación que requieren otras técnicas de recobro como la inyección continua de vapor o la combustión in situ. En general es considerada una técnica sencilla y efectiva que alcanza factores de recobro alrededor del 20% (Morales et al., 2015). El objetivo principal de la técnica es combatir el problema de baja movilidad a través de la formación que caracteriza a los crudos pesados. Al inyectar el vapor se produce el intercambio energético por medio de calor sensible generado del vapor hacia la roca y por ende a los fluidos del yacimiento, produciendo una reducción de la viscosidad y un mejor flujo hacia el pozo productor.

El esquema de inyección de vapor se puede evidenciar en la figura 1, donde muestra las tres etapas que ocurren en cada ciclo. La primera de estas etapas es la inyección, que corresponde a un corto periodo de tiempo, el cual según González Roa (2005), debe ser de varios días o semanas dependiendo los requerimientos estimados, la cantidad de vapor a inyectar y de la capacidad de los equipos destinados; durante dicho tiempo se inyecta vapor húmedo a la formación a una tasa y presión determinadas (Sin superar la presión de fractura). Posterior a esta etapa, siguen los días de remojo, en la mayoría de los casos equivalentes a la mitad del tiempo de inyección, cuyo objetivo es permitir que el vapor ceda calor a la formación y a los fluidos en ella; este periodo puede variar dependiendo tanto de la capacidad calorífica del crudo y de la roca, como del volumen de vapor inyectado. Luego de la etapa de remojo se abre el pozo a producir, alcanzando prontamente el pico máximo en la tasa de aceite, la cual posteriormente declina hasta valores cercanos a la producción en frío, momento en el que se implementa un nuevo ciclo de vapor (Morales et al., 2015).

Figura 1

Esquema de inyección de vapor cíclica



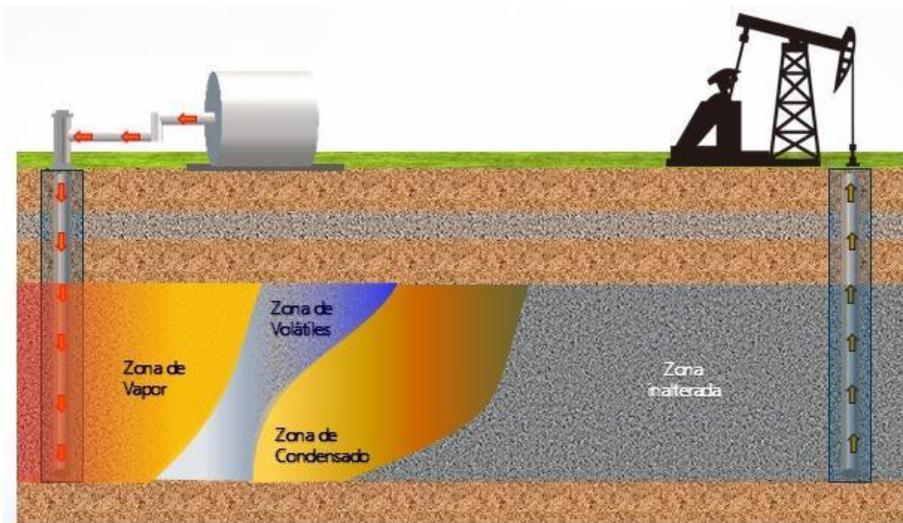
Nota. Adaptado de Suhag, A., Ranjith, R., Balaji, K., Peksaglam, Z., Malik, V., Zhang, M., Aminzadeh, F. (2017). Optimization of Steamflooding Heavy Oil Reservoirs. <https://doi.org/10.2118/185653-ms>

2.1.6. Inyección de vapor continua.

En este proceso se ingresa vapor en forma continua a través de pozos inyectores para desplazar el petróleo hacia los pozos productores, generalmente distribuidos en arreglos. Cuando el vapor de agua llega a la zona cañoneada del pozo inyector, el vapor por diferencia de densidad en referencia a los otros fluidos se desplaza hacia la parte superior hasta encontrar una barrera impermeable. El aumento de la temperatura dada por la transferencia de energía brinda una expansión térmica de los fluidos del yacimiento, reduce la viscosidad y además logra que las fracciones livianas del crudo se destilen y se transporten por el vapor a zonas más frías del yacimiento donde posteriormente se genera un banco de condensado (agua caliente y aceite destilado), que a su vez genera un barrido del petróleo permitiendo de tal manera su producción como se representa en la figura 2.

Figura 2

Esquema de inyección continua de vapor



Nota. Adaptado de Suhag, A., Ranjith, R., Balaji, K., Peksaglam, Z., Malik, V., Zhang, M., Aminzadeh, F. (2017). Optimization of Steamflooding Heavy Oil Reservoirs. <https://doi.org/10.2118/185653-ms>.

2.1.7. Tecnologías híbridas de inyección de vapor

Dada la importancia que tiene la inyección de vapor para crudos pesados y extrapesados se ha venido desarrollando nuevos procesos denominados “tecnologías híbridas”, las cuales extienden la vida de la inyección de vapor y al mismo tiempo mejora su rendimiento. Existen diversos tipos de aditivos al vapor entre los cuales se encuentran las espumas, solventes, gases, nanopartículas, catalizadores, que permiten optimizar el proceso y generar un incremento en la producción de petróleo (Pérez et al., 2018). A continuación, se describe la inyección de vapor con catalizadores, siendo este el proceso de estudio para la presente investigación.

2.1.8. Acuatermólisis catalítica

Como resultado de la implementación de la inyección de vapor, se ha evidenciado la ocurrencia de una serie de interacciones químicas denominadas acuatermólisis. Estas se presentan entre el vapor de agua y el petróleo a altas temperaturas en un ambiente anaeróbico, en el cual el proceso genera el fraccionamiento de componentes del crudo por efecto de subprocesos como pirólisis, hidrólisis, reacción gas al agua (W.G.S), hidrodesulfuración (HDS). Este fenómeno químico puede ocasionar efectos como la disminución de la viscosidad, aumento de la movilidad y aumento en el contenido de livianos (Castillo, 2018).

La adición de catalizadores permite la disminución de la energía de activación de las reacciones, es decir, cumple con el objetivo de acelerar o retardar la reacción o aparición de una especie de productos particulares utilizando menos energía sin afectar el equilibrio; dando, paso a lo que se denomina como acuatermólisis catalítica. Este proceso genera “*upgrading*” o mejoramiento del crudo, el cual produce una reducción del peso molecular promedio, reducción en el contenido de asfáltenos, resinas, azufre, carbono, nitrógeno y metales; así mismo, un incremento de hidrocarburos saturados y aromáticos, y un aumento en la saturación de gases de ácido sulfhídrico, amoníaco y dióxido de carbono con viscosidades menores permanentes (Acevedo, 2010).

2.2. Simulación numérica de tecnologías híbridas de inyección de vapor

2.2.1. Modelos cinéticos

Al interactuar el vapor con el hidrocarburo se transmite energía en forma de calor que genera una especie de craqueo, el cual divide el hidrocarburo más pesado en partes más livianas, menos viscosas y más móviles, produciendo gran cantidad de hidrocarburos. Para dar un manejo

más sencillo a la multiplicidad de hidrocarburos se representa el crudo como una mezcla pseudocomponentes, el cual consiste en el agrupamiento de hidrocarburos para crear esquemas de reacción o modelos cinéticos más manejables. Los modelos cinéticos se clasifican de acuerdo al número de pseudocomponentes en que se divide la reacción, entre más pseudocomponentes tenga más detallado es el modelo.

Actualmente los pseudocomponentes del aceite pesado se pueden dividir por dos medios. En primer lugar, el aceite pesado se puede dividir en saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos mejor conocido como SARA. En segundo lugar, la destilación simulada divide al hidrocarburo pesado en un número de partes de acuerdo con puntos de ebullición, es decir, fracciones de destilación (Huang et al., 2017). Para cada pseudocomponente, una expresión cinética es formulada como una función de la fracción másica de los pseudocomponentes y constantes cinéticas comprendidas (eq 1).

$$r_n = (K_1 + K_2 + \dots + K_n) * y_n \quad (1)$$

Dónde:

k: Constante de Reacción [h-1]

r: Velocidad de Reacción

n: Pseudocomponente

y: Fracción Másica de los pseudocomponentes [wt%]

Las velocidades de reacción dependen de la composición, la temperatura y las concentraciones de reactivos (y de productos) que siguen unas relaciones características que se

conocen como ecuaciones de velocidad expresadas a partir de ecuaciones diferenciales. La ecuación de velocidad proporciona información acerca del proceso de reacción; es decir, se puede conocer la composición de las entidades químicas en cualquier momento de la reacción (Atkins & De Paula, 2002).

Las constantes de reacción son una función de la temperatura que pueden verse expresadas por la ecuación de Arrhenius (eq 2).

$$k_i = k_0^i * \exp\left(-\frac{E_A^i}{RT}\right) \quad (2)$$

k_i : Constante de reacción [h^{-1}]

E_A^i : Energía de activación [kJ/mol]

k_0^i : Factor de frecuencia pre-exponencial [h^{-1}]

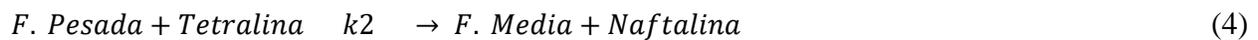
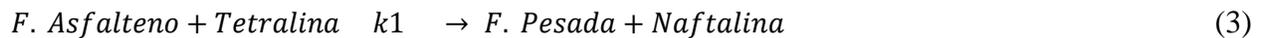
T : Temperatura de la reacción [K]

R : Constante Universal de los gases [$\text{kJ/mol} * \text{K}$]

La determinación del factor de frecuencia pre-exponencial y las energías de activación para cada reacción se resumen en un problema de optimización, este viene sujeto al mejor ajuste que se haga con respecto a los datos experimentales mediante la selección de una función objetivo con el fin de minimizar la desviación de predicción del modelo (Da Silva, 2014). Varios autores han propuesto diferentes modelos cinéticos para el hidrocrqueo de las fracciones del crudo utilizando la técnica de agrupamiento (lumping) con el fin de conocer esquemas de reacción manejables que reflejen la cinética de la reacción. En un comienzo, se plantean esquemas de reacción sencillos que permitían evaluar la conversión del componente en estudio; sin embargo, presentaban inconvenientes en el suministro de información acerca del producto de mayor importancia en el

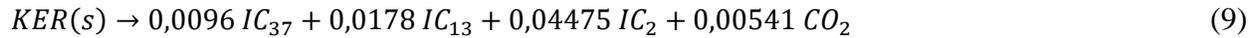
proceso, por tal motivo surge la necesidad de aumentar el número de pseudocomponentes con el fin de generar un mejor ajuste con los datos experimentales.

Ovalles et al (2001), presenta un estudio cinético en condiciones de inyección de vapor cíclica para el crudo Hamaca de la Franca del Orinoco siguiendo la metodología reportada por Phillips et al (1985) y Agüero,(1997), con el fin de describir en detalle las reacciones de conversión que se producen durante el proceso de upgrading in situ definido en 4 pseudocomponentes: asfáltenos, fracciones livianas, medias y pesadas (eqs 3-8). Los resultados mostraron un buen ajuste entre las gravedades °API calculadas y experimentales del crudo mejorado con un error relativo promedio de 4%. Para los lumping, parámetros cinéticos K_i son calculados, y para cada reacción corresponde una expresión cinética r_i en función de la fracción másica y las constantes cinéticas.



Asimismo Fan et al. (2004), variaron la cantidad de pseudocomponentes planteando su modelo a partir de un análisis de pirólisis de esquisto bituminoso de Green River. Sus experimentos identificaron 31 componentes (22 especies de petróleo y 9 especies de gas) de los cuales se seleccionó las 13 especies de hidrocarburos en mayor abundancia para su agrupamiento en tres

pseudocomponentes (IC₂, IC₁₃ Y IC₃₇). El esquema de reacción planteado es descrito a continuación (eqs 9-13):



Dónde

IC_2 : Especies de gas CH₄ y CH_x (Gases)

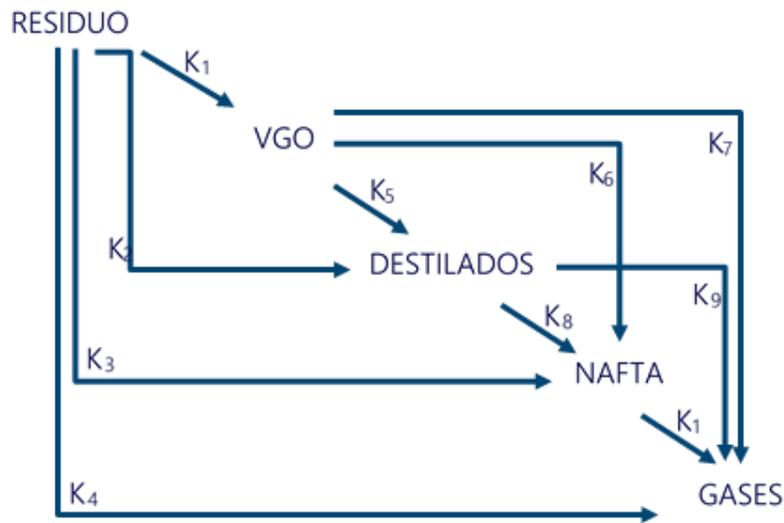
IC_{37} : Especies de aceite 7-11 (Crudo Pesado)

IC_{13} : Especies de aceite 1-6 (Crudo Liviano)

Un modelo adecuado para simular el hidrocraqueo en aceites pesados utilizando lumping es el presentado por (Sánchez et al., 2005), los cuales proponen un modelo cinético para el bitumen de Athabasca agrupando las especies del crudo en 5 pseudocomponentes, estas incluyen el residuo, gasóleo de vacío (VGO), destilados, nafta y gases. Las reacciones 1-4 describen la conversión de residuos a VGO, destilados, nafta y gases, respectivamente. Las reacciones 5-7 representan la interacción de VGO con hidrogeno para producir destilados, nafta y gases respectivamente. Reacciones 8 y 9 representa la conversión de destilados en nafta y gases respectivamente y finalmente la reacción 10 ilustra la conversión de nafta en gases.

Figura 3

Modelo Cinético planteado para el mejoramiento de un Bitumen de Athabasca



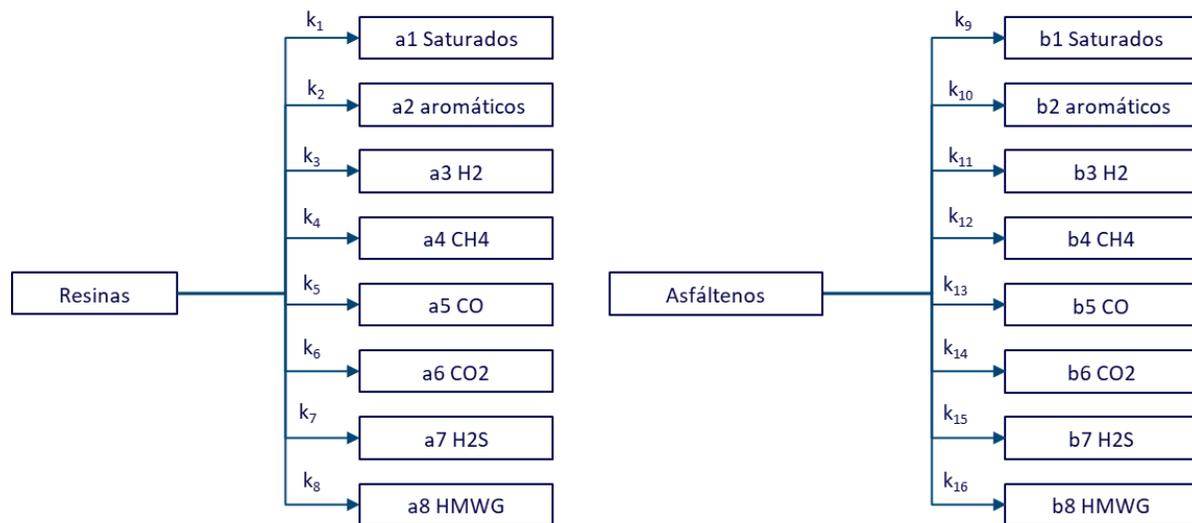
Nota. Adaptado de Ancheyta J., Sanchez S., Rodríguez M. (2005). Kinetic Modelling of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions: A Review. Catalyst Today, (109), 76-92

Posteriormente, Galarraga & Pereira-Almao (2010), aplicaron este modelo con éxito para el bitumen de Athabasca en el cual el modelo predijo la composición de los productos con un error menor al 5%. Loria et al. (2011), propusieron el mismo modelo cinético utilizando valores experimentales obtenidos de un reactor tubular continuo en una planta piloto con un error promedio menor al 7%. De igual forma, Da Silva (2014), aplicó el modelo para el bitumen de Athabasca en UDC (ultra-dispersed catalytic) obteniendo un error menor al 3,11 %. Finalmente, Orozco (2015), lo corroboró con un petróleo mexicano perteneciente a un yacimiento fracturado en un UDC obteniendo una excelente relación entre los datos experimentales y el modelo cinético de 5 lumping propuesto por Sánchez et al. (2005).

Recientemente, Huang et al. (2017) en su trabajo estableció un modelo representativo del proceso de acuatermolisis con el fin de estudiar la influencia de las reacciones en el cambio del contenido de cuatro componentes de petróleo pesado: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Concluyendo que el porcentaje de hidrocarburos aromáticos y saturados aumenta conforme el porcentaje de resinas y asfáltenos disminuye en los procesos de acuatermolisis.

Figura 4

Ecuación de reacción de Acuatermolisis en el mejoramiento de crudo pesado



Nota. Adaptado de Huang, S., Huang, Q., Liu, H., Cheng, L., Fan, Z., & Zhao, L. (2017). A modified model for aquathermolysis and its application in numerical simulation. *Fuel*, 207, 568-578.

3. Metodología Experimental

La información utilizada en esta investigación se obtuvo a partir de pruebas de interacción fluido-fluido de un proceso de inyección de vapor con catalizadores. Estas pruebas fueron realizadas utilizando un microreactor batch con un volumen aproximado de 16 cc. Para la experimentación, se empleó un crudo colombiano de un campo pesado con una gravedad API de 12,8° y una viscosidad de 4500 cP @ 44°C. Como catalizador se utilizó el naftenato de hierro, de acuerdo al rendimiento que este desempeñaba en estudios previos registrados en la literatura (León Naranjo et al., 2019). El diseño experimental del trabajo realizado por León Naranjo et al. (2019), contempló la variación de la temperatura en tres niveles: 240 ° C, 270 °C y 300°C. El tiempo de reacción fue establecido en 62 horas.

Dentro de este proceso, el análisis de la fase experimental es crucial, debido a que estos permiten evaluar el comportamiento de un fenómeno en específico con respecto a la variación de factores que pueden ser controlados experimentalmente, y donde es importante establecer un conjunto de variables respuesta. Dentro de este contexto, como pasos iniciales en el planteamiento investigativo se realizó una completa revisión bibliográfica referente a las diferentes metodologías propuestas para la representación numérica de la acuatermólisis catalítica, las cuales fueron listadas en el capítulo 1, haciendo énfasis en el planteamiento de un mecanismo gráfico que de forma general explique las reacciones que ocurren durante el proceso de *Acuatermólisis*. El planteamiento del modelo experimental y la selección de parámetros definen la profundidad de la investigación tanto a escala de laboratorio como en estudios posteriores de simulación numérica.

Los resultados obtenidos de este trabajo experimental se analizaron por medio de RMN (resonancia magnética nuclear), viscosidad, densidad y destilación simulada. Sin embargo, para el

cálculo de los parámetros cinéticos en esta investigación se utilizaron como datos de entrada los valores obtenidos a partir de la destilación simulada. Según León Naranjo et al. (2019), la destilación simulada por cromatografía gaseosa es una técnica de separación, donde las moléculas de una mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y una fase móvil gaseosa o gas portador como helio, hidrogeno, argón, nitrógeno, entre otros. Los compuestos se mueven a lo largo de la columna manteniendo un equilibrio de partición entre la fase móvil y la fase estacionaria, y por tanto el tiempo de retención depende de la afinidad de los compuestos con la fase y de la temperatura de vaporización.

Esta destilación tiene gran importancia en la parte de tratamiento y refinería, debido a que permite obtener la distribución de puntos de ebullición de componentes hidrocarburos que pueden ser crudos pesados, crudos extrapesados, fondos de vacío, entre otros. Establecida así en muchas ocasiones como parámetro de evaluación debido a que permite cuantificar la eficiencia de un proceso en términos de mejoramiento o ganancia de compuestos livianos (León Naranjo et al., 2019).

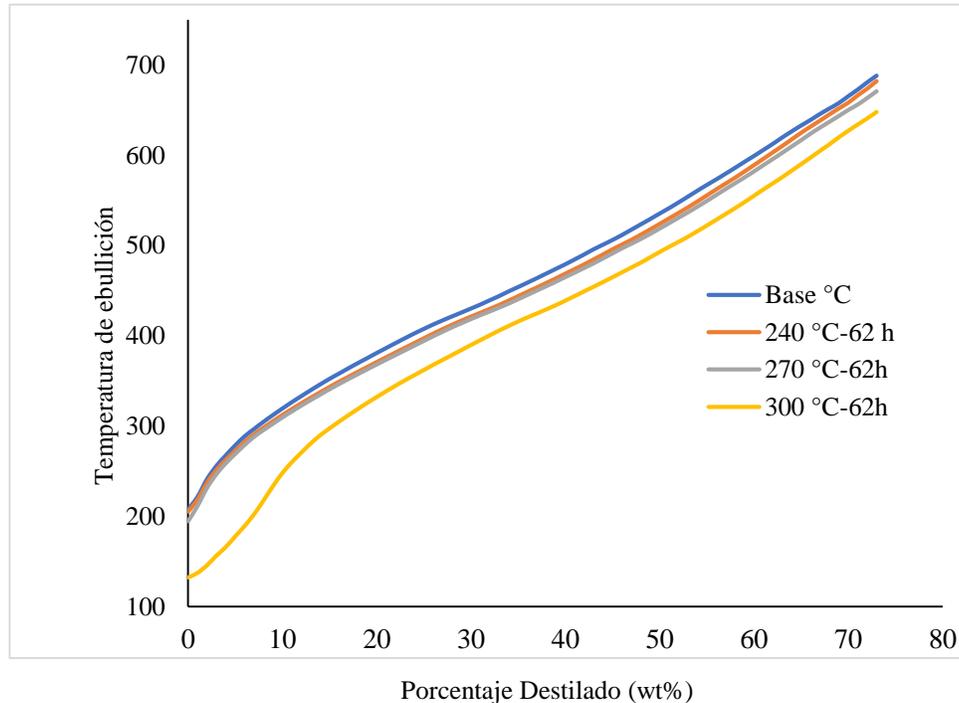
Con base en la experiencia ganada sobre la técnica y las propiedades de las sustancias puras, ha sido posible establecer rangos bajo los cuales se identifican ciertos componentes. La tabla 1 presenta los pseudocomponentes identificados en cada intervalo de temperatura, donde la ganancia de componentes más livianos se ve reflejado como un aumento del porcentaje en peso a bajas temperaturas (100-250°C).

Tabla 1*Pseudocomponentes presentes en un crudo pesado*

| Pseudocomponente | Intervalo de Punto de Ebullición |
|-------------------------|---|
| Nafta 1 | 60-107 |
| Nafta 2 | 107- 152 |
| Nafta 3 | 152-199 |
| Nafta 4 | 152-199 |
| Kerógeno | 199-249 |
| ACPM Liviano | 249-315 |
| ACPM Pesado | 315-371 |
| Destilados Liviano | 371-427 |
| Destilados Medianos | 427-482 |
| Destilados Pesados | 482-565 |
| Fondos De Vacío | >565 |

Nota. Datos tomados del reporte enviado por el laboratorio que realizó el respectivo análisis

Para la investigación que se tomo como base, los resultados de destilación simulada se muestran en la figura 5, donde los resultados obtenidos mostraron que la temperatura ofrece un cambio significativo en el crudo debido a que a temperaturas bajas como 240°C no se evidencia cambios representativos en las propiedades del crudo, mientras que a 270 °C y 300°C se evidenciaron cambios en el punto inicial de ebullición, llegando a variar hasta 50°C en la última temperatura mencionada, esto debido a la ganancia de componentes hidrocarburos de menor peso molecular.

Figura 5*Gráfica de destilación simulada*

Nota. Adaptado de León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermúdez, A. Y., & Bottia Ramírez, H. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial De Santander.

El diseño experimental utilizado en la presente investigación es de tipo comparativo simple con variación de único factor, en cual la cantidad de pseudocomponentes que serán utilizados en los diferentes esquemas de reacción será definido como el factor de variación. Teniendo en cuenta que la clave de esta investigación radica en encontrar las expresiones matemáticas que representen dichos procesos, se decide trabajar con tres modelos para conocer la variabilidad y el ajuste de cada uno de ellos frente a las reacciones de acuatermolisis catalítica que suceden en yacimiento; de esta forma el primer modelo será de tres pseudocomponentes, el segundo de cuatro

pseudocomponentes y el tercero de cinco pseudocomponentes. Teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a este parámetro, donde existe amplio número de posibilidades relacionadas a la solubilidad del catalizador, el ion metálico actuante, el mecanismo de reacción, el tipo de catálisis ocurrida representadas por la reacciones y la acción de los diferentes parámetros cinéticos que intervienen en estos proceso, se establecieron niveles de variación que involucraran algunos criterios a la hora de tener en cuenta esta reacción y los diferentes factores que se ponen en juego para la realización de dicho proceso.

3.1. Planteamiento de los esquemas de reacción de acuerdo al diseño experimental propuesto

A continuación, se describen los esquemas de reacción para tres, cuatro y cinco pseudocomponentes acoplados a los datos experimentales descritos anteriormente.

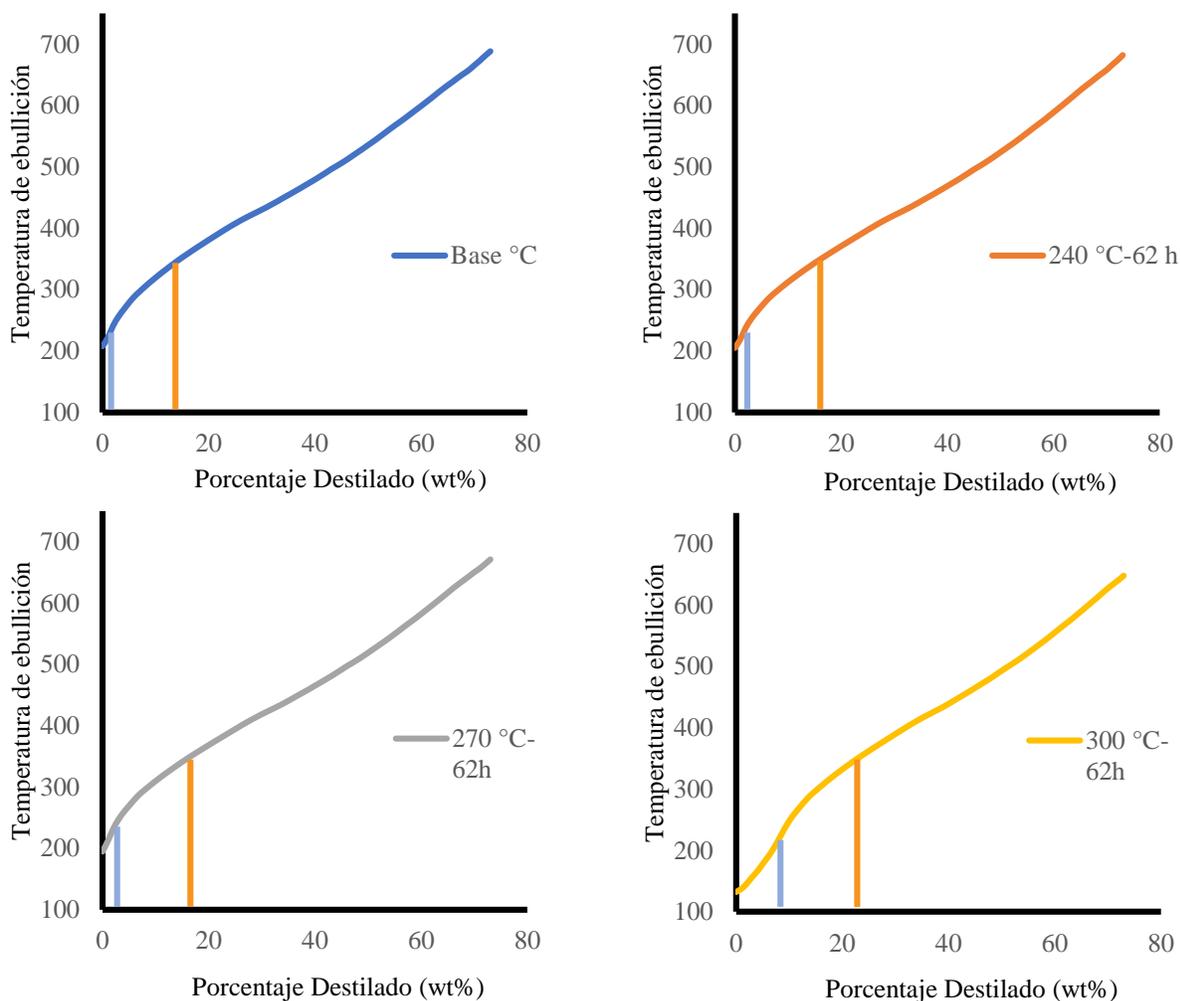
3.1.1. Modelo1. Tres pseudocomponentes

Este modelo se acopla al esquema planteado por Ovalles et al.(2001); caracterizado por una distribución de tres pseudocomponentes cuyos cortes están representados en los rangos de temperatura mostrados en la tabla 2. Para las curvas de destilación que se toman como base en la presente investigación la distribución de los pseudocomponentes se muestra en la figura 6 donde se observa que ha mayor temperatura, el aumento de pseudocomponentes de livianos se hace más evidente.

Tabla 2

Intervalos de temperatura para tres Pseudocomponentes

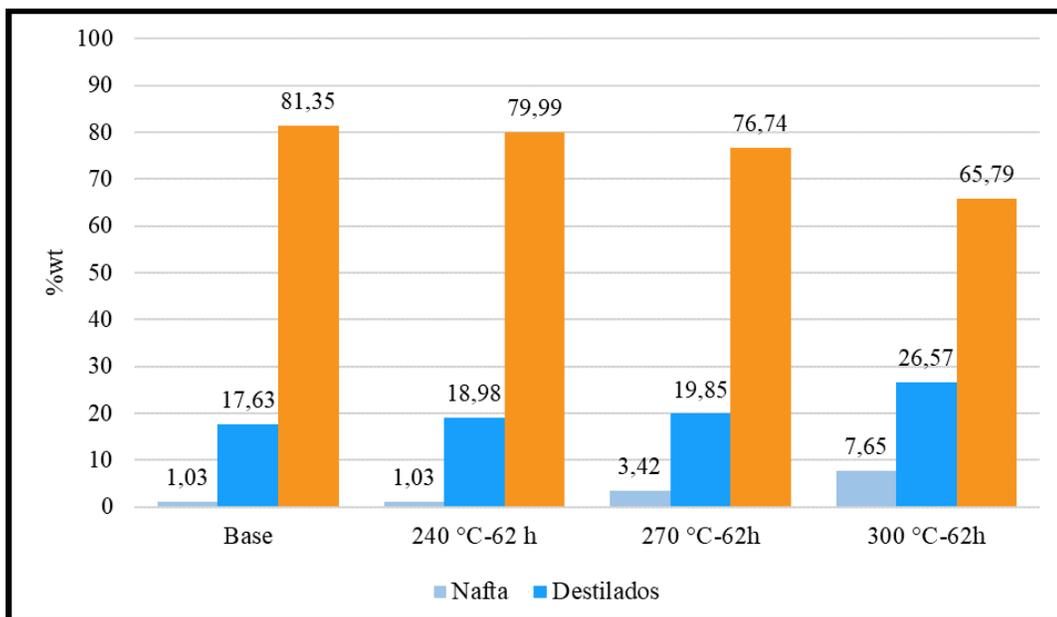
| Pseudocomponente | Fracción | Fracción Mediana | Fracción Pesada |
|----------------------------|----------------|------------------|-----------------|
| | Liviana | | |
| Rangos de temperatura [°C] | <210 | 210-340 | >340 |

Figura 6*Curvas de destilación para tres pseudocomponentes*

La distribución de tres pseudocomponentes según el intervalo de ebullición se puede apreciar en la figura 7, donde se da a conocer la distribución de porcentaje de pesos en cada uno de los casos.

Figura 7

Grafica de porcentaje en peso para tres pseudocomponentes

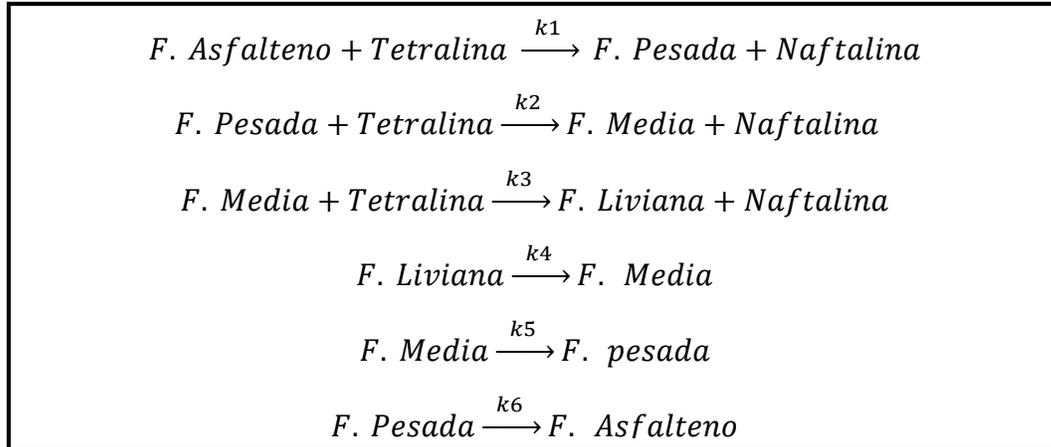


Nota. Adaptado de León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermúdez, A. Y., & Bottia Ramírez, H. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial De Santander.

Adicionalmente en la figura 8 podemos evidenciar la representación de la interacción química de los tres pseudocomponentes que modelan el comportamiento evidenciado en los estudios de Ovalles et al. (2001).

Figura 8

Esquema de reacción para tres pseudocomponentes



Nota. Adaptado de Ovalles, C., Martinis, J., Pérez, A., Cotte, E., Castellanos, L., & Rodríguez, H. (2001). Physical and Numerical Simulation of an Extra- Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions. Society of Petroleum Engineers (SPE).

3.1.2. Modelo2. Cuatro pseudocomponentes

Este modelo es una modificación del modelo de tres pseudocomponentes presentado por Ovalles et al.(2001); se caracteriza por una distribución de cuatro pseudocomponentes los cuales se plantearon realizando cortes en los rangos de temperatura mostrados en la tabla 3. Para las curvas de destilación que se toman como base en la presente investigación la distribución de los pseudocomponentes se muestra en la figura 9 donde se puede evidenciar el crecimiento de los pseudocomponentes que representan las fracciones livianas con el incremento de la temperatura.

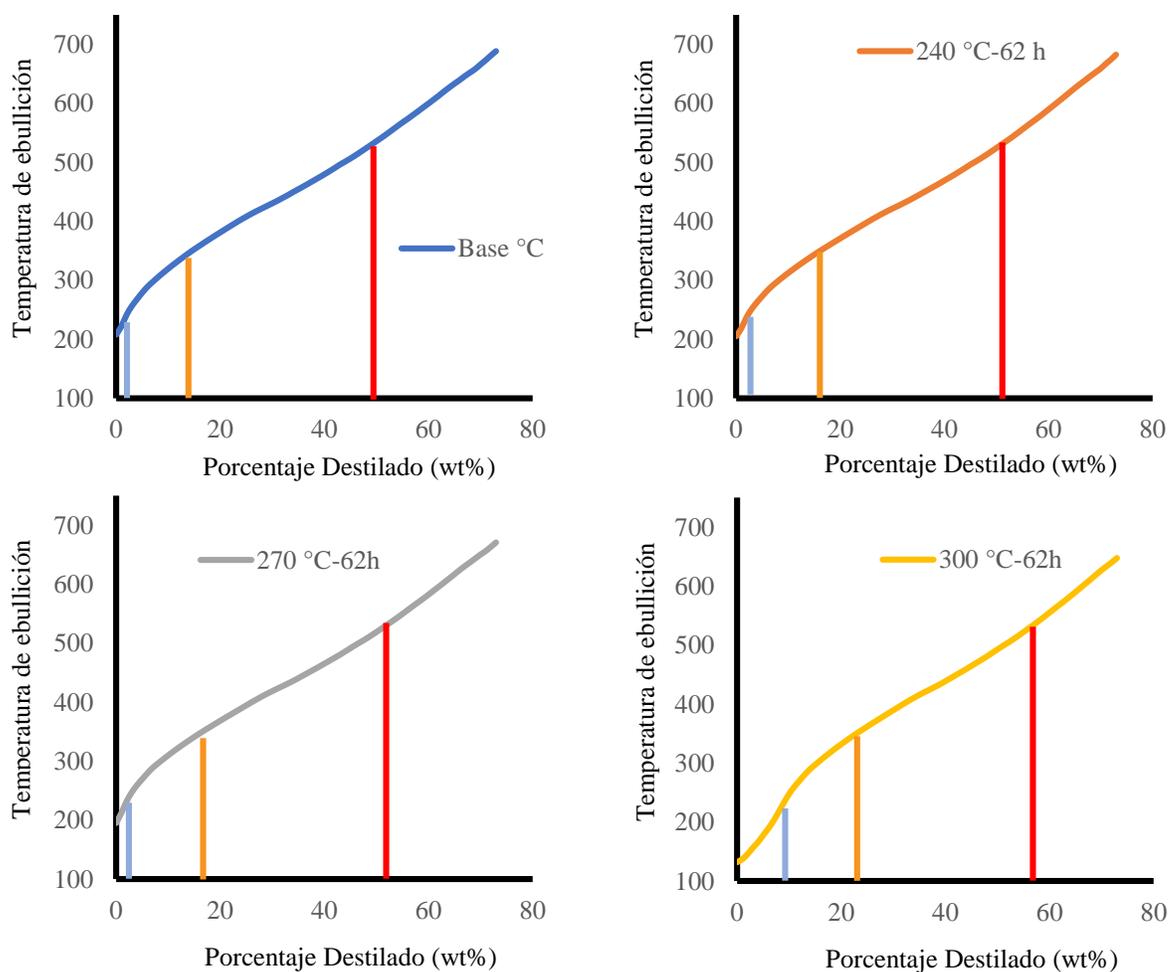
Tabla 3

Intervalos de temperatura para cuatro Pseudocomponentes

| Pseudocomponente | Fracción Liviana | Fracción Mediana | Fracción Pesada | Asfáltenos |
|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------|
| Rangos de temperatura [°C] | <210 | 210-340 | 340-520 | >520 |

Figura 9

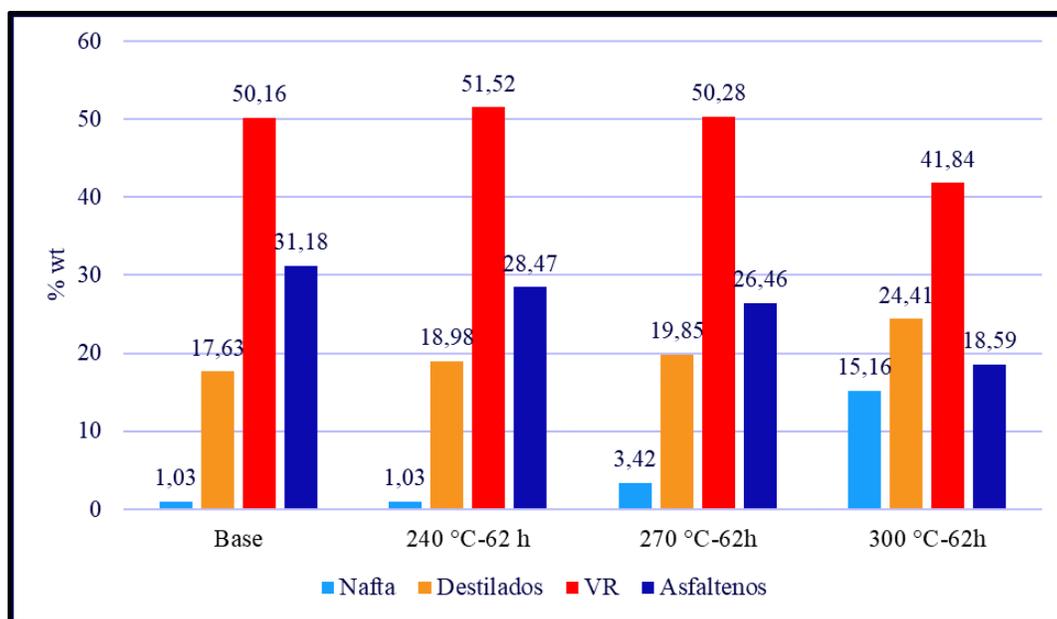
Curvas de destilación para cuatro pseudocomponentes



La asignación de cuatro pseudocomponentes según el intervalo de ebullición se muestra en la figura 10, donde se da a conocer la distribución de porcentaje de pesos en cada uno de los casos y adicionalmente se observa la misma tendencia frente a la ganancia de compuestos livianos en contraste con los pseudocomponentes pesados. Además, en la figura 11 los autores presentan un esquema de reacción más detallado que describe los cambios de composición de las diferentes fases que definen la muestra y sus interacciones químicas.

Figura 10

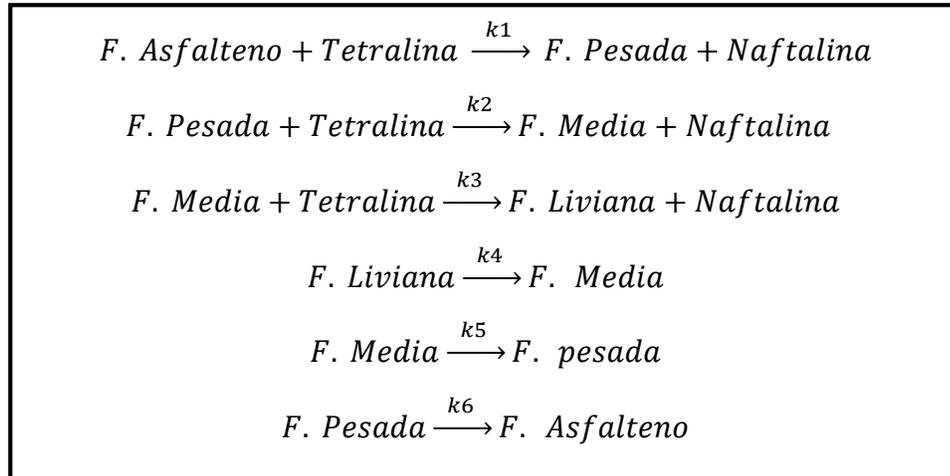
Grafica de porcentaje en peso para cuatro pseudocomponentes



Nota. Adaptado León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermúdez, A. Y., & Bottia Ramírez, H. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial De Santander.

Figura 11

Esquema de reacción para cuatro pseudocomponentes



Nota. Adaptado de Ovalles, C., Martinis, J., Pérez, A., Cotte, E., Castellanos, L., & Rodríguez, H. (2001). Physical and Numerical Simulation of an Extra- Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions. Society of Petroleum Engineers (SPE).

3.1.3. Modelo3. Cinco pseudocomponentes

Este modelo se acopla a lo desarrollado por Sánchez et al.(2005); se define por una distribución de cinco pseudocomponentes planteado por cuatro cortes en los rangos de temperatura mostrados en la tabla 4. Las curvas de destilación evidencian esta distribución para los cinco pseudocomponentes según su temperatura de ebullición conforme a la representación del modelo propuesto por los autores en la figura 12, y donde denota la ganancia de pseudocomponentes livianos bajo el mayor orden estructural que el incremento de temperatura permite lograr.

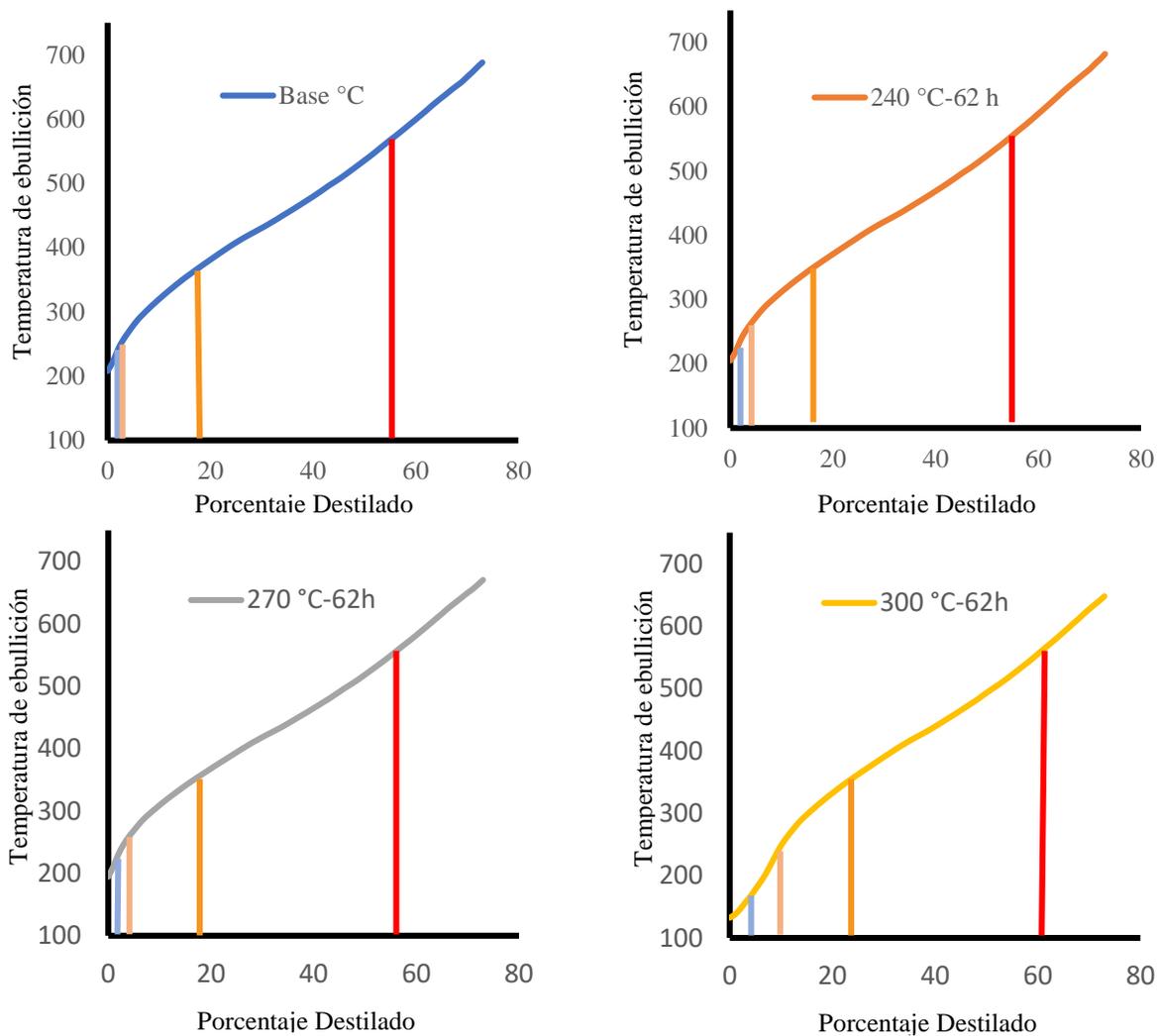
Tabla 4

Intervalos de temperatura para cinco Pseudocomponentes

| Pseudocomponente | Gases | Nafta | Destilados | VGO | VR |
|----------------------------|-------|---------|------------|---------|------|
| Rangos de temperatura [°C] | <Ibp | Ibp-216 | 216-343 | 343-545 | 550+ |

Figura 12

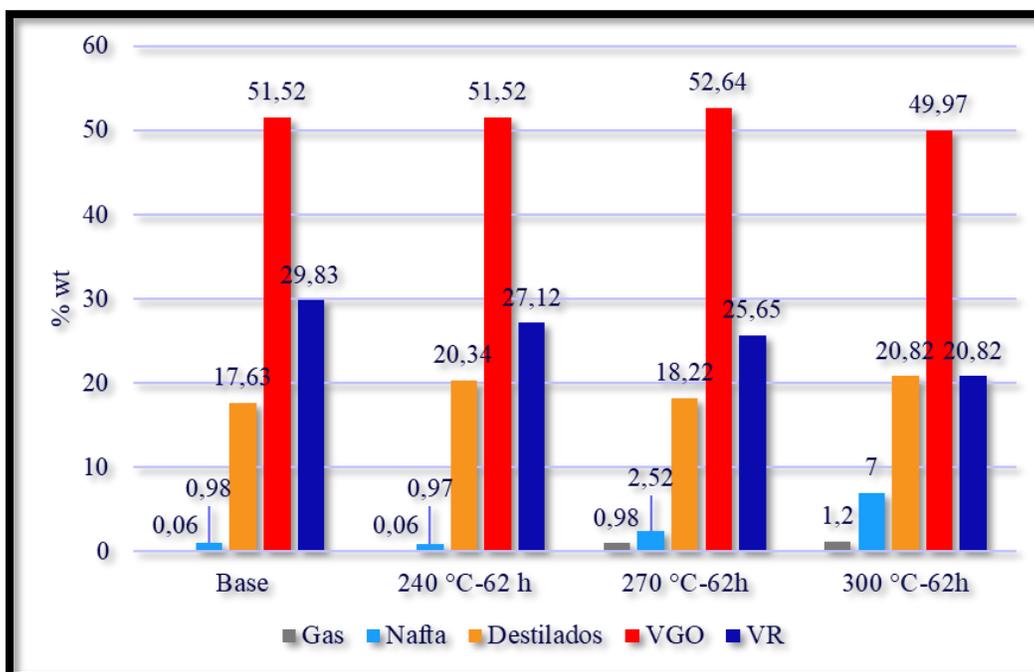
Curvas de destilación para cinco pseudocomponentes



La asignación de estos cinco pseudocomponentes según el intervalo de ebullición se muestra en la figura 13, donde se da a conocer la distribución de porcentaje de pesos en cada uno de los casos y es evidente el comportamiento generado de la cinética química frente a la formación de compuestos más livianos en contraste con la cantidad inicial de compuestos pesados conforme la temperatura crece. De igual forma, en la figura 14 se pueden observar los procesos de conversión definidos por los 5 pseudocomponentes presentes que plantean los autores y por ende reflejan el comportamiento habitual que describe la cinética de las interacciones químicas en la acuatermolisis catalítica.

Figura 13

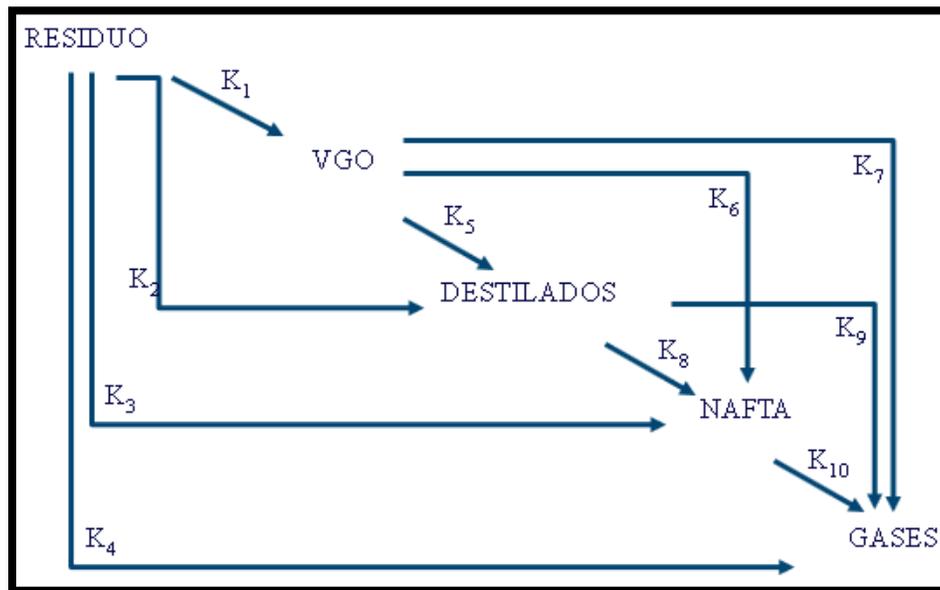
Grafica de porcentaje en peso para cinco pseudocomponentes



Nota. Adaptado de León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermúdez, A. Y., & Bottia Ramírez, H. (2019). Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Universidad Industrial De Santander.

Figura 14

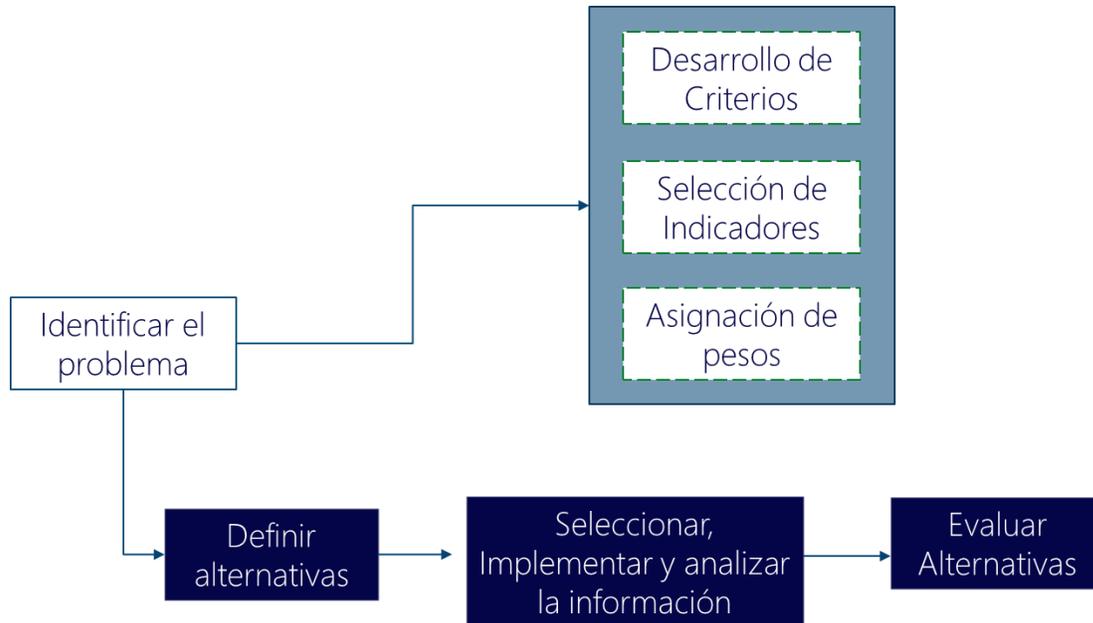
Esquema de reacción para cinco pseudocomponentes



Nota. Adaptado de Ovalles, C., Martinis, J., Pérez, A., Cotte, E., Castellanos, L., & Rodríguez, H. (2001). Physical and Numerical Simulation of an Extra- Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions. Society of Petroleum Engineers (SPE).

3.2 Análisis comparativo entre las diferentes metodologías y esquemas de reacción identificados.

Para la valoración y selección del modelo cinético objetivo que represente el mejor ajuste, se implementa como mecanismo de evaluación una matriz de decisión, la cual es una metodología que permite comparar un número finito de alternativas de manera jerárquica bajo criterios cuantitativos y cualitativos que consecuentemente facilitan el proceso de toma de decisiones (Saaty, 2008). Este método de decisión multicriterio permite seleccionar objetivamente el modelo óptimo para una aplicación en particular; no obstante, depende de un número de factores o criterios que deben ser definidos previamente y permitan diferenciar la jerarquía de los modelos cinéticos. Para la aplicación de la matriz se presenta un procedimiento sencillo que permite lograr destacar los esquemas de reacción que mejor se ajusten a las diferentes características del proyecto y que por lo tanto presentarán un desarrollo efectivo al momento de ser llevado a la herramienta software para la determinación de los parámetros cinéticos del esquema de reacción en los procesos de acuatermolisis catalítica. La aplicación de la matriz establecida se compone de una secuencia de pasos que son sintetizados por el protocolo definido en la figura 15.

Figura 15*Diagrama de decisión multicriterio*

Nota. Adaptado de Saaty, T. (2008). Decision making with the analytic hierarchy process. International Journal of Services Sciences, 1(1), 83–98.

3.2.1 Desarrollo de Criterios

En la elaboración de dicha matriz se resaltan varios factores, los cuales fueron seleccionados por los autores como fundamentales a la hora de aprovechar la información disponible y estimar los parámetros cinéticos de un crudo pesado.

Tabla 5*Criterios de selección Matriz de decisión*

| Variables | |
|------------------|------------------------------------|
| 1 | Tiempo de computo |
| 2 | Ajuste de Viscosidad |
| 3 | Dificultad de programación |
| 4 | Ajuste de datos experimentales |
| 5 | Cobertura de rangos de temperatura |

3.2.2 Selección de Indicadores

Para cada uno de los criterios definidos se asignó por convención un valor numérico entre 1 y 5 que lo identifica permitiendo comparar el desempeño de un sistema con respecto a los demás mediante la cuantificación del desempeño frente a cada variable en particular. Estos rangos se indicadores presentan en la siguiente Tabla.

Tabla 6*Evaluación de Indicadores*

| Rango | Muy malo | Malo | Medio | Bueno | Muy bueno |
|--------------|-----------------|-------------|--------------|--------------|------------------|
| Calificación | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

3.2.3 Asignación de pesos

Para establecer el desempeño de cada uno de los modelos, cada criterio o variable obtuvo un porcentaje en función de su influencia en el proceso de la estimación de los parámetros cinéticos, basado en la construcción de jerarquías y el establecimiento de prioridades para descomposición del problema en un tema más comprensible y razonable.

4. Metodología para el cálculo de parámetros cinéticos

La estimación de los parámetros cinéticos de las reacciones de mejoramiento in situ (energía de activación y factor pre-exponencial) que describen aproximadamente el comportamiento observado del proceso, fue propuesto a partir del trabajo desarrollado por Loria et al.(2011); este estudio cinético selecciona un modelo de 5 lumps (residuo, VGO, destilados, nafta y gases) y 10 reacciones que resumen su interacción química, donde para cada una de ellas una expresión cinética (r_i) en función del porcentaje en peso (y_i) dado en la parte experimental e ilustrado en las curvas de destilación y las constantes de velocidad cinética (k_n), según Loria et al.(2011) y Sánchez et al.(2005) cumplen tres premisas importantes debido a que el modelo experimental se realiza en un reactor de flujo pistón que para este caso cumpliría como actor principal en un microreactor batch. En primera medida, las reacciones son de orden uno, las reacciones son isotérmicas como segunda premisa y la tercera es que las reacciones son irreversibles. Como se muestra en la figura 14 ninguna reacción es reversible, teniendo esto en cuenta y la composición de los productos por medio de balance de masa, se establecen las ecuaciones de velocidades de reacción para cada uno de los lumps.

$$\text{Residuo: } r_R = -(K_1 + K_2 + K_3 + K_4)y_R \quad (14)$$

$$\text{VGO: } r_{VGO} = K_1y_R - (K_5 + K_6 + K_7)y_{VGO} \quad (15)$$

$$\text{Destilados: } r_D = K_2y_R + K_5y_{VGO} - (K_8 + K_9)y_D \quad (16)$$

$$\text{Nafta: } r_N = K_3y_R + K_6y_{VGO} + K_8y_D - K_{10}y_N \quad (17)$$

$$\text{Gases: } r_G = K_4y_R + K_7y_{VGO} + K_9y_D + K_{10}y_N \quad (18)$$

Donde:

- $r_i = \text{wt \%}/\text{time}$
- $k_n = 1/\text{time}$
- $y_i = \text{wt \%}$
- “i” representa los diferentes lumps
- “n” numero de reacción
-

Por medio de diferente análisis realizados por Loria et al. (2011), se llega a la conclusión de que el balance de masa del reactor para cada componente se reduce a la siguiente expresión:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = r_i \quad (19)$$

Se debe tener en cuenta que las condiciones iniciales de “y” están dadas por el porcentaje de masa inicial de cada lumps es decir en el tiempo cero $y_i(0)$; De esta manera para la estimación de las velocidades de reacción “ K_n ” se utiliza el método de linealización en donde se debe reformular la ecuación 19, integrando a cada lado en intervalos $(\tau_0 \leq \tau \leq \tau_j)$ de esta forma la ecuación 19 quedaría:

$$\int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} dy_i = \int_{\tau_0}^{\tau_f} r_i d\tau \quad (20)$$

Al sustituir la velocidad de reacción (r_i) de la ecuación 14 a la ecuación 18 en la ecuación 20, se identifica de la siguiente manera:

$$\text{Residuo: } \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_R} = -K_1 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau - K_2 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau - K_3 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau - K_4 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau \quad (21)$$

$$\text{VGO: } \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_{VGO}} = K_1 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau - K_5 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau - K_6 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau - K_7 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau \quad (22)$$

$$\text{Destilado: } \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_D} = K_2 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau + K_5 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau - K_8 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_D d\tau - K_9 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_D d\tau \quad (23)$$

$$\text{Nafta: } \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_N} = K_3 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau + K_6 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau + K_8 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_D d\tau - K_{10} \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_N d\tau \quad (24)$$

$$\text{Gases: } \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_G} = K_4 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_R d\tau + K_7 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_{VGO} d\tau + K_9 \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_D d\tau + K_{10} \int_{\tau_0}^{\tau_f} y_N d\tau \quad (25)$$

Con el objetivo de simplificar las ecuaciones y la matriz de solución se define D_i y S_i como:

$$D_i = \int_{y_i(\tau_0)}^{y_i(\tau_f)} d_{y_i} \quad (26)$$

$$S_i = \int_{\tau_0}^{\tau_f} r_i d\tau \quad (27)$$

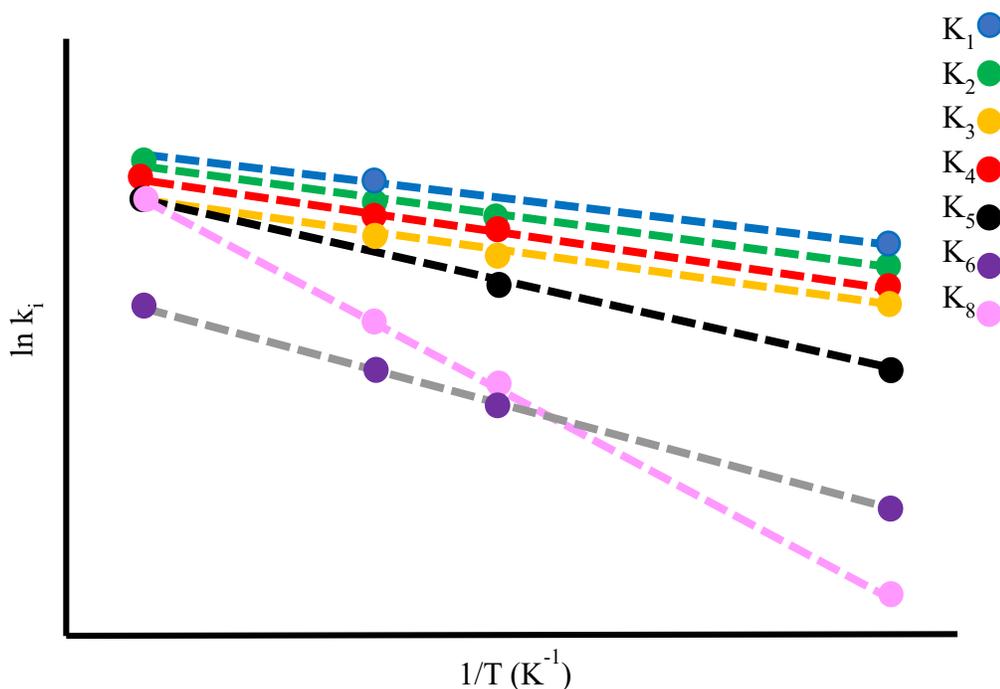
Dado que las diferencias porcentuales de peso y las integrales de las ecuaciones 21-25 pueden evaluarse numéricamente, este procedimiento produce el sistema de ecuaciones en forma de matriz:

$$\begin{bmatrix} D_R \\ D_{VGO} \\ s_{vgo} \\ D_N \\ D_{RG} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -s_R & -s_R & -s_R & -s_R & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ s_R & 0 & 0 & 0 & -s_{vgo} & -s_{vgo} & -s_{vgo} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & s_R & 0 & 0 & s_{vgo} & 0 & 0 & -s_D & -s_D & 0 \\ 0 & 0 & s_R & 0 & 0 & s_{vgo} & 0 & s_D & 0 & -s_N \\ 0 & 0 & 0 & s_R & 0 & 0 & s_{vgo} & 0 & s_D & s_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \\ K_4 \\ K_5 \\ K_6 \\ K_7 \\ K_8 \\ K_9 \\ K_{10} \end{bmatrix} \quad (28)$$

El sistema esta dado por una matriz que evidentemente se puede asumir como sobre determinada ya que no es una matriz cuadrada; por tanto, para encontrar la solución más cercana a los datos experimentales, se pueden utilizar herramientas de análisis informático que permitan desarrollar este problema de optimización.

Una vez se han determinado las constantes cinéticas por medio de los datos experimentales, éstas se representan en un gráfico de Arrhenius (figura 16), donde la energía de activación y los factores de frecuencia para cada reacción son calculados por medio de la linealización de la ecuación de Arrhenius representado en la siguiente expresión:

$$\ln k_i = \ln A_0^i - \frac{E_A^i}{R * T} \quad (29)$$

Figura 16*Gráfica de Arrhenius*

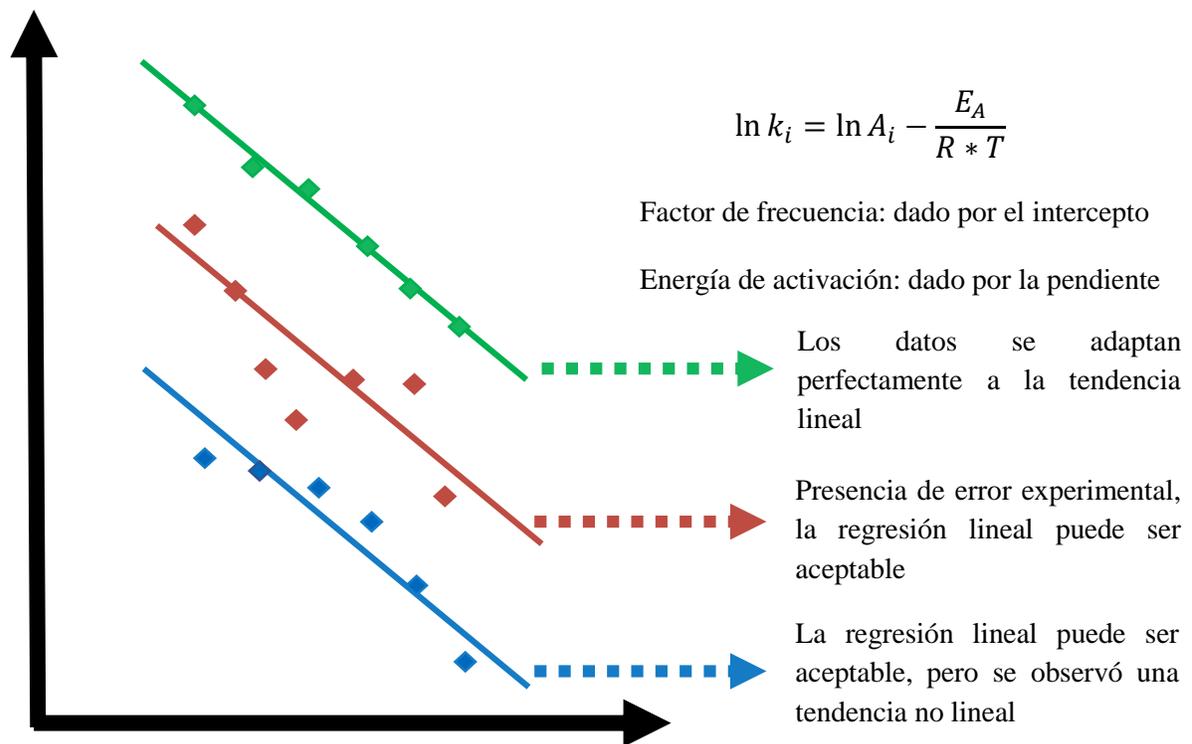
Nota. Adaptado de Da Silva, F. (2014). Kinetic modeling of catalytic in situ upgrading for Athabasca bitumen, deasphalting pitch and vacuum residue. Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies. University of Calgary.

Según Da Silva (2014), para la regresión lineal puede que se presenten tres casos, los cuales se evidencian en la figura 17. El primer caso corresponde al caso con mejor ajuste, en el cual los datos de regresión se ajustan completamente a la tendencia lineal. Esto da un resultado de coeficiente de regresión R^2 mayor a 0,95. Otro posible resultado puede deberse a diferentes fuentes de error (experimental), en el cual hay una tendencia lineal obvia, pero la dispersión de los datos es alta; aunque se aceptan tales casos, el coeficiente de correlación bajo afecta la precisión del

modelo y aumenta su error. El tercer caso consiste en una tendencia lineal engañosa que puede que sea no lineal, dando resultados de coeficiente de regresión R^2 muy por debajo del valor aceptable.

Figura 17

Regresión lineal por mínimos cuadrados



Nota. Adaptado de Da Silva, F. (2014). Kinetic modeling of catalytic in situ upgrading for Athabasca bitumen, deasphalting pitch and vacuum residue. Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies. University of Calgary.

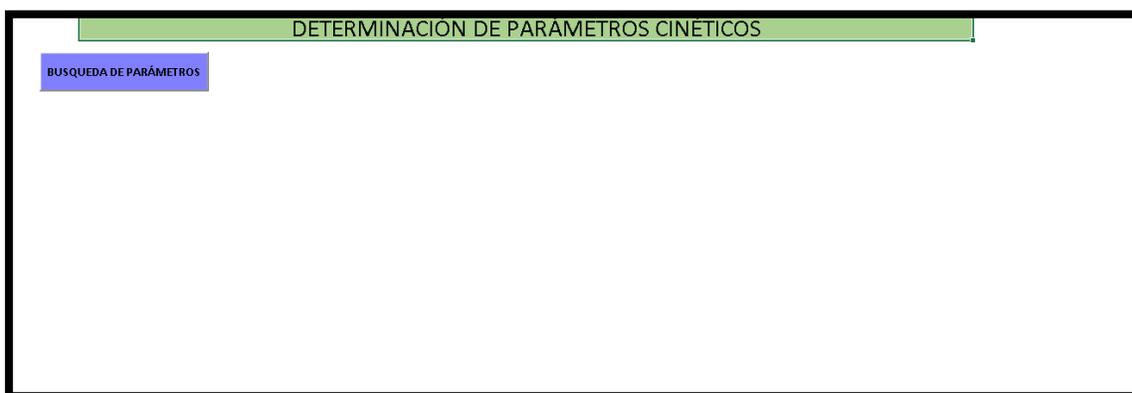
5. Desarrollo de herramienta software para determinación de parámetros cinéticos por medio de datos obtenidos experimentalmente

Autores como Loria et al. (2011) y Da Silva (2014) estiman los parámetros cinéticos por métodos matemáticos e informáticos con el fin de desarrollar un modelo que tenga la capacidad de describir el proceso de acuatermolisis como mejoramiento de crudo pesado insitu. Este trabajo se basa en las metodologías establecidas, combinado la metodología de Loria et al. (2011) y la idea de desarrollo software de Da Silva (2014). En este apartado se da a conocer el funcionamiento y las características de la herramienta informática software desarrollada.

Para el desarrollo del software, se utilizó la herramienta solver de Microsoft Excel en conjunto con el programa Visual Basic para el planteamiento, desarrollo y ejecución del algoritmo. Eso se estableció con base en la facilidad de programación y la sencillez de la interface. La Figura 18 muestra la ventana de inicio del programa en la cual se da a conocer como titulo el objetivo del algoritmo, en la parte lateral izquierda un botón denominado “Búsqueda de parámetros”, dando lugar a la ejecución del programa y redirecciona al primer espacio de alimento de información.

Figura 18

Ventana principal del programa



Posteriormente, se muestra la ventana que permite identificar los tres modelos de desarrollo con los que cuenta la herramienta computacional, tres, cuatro y cinco pseudocomponentes, donde la selección dependerá del usuario. Después de dar clic a cualquier tipo de modelo se identifica en la figura 20 la ventana en la cual se dará a conocer la cantidad de temperaturas que se utilizaron en la parte experimental.

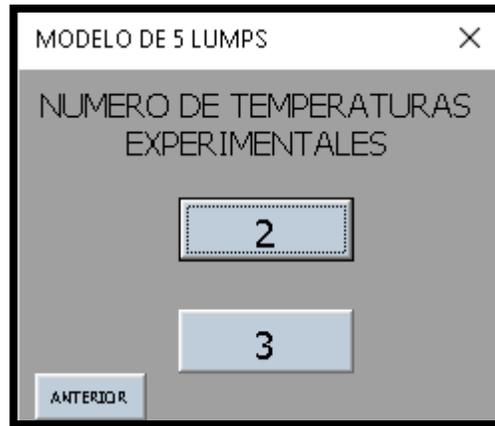
Figura 19

Selección del modelo cinético



Figura 20

Selección de cantidad de temperaturas experimentales



MODELO DE 5 LUMPS

NUMERO DE TEMPERATURAS EXPERIMENTALES

2

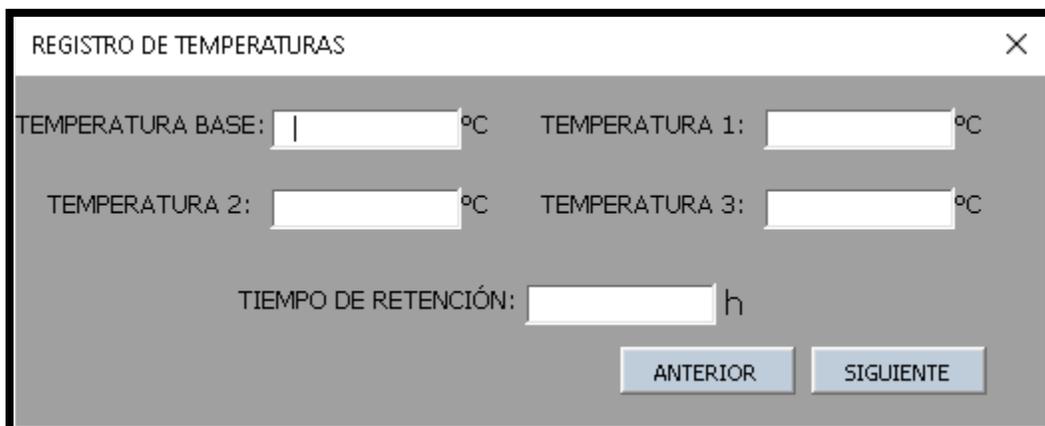
3

ANTERIOR

Posteriormente se ingresan las temperaturas experimentales comprendidas por la base y el numero seleccionado de temperaturas de prueba con las que se ha desarrollado la sección practica y el tiempo de reacción como se puede observar en la figura 21.

Figura 21

Registro de temperaturas experimentales



REGISTRO DE TEMPERATURAS

TEMPERATURA BASE: [] °C TEMPERATURA 1: [] °C

TEMPERATURA 2: [] °C TEMPERATURA 3: [] °C

TIEMPO DE RETENCIÓN: [] h

ANTERIOR SIGUIENTE

Luego del ingreso de los datos de temperatura, se selecciona el botón siguiente el cual lo redirige a la siguiente ventana en la que se debe ingresar los porcentajes de peso del pseudocomponente para cada temperatura los cuales son suministrados por las curvas de destilación en las pruebas experimentales (Figura 22).

Figura 22

Entrada de datos de desarrollo

The screenshot shows a software window titled "DATOS DE DESARROLLO" with a close button (X) in the top right corner. The window contains a table for data entry with five rows and four columns. The columns are labeled "%Wt BASE", "%Wt T1", "%Wt T2", and "%Wt T3". The rows are labeled "YR", "YVGO", "YD", "YN", and "YG". Each cell in the table is an empty text input field. A "SIGUIENTE" button is located in the bottom right corner of the window.

| | %Wt BASE | %Wt T1 | %Wt T2 | %Wt T3 |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| YR | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| YVGO | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| YD | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| YN | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |
| YG | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> | <input type="text"/> |

Al completar todos los porcentajes en peso de cada temperatura con su respectivo pseudocomponente se da clic en el botón siguiente, el cual genera el comando para dar inicio al cálculo de las constantes cinéticas evidenciadas en la figura 23 y figura 24, pulsando los botones calcular y siguiente hasta que en el último se da clic en compilar (Figura 25).

Figura 23

Primer botón de calculo de constantes

**Figura 24**

Segundo botón de calculo de constantes

**Figura 25**

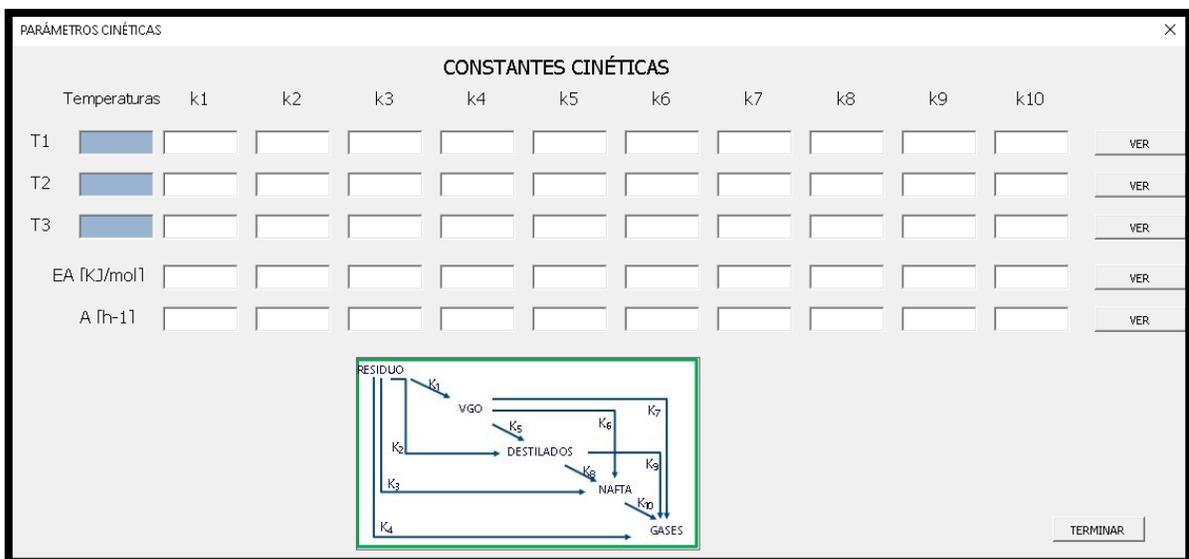
Boton de compilación



Luego de compilar los datos, se genera una ventana, la cual suministra todos los resultados compilados. Cuando el usuario da clic en el botón “ver” presenta en cada una de las filas, la totalidad de las variables, enfatizando en las constantes cinéticas con su respectiva temperatura experimental y los parámetros cinéticos de las reacciones consideradas en el modelo (Energía de activación y factor de frecuencia) (Figura 26).

Figura 26

Ventana de resultados



6. Análisis de Resultados

6.1. Datos de desarrollo en programa

Con el fin de determinar el modelo mas optimo se crea un protocolo a partir de una metodología de toma de decisión multicriterio que permite establecer las condiciones favorables que satisfagan la factibilidad y la selección de un modelo dentro de los tres desarrollados y ejecutados en esta investigación.

Bajo esta premisa de análisis, se llevan los modelos matemáticos de los tres casos a evaluar en la herramienta computacional de manera que se permita conocer el error promedio presente respecto a cada caso para la asignación de un valor cuantitativo para la evaluación y comparación del criterio de ajuste por coeficiente de determinación (r^2) establecido en la matriz de decisión

Para dar comienzo al funcionamiento de la herramienta se realiza la digitalización de los datos presentados en la Tabla 7 en el software como se indica en la figura 27 y figura 28. Para efectos de validación se trabaja con el modelo de 5 pseudocomponentes como podemos apreciar a continuación:

Tabla 7

Datos de desarrollo experimental

| Datos de desarrollo experimental | | | | |
|---|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| Lump | %Wt base | %Wt T1 | %Wt T2 | %Wt T3 |
| YR | 29,83 | 27,12 | 25,65 | 20,82 |
| YVGO | 51,52 | 51,52 | 52,64 | 49,97 |
| YD | 17,63 | 20,33 | 18,22 | 20,82 |
| YN | 0,96 | 0,97 | 2,51 | 7,19 |

| | | | | |
|----|------|------|------|-----|
| YG | 0,06 | 0,06 | 0,98 | 1,2 |
|----|------|------|------|-----|

Figura 27

Registro de temperaturas

REGISTRO DE TEMPERATURAS

TEMPERATURA BASE: 45 °C TEMPERATURA 1: 240 °C

TEMPERATURA 2: 270 °C TEMPERATURA 3: 300 °C

TIEMPO DE RETENCIÓN: 62 h

ANTERIOR SIGUIENTE

Figura 28

Registro de porcentajes de peso

DATOS DE DESARROLLO

| | %Wt BASE | %Wt T1 | %Wt T2 | %Wt T3 |
|------|----------|--------|--------|--------|
| YR | 29.83 | 27.12 | 25.65 | 20.82 |
| YVGO | 51.52 | 51.52 | 52.64 | 49.97 |
| YD | 17.63 | 20.33 | 18.22 | 20.82 |
| YN | 0.96 | 0.97 | 2.51 | 7.19 |
| YG | 0.06 | 0.06 | 0.98 | 1.2 |

SIGUIENTE

Al ingresar los datos procedemos al calculo de las constantes y los parámetros cinéticos.

Figura 29

Ventana de resultados

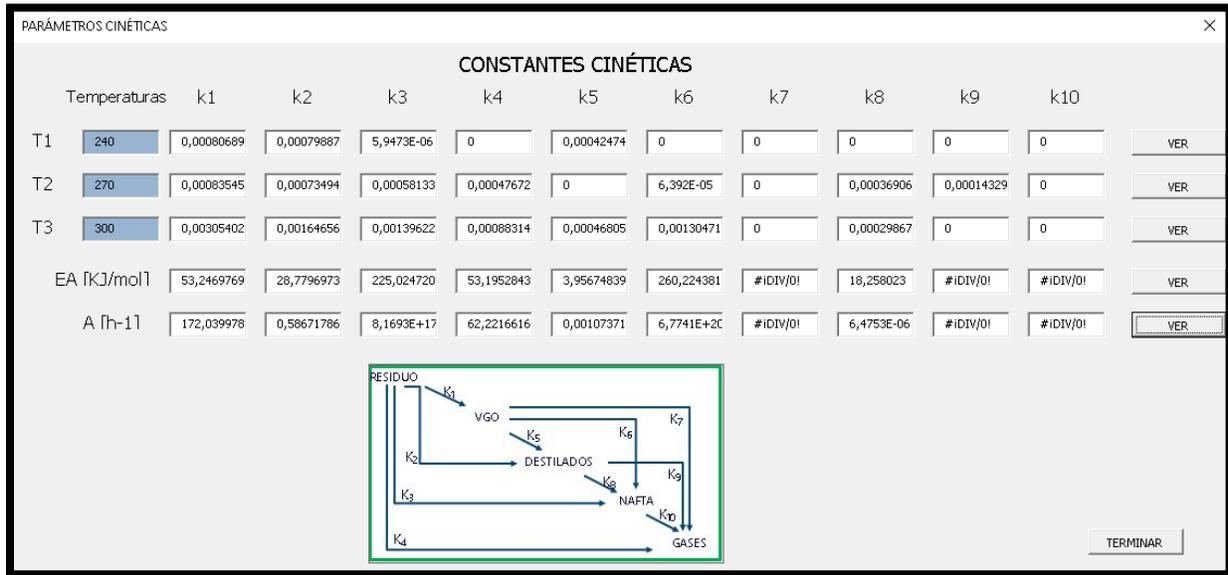


Tabla 8*Parámetros cinéticos cinco pseudocomponentes*

| T, °C | Constantes Cinéticas, h ⁻¹ | | | | | | | AAE% |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ | K ₅ | K ₆ | K ₈ | |
| 240 | 8,068900E-04 | 7,988700E-04 | 5,95E-06 | 0 | 0,00042475 | 0 | 0 | 0,706391911 |
| 270 | 8,354500E-04 | 7,349400E-04 | 0,00058133 | 0,00047672 | 0 | 6,39E-05 | 0,00036906 | 13,6266937 |
| 300 | 3,054020E-03 | 1,646560E-03 | 0,00139622 | 0,00088315 | 0,00046805 | 0,00130471 | 0,00029867 | 3,458488938 |
| E _A , kJ/mol | 53,24697695 | 28,77969735 | 225,02472 | 53,1952843 | 3,95674839 | 260,224381 | 18,258023 | |
| ln A (h ⁻¹) | 172,0399782 | 0,58671786 | 8,17E+17 | 62,2216616 | 0,00107371 | 6,77E+20 | 6,48E-06 | |

En la tabla 8 se muestran los resultados generados a partir de la herramienta software para el modelo de 5 pseudocomponentes. De esta misma forma el desarrollo del modelo de tres y cuatro pseudocomponentes se lleva a cabo con las mismas metodologías representadas anteriormente y sus resultados se pueden apreciar en la tabla 9 y la tabla 10.

Tabla 9*Parámetros cinéticos cuatro pseudocomponentes*

| T, °C | Constantes Cinéticas, h ⁻¹ | | | | | AAE% |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ | K ₅ | |
| 240 | 0,000844588 | 0,000456035 | 6,93221E-06 | 1,90211E-09 | 7,4457E-05 | 6,825133342 |
| 270 | 0,001790509 | 0,001045023 | 0,000220036 | 6,33283E-06 | 0,000586041 | 2,564642927 |
| 300 | 0,003508699 | 0,002195599 | 0,004863154 | 0,009020347 | 0,003716642 | 22,68026101 |
| E _A , kJ/mol | 58,04005574 | 64,0507831 | 267,0724219 | 626,4733792 | 159,3630178 | |
| ln A (h ⁻¹) | 683,7226191 | 1510,43038 | 1,06593E+22 | 1,12618E+55 | 1,24278E+12 | |

Tabla 10*Parámetros cinéticos tres pseudocomponentes*

| Constantes Cinéticas, h ⁻¹ | | | |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| T, °C | K ₁ | K ₂ | AAE% |
| 240 | 0,000226428 | 3,75069E-06 | 0,741200753 |
| 270 | 0,000675948 | 0,000132952 | 36,74227317 |
| 300 | 0,001799588 | 0,003243827 | 19,14848538 |
| E _A , kJ/mol | 84,47862961 | 275,602438 | |
| ln A (h ⁻¹) | 90053,71893 | 4,25881E+22 | |

A partir de los resultados obtenidos por el programa se evidencia que el ajuste del porcentaje de error absoluto calculado para el modelo de tres alcanza un valor máximo del 33% y para el modelo de cuatro pseudocomponentes presentan un error por debajo del 22%. En contraste, el modelo de 5 pseudocomponentes genera un valor de error por debajo del 13% en el mayor de los casos; por tanto, se evidencia que el modelo de cinco pseudocomponentes es el que presenta mejor ajuste con respecto a los datos experimentales.

6.2. Matriz de decisión

Con respecto a la parte experimental y el análisis bibliográfico se da la opción de tres modelos cinéticos, de los cuales el mas adecuado será seleccionado a partir de los criterios definidos en la siguiente matriz de decisión.

6.2.1. Jerarquización de los pesos (w)

En la Tabla 11 se puede apreciar las variables elegidas por los autores que inciden en la factibilidad de los modelos en este caso de estudio de un crudo pesado colombiano. Así mismo, se establece el grado de incidencia que generan estas variables en la ejecución y resultados satisfactorios; por tanto, dentro del protocolo se asignan los valores cuantitativos para establecer la jerarquización necesaria para la toma de decisiones como se ilustra en la tabla 12.

Tabla 11

Criterios de selección Matriz de decisión

| Variables | |
|-----------|------------------------------------|
| 1 | Tiempo de computo |
| 2 | Dificultad de programación |
| 3 | Ajuste de datos experimentales |
| 4 | Cobertura de rangos de temperatura |

Tabla 12

Evaluación de Indicadores

| Rango | Muy malo | Malo | Medio | Bueno | Muy bueno |
|--------------|----------|------|-------|-------|-----------|
| Calificación | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

6.2.2. Aplicación de la metodología

Conociendo los resultados generados por el algoritmo, en las tablas 13, 14 y 15 se estiman las respectivas valoraciones sujetas a cada modelo dentro de su implementación en el programa,

el ajuste presentado respecto a los datos experimentales y la sincronía de los parámetros operacionales con los intervalos de temperatura comprendidos para cada modelo dentro de las proposiciones encontradas en la literatura.

Tabla 13

Modelo 1: Modelo cinético de 3 Lumps

| | Variables | Dato Experimental | Calificación |
|----------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | Tiempo de computo | | 5 |
| 2 | Dificultad de programación | | 4 |
| 3 | Ajuste de datos experimentales | | 2 |
| 4 | Cobertura de rangos de temperatura | >IBP y <550 | 5 |

Tabla 14

Modelo 2: Modelo cinético de 4 Lump

| | Variables | Dato Experimental | Calificación |
|----------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | Tiempo de computo | | 5 |
| 3 | Dificultad de programación | | 3 |
| 4 | Ajuste de datos experimentales | | 4 |
| 5 | Cobertura de rangos de temperatura | >IBP y <550 | 5 |

Tabla 15*Modelo cinético de 5 Lumps*

| | Variables | Dato Experimental | Calificación |
|----------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1 | Tiempo de computo | | 5 |
| 3 | Dificultad de programación | | 3 |
| 4 | Ajuste de datos experimentales | | 5 |
| 5 | Cobertura de rangos de temperatura | >IBP y <550 | 5 |

Tabla 16*Ponderado Matriz de decisión*

| Resultados | Promedio |
|-------------------|-----------------|
| Modelo 1 | 4 |
| Modelo 2 | 4,25 |
| Modelo 3 | 4,5 |

Considerando el valor cuantitativo presentado por la matriz de decisión podemos inferir que el modelo 3 de cinco pseudocomponentes es el más adecuado con respecto a los otros dos bajo la metodología implementada en el desarrollo del software y el ajuste con la información experimental.

6.3 Análisis de constantes cinéticas

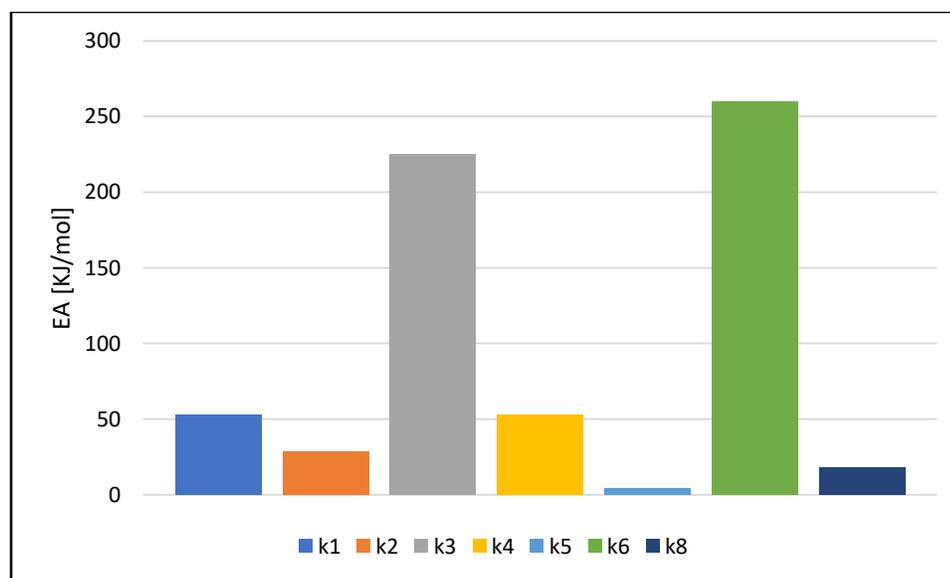
Este método de desarrollo muestra que la producción de gas en el rango de temperaturas trabajado de 240°C a 300°C ha sido exclusivamente de la parte del residuo, debido a que la constante 4 tiene un valor numérico y las constantes de reacción 7,9 y 10 fueron nulas.

Esto también quiere decir que el hecho de que estas constantes den cero es debido a que en el proceso de *acuatermolisis* las temperaturas no son lo suficientemente altas como para producir gas a gran escala. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Sánchez et al.(2005) y Loria et al.(2011), los cuales encontraron el mismo comportamiento para la formación de gas por hidrocrqueo severo de crudo pesado a temperaturas mas altas (389°C a 420°C).

Los valores de las energías de activación para el modelo cinético propuesto, que se muestran en la tabla 14 están en el rango entre 4 y 260 kJ/mol estos rangos están dentro de los trabajados tanto por Sánchez et al. (2005) como por Loria et al. (2011), sin embargo ellos utilizan crudos mas ligeros entre 15 y 22 °API y temperaturas demasiado elevadas, teniendo en cuenta esto se puede decir que el catalizador esta generando que no se necesite tanta energía para el mejoramiento del crudo aumentando la eficiencia energética en la *acuatermolisis*.

Figura 30

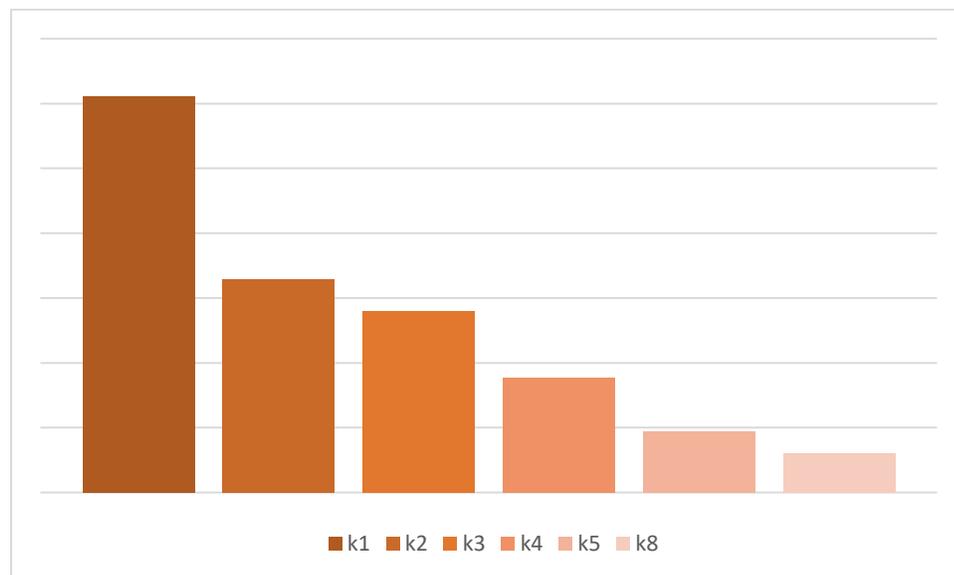
Energías de activación



En esta grafica se comparan las energías de activación con respecto a su constante cinética, en ella se puede evidenciar que la mayor energía es necesaria para las reacciones k6 y k3, las cuales corresponden a la producción de VGO a nafta y de residuo a nafta respectivamente con esto se evidencia que el mayor gasto energético es utilizado para la transformación de nafta.

Figura 31

Comparación de constantes de reacción



La figura 31 muestra las diferencias que existen entre los valores de las constantes de reacción cuanto mayor sea la constante más oscura es el color y mayor generación de ese producto en el mejoramiento; de esta manera se puede observar que las reacciones de los residuos son las mas dominantes, produciendo VGO en su gran mayoría y destilados en segundo plano, la producción de nafta es muy poca y de ese porcentaje la mayoría es proporcionado por el residuo.

El programa también determina el porcentaje de error absoluto promedio (AAE%), por medio de la ecuación 30; los resultados para este trabajo dan un promedio para las tres temperaturas de 5,93%, este modelo tiene un mayor porcentaje de error del presentado por Sanchez el cual fue de 3,11% y un menor porcentaje de error que le presentado por Loria, este error se atribuye a errores en las corridas en laboratorio, error en las técnicas analíticas o simplemente errores debidos a la interpolación en las curvas de destilación.

$$AAE\% = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^m \frac{|y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{mod}|}{y_{i,j}^{exp}}}{N} \times 100 \quad (30)$$

7. Conclusiones

El uso de la matriz decisión para la selección del modelo cinético permitió concluir que el modelo de cinco pseudocomponentes y diez reacciones presenta un mejor para la representación del mejoramiento in situ del crudo. De esta manera, se infiere que el aumento de pseudocomponentes puede generar un modelo con mayor afinidad a los valores experimentales, no obstante, la complejidad matemática de la solución y el tiempo de programación aumentan.

La herramienta computacional desarrollada en Microsoft Excel y Visual Basic mostró buenos resultados en el cálculo de los parámetros cinéticos y la conversión de pseudocomponentes más pesados a más livianos, incorporando los conceptos de función objetivo y la ecuación de Arrhenius. Esto se evidencia con un porcentaje de error absoluto menor a 13 % con respecto a la información experimental.

Los resultados permiten inferir que la acuatermólisis catalítica dentro de un rango de temperatura entre 240°C y 300 °C mejoran las propiedades del crudo en el yacimiento, demostrando que el *upgrading* catalítico puede desempeñar un papel clave en los proyectos de recobro térmico y la explotación de yacimientos de crudo pesado y extrapesado.

El desarrollo de modelos matemáticos obtenidos a partir de los datos experimentales con un tiempo de reacción de 62 hora y la variación de la temperatura en tres niveles, permite estimar los parámetros cinéticos para reproducir de manera aproximada el proceso de acuatermólisis catalítico en el estudio de un crudo pesado. Por tanto, estos modelos permiten reducir el número

de pruebas experimentales y ampliar el conocimiento sobre la reactividad, la simulación numérica de la tecnología y su implementación práctica en estudios posteriores.

8. Recomendaciones

Los resultados de este estudio sugieren la posibilidad de realizar pruebas en condiciones cercanas al proceso de acuatermolisis catalítica sobre crudos de diferente naturaleza, con la finalidad de obtener un modelo con mayor ajuste, y que permita interpretar el esquema de reacción por pseudocomponentes y simultáneamente aplicarlo a escala piloto.

Realizar pruebas de la tecnología de acuatermolisis catalítica en condiciones dinámicas a través de pruebas de desplazamiento en plugs en conjunto con simulación numérica, para aplicar y profundizar sobre los esquemas de reacción. Asimismo, determinar el efecto de las propiedades fisicoquímicas como viscosidad, gravedad $^{\circ}$ API y temperatura de ebullición por destilación simulada sobre el rendimiento y comportamiento cinético de los pseudocomponentes establecidos.

Referencias Bibliográficas

- Acevedo, L. (2010). *Desarrollo de la Ingeniería Conceptual para la Aquathermolysis como Proceso para Mejoramiento de Crudo Pesado*. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Aguero, A. (1997). *Composición, Temperatura y Viscosidad de Crudos Pesados*. Ph.D. Thesis. Universidad Central De Venezuela.
- Alboudwarej, H. (2006). Highlighting heavy oil. *Oilfield Review*, 34–53.
- Ardila Morales, K., & Rodriguez Patiño, R. (2015). *Evaluación Técnica De La Implementación De Un Proceso De Inyección Cíclica De Vapor Mejorado Con Solvente Aplicado A Un Crudo Colombiano*.
- Atkins, P., & De Paula, J. (2002). *Atkin's physical chemistry*. Peter Atkins, Julio De Paula.
- Castillo, A. (2018). *Estudio de la Producción de H₂S para un Crudo Pesado Candidato a Inyección Continua de Vapor Mediante Caracterización Cuantitativa y Análisis Termodinámico de Compuestos Azufrados*. Grupo de Investigación Recobro Mejorado. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Da Silva, F. (2014). *Kinetic modeling of catalytic in situ upgrading for Athabasca bitumen, deasphalting pitch and vacuum residue*. Thesis sibmitted to the Faculty of Graduate Studies. University of Calgary.
- De ferrer, M. (2001). Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. *Ediciones Astro Data SA*.
- Fan, H., Zhang, Y., & Lin, Y. (2004). *Los efectos catalíticos de los minerales en la aquatherólisis de aceites pesados*. 83, 2035–2039.

- Galarraga, C. E., & Pereira-Almao, P. (2010). Hydrocracking of athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysts at near in-reservoir conditions. *Energy and Fuels*, 24(4), 2383–2389. <https://doi.org/10.1021/ef9013407>
- González Roa, D. (2005). *Análisis E Interpretación De Yacimientos Sometidos A Inyección Cíclica De Vapor Mediante Analogías*. Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. De Petróleos.
- Huang, S., Huang, Q., Liu, H., Cheng, L., Fan, Z., & Zhao, L. (2017). *A modified model for aquathermolysis and its application in numerical simulation*.
- León Naranjo, P. A., Muñoz Navarro, S. F., León Bermúdez, A. Y., & Bottia Ramírez, H. (2019). *Efecto del uso de catalizadores sobre la recuperación mejorada de crudos pesados en procesos de inyección de vapor*. Universidad Industrial De Santander.
- Loria, H., Trujillo-ferrer, G., & Pereira-almao, C. S. P. (2011). *Modelado cinético del hidropocesamiento de betún en condiciones dentro del depósito que emplean catalizadores ultradispersos*. 1364–1372.
- Mokheimer, E., Hamdy, M., Abubakar, Z., Shakeel, M., Habid, M., & Mahmoud, M. (2019). Una revisión completa de la recuperación térmica mejorada de petróleo: evaluación de técnicas. *Revista de Tecnología de Recursos Energéticos*, 141(3).
- Morales, K., Patiño, R., Navarro, S., & Castelblanco, A. (2015). Uso de un solvente como alternativa para mejorar la inyección cíclica de vapor en un yacimiento de crudo pesado móvil. *Revista Fuentes*, 13(1), 33–45.
- Orozco, C. (2015). *In Situ Heavy Oil Upgrading Through Ultra-Dispersed Nano-Catalyst Injection in Naturally Fractured Reservoirs*. Thesis of Master of Science. Calgary, Alberta, Canadá: University of Calgary.

- Ovalles, C., Martinis, J., Pérez, A., Cotte, E., Castellanos, L., & Rodríguez, H. (2001). Physical and Numerical Simulation of an Extra- Heavy Crude Oil Downhole Upgrading Process Using Hydrogen Donors Under Cyclic Steam Injection Conditions. *Society of Petroleum Engineers (SPE)*.
- Pérez, R., Sandoval, J., Barbosa, C., Delgadillo, C., Trujillo, M., Osmá, L., & Rodríguez, H. (2018). Comparación de alternativas para mejora de la inyección cíclica de vapor mediante simulación numérica. *Revista Fuentes*, 16(2), 91–108.
<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.18273/revfue.v16n2-2018007>
- Phillips, C., Haidar, N., & Poon, Y. (1985). Kinetic Models for the Thermal Cracking of Athabasca Bitumen: The Effect of the Sand Matrix. *Fuel*, 64(5), 678–691.
- Prats, M. (1982). *Thermal recovery*.
- Punase, A., & Hascakir, B. (2017). Mediante mediciones de constantes dieléctricas de fracciones de aceite polares. *Energía y Combustibles*, 31(1), 65–72.
- Saaty, T. (2008). Decision making with the analytic hierarchy process. *International Journal of Services Sciences*, 1(1), 83–98.
- Sánchez, S., Rodríguez, M. A., & Ancheyta, J. (2005). Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(25), 9409–9413.
<https://doi.org/10.1021/ie050202>
- Schlumberger Oilfield Glossary. (2020). *Oilfield Glossary*. Enhanced Oil Recovery.
<https://glossary.oilfield.slb.com/>
- Yániz, A., & De la Fuente Pérez, R. (2015). *Recuperación avanzada de hidrocarburos (IOR)*.