

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA UN PROCESO DE
COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS RAMPED TEMPERATURE
OXIDATION (RTO)**

MARÍA CAROLINA RUIZ CAÑAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRIA EN INGENIERIA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2013**

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA UN PROCESO DE
COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS RAMPED TEMPERATURE
OXIDATION**

MARÍA CAROLINA RUIZ CAÑAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de
Magister en Ingeniería de Hidrocarburos**

M.Sc. SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

Director

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRIA EN INGENIERIA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2013**

DEDICATORIA

A Dios

Por hacer de mí una persona honesta, sincera, responsable y con una visión acertada de lo que quiero en la vida.

A mi mami Liliana

Por su ejemplo de responsabilidad, dedicación y perseverancia, por su gran amor, por acompañarme a hacer realidad mis sueños, fortalecer mis esperanzas e impulsarme a ser cada día mejor.

A mi papi Alfonso

Quien a pesar de las dificultades me ha acompañado, ha impulsado mis sueños y me ha brindado su apoyo y amor incondicional.

A mi hermanita Tatiana Andrea

Quien desde que nació, ha sido la alegría de mi vida, mi amiga y mi confidente.

A Emilio Andrés

Por haberme ofrecido su compañía, apoyo y amor.

A las personas que me han ofrecido oportunidades y han creído en mí para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a la empresa ECOPETROL S.A. – ICP por su colaboración económica y técnica.

Al Profesor M.Sc. Samuel Fernando Muñoz, Director de proyecto, por su apoyo incondicional y por aportarme con sus conocimientos y su valiosa experiencia las directrices para la realización de este trabajo de grado.

Al M.Sc. Hernando Bottía, por darme la oportunidad de trabajar con su equipo de trabajo y por la confianza depositada en mí.

Al Grupo Experimental de ECOPETROL – ICP: Ing. Carlos Álvarez, Ing. Luis Niño, Ing. Diego Quintero y Ing. Humberto Lizcano, por compartir sus conocimientos para la realización de este proyecto.

Al Ingeniero Jorge Palma y a la Ingeniera Claudia Delgadillo, por sus aportes y sugerencias en el desarrollo de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de la Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos Erik, Renso, Yessika y Luis quienes me alegraron muchos días de trabajo en la maestría.

A todos mis amigos del Grupo de Investigación Recobro Mejorado, auxiliares, tesisistas, compañeros de trabajo, quienes me hicieron crecer como profesional y como persona.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. COMBUSTIÓN IN SITU.	20
1.1.FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN IN SITU	20
1.1.1.Combustión frontal seca.....	21
1.1.2.Evaluación de factibilidad de proyectos de Combustión In Situ.	21
1.1.3.Etapas del proceso de Combustión In Situ.....	22
1.1.4.Procesos físicos y químicos de la Combustión In Situ	23
1.1.5.Factores que afectan al frente de combustión.....	30
1.1.6.Parámetros cinéticos	33
1.2.PRUEBAS <i>RAMPED TEMPERATURE OXIDATION (RTO)</i>	37
1.2.1.Eschema general de la prueba RTO	37
1.2.2.Procedimiento operacional.....	42
1.2.3.Variable involucradas en la prueba.	43
1.2.4.Factores más influyentes en el desarrollo de las pruebas.....	44
1.2.5.Parámetros estimados.....	44
2. MODELOS CINÉTICOS DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU	46
2.1.ANTECEDENTES DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	46
2.2.CINÉTICA.....	49
2.2.1.Reacciones de adición	49
2.2.2.Reacciones de cracking térmico.....	54
2.2.3.Reacciones de rompimiento o “ <i>bond scission</i> ”	64
3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL.	67
3.1.DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA PVT.....	68
3.2.DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LA PRUEBA RTO.....	69
4. PLANTEAMIENTO DE UN NUEVO MODELO CINÉTICO.....	72
4.1.DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA PVT.	72
4.2.DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA RTO.....	74
4.2.1.Parámetros de combustión.....	78

4.2.2.Análisis de resultados.....	84
4.3.CONSIDERACIONES DEL MODELO CINÉTICO.....	85
4.4.CONSIDERACIONES DEL MODELO DE REACCIONES	86
4.5.SELECCIÓN DE MODELOS.....	86
4.6.MODELO CINÉTICO PARA UN CRUDO COLOMBIANO.....	88
4.6.1.Modelo cinético LTO.....	90
4.6.2.Modelo cinético ITO	91
4.6.3.Modelo cinético HTO.....	93
5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	95
5.1.ANÁLISIS DEL MODELO ANALÍTICO DE LA PRUEBA RTO	95
5.1.1.Definición del sistema	96
5.2.DESARROLLO DEL ALGORITMO	97
5.2.1.Esquema de reacción.....	97
5.2.2.Cálculo de factor de frecuencia y energía de activación	99
6. MODELO DE SIMULACION NUMÉRICA DE PRUEBAS RTO.....	109
6.1.DESARROLLO DEL MODELO DE SIMULACIÓN	109
6.1.1.Propiedades del modelo de simulación	109
6.1.2.Propiedades interacción roca – fluido	112
6.1.3.Modelo de fluidos del yacimiento	114
6.1.4.Modelo cinético	115
6.1.5.Condiciones operacionales del modelo de simulación	116
6.1.6.Variables de salida	117
7. ANÁLISIS Y DIAGNOSTICO DE RESULTADOS.....	119
7.1.ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS GENERADOS CON EL MODELO CINÉTICO.....	119
7.2.CREACIÓN DE ARCHIVOS HISTÓRICOS.....	122
7.3.COMPARACIÓN ARCHIVOS HISTÓRICOS CON RESULTADOS DE SIMULACIÓN	122
8. CONCLUSIONES.....	126
9. RECOMENDACIONES.	128
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	129
NOMENCLATURA	137

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Etapas para evaluar un proyecto de combustión in situ.	21
Figura 2. Zonas del frente de combustión.	25
Figura 3. Región del gradiente negativo de temperatura.	28
Figura 4. Parámetros cinéticos.....	34
Figura 5. Esquema de una prueba RTO.	39
Figura 6. Esquema de una celda cinética para pruebas RTO.....	40
Figura 7. Variables que afectan un proceso CIS.....	43
Figura 8. Agrupación de un crudo pesado.	46
Figura 9. Diagrama de flujo esquemático de un Sistema HPRTO.....	70
Figura 10. Agrupación por pseudocomponentes del modelo cinético propuesto. .	73
Figura 11. Histórico de Temperatura y composición de gas.	75
Figura 12. Composición de hidrógeno e hidrocarburos ligeros.	75
Figura 13. Diagrama entrada – salida para el reactor HPRTO.....	82
Figura 14. Diagrama entrada - salida con los compuestos más importantes del modelo.	89
Figura 15. Propuesta de modelo cinético para un crudo pesado Colombiano.	89
Figura 16. Diagrama del proceso que realiza la herramienta computacional.....	96
Figura 17. Reactor Semicontinuo.....	97
Figura 18. Configuración del grid de simulación y propiedades petrofísicas.....	110
Figura 19. Distribución del aceite en el modelo de simulación.....	110
Figura 20. Modelo cinético.	116
Figura 21. Ubicación de las termocuplas (puntos negros), vista lateral	118

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Eficiencia de barrido de proyectos de combustión In Situ.	18
Tabla 2. Eficiencia de recuperación de proyectos de combustión In Situ.....	18
Tabla 3. Tabla de Screening para CIS.	32
Tabla 4. Parámetros de diseño de un equipo RTO.	41
Tabla 5. Condiciones operacionales de una prueba RTO.....	41
Tabla 6. Estudios de cinética para combustión in situ más importantes.	47
Tabla 7. Antecedentes históricos de modelos cinéticos para procesos de combustión in situ.....	47
Tabla 8. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de adición.....	52
Tabla 9. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de cracking térmico.	60
Tabla 10. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de rompimiento de enlaces.....	66
Tabla 11. Parámetros de diseño de un equipo RTO.	71
Tabla 12. Composiciones del material contenido en el reactor.	71
Tabla 13. Condiciones de la prueba HPRTO.	71
Tabla 14. Análisis composicional del fluido hasta C36+.....	72
Tabla 15. Composición de la agrupación por pseudocomponentes del crudo Colombiano.	73
Tabla 16. Propiedades de los nuevos pseudocomponentes.....	74
Tabla 17. Propiedades físicas del crudo original.....	74
Tabla 18. Temperaturas máximas alcanzadas en las termocuplas.....	76
Tabla 19. Parámetros de combustión para la prueba RTO.	80
Tabla 20. Balance másico de agua.	80
Tabla 21. Balance másico de oxígeno.	81
Tabla 22. Distribución de los hidrocarburos residuales al finalizar la prueba.	81
Tabla 23. Historia de los líquidos producidos para la prueba.	81
Tabla 24. Parámetros de tasa de consumo de oxígeno para la prueba RTO.	83

Tabla 25. Modelos de reacción seleccionados.....	87
Tabla 26. Coeficientes estequiométricos modelo LTO.....	90
Tabla 27. Coeficientes estequiométricos modelo LTO.....	91
Tabla 28. Coeficientes estequiométricos modelo ITO.....	92
Tabla 29. Parámetros cinéticos del régimen ITO.....	93
Tabla 30. Coeficientes estequiométricos modelo HTO.....	94
Tabla 31. Parámetros cinéticos del régimen HTO.....	94
Tabla 32. Parámetros para la ecuación de capacidad de los componentes de la fase inmóvil.....	98
Tabla 33. Parámetros para la ecuación de capacidad de los componentes de la fase móvil.....	98
Tabla 34. Órdenes de reacción para el modelo.....	101
Tabla 35. Componentes.....	101
Tabla 36. Características de los componentes.....	102
Tabla 37. Flujos másicos de los componentes.....	102
Tabla 38. Condiciones de la prueba.....	102
Tabla 39. Factor de frecuencia para las reacciones de adicción, craqueo térmico y combustión de coque.....	107
Tabla 40. Energía de activación para las reacciones de adicción, craqueo térmico y combustión de coque.....	107
Tabla 41. Constantes de velocidad.....	108
Tabla 42. Dimensiones del equipo experimental.....	111
Tabla 43. Propiedades del grid.....	111
Tabla 44. Propiedades térmicas y petrofísicas del sistema.....	112
Tabla 45. <i>End points</i> – Curvas de permeabilidad relativa.....	113
Tabla 46. Composición de la agrupación por pseudocomponentes del crudo colombiano.....	115
Tabla 47. Propiedades físico-químicas de los componentes.....	115
Tabla 48. Propiedades Inyección – Producción.....	117

LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Cuadro comparativo sobre las ventajas y desventajas de una prueba RTO.....	39
Cuadro 2. Parámetros y resultados claves en pruebas RTO.	44
Cuadro 3. Parámetros estimados a partir de pruebas RTO.	45
Cuadro 4. Mecanismos de reacciones de cracking térmico.	54

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Composición del hidrógeno e hidrocarburos ligeros.	77
Gráfica 2. Comportamiento de los puntos de ebullición en el crudo inicial y final.	77
Gráfica 3. Caracterización por análisis SARA del crudo inicial y final.	78
Gráfica 4. Tasa de consumo de oxígeno.	83
Gráfica 5. Permeabilidades relativas fase Agua – Aceite.	113
Gráfica 6. Permeabilidades relativas fase Gas – Líquido.	114
Gráfica 7. Perfil de temperaturas del modelo de simulación.	119
Gráfica 8. Perfil de temperaturas del modelo de simulación.	120
Gráfica 9. Depositación de coque.	121
Gráfica 10. Fracción molar de los gases de combustión producidos.	121
Gráfica 11. Comparación caso base contra histórico para fracciones molares de los gases de combustión producidos.	123
Gráfica 12. Comparación caso base contra histórico para fracciones molares de los gases de combustión producidos (detallado).	124
Gráfica 13. Comparación caso base contra histórico para perfiles de temperatura.	124
Gráfica 14. Comparación modelo de simulación contra histórico para perfiles de temperatura por termocuplas.	125

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO DE UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS *RAMPED TEMPERATURE OXIDATION*. *

AUTOR: MARÍA CAROLINA RUIZ CAÑAS, Ingeniera Química.**

PALABRAS CLAVES: Cinética, Adición, Cracking térmico, Rompimiento de enlaces, modelo cinético, Combustión In situ, crudo pesado, comportamiento oxidativo, mecanismo de reacción, Ramped Temperature Oxidation.

La cinética de procesos de combustión in situ, es el factor clave para el conocimiento de los fenómenos químicos que suceden en esta técnica de recobro térmico. Las reacciones químicas marcan la producción de los fluidos y el avance del frente de combustión, es por esto que para llevar a cabo un proyecto de combustión in situ es necesario evaluar un modelo cinético que permita representar de la mejor manera el comportamiento oxidativo del crudo objeto de estudio, para con esto disminuir el riesgo de un proyecto de combustión in situ a escala de campo.

En el presente trabajo de investigación se propone un nuevo modelo cinético para un crudo pesado Colombiano, a partir de los mecanismos de reacción de cada uno de los regímenes de temperatura (Baja temperatura o adición, Temperatura Intermedia o Cracking térmico y Alta Temperatura o rompimiento de enlaces), los modelos de reacción analizados para bitumen de Athabasca principalmente, junto con la cinética asociada a los mismos y las pruebas experimentales realizadas al crudo objeto de análisis. El modelo cinético planteado tiene una agrupación por pseudocomponentes sencilla, dividiendo el crudo en dos grupos principales: máltenos y asfáltenos; agrupa una gran cantidad de componentes posibles para una combustión in situ de un crudo pesado, y reúne los tres regímenes de reacción simultáneamente en seis reacciones químicas: dos reacciones de adición, tres reacciones de cracking térmico y una reacción de combustión o rompimiento de enlaces.

Finalmente, se analizó la representatividad del fenómeno químico con el modelo propuesto, mediante simulación numérica y contrastando dichos resultados con los datos experimentales (archivo histórico) de la prueba *Ramped Temperature Oxidation* (RTO), se encontró que se presentaba un buen ajuste en cuanto a la estequiometría del proceso, termodinámica (respuesta térmica) y cinética del proceso, por lo cual se concluye que el modelo cinético propuesto representa el comportamiento oxidativo del crudo objeto de análisis.

* Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería de Petróleos. Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co directores: M.Sc. Hernando Bottía Ramirez, M.Sc. Gustavo Cabeza Sanjuan.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A KINETIC MODEL OF IN SITU COMBUSTION PROCESS FROM RAMPED TEMPERATURE OXIDATION TESTS.*

AUTHOR: MARÍA CAROLINA RUIZ CAÑAS, Chemical Engineering.**

KEY WORDS: Kinetics, Addition, Thermal Cracking, Breaking bonds, kinetic model, In Situ Combustion, heavy oil oxidative behavior, reaction mechanism, Ramped Temperature Oxidation.

The kinetics of in situ combustion processes is the key to the understanding of chemical phenomena that occur in this thermal EOR technique. Chemical reactions make the production fluids and combustion front advance, which is why to carry out an In Situ Combustion project is necessary to evaluate a kinetic model that allows better represent the oxidative behavior of crude object study, for with it decrease the risk of in situ combustion project at the field scale.

In the present research, it proposes a new kinetic model for a Colombian heavy oil, from the reaction mechanisms of each of the temperature regimes (low temperature oxidation or addition, or Intermediate Temperature Oxidation or Thermal Cracking and High Temperature Oxidation or breaking bonds), the reaction patterns analyzed for Athabasca bitumen mainly with kinetics associated therewith and experimental tests carried out to oil under analysis. The kinetic model has raised pseudocomponents simple grouping, splitting the oil into two main groups: maltenes and asphaltenes; cluster a large number of possible components for in situ combustion of a heavy oil, and includes the three reaction schemes simultaneously in six Chemical reactions: two addition reactions, three reactions of thermal cracking and one reaction of combustion or breaking bonds.

Finally, it analyzed the representation of chemical phenomena with the proposed model, numerical simulation and contrasting these results with the experimental data (history file) of the test Ramped Temperature Oxidation (RTO) found that presented a good fit in terms of the stoichiometry of the process, thermodynamics (thermal response) and kinetics of the process, it was concluded that the proposed kinetic model represents the behavior of crude oxidative analyzed.

* Research Work.

** Faculty of Engineering Physical Chemistry. School of Petroleum Engineering. Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co directors: M.Sc. Hernando Bottía Ramirez, M.Sc. Gustavo Cabeza Sanjuan.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial los yacimientos no convencionales, en especial los de crudo pesado, se están convirtiendo en la fuente principal de hidrocarburos. En Colombia el factor de recobro promedio es de aproximadamente el 19%; alrededor del 90% de los campos petrolíferos del país se encuentran todavía produciendo en su etapa primaria, cerca del 88% de la producción proviene de producción primaria, el 11% de la producción secundaria y menos del 1% EOR¹, muchos de ellos con alto grado de agotamiento de la energía del yacimiento. Por lo anterior se hace necesaria la implementación de métodos EOR (*Enhanced Oil Recovery*) como tecnología para aumentar la producción de crudo en el país, con el fin de incrementar el factor de recobro de los campos colombianos y elevar la presión de los mismos para la aplicación de otras tecnologías que mejoren la productividad de los pozos.

Una de las técnicas más antiguas y eficientes en el recobro de crudo pesado es la Combustión In Situ (de ahora en adelante CIS). El origen de esta técnica data del año 1911 (Lewis, 1916), en la que Cumberland Oil Company en el Sureste de Ohio realizó inyección de aire húmedo al yacimiento para mitigar los problemas de deposición de parafinas. De acuerdo al análisis de los gases producidos (bajo contenido de oxígeno y presencia de gases de combustión como dióxido de carbono CO₂) se concluyó la ocurrencia de la reacción de combustión en el yacimiento.²

En Octubre de 1920 en el Sureste de Ohio (Mills, 1923) se llevó a cabo el primer proyecto planeado de CIS exitoso. La Smith – Dunn Company implementó la técnica de CIS (actualmente proceso de combustión cíclica) para disolver parafinas e incrementar el factor de recobro, consiguiendo duplicar la producción.

¹ CASTRO, R., Et al. "Enhanced Oil Recovery (EOR) Status – Colombia" . SPE 139199 – MS.

² SARATHI S. Partha. "In-situ combustion handbook, principles and practices". BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.

En 1930, Osgood presentó en su trabajo *“Increasing the Recovery of Petroleum”* los casos detallados de muchos proyectos de inyección de aire que sucedieron entre los años 1915 – 1925. Uno de estos casos fue el de Empire Company’s (predecesor de Cities Service Company y Oxy – USA Inc.) de El Dorado, Kansas, donde fue recuperado el 60% del volumen de aire introducido como gases de combustión en la arena, compuestos principalmente de dióxido de carbono y nitrógeno.

Entre los años 1933 y 1934 en la URSS (Unión Soviética) se realizó una CIS muy corta mediante la inyección de aire a un yacimiento profundo en el que se buscaba generar un mecanismo de desplazamiento similar al de la capa de gas. Después de inyectar durante cierto tiempo, se detectaron en los pozos productores gases de chimenea, lo cual sugería que había ocurrido una combustión en el subsuelo. El trabajo fue descrito por los rusos Sheinman y Lapuk en 1935 y posteriormente reportado en América entre los años 1938 - 1939.

En 1945 Frey, de la compañía de petróleo Phillips, patentó en América una propuesta de recobro de crudo por CIS; en esta describe una combustión sin llama que podría ser propagada a través de arenas productoras.

En Oklahoma (Sinclair Oil Company) se realizaron pruebas piloto utilizando el proceso de recobro CIS en crudo de alta gravedad API. En Magnolia Petroleum Company el método aplicado se utilizó para producir crudo pesado o muy viscoso, (en el rango de 10 a 25° API). Ambos proyectos con fines diferentes fueron realizados en arenas poco profundas de alta permeabilidad.

A partir de 1950, se han llevado a cabo más de 162 proyectos piloto de CIS. En abril de 1992 la producción incremental diaria de aceite de procesos CIS fue aproximadamente de 4700 BPPD (Barriles de petróleo por día) (8 proyectos) en USA, 8000 BPPD (10 proyectos) en la Unión Soviética, 7300 BPPD (3 proyectos) en Canadá y 12000 BPPD (5 proyectos) en Rumania. Actualmente solo 4

proyectos son comercialmente activos en el mundo y dada la complejidad de la misma en Colombia aún no se ha implementado.

A pesar de su alta eficiencia térmica, esta técnica no ha tenido gran auge debido al excesivo número de fallas del proceso, principalmente al ineficiente control del mismo y al desconocimiento de los fenómenos ocurridos en la técnica. En la Tabla 1 y 2 se muestran las eficiencias de barrido y los factores de recobro típicos de un proceso CIS.

Tabla 1. Eficiencia de barrido de proyectos de combustión In Situ.

EFICIENCIA DE BARRIDO DE PROYECTOS DE COMBUSTIÓN IN SITU			
Campo, Localización	Areal	Vertical	Volumétrica
South Belridge, CA Con Patrón de Área	100	59.6	59.6
Sloss, NE	50	28	14
South Oklahoma (Magnolia)	85	-	26
Shannon Pool, WY	43	100	43

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

Tabla 2. Eficiencia de recuperación de proyectos de combustión In Situ.

EFICIENCIA DE RECUPERACIÓN DE PROYECTOS DE COMBUSTIÓN IN SITU	
Campo, Localización	Factor de recuperación de aceite (%POES)*
Brea – Olinda, California (USA)	25.1
Midway Sunset, California (USA)	52.8
South Belridge, California (USA)	56.7
Robinson, Illinois (USA)	31.9
Bellevue, Luisiana (USA)	44.6
May Libby, Luisiana (USA)	68.0
Glen Hummel, Texas (USA)	31.0
Gloriana, Texas (USA)	29.7
Suplaçu de Barçau, Rumania	47.5
Miga, Venezuela	11.6

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

*Petróleo Original en Sitio.

Actualmente los proyectos más importantes a nivel mundial de CIS son el campo Suplaçu de Barçau (Rumania); Balol y Santhal (India); Bellevue (Lousiana, USA),

produciendo 3450 bbl/día, 15 860 bbl/día y 320 bbl/día respectivamente, con una cantidad total de crudo pesado producido de 15 000 bbl/día por CIS.³

Una de las pruebas más utilizadas para evaluar la cinética del proceso, es la prueba *Ramped Temperature Oxidation* (RTO)⁴, en ella se reproduce a escala laboratorio la combustión que podría suceder a nivel de campo utilizando un reactor del tipo flujo pistón (PFR) de lecho empacado a condiciones de yacimiento.

Debido a la necesidad de conocer y evaluar los fenómenos químicos que ocurren en un proceso de CIS, y establecer las reacciones que describan la reactividad del crudo, es de gran importancia establecer un modelo cinético que permita representar el comportamiento oxidativo y los cambios químicos de un crudo pesado Colombiano, con la finalidad de disminuir los riesgos de la implementación de un proyecto de CIS, y obtener un alto factor de recobro en los campos de crudo pesado del país. En el presente proyecto se plantea un modelo cinético, el cual constituye un avance importante en el desarrollo científico y tecnológico en la explotación de reservas de crudo pesado.

³ TURTA, A. Current Status of commercial in situ combustion projects worldwide 2007. JCPT.

⁴ MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.

1. COMBUSTIÓN IN SITU.

En este capítulo se presenta los principales fundamentos de la técnica de recobro Combustión In situ, empezando por las características más importantes de la técnica, los principales procesos físicos y químicos y finalmente la descripción de la prueba *Ramped Temperature Oxidation*.

1.1. FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN IN SITU

La combustión in situ es un método térmico de recobro mejorado de crudos pesados en el que una porción del petróleo se quema (cerca del 10%) a causa de la reacción con oxígeno o cualquier gas oxidante, con el fin de liberar energía en forma de calor. En este proceso se inyecta aire (21% O₂ y 79% N₂) al yacimiento dando lugar a una serie de reacciones de oxidación y pirólisis como consecuencia del contacto del gas inyectado con el hidrocarburo y una fuente de ignición natural o artificial. Esto contribuye a que por una combinación de mecanismos de empuje por gas (de los gases de combustión), vapor, desplazamiento miscible e inmiscible (con agua), el aceite se desplace hacia los pozos productores.

En el proceso de combustión, el aire inyectado reacciona con el aceite del yacimiento (in situ) desencadenando las reacciones de baja temperatura (LTO, *Low Temperature Oxidation*) o reacciones de adición, posteriormente ocurren las reacciones de cracking (ITO, *Intermediate Temperature Oxidation*) las cuales producen el coque necesario para la combustión. Con el aumento de la temperatura se producen las reacciones de alta temperatura (HTO, *High Temperature Oxidation*) en las cuales se consume el combustible generando con esto el frente de combustión.

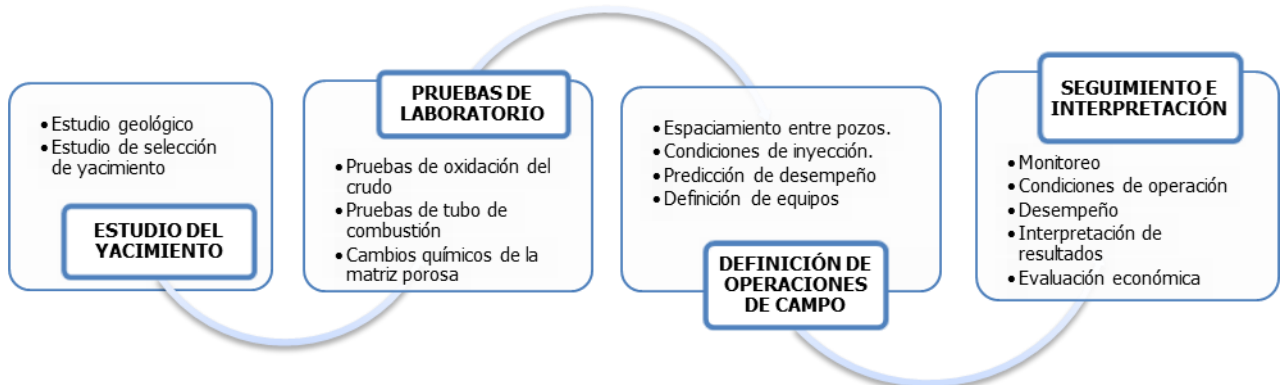
1.1.1. Combustión frontal seca

En este proceso, la zona de combustión avanza en la misma dirección del flujo de fluidos; desde el pozo inyector hasta el pozo productor. El calor se va liberando a medida que la reacción avanza dentro de una zona muy estrecha, hasta una temperatura cercana a 1200°F. Inmediatamente delante de la zona de combustión ocurre el cracking del petróleo, originando un depósito de coque que se quemará para mantener la reacción. Esta zona de combustión actúa como un pistón y desplaza todo lo que se encuentra delante del frente. Es también llamada combustión seca, ya que no existe inyección de agua junto con el aire.

1.1.2. Evaluación de factibilidad de proyectos de Combustión In Situ.

Para determinar si es factible el uso del método térmico de recobro CIS, se debe realizar un estudio detallado del yacimiento. Para este caso los estudios previos para llevar a cabo un proyecto piloto se muestran en la Figura 1. Inicialmente se debe realizar una descripción geológica del yacimiento, la mineralogía y las propiedades petrofísicas, así como el comportamiento geoquímico de la roca y de los fluidos bajo condiciones específicas de temperatura y presión. Posteriormente una vez seleccionado el yacimiento y con el conocimiento de la geología del mismo se llevan a cabo pruebas de laboratorio que se mostraran a continuación.

Figura 1. Etapas para evaluar un proyecto de combustión in situ.⁵



Fuente: Autor. Modificado de BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M.

⁵ BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986.

1.1.3. Etapas del proceso de Combustión In Situ

El proceso CIS involucra la inyección de un material oxidante, en este caso el oxígeno del aire, ignición o encendido del combustible (espontáneo o inducido dependiendo de la temperatura del yacimiento) y sostenimiento del frente de combustión con la inyección continua de aire, con el fin de garantizar la ocurrencia de la reacción de oxidación.

El proceso en campo se realiza en las siguientes etapas: ⁶

1. Se inicia la ignición, aumentando la temperatura del yacimiento hasta la temperatura de autoignición por métodos químicos, vapor o con el uso de calentadores eléctricos o quemadores al pozo inyector en el yacimiento.
2. Haciendo uso de un compresor se inicia la inyección de aire o un gas oxidante al fondo del pozo.
3. Una vez garantizada la presencia de oxígeno, se procede a la ignición o encendido del combustible. Se realizan maniobras con el quemador, inyección de químicos o vapor hasta lograr el inicio de la reacción de combustión. Por otro lado, la ignición puede ser espontánea, la cual ocurre cuando la temperatura del yacimiento es lo suficientemente alta (superior a la temperatura de autoignición) para que suceda la oxidación de los componentes del crudo.
4. Se retira el calentador o los agentes de ignición y se garantiza la continuidad de inyección de aire para mantener el avance del frente de combustión, ya que es éste el que limita la reacción de combustión.

⁶ SARATHI S. Partha. "In-situ combustion handbook, principles and practices". BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.

5. La reacción de combustión produce calor, aumentando la temperatura en los alrededores del fondo del pozo.
6. Inmediatamente delante de la zona de combustión, ocurre el craqueo del petróleo que origina depósitos de fracciones más pesadas (coque), los cuales se queman para mantener la combustión.
7. Finalmente disminuye la viscosidad y la densidad del crudo por los efectos térmicos generados por la reacción ayudando a desplazar el crudo hacia los pozos productores.

1.1.4. Procesos físicos y químicos de la Combustión In Situ

En el yacimiento ocurren una serie de procesos físicos y químicos que permiten que el crudo presente en el mismo se desplace al pozo productor. A continuación se presentan los procesos más importantes:⁷

- Intercambio de masa
- Transferencia de energía
- Reacciones químicas
- Mecanismos de desplazamiento miscible e inmisible.
- Fenómenos de transporte y otros procesos físicos como arrastre de los gases productos de la combustión (CO_2 y H_2O) y la presencia de gases inertes como N_2 , los cuales producen presurización e hinchamiento de las rocas del yacimiento.

1.1.4.1. Mecanismos de desplazamiento

Los mecanismos de desplazamiento en el proceso son los siguientes: empuje por capa de gas, desplazamiento miscible e inmisible.

⁷ GREAVES M. & XIA T., Recent Laboratory Results of THAI and Its Comparison with Other IOR Processes; próximo piloto a iniciarse en Alberta. SPE 59334, pl. 2000.

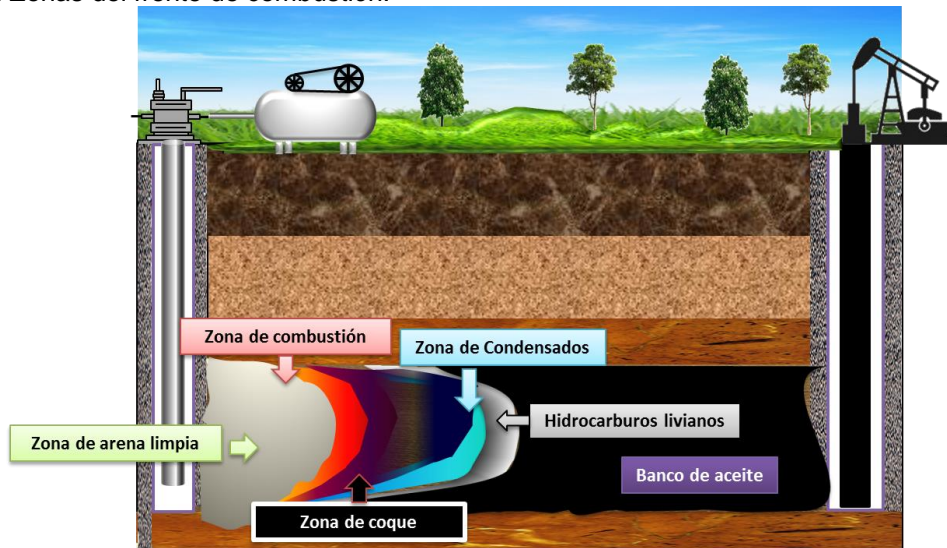
Existen ocho zonas del frente de combustión las cuales son enumeradas en dirección del pozo inyector al pozo productor (Figura 2):⁸

- a. **Zona de arena limpia:** Es la primera zona del frente, en la cual el oxígeno entra en contacto con el crudo presente en el yacimiento. Se extingue a medida que el frente de combustión avanza; una vez la combustión ha tenido lugar, deja la arena completamente limpia.
- b. **Zona de aire y agua vaporizada:** Se vaporiza el agua debido al calor residual de la combustión. Este vapor fluye hacia la zona no quemada de la formación contribuyendo al aumento de la temperatura.
- c. **Zona de combustión:** Esta zona se desplaza a través de la formación hacia los pozos productores. La temperatura oscila entre los 600°F y 1200°F.
- d. **Zona de coque:** Se forma debido a las altas temperaturas que se desarrollan delante de la zona de combustión causando que las fracciones más livianas del petróleo se vaporicen, dejando “coque” (carbón residual formado por fracciones más pesadas de baja volatilidad), que actúan como combustible.
- e. **Zona de vapor o vaporización:** Se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 400°F en la cual se desarrolla una zona de vaporización que contiene los productos de la combustión, hidrocarburos livianos vaporizados y vapor de agua.
- f. **Zona de condensados:** En esta zona los hidrocarburos livianos se condensan debido al enfriamiento causado por su distancia al frente de combustión.

⁸ SARATHI S. Partha. “In-situ combustion handbook, principles and practices”. BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.

- g. **Banco de aceite:** Contiene petróleo y agua, esta zona constituye el petróleo recuperable en el yacimiento.
- h. **Gases fríos de combustión:** El dióxido de carbono (CO_2) contenido en los gases de combustión benefician el proceso debido a su disolución en el crudo, lo cual produce el hinchamiento y la disminución de la viscosidad.

Figura 2. Zonas del frente de combustión.



Fuente: Autor.

1.1.4.2. Reacciones químicas de una combustión in situ

Las reacciones químicas asociadas a procesos de CIS son numerosas y se producen en diferentes rangos de temperatura. En general, con el fin de simplificar los estudios, los investigadores agruparon estas reacciones en tres clases: oxidación a baja temperatura (LTO); oxidación a temperatura intermedia (ITO); y oxidación a alta temperatura (HTO)⁹.

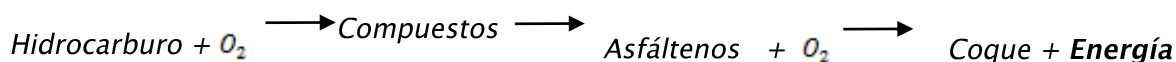
⁹ MOORE G, BELGRAVE J, UNSERBACH M, BENNION W, "A comprehensive Approach in situ combustion modeling. Department of Chemical & Petroleum Engineering. University of Calgary. Calgary Alberta Canada. SPE 20250. Advance technology series. Vol 1.

1.1.4.2.1. Reacciones de adición (LTO)

Son reacciones heterogéneas (de gas - líquido) y generalmente producen compuestos parcialmente oxigenados (alcoholes, aldehídos, entre otros).

Estas reacciones se caracterizan por la baja o nula producción de óxidos de carbono y un descenso en la tasa de reacción de oxígeno a temperaturas en el rango de 130°C – 160°C (270 – 320 °F). Se promueve principalmente por bajos flujos de aire en la zona de oxidación debido principalmente a heterogeneidades del yacimiento y canalización del aire. Además, aumenta el contenido de asfáltenos del crudo y disminuye el contenido de resinas y aromáticos, aumenta la viscosidad original del aceite, el rango de ebullición, la densidad, el contenido de combustible disponible para la combustión y causa una disminución sustancial del aceite recuperable de las zonas de craqueo y destilación.

La principal desventaja de este régimen de reacción es la alta depositación de coque y la baja cantidad de aceite recuperado. A continuación se presenta la reacción química que ocurre: ¹⁰



$$T = (130 \text{ °C} - 160 \text{ °C}) [270-320 \text{ °F}]$$

$$\Delta H_{rxn} < 0$$

1.1.4.2.2. Reacciones de craqueo térmico (ITO)

A temperatura intermedia ocurre la pirólisis del aceite. En estas reacciones se deposita el combustible (coque¹¹) que será utilizado en el mantenimiento del frente

¹⁰ MUSTONI, Jorge L. Pan American Energy. Experiencias en la implementación de proyectos de combustión in- situ. Workshop sobre EOR. B. Aires, Noviembre 8 y 9 del 2007.

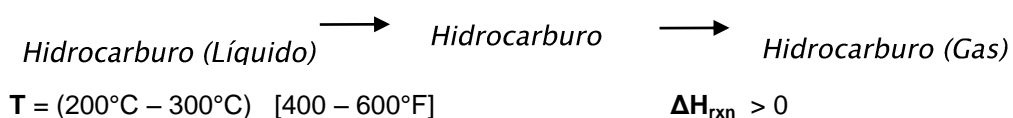
¹¹ El coque se define como la fracción insoluble en tolueno del crudo, y contiene generalmente 80 – 90 % de carbono y 3-9% de hidrógeno.

de combustión. Son reacciones endotérmicas y en general se dan en tres etapas: destilación, *visbreaking* y formación de coque.

En la primera etapa (destilación), el aceite pierde la mayoría de sus fracciones livianas. A temperaturas alrededor de los 200 – 300 °C, se presenta el *visbreaking* o fraccionamiento del crudo donde los hidrocarburos pierden átomos de hidrógeno para formar compuestos ramificados, los cuales son más estables y menos viscosos. A temperaturas más altas, el aceite remanente en el medio poroso se descompone hasta que se separa en una fracción volátil y un residuo no volátil rico en carbono con pocos átomos de hidrógeno (coque).

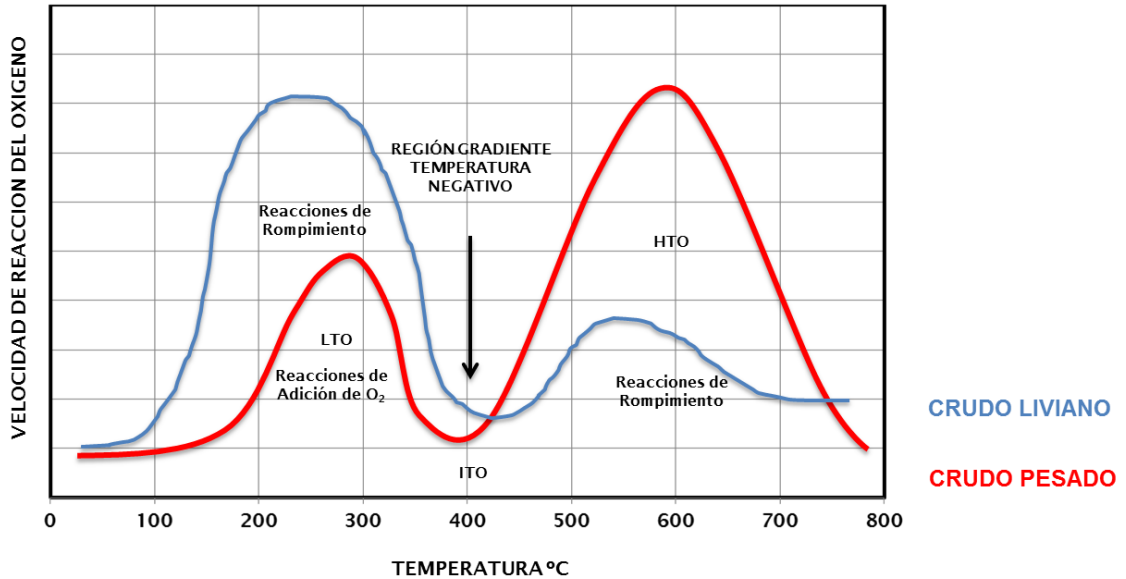
A medida que la temperatura de yacimiento se eleva, el aceite experimenta una reacción química llamada pirólisis. Estas reacciones son las responsables de la depositación del coque. Son reacciones homogéneas y endotérmicas, y envuelven tres tipos de subreacciones: deshidrogenación, craqueo y condensación.

En la deshidrogenación, los átomos de hidrógeno son expulsados o despojados de las moléculas del hidrocarburo, dejando los átomos de carbono intactos. En las reacciones de craqueo, los enlaces carbono – carbono de las moléculas de hidrocarburo pesado se rompen, resultando la formación de hidrocarburos con menor número de átomos. En el caso de las reacciones de condensación, el número de átomos de carbono en las moléculas aumenta, permitiendo la formación de hidrocarburos más pesados. El tipo de aceite y la estructura química de los constituyentes del hidrocarburo determinan la tasa y la extensión de las diferentes reacciones de pirólisis. La reacción química que ocurre en este régimen se presenta a continuación.



Su rasgo distintivo, es una disminución en la tasa de reacción del oxígeno a temperaturas entre 200°C – 300°C (400 y 600°F). Esto da lugar a la región de gradiente de temperatura negativo (Figura 3), en la que la tasa de absorción de oxígeno disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Figura 3. Región del gradiente negativo de temperatura.



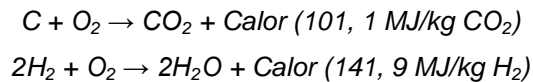
Fuente: GUTIERREZ D., Et al. The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection projects based on laboratory and numerical modeling.

1.1.4.2.3. Reacciones de rompimiento “*bond scission*” (HTO)

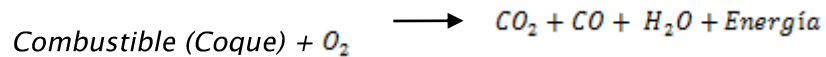
Son reacciones heterogéneas, donde el oxígeno reacciona con el aceite no oxidado, el combustible y los compuestos oxigenados para producir óxidos de carbono y agua. Se evidencian por un rápido aumento de la tasa de absorción de oxígeno y la generación de óxidos de carbono, sin embargo su rasgo distintivo, es un aumento en la tasa de absorción de oxígeno a temperaturas superiores a 350°C (mayores a 650°F).

En esta reacción de oxidación se espera que todo el carbono reaccione para formar dióxido de carbono (CO_2) y el hidrógeno se utilice para la formación de agua. Sin embargo, debido a la poca cantidad de oxígeno presente, se produce la oxidación parcial del carbono dando como producto el monóxido de carbono (CO).¹²

De acuerdo a sus componentes fundamentales (C, H) las reacciones de combustión están dadas por:



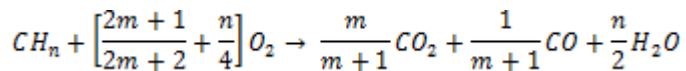
En general:



T = Mayor a 350 °C (> 650°F)

$\Delta H_{\text{rxn}} < 0$

La reacción estequiométrica está dada por:



Donde

n : Relación atómica hidrógeno - carbono.

m : Relación molar dióxido de carbono producido - monóxido de carbono.

El calor generado en esta reacción provee la energía térmica para sostener y propagar el frente de combustión.

¹² GONZALES S. César y ALVAREZ C., Mario. Estequiometría. Primera edición. Publicaciones UIS. 1985.

1.1.5. Factores que afectan al frente de combustión

Para llevar a cabo un proyecto de CIS se deben encontrar las condiciones indicadas para favorecer un barrido vertical más uniforme del frente de combustión. Este efecto se puede ver mitigado por los siguientes factores:¹³

1.1.5.1. Contenido de Petróleo

Para que un proyecto CIS sea viable tanto técnica como económicamente es un factor importante la cantidad de petróleo remanente en el pozo, y considerando que en procesos CIS se consume como combustible alrededor¹⁴ de 6 a 14% del total, la saturación de aceite debe idealmente superar el 40%. El agua que satura el yacimiento no puede superar el 40% para evitar problemas de propagación del frente de llama por la presencia de exceso de agua.

1.1.5.2. Viscosidad del aceite

El desplazamiento del aceite hacia los pozos productores se ve afectado por las altas viscosidades de éste. Para que sea producido, se debe esperar a que la arena se caliente y la energía transferida sirva de agente reductor de la viscosidad. No obstante, cuando esta propiedad es muy alta, el aire tiende a tomar los caminos de menor resistencia con lo cual se llega a un alto grado de *overburn*. Los valores más apropiados de gravedad son $< 20^{\circ}\text{API}$. Por esta razón, la técnica CIS apunta a ser un método de recobro terciario en yacimientos de crudo pesado.

¹³YATTE G. Fabián Camilo. Seminario Combustión In Situ (CIS).

¹⁴SARATHI S. Partha. "In-situ combustion handbook, principles and practices". BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.

1.1.5.3. Porosidad

En la literatura se reportan valores recomendados superiores al 20% con el fin de evitar problemas de estancamiento de fluidos. Existen limitaciones técnicas dadas por la capacidad de los compresores.

1.1.5.4. Tasa de inyección

Tasas de inyección bajas evitan la canalización del frente, brindan mayor tiempo de transferencia de calor para que esta se distribuya hasta la base de la formación. Sin embargo, si la tasa de inyección es demasiado baja, el flujo de aire y las temperaturas disminuirán a un nivel que no podrán sostener el frente de combustión.

1.1.5.5. Permeabilidad vertical

A permeabilidades muy altas, el aire inyectado migra rápidamente al tope de la formación y a muy bajas se pierde gran cantidad de petróleo al no poderse producir, puesto que los poros tienen muy baja comunicación entre ellos. Las altas permeabilidades (por lo general >100 mD) en la base de la arena permiten un avance más uniforme pues esos caminos de flujo preferencial compensarán en cierta medida el efecto gravitacional.

Como muchos de los criterios que se presentan en la CIS, los valores dependen de estudios que se desarrollen sobre el yacimiento específico, o del tipo de estudio que se realice, en la Tabla 3 se presenta un resumen de autores destacados en esta actividad de los criterios más importantes para la selección de un yacimiento al que se le desee aplicar la técnica.

Tabla 3. Tabla de Screening para CIS.

CRITERIOS DE SCREENING PARA PROYECTOS DE COMBUSTION IN SITU								
Autor	Año	Espesor (ft)	Profundidad (ft)	ϕ (Fracción)	K (mD)	S_o (Fracción)	$^{\circ}$ API	μ (cP)
Poettmann	1964			>0.20	>100			
Geffen (COFCAW)	1973	>10	>500				<45	
Lewin y asociados	1976	>10	>500				10-45	
Chu	1977			>0.22			<24	<1000
Iyoho (COFCAW)	1978	5-50	200-4500	>0.20	>300		<10	<1000
Chu	1982			>0,16	>100	< 0,35	<40	

Fuente: CHU, Chieh. Thermal Recovery. SPE 1987 – 46 PEH – P.

En general los requerimientos más importantes para establecer el proceso de combustión de manera apropiada son los siguientes:¹⁵

- Alta reactividad del petróleo (ARC).
- La relación flujo de aire y depósito de combustible debe ser la adecuada para asegurar la estabilidad dinámica de la reacción.
- Se debe controlar la eficiencia de barrido (*conformance*) como en cualquier proceso de inyección de gas.
- Los yacimientos de bajo espesor (< 32.8 ft) y buzamiento se barren eficientemente cuando la distribución de permeabilidades es relativamente uniforme. Los yacimientos con mayor espesor se inyecta en el tope utilizando una combinación de pozos horizontales y verticales.

¹⁵GREAVES M. & XIA T., Recent Laboratory Results of THAI and Its Comparison with Other IOR Processes; próximopilotoainiciarse en Alberta. SPE 59334. 2000.

1.1.6. Parámetros cinéticos

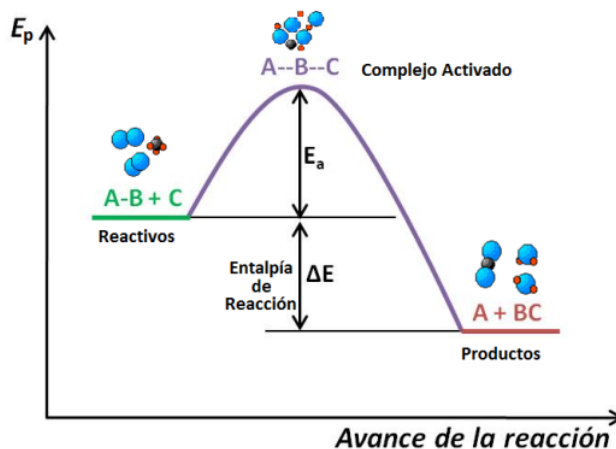
Una reacción química es consecuencia de la reorganización de los átomos de los reactivos para formar los productos. Este proceso no se lleva a cabo directamente, sino a través de una asociación transitoria de las moléculas o estado intermedio denominado complejo activado. La energía necesaria para que los reactivos formen el complejo activado se le llama energía de activación, E_A y representa la barrera de energía que tienen que superar las moléculas para que tenga lugar la reacción.¹⁶

En los choques moleculares, parte de la energía cinética puede convertirse en energía potencial. Para que un choque entre las moléculas sea efectivo, es necesario que la energía cinética de las moléculas sea superior a la energía de activación. Otro factor importante en la cinética de reacciones es el factor de colisión el cual determina el número de choques por espacio de tiempo necesarios para que ocurra el rompimiento de enlaces y la posterior transformación de reactivos a productos.

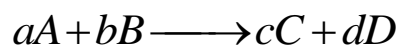
En la figura 4 se presenta una gráfica de energía potencial en función del avance de reacción en la que se señala la energía de activación para una reacción exotérmica, como se observa para este caso la energía de los reactivos es mayor que la energía de los productos, por tanto hay un desprendimiento de energía en la reacción.

¹⁶SMITH, J.M. Ingeniería de la cinética química. 7 Edición. McGraw – Hill.

Figura 4. Parámetros cinéticos.



La velocidad a la que se lleva a cabo una reacción está determinada por la cinética. Para una reacción de la forma:



La Ley de Velocidad se establece como la tasa de consumo de reactivos o la tasa de formación de productos, dado por la siguiente expresión:¹⁷

$$v = \frac{-d[\text{reactivos}]}{dt} = \frac{+d[\text{productos}]}{dt}$$

Donde:

v : Velocidad de reacción.

$[\text{reactivos}]$: Concentración de reactivos.

$[\text{productos}]$: Concentración de productos.

En general la velocidad se expresa como función del consumo de reactivos, ya que éste da un indicio medible y real de la cinética de la reacción, la cual para la reacción mostrada está dada por:

¹⁷LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Ed. Reverté.

$$v = k[A]^x[B]^y$$

Dónde: $k(T) = A * e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}$

En reacciones CIS la velocidad de reacción se expresa usualmente de la siguiente manera:¹⁸

$$v = k(T) * P_{O_2}^m C_f^n$$

Dónde:

$k(T)$: Constante específica de velocidad

P_{O_2} : Presión parcial de oxígeno.

C_f : Concentración de combustible.

m y n : ordenes parciales respecto a las concentraciones de los reactivos.

Orden total de reacción: $m + n$

En general los factores que más influyen en la velocidad de reacción son:¹⁹

1.1.6.1. Naturaleza química de los reactivos

Los iones y radicales usualmente reaccionan más rápidamente que los átomos y moléculas. Por otra parte, las reacciones en las que se forman muchos enlaces, son más lentas que en las que se forman pocos. Este factor es muy importante ya que determina la facilidad con la que ocurre la reacción, entre mayor número de enlaces más difícil es el rompimiento y reordenamiento en productos.

¹⁸BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986. Cap. 5.

¹⁹SOTO B. Andrés. "Apuntes de cinética química".

1.1.6.2. Estado físico de los reactivos

La velocidad de reacción en orden decreciente según el estado de los reactivos es mayor en el estado gaseoso que en estado líquido, y este a su vez mayor que en sólidos (en sólidos, las velocidades son mayores cuanto más fino es el sólido).

Con respecto al número de fases presentes, las reacciones heterogéneas ocurren más lentamente que las homogéneas, puesto que la reacción se presenta en la zona interfacial, con lo cual se tiene menor superficie de contacto.

1.1.6.3. Efecto de la temperatura

La temperatura tiene efecto sobre el factor exponencial de la ecuación de Arrhenius y además sobre el factor de frecuencia ya que a mayor temperatura mayor energía de las moléculas y a su vez mayor frecuencia de colisión.

1.1.6.4. Presencia de catalizadores

Los catalizadores actúan directamente sobre la energía de activación (E_A) de la reacción, ya sea aumentando dicha energía (inhibidor o catalizador negativo) produciendo la disminución de la velocidad de reacción, o como en la mayoría de los casos, actúan disminuyendo la E_A , y por tanto aumentando la velocidad de reacción.

Los agentes catalíticos en procesos CIS se presentan como arcillas y óxidos metálicos²⁰, además de ciertos metales solubles en agua, con un alto potencial para desempeñar el rol de catalizadores en las reacciones de combustión. Las arcillas son catalizadores ácidos y su actividad catalítica está relacionada con su

²⁰ I.Y. AKKUTLU, Y.C. YORTSOS, G.D. ADAGULU-DEMIRDAL. Dual role of catalytic agents on in-situ combustion performance.

densidad y su acidez, además tienen una superficie específica muy grande. Las cuales actúan disminuyendo la energía de activación, promoviendo la reacción LTO y la formación de coque.

Los metales pesados presentes en las arcillas afectan la naturaleza y la cantidad de coque depositado. En general, algunos metales promueven la formación de coque y su efecto catalítico puede ser ordenado en orden creciente: Cobre (Cu) < Vanadio (V) < Cromo (Cr) = Zinc (Zn) < Níquel (Ni), donde el níquel es cuatro o cinco veces más activo que el vanadio, por tanto estos metales aumentan la habilidad para iniciar y propagar el frente de combustión. Para la mayoría de los agentes catalíticos, los resultados muestran que la energía de activación de las reacciones de rompimiento de enlaces y craqueo aumenta, mientras que para la reacción LTO, esta disminuye.

1.2. PRUEBAS RAMPED TEMPERATURE OXIDATION (RTO)

Las pruebas Ramped Temperature Oxidation son las pruebas cinéticas más importantes para el estudio de procesos de Combustión In Situ, a continuación se presenta el esquema general de la prueba, su procedimiento operacional, principales variables involucradas y parámetros estimados.

1.2.1. Esquema general de la prueba RTO

El propósito de esta prueba es estudiar el comportamiento oxidativo, bajo condiciones controladas y la estimación de parámetros cinéticos de las reacciones relevantes, con el objetivo final de proporcionar reacciones reales para ser utilizados en simuladores térmicos de yacimiento, y de esta manera predecir el desempeño en campo.

La prueba RTO se aplica a crudos con potencial para procesos de CIS, con el fin de determinar sus características oxidativas; en particular, la cinética de las

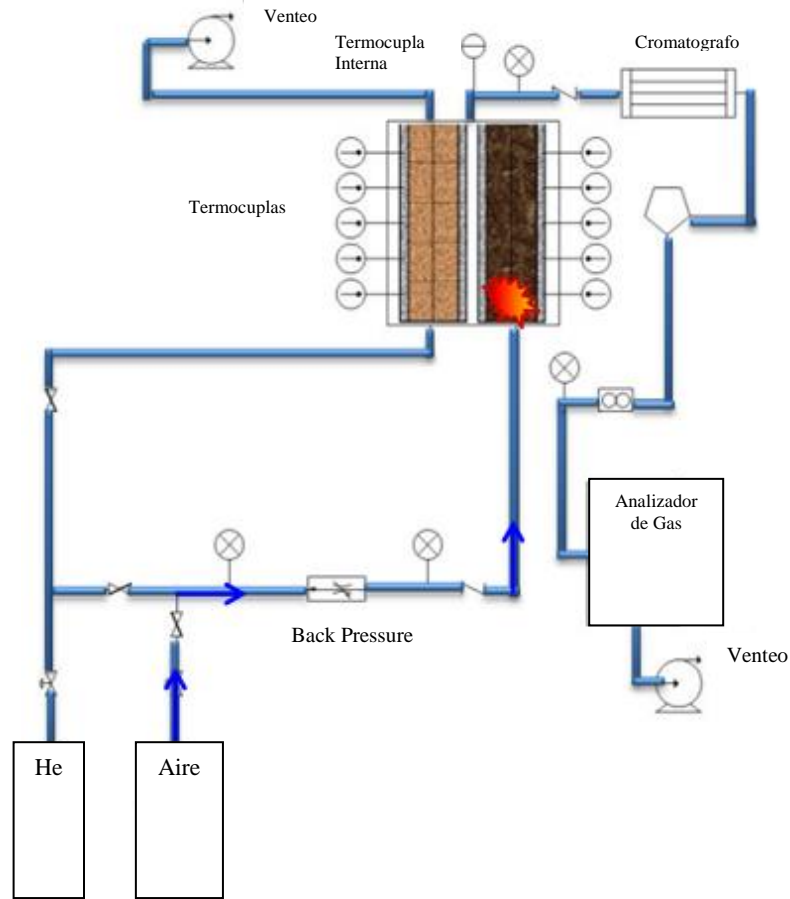
reacciones del sistema roca-fluido, definición de los regímenes de oxidación y la transición del régimen de baja a alta temperatura de oxidación conocida como “región de gradiente de temperatura negativo”.²¹

El equipo utilizado para la prueba²² (Figura 5) consiste en dos reactores tubulares idénticos montados en un bloque de calentamiento común (de aluminio), uno al lado del otro; el anular entre la pared del reactor de salida y el bloque se llena con mineral de aislamiento (bloque adiabático). El reactor activo contiene un núcleo (core) el cual está saturado con aceite y agua, mientras que el reactor de referencia contiene un núcleo limpio (seco). El gas inerte fluye a través del reactor activo, mientras que ambos simultáneamente, son calentados a la misma tasa fija. Con esto se busca comparar las temperaturas obtenidas en las celdas de prueba y de referencia para establecer las condiciones de reacciones endotérmica y exotérmica. Se miden las temperaturas de los reactores, la composición del gas producido y el análisis del núcleo activo después de la prueba, lo cual permite determinar el comportamiento del modo oxidativo y de la transición.

²¹GUTIERREZ D., Et al. The challenge of predicting field performance of air injection projects based on laboratory and numerical modelling. 2009.

²² MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Edición especial. Vol 38, No.13. 1999.

Figura 5. Esquema de una prueba RTO.



Las principales ventajas y desventajas de estas pruebas se muestran en el Cuadro 1.²³

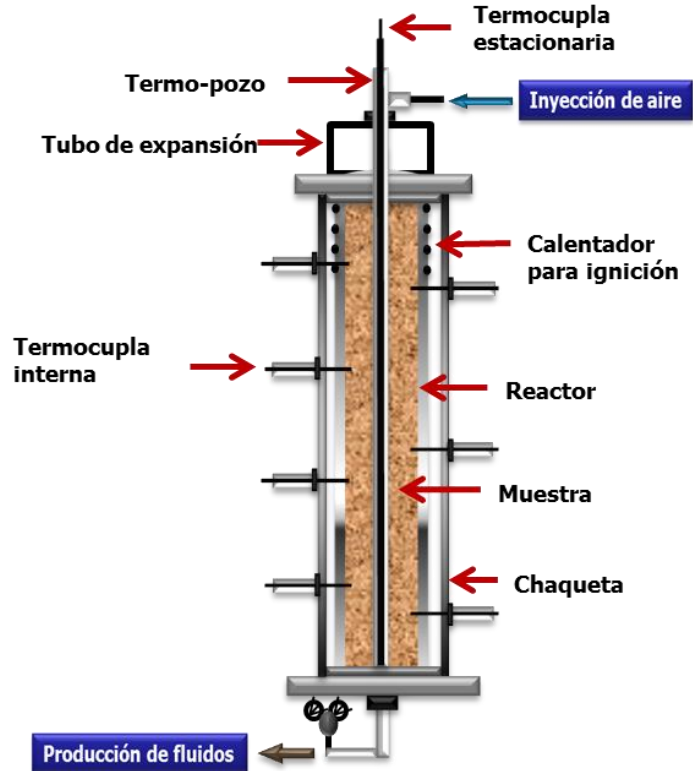
Cuadro 1. Cuadro comparativo sobre las ventajas y desventajas de una prueba RTO.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Replican condiciones de flujo dentro del yacimiento.	No provee información cuantitativa del desempeño del proceso de combustión (requerimiento de aire, relación aire / combustible, etc.).
Permite la determinación cuantitativa de los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación.	
Describe el flujo de fluidos en medio poroso, eventos de generación de calor, cambios físicos y químicos del crudo, etc.	

²³ MOORE G, BELGRAVE J, UNSERBACH M, BENNION W, A comprehensive Approach in situ combustion modeling. Calgary Alberta Canada. SPE 20250. Advance technology series. Vol 1.

La celda cinética (reactor activo)²⁴ consiste principalmente en un reactor unidimensional (flujo axial) tubular tipo PFR (*Plug Flow Reactor*) de lecho empacado que opera a condiciones adiabáticas (aislado), en el cual se realiza un monitoreo de la temperatura mediante termocuplas a lo largo del reactor (en cinco puntos en el centro del núcleo), además usando cromatografía de gases se determinan los perfiles de concentración de los productos de la reacción. El calor se suministra por medio de calentadores (calentamiento controlado), los cuales se ubican de tal manera que se asegure la transferencia de calor uniforme a lo largo del reactor (Figura 6).

Figura 6. Esquema de una celda cinética para pruebas RTO.



Fuente: Autor.

²⁴ MOORE G, UNSERBACH M, METHA R. Numerical Simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. University of Calgary. *En:* Canadian international petroleum conference. Calgary Alberta Canada. 2007.

En las Tablas 4 y 5 se presentan los parámetros de diseño y las condiciones operacionales de la prueba RTO.²⁵

Tabla 4. Parámetros de diseño de un equipo RTO.

PARÁMETROS DE DISEÑO	
Tipo de reactor	PFR (axial)
Diámetro nominal [mm]	25
Diámetro interno [mm]	22,1
Longitud interna [mm]	320,7
Número de termocuplas	5
Espaciamiento de termocuplas [mm]	50,8
Material de bloque de calentamiento	Aluminio

Fuente: Tomado de: MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.

Tabla 5. Condiciones operacionales de una prueba RTO.

CONDICIONES OPERACIONALES	
Gas inyectado	Aire
Concentración de oxígeno, %mol (Aire)	21
Presión, Psia	P yacimiento
Tasa de calentamiento, °C/h	40
Set Point Temperatura máxima, °C	260 - 350

Fuente: Tomado de: MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.

Los resultados de la prueba constan principalmente de: perfiles de temperatura y gases inertes como N₂ y He (en la fase inicial), tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales.

Las consideraciones generales para dicha prueba cinética son las siguientes:²⁶

- Con respecto a factores operacionales, se debe utilizar una velocidad de calentamiento promedio.
- El material del portamuestras debe ser inerte.

²⁵MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Op. Cit.

²⁶ÁLVAREZ C. Mejoras en el análisis cinético de las reacciones de combustión in-situ. ECOPETROL.

- La posición de las termocupas debe ser constante para reproducir resultados de alta precisión.
- El tipo de atmósfera o gas de purga a utilizar depende del proceso que se desee investigar. Dicha atmósfera puede ser de tipo estático o dinámico y activo o inerte. Generalmente se prefiere trabajar con flujo de gas que con atmósfera estática, ya que se puede modificar en caso de ocurrir una reacción de descomposición.

1.2.2. Procedimiento operacional

El procedimiento de operación de la prueba RTO consiste de los siguientes pasos:

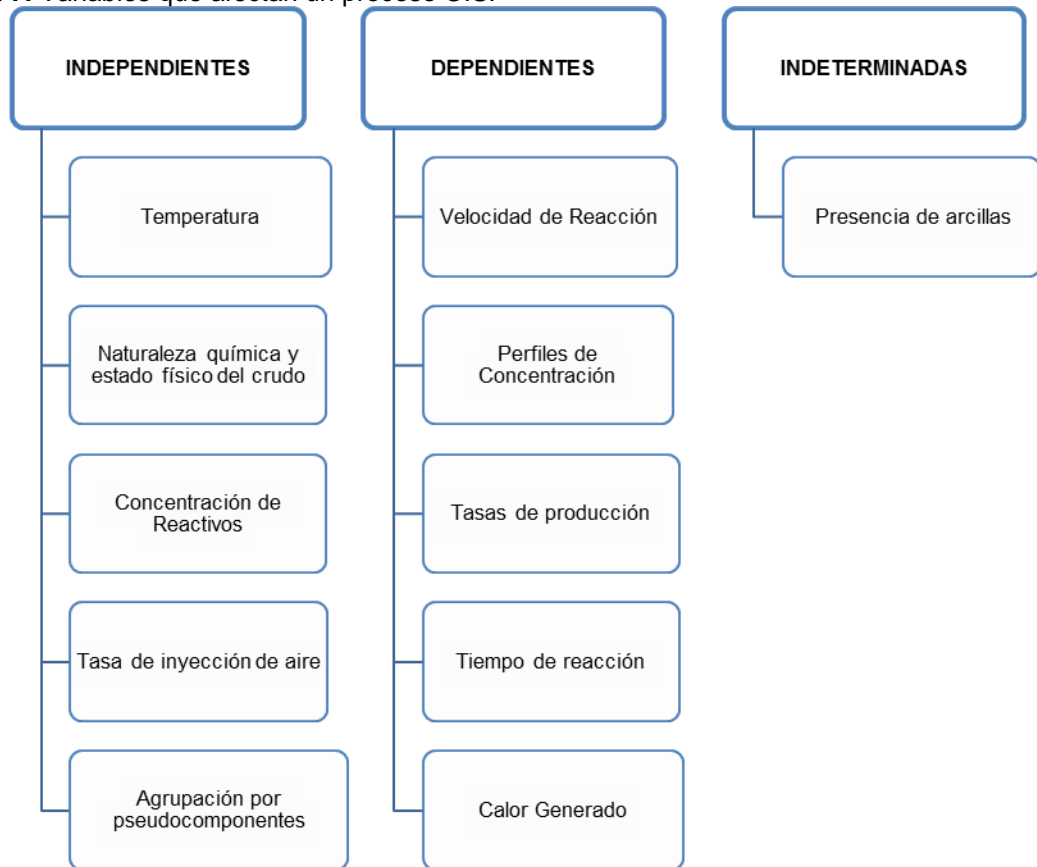
1. Se presurizan los reactores activos y de referencia a presión de yacimiento usando He y N₂ respectivamente.
2. En el reactor activo se estabiliza el flujo de He a la misma tasa de flujo que el reactor de referencia con N₂.
3. En el reactor activo se cambia el flujo de He por aire.
4. Se da comienzo al muestreo de gas del efluente gaseoso (gases de combustión), y se continúa cada 30 min/ ciclo.
5. Se termina la inyección de gas de ambos reactores y se despresuriza el sistema.
6. El líquido contenido en las trampas se transfieren a botellas para ser analizadas.

7. Se analiza el núcleo activo de hidrocarburos residuales (crudo extraíble y coque) y agua.

1.2.3. Variables involucradas en la prueba.

Las variables involucradas en la prueba son: parámetros cinéticos, órdenes de reacción, parámetros operacionales y de producción de fluidos. A su vez, es posible determinar un tipo de reacción según el comportamiento de estas variables y relacionarlas con otras de tipo técnico y operacional que permiten evaluar el desempeño del proceso: requerimiento de aire, requerimiento de combustible, relación aire-combustible, relación aire-aceite y tasas de inyección. La figura 7 muestra las variables identificadas para el desarrollo de la investigación.

Figura 7. Variables que afectan un proceso CIS.



1.2.4. Factores más influyentes en el desarrollo de las pruebas.

En el desarrollo de pruebas RTO, existen diversos parámetros, que influyen directamente el estudio de la cinética en procesos CIS. Los resultados de la prueba, permiten calcular los parámetros cinéticos de las reacciones más relevantes y el desarrollo de los diferentes regímenes del proceso. Con estos parámetros y la identificación de las sustancias producidas y consumidas durante la CIS, se puede desarrollar un modelo cinético para un crudo pesado. En el cuadro 2 se presenta un resumen de los parámetros y resultados más influyentes en la prueba cinética RTO:²⁷

Cuadro 2. Parámetros y resultados claves en pruebas RTO.

PARÁMETROS CLAVES	Tasa de Calentamiento
	Máxima temperatura de calentamiento (250 °C ó 350°C)
	Saturación inicial de aceite o de salmuera
	Presión total
	Concentración de oxígeno
	Flux de Gas inyectado (ST m ³ /m ² *h)
	Arena matrix (área superficial, mineralogía)
	Composición del Crudo
RESULTADOS CLAVES	Tasa de reacción vs tiempo a una tasa de calentamiento dada
	Tasa de consumo de oxígeno
	Tasa de generación de óxidos de carbono
	Comportamiento histórico de la relación aparente H/C
	Comportamiento histórico de la relación oxígeno/Combustible
	Composición de los pseudocomponentes del aceite residual post – test

1.2.5. Parámetros estimados.

A partir de la información obtenida en las pruebas cinéticas experimentales es posible calcular parámetros como temperatura, análisis de gases y líquidos

²⁷ GUTIERREZ D., Et al. The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection Projects Based on Laboratory and Numerical Modelling.

producidos y análisis post- test, necesarios para determinar la viabilidad técnica de un proyecto de CIS.²⁸

Cuadro 3. Parámetros estimados a partir de pruebas RTO.

TEMPERATURA	Generación de energía
	Tasas de consumo
ANÁLISIS DE GASES PRODUCIDOS	Captación o absorción de oxígeno
	Tasas de consumo de combustible
	Reacciones de destilación / cracking y generación de componentes
	Hidrocarburos ligeros.
ANÁLISIS DE LÍQUIDOS PRODUCIDOS	Cambios en el aceite (upgrading /downgrading)
ANÁLISIS POST - TEST	Composición del hidrocarburo residual
	Volumen quemado

²⁸ MOORE, UNSERBANCH, BELGRAVE Et al. Op. Cit.

2. MODELOS CINÉTICOS DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU

En este capítulo se presenta una breve revisión de la cinética de reacciones de oxidación, para ser aplicada principalmente en crudos pesados, por tanto es necesario aclarar los rangos de gravedad en los que se clasifica los crudos²⁹:

- Pesados: Tienen gravedades de 10° - 20° API, consisten principalmente en naftenos de alta densidad y aromáticos. Los yacimientos de crudo pesado contienen viscosidades altas, son crudos que tienen movilidad muy baja.
- Intermedios: Poseen gravedades de 20 – 30°API.
- Ligeros: Mayores a 30°API, consisten principalmente en alcanos (Boduszynski 1987, 1988).
- Bitumen o alquitrán: Son hidrocarburos extremadamente densos (cerca de 10°API o menos) y son líquidos no volátiles, semisólidos o sólidos.

2.1. ANTECEDENTES DE LOS MODELOS CINÉTICOS.

En procesos de CIS se presentan reacciones a diferentes temperaturas, para cada uno de estos se desarrollan modelos para su estudio. Los trabajos reportados en la literatura sobre la cinética del proceso de CIS y los modelos cinéticos más importantes desarrollados a partir de diferentes pruebas de laboratorio y ajuste mediante simulación numérica se presentan en las Tablas 6 y 7.

Con el fin de aclarar las agrupaciones realizadas por los diferentes investigadores se presenta la siguiente figura, donde se divide químicamente el crudo pesado:

Figura 8. Agrupación de un crudo pesado.

²⁹ Mamora, Daulat D. Kinetics of in situ combustion. Universidad de Stanford, 1993. Disertación, departamento de ingeniería de petróleo.

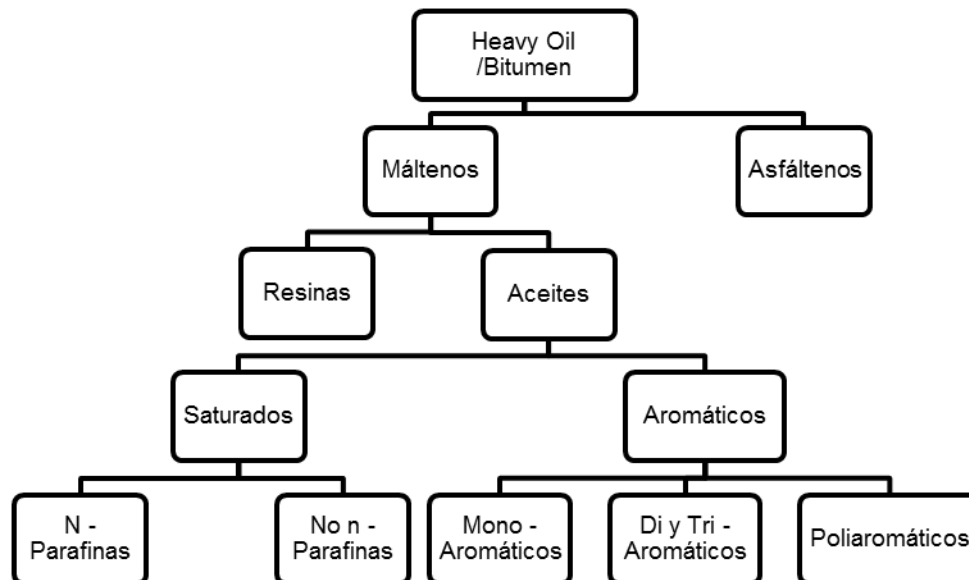


Tabla 6. Estudios de cinética para combustión in situ más importantes.

ESTUDIOS CINÉTICOS				
AUTOR	FECHA	TÍTULO	SÍNTESIS	
Lin, Chen, Culharn et al.	1984	New kinetic models for thermal cracking of crude oils in In – Situ Combustion processes.	Cracking térmico	
Adegbesan, Donnelly, R.G. Moore, et al.	1986	Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for In situ Combustion numerical simulators.	Modelo LTO	
Nazik A. Noureldin y Lee	1987	Chemical changes accompanying the low temperature oxidation of heavy oil.	Modelo LTO	
Belgrave, Ursenbach, Benion	1990	A comprehensive approach to in situ combustion modeling.	Estudio del modelamiento de las reacciones que intervienen durante un proceso de combustión in situ.	
Moore, Belgrave, Mehta, Ursenbach, Lareshen.	1992	Some insights into the low-temperature and high-temperature In-Situ Combustion kinetics.	Modelo LTO	
Jia, Moore, Mehta, Ursenbach, et al.	2003	Kinetic Modeling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions.	Modelo ITO	
Sequera, Moore, Metha, Ursenbach	2010	Numerical simulation of in – situ combustion experiments operated under low temperature conditions	Modelo de Sequera y Sequera mejorado (LTO)	

Tabla 7. Antecedentes históricos de modelos cinéticos para procesos de combustión in situ.

PRINCIPALES MODELOS CINÉTICOS

AUTOR MODELO	FECHA	COMENTARIOS	SÍNTESIS
Hayashatani	1978	Basado en el cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch a temperaturas en el rango de 300 – 450°C.	Se proponen ocho reacciones con 6 pseudocomponentes o grupos: Coque (C), Asfáltenos (A), Crudos pesados (HO), Crudos medianos (MO), crudos ligeros (LO) y Gases (G).
Haidar – Philips	1985	Se basa en datos provenientes del cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch con y sin presencia de la arena a temperaturas en el rango de 400 – 420°C.	El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da el mismo modelo expuesto anteriormente. Se observó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena.
Mazza – Cormack	1988	Datos experimentales del cracking térmico del bitumen Athabasca en un reactor batch. A temperaturas de 365 – 441 °C.	Propone 10 reacciones basadas en 6 grupos: Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R), Asfáltenos (A), Coque (C) y volátiles (G).
Gray – Berruti	1988	Modelo no publicado desarrollado por el Dr. Murray Gray y revisado por el Dr. Franco Berruti de Syncrude Canadá Ltda.	Propone tres reacciones de primer orden, basados en seis grupos de hidrocarburos: Residuos No – volátiles (NVR), Residuos Volátiles (VR), Gasóleo pesado (HGO), Gasóleo ligero (LGO), Residuos ligeros (Gas) y Coque.
Belgrave& Moore	1990	Se desarrolló a partir de los resultados de las pruebas de Adegbesan, en un reactor Batch agitado semi-continuo con bitumen de Athabasca a condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno de 60°C - 150°C y 50 - 2233 kPa respectivamente.	Se comparan con los datos presentados por Hayashitani. Este modelo de reacciones propone la interacción de dos pseudocomponentes: Máltenos y Asfáltenos.
Belgrave & Moore	1990	Belgrave et al. agrupa la producción de los óxidos de carbono, como CO_x .	Modelo HTO: Combustión Convencional. La estequiometría presentada por Belgrave et al. para la reacción es: $CH_{1.13} + 1.232 O_2 \rightarrow CO_x + 0.565 H_2O$
Jia	2003	Corrige los errores del modelo de Belgrave teniendo en cuenta que la producción de Coque se desarrolla por la reacción de Asfáltenos no disueltos.	Es un modelo para cracking térmico a temperaturas intermedias. Propone que estas reacciones ocurren en dos etapas: Termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque.

2.2. CINÉTICA

La tasa de oxidación de crudo en un medio poroso, R_c , puede ser descrito como se muestra a continuación (Wilson et al. 1963, Bousaid y Ramey 1968, Burguer y Sahuquet 1972):

$$R_c = - \frac{dC_f}{dt} = k P_{O_2}^a C_f^b$$

La constante de reacción, k , es usualmente función de la temperatura, siguiendo la Ley de Arrhenius (Smith 1970, Carberry 1976):

$$k = A_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Reemplazando,

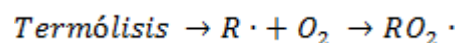
$$R_c = - \frac{dC_f}{dt} = A_r P_{O_2}^a C_f^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

En reacciones heterogéneas, la constante de Arrhenius, A_r , es una función del área superficial de la roca (Smith 1970, Burguer y Sahuquet 1972, Dabbous y Fulton 1974).

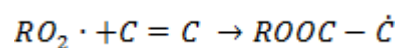
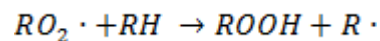
2.2.1. Reacciones de adición

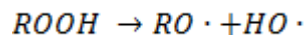
En este tipo de reacciones el crudo sufre una oxidación parcial, las ecuaciones químicas se presentan a continuación:

Iniciación por radicales libres de la reacción en cadena:



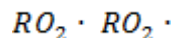
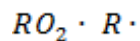
Pasos de la propagación en cadena:





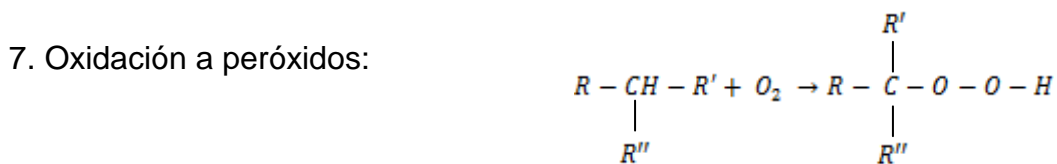
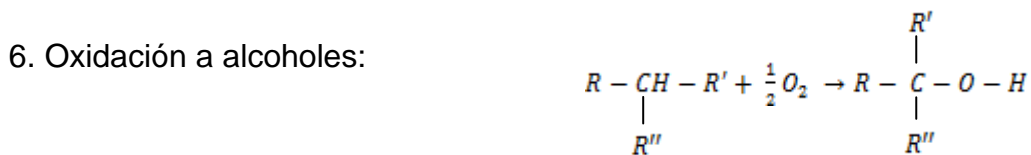
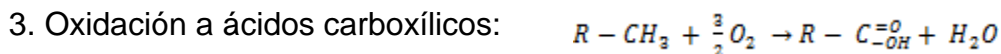
Pasos de la terminación de la reacción en cadena

Productos moleculares:



Los hidrocarburos reaccionan con agentes oxidantes gaseosos como oxígeno y ozono, líquidos como peróxidos y ácido nítrico y sólidos como percloratos.

Las principales reacciones de oxidación presentes en el método de CIS para recobro mejorado son:



Las primeras dos reacciones ocurren a altas temperaturas y a partir éstas se obtiene la energía necesaria para sostener y propagar el frente de combustión. Las demás reacciones son de adición de átomos de oxígeno a la cadena de hidrocarburos; éstas ocurren a bajas temperaturas.

En reacciones de adición, los asfáltenos son considerados despreciables como reactivos, mientras que los aromáticos y resinas son moderados en términos de liberación de calor, a temperaturas intermedias; la contribución de los compuestos saturados, decae. En el régimen de alta temperatura (rompimiento de enlaces) los asfáltenos dominan la liberación de calor y dominan el proceso en términos de flujo de calor. En la tabla 8 se presenta un resumen de los modelos cinéticos más importantes en el estudio del régimen LTO.

Tabla 8. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de adición.

AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE
1972	Burguer y Sahuquet	De acuerdo al mecanismo de reacción, deduce las reacciones de oxidación.	$R-CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R-C_{OH}^{\bullet} + H_2O$ $R-CH_2 + O_2 \rightarrow R-C_{=O}^{\bullet} + H_2O$ $R-CH_2-R' + O_2 \rightarrow R-C^{\bullet}-R' + H_2O$ $R-\underset{R''}{\underset{ }{CH}}-R' + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R-\overset{R'}{\underset{R''}{\underset{ }{C}}}-O-H$ $R-\underset{R''}{\underset{ }{CH}}-R' + O_2 \rightarrow R-\overset{R'}{\underset{R''}{\underset{ }{C}}}-O-O-H$	Es la primera aproximación de las reacciones de adición
1981	Boduszynski	Deduce que la cantidad de asfaltenos se incrementa mientras que los aromáticos decrecen durante la reacción.	No presenta	No presentó modelo
1982	Adegbesan	Reacciones de oxidación para el bitumen de Athabasca con 2 pseudocomponentes (Máltenos y Asfaltenos)	$Maltenos + Oxígeno \rightarrow Asfaltenos$ $Asfaltenos + Oxigenos \rightarrow Coque$	Es el primer modelo de reacciones con caracterización por pseudocomponentes.
1984	Babu y Cormack	Propone reacciones de oxidación para el bitumen de Athabasca con 3 pseudocomponentes (Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) en 3 pasos.	$Aromáticos \rightarrow Resinas \rightarrow Asfaltenos$	Tiene en cuenta un nuevo componente (Resinas). Realiza caracterización SARA.

1990	Fassihi et al.	Estudiaron crudos en el rango de 10,1° a 31,1° API. Concluyen que el producto después del cracking o LTO es hidrocarburo y no carbono y que los principales efectos de crudo en LTO es transformar componentes aromáticos en asfáltenos.	No presenta	Estos resultados confirman las reacciones deducidas por Babu y Cormack (1984).
1990 - 1992	Belgrave y Moore	Propone reacciones de oxidación caracterizando el bitumen en Máltenos y Asfáltenos.	$\text{Maltenos} + O_2 \rightarrow \text{Asfaltenos}$ $\text{Asfaltenos} + O_2 \rightarrow \text{Coque}$	De acuerdo a la composición del bitumen de Athabasca, obtuvo los coeficientes estequiométricos de la reacción planteada por Hayashitani. Los coeficientes de la ecuación de Arrhenius se determinan con el método de Gauss-Newton mejorado para la estimación de parámetros cinéticos.
2010	Sequera LTO1	Plantea una mejora al modelo de Belgrave realizando una agrupación por pseudocomponentes del tipo análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos).	$\text{Aromáticos} + O_2 \rightarrow \text{Asfaltenos}$ $\text{Resinas} + O_2 \rightarrow \text{Asfaltenos}$ $\text{Asfaltenos} \rightarrow \text{Saturados} + \text{Coque} + \text{Gas}$ $\text{Saturados} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	Predice lo que sucede según los datos experimentales obtenidos por Adegbesan, pero no representa correctamente el comportamiento para las resinas y la variación en la aparición de coque. Primera en caracterizar el bitumen con fracciones SARA
2010	Sequera Mejorado LTO2	Encuentra falencias en su modelo e incluye reacciones de formación de COx por adición de oxígeno y un producto intermedio Resin1 (Hidroperóxido), precursor de reacciones de oxidación en hidrocarburos.	$\text{Aromáticos} + O_2 \rightarrow \text{Resin1} + \text{Aromáticos}$ $\text{Aromáticos} + \text{Resin1} + O_2 \rightarrow \text{Asfaltenos} + CO_2 + H_2O$ $\text{Resinas} + \text{Resin1} + O_2 \rightarrow \text{Asfaltenos} + CO_2 + H_2O$ $\text{Asfaltenos} \rightarrow \text{Saturados} + \text{Coque} + CO_2$	El modelo presenta buen ajuste, mejor que el modelo inicial, predice bien las condiciones de operación de las reacciones.

2.2.2. Reacciones de cracking térmico

Los mecanismos de reacción son diferentes para cada una de las funciones químicas, debido principalmente a los radicales compartidos entre especies, los cuales hacen que la química de todo el bitumen sea diferente de la de los componentes individuales. De hecho se ha encontrado que la pirólisis de todo el bitumen produce menos coque que la suma del coque producido separadamente por la pirólisis de cada fracción SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) (Strausz, 1989). Esto supone que las fracciones más pesadas (asfáltenos y resinas), inhiben las reacciones secundarias de saturados y aromáticos y por tanto disminuye la formación de coque.

En general hay dos tipos de reacciones de cracking térmico: reacciones primarias mediante las cuales los componentes de altas masas moleculares se descomponen en componentes de bajos pesos moleculares y reacciones secundarias en las cuales los productos de las reacciones primarias se combinan para formar un producto con más alta masa molecular que los reactivos. Al final de 1930 y comienzos de 1940 se estableció que las reacciones de cracking ocurren a través de un mecanismo de radicales libres (Kosiakoff y Rice, 1943).

En ésta pueden ocurrir tres diferentes tipos de reacciones (cuadro 4):

Cuadro 4. Mecanismos de reacciones de cracking térmico.

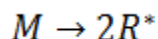
Deshidrogenación	Los átomos de hidrógeno son arrancados de las moléculas, los átomos de carbono no son alterados.
400 °F – 540 °F	
Craqueo	Se rompen los enlaces C-C. Se forman moléculas más pequeñas
>550 °F	
Condensación	El número de carbonos en la molécula aumentan
>550 °F	

A mayor temperatura y mayor longitud de cadena se presenta mayor cantidad de productos de pirólisis puesto que más reacciones son posibles.

Los mecanismos de radicales libres consisten en reacciones de iniciación, propagación y terminación. Las reacciones de iniciación usualmente ocurren a través de rompimiento de enlaces Carbono – carbono, esto sucede ya que los enlaces carbono – carbono (85 kcal/mol) son más débiles que los enlaces carbono – hidrógeno (98 kcal/mol). Una excepción de esta regla son los compuestos aromáticos los cuales tienen muy alta fuerza de enlace debida a la estabilización de la resonancia (110,5 kcal/mol).

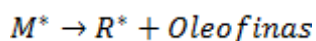
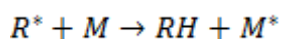
Se ha establecido que estas reacciones ocurren mediante un mecanismo de radicales libres, los cuales son una especie química altamente inestable debido a que tienen un electrón desapareado. Esto hace que los radicales libres sean altamente reactivos. El mecanismo de reacción ocurre en tres etapas:

Etapas de iniciación: Los enlaces C-C se rompen en la cadena de hidrocarburos, con lo cual se aumenta la cantidad de radicales libres:

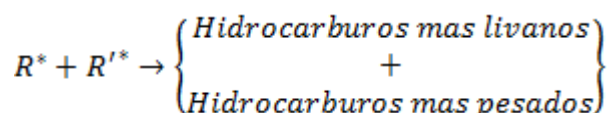


Donde M es la molécula de hidrocarburo y R es el radical libre

Etapas de propagación: Los radicales libres intermedios, al ser altamente inestables reaccionan creando productos y otros radicales en reacciones consecutivas a alta velocidad.



Etapas de terminación: Los radicales que aún se encuentran libres se combinan para formar un producto más estable:



Los radicales libres no tienden a isomerizarse, por lo cual, el hidrocarburo final no tiene más ramificaciones que las presentes en el hidrocarburo inicial.

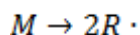
Las reacciones de propagación son reacciones en cadena, donde son altamente reactivos los radicales libres intermedios propagando la formación de productos y demás radicales libres. Las reacciones de terminación son aquellas en las cuales los radicales libres se combinan para formar un producto molecular. Es de notar que los radicales libres son resistentes a la isomerización; por lo tanto el cracking térmico no conduce a derivaciones en los cuales esté presente el crudo original (Speight, 1991). De acuerdo con Gray (1994), la reactividad de los compuestos en reacciones de cracking térmico puede ser descrita como sigue:

Parafinas > Oleofinas lineales > Naftenos > Oleofinas cíclicas > Aromáticos

2.2.2.1. Cracking térmico de parafinas

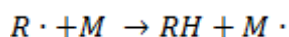
En crudo pesado o bitumen, el cracking térmico de compuestos parafínicos ocurren en cadenas laterales de asfáltenos o aromáticos. Una vez estas cadenas se remueven de sus cadenas padrón de compuestos cíclicos, ellas se someten a las siguientes reacciones. A bajas presiones, “ β – scission” es el mecanismo de reacción primario y las oleofinas son los productos dominantes. Mientras que a altas presiones, la sustracción de hidrógenos o deshidrogenación y las reacciones de adición de radicales son las dominantes (debido a la naturaleza bimolecular de estas reacciones) y menos oleofinas son producidas.

1. Iniciación:

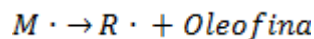


2. Propagación

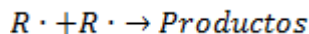
Cadena de transferencia/ deshidrogenación



β – scission



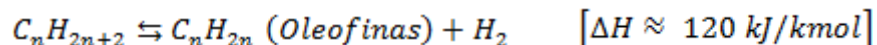
3. Terminación:



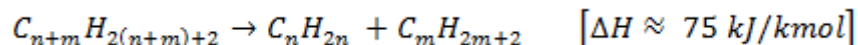
Donde M es la molécula padrón y R· es un pequeño radical alquilo (Gray, 1994).

El mecanismo de reacción para parafinas consiste en dos pasos principalmente: Deshidrogenación y Craqueo.

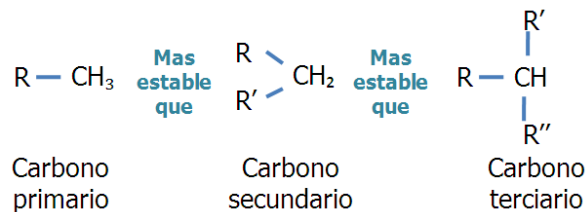
Deshidrogenación:



Craqueo:



Las reacciones de tipo deshidrogenación ocurren para compuestos de cadenas cortas, es decir, como el metano (CH₄) hasta el butano (C₄H₁₀), mientras que el craqueo ocurre para parafinas desde pentano (C₅H₁₂) en adelante. La destilación se lleva a cabo más fácilmente a mayor cantidad de cadenas ramificadas, debido a que la energía del enlace C-H se reduce cuando aumenta la cantidad de sustituyentes:

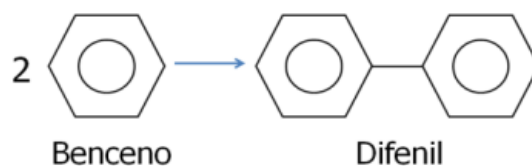


A mayor temperatura y mayor longitud de cadena se presenta mayor cantidad de productos de pirólisis puesto que más reacciones son posibles.

2.2.2.2. Cracking térmico de aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos derivados del benceno cuya fórmula es C_6H_6 . El anillo de benceno es muy estable por lo cual los enlaces C-H son más propensos a ruptura que los C-C del anillo. Por lo tanto, predominan las reacciones de condensación sobre las de degradación.

En aromáticos la reacción de craqueo consiste en una condensación de los anillos aromáticos, es decir la unión de dos anillos aromáticos para formar compuestos de más alto peso molecular. Entre $700\text{ }^{\circ}\text{F}$ – $800\text{ }^{\circ}\text{F}$ este compuesto pasa por la siguiente reacción:



Al continuar calentando, se producen productos de condensación cada vez menos hidrogenados, hasta eventualmente formar macromoléculas con estructuras similares al grafito.

La reactividad de los compuestos aromáticos complejos depende de las propiedades del anillo y sus sustituyentes.

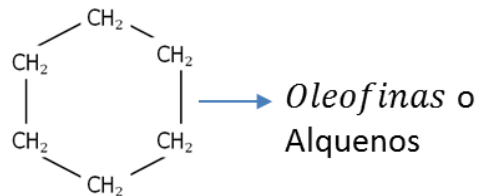
2.2.2.3. Cracking térmico de naftenos

Los naftenos son cicloalcanos en los cuales han sido reemplazados algunos átomos de hidrogeno por un sustituyente como un grupo alquilo.

Durante el calentamiento, el anillo nafténico se abre para producir olefinas o alquenos, es decir, con al menos un enlace doble $C=C$ en su cadena. En algunas

ocasiones el anillo se convierte en aromático puesto que los compuestos aromáticos son mucho más estables a altas temperaturas. Los naftenos tienen estabilidad similar a las parafinas.

El mecanismo de reacción consiste en el rompimiento del anillo cíclico produciendo cadenas lineales con dobles enlaces como oleofinas o alquenos.



En la tabla 9 se muestra el resumen de varios modelos cinéticos de mezclas complejas. Esto incluye el modelamiento de mezclas complejas y describe la cinética de craking térmico de oil shales y bitúmenes.

Finalmente, se encontró que no hay modelos cinéticos que se apliquen directamente a pirólisis de baja temperatura. Muchos de los datos publicados para cinética de pirólisis fue para el régimen de ultrapirólisis. Hay varios modelos publicados para el régimen de retraso del coque, donde las temperaturas son similares pero ligeramente más bajas que las temperaturas consideradas en esta tesis. Generalmente no es aceptado extrapolar los modelos cinéticos experimentales particularmente los parámetros de modelos lumped (agrupados o pseudo). Debido al desconocimiento de la composición de crudos pesados y bitúmenes, estos modelos se basan sólo en el bitumen de Athabasca.

Tabla 9. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de cracking térmico.

AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE DESTACADO
1958	Gates y Ramey	El combustible consiste en fracciones de hidrocarburos pesados, de baja volatilidad los cuales se dejan atrás por destilación.	No presenta	Indican que el combustible tiene una relación atómica H/C de 1.67 y una gravedad específica de 1.38.
1972	Burguer y Sahuquet	El combustible consiste en una mezcla de hidrocarburos líquidos y carbono sólido.	$(-CH_2-)_l \rightarrow C \downarrow + H_2$	El carbono que se deposita en la matriz se obtiene por pirólisis
1972	Otros investigadores	Las moléculas de hidrocarburos son "craqueadas" (se rompen) por la alta temperatura justo delante de la zona de combustión. Un residuo pesado llamado "coque" se deposita en la matriz del yacimiento.	$C_xH_y \rightarrow C_nH_m \downarrow + C_{x-n}H_{y-m}$	El cracking térmico es el principal mecanismo de deposición del combustible.
1963	Wilson et al y Bae (1977)	Deducen de sus experimentos que la destilación del vapor es el principal mecanismo de deposición de combustible.	No presenta	La destilación del vapor es el principal mecanismo de deposición de combustible
1978	Hayashitani	Deduce de estudios experimentales que el cracking térmico del bitumen de Athabasca consiste en reacciones de primer orden, caracterizadas por máltenos y asfáltenos.	$Maltenos \rightarrow Asfaltenos$ $Asfaltenos \rightarrow Coque$ $Asfaltenos \rightarrow Gas$	Plantea el primer modelo cinético formal con agrupación por pseudocomponentes.
1978	Hayashitani	Modelo A3 En este modelo propone ocho reacciones con seis pseudocomponentes o grupos.	$Asfáltenos \xrightarrow{k_1} Coque$ $Asfáltenos \xrightarrow{k_2} Crudos\ pesados$ $Asfáltenos \xrightarrow{k_3} Gases$ $Crudos\ pesados \xrightarrow{k_4} Asfáltenos$ $Crudos\ medianos \xrightarrow{k_4} Crudos\ pesados$ $crudos\ ligeros \xrightarrow{k_4} Crudos\ medianos$ $Crudos\ pesados \xrightarrow{k_5} Crudos\ medianos$ $Crudos\ medianos \xrightarrow{k_6} crudos\ ligeros$	Propone 8 reacciones con 6 pseudocomponentes o grupos: Coque, Asfáltenos, Crudos pesados, Crudos medianos, crudos ligeros y Gases.

AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE DESTACADO
1985	Haidar – Philips	Propuso dos modelos, Modelo A y Modelo B, cada parámetro con bitumen solo y con bitumen con arena. El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da exactamente el mismo modelo A3. Las energías de activación para el modelo de bitumen y arena estuvieron entre 5 – 25% más bajas que el modelo de Hayashatani para solo bitumen.	Modelo A3 de Hayashitani	Propuso 2 modelos, Modelo A y Modelo B, cada parámetro con bitumen solo y con bitumen con arena. Se presentó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena.
1985	Yoshiki – Philips	Modelo para la termo – oxidación y reacciones de cracking térmico para bitumen de Athabasca usando Análisis Térmico Diferencial (DTA). Modelo de descomposición del Bitumen en Coque, Aceite y gas.	$\text{Bitumen} \xrightarrow{k_1} \text{Coke} + \text{Aceite} + \text{Gas}$ $k_1 = 10^{9.3} \exp\left(\frac{-183 \times \frac{10^3 \text{ J}}{\text{mol}}}{RT}\right) (\text{s}^{-1})$	Propone sólo un modelo de descomposición del bitumen.
1985	Millour	Modelo de tiempo de inducción o formación de coque, a partir de datos de Hayashitani.	$\text{Coke} = \left(k(T) \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right)^2$ $\frac{d\text{Coke}}{dt} = 2\sqrt{\text{Coke}} \frac{k}{t}$ t = tiempo t ₀ = tiempo de incubación o inducción.	Primer modelo de tiempo de formación de coque.
1986	Banerjee et al.	Modelo para la cinética del coque. Los asfáltenos forman más coque mientras que los saturados forman menos coque. Caracterizan cada una de las entradas basadas en sus sub-fracciones. Modelo de cuatro reacciones con cuatro pseudocomponentes que forman únicamente coque.	$\text{Asfáltenos} \rightarrow \text{Coque}$ $\text{Resinas Suaves} \rightarrow \text{Coque}$ $\text{Resinas pesadas} \rightarrow \text{Coque}$ $\text{Aromáticos} \rightarrow \text{Coque}$	Encontraron que el orden general de formación de coque de las fracciones del bitumen son: Asfáltenos > resinas > aromáticos > saturados.

AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE DESTACADO
1988	Mazza – Cormack	<p>Modelo de diez reacciones basadas en 6 grupos: Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R), Asfáltenos (A), Coque (C) y volátiles (G).</p> <p>Fueron un paso más allá de un modelo de parámetros agrupados al efecto de la extensión de la reacción (ERE), con el fin de incluir el efecto del cambio de la energía de activación del modelo de agrupamiento como incremento de la conversión.</p> <p>ERE es una variable dependiente de la temperatura definida como w.</p> $W = a * E^{bT}$	<p><i>Saturados → Gas</i> <i>Aromáticos → Gas</i> <i>Saturados → Aromáticos</i> <i>Aromáticos → Resinas</i> <i>Resinas → Gas</i> <i>Asfáltenos → Gas</i> <i>Resinas → Aromáticos</i> <i>Asfáltenos → Resinas</i> <i>Resinas → Asfáltenos</i> <i>Asfáltenos → Coque</i></p>	<p>Fueron un paso más allá de un modelo de parámetros agrupados al efecto de la extensión de la reacción (ERE).</p>
1989	Strausz	<p>Categorizó las reacciones de pirólisis en ocho tipos principales de reacciones en paralelo, competitiva y en serie. Estas incluyen: Rompimiento de enlaces, deshidrogenación, descomposición, condensación, solventes donadores de hidrógenos de transferencia, combinaciones, desproporcionales, descomposiciones moleculares y dealquilaciones.</p>	<p>No presenta</p>	<p>Categorizó las reacciones de pirólisis en ocho tipos principales de reacciones en paralelo, competitiva y en serie.</p>
1990	Belgrave y Moore	<p>Se basa en los datos presentados por Hayashitani, La estequiometria de este modelo está determinada por la relación de consumo y los pesos moleculares aproximados de los pseudo-componentes.</p>	<p><i>Maltenos → Asfaltenos</i> <i>Asfaltenos → Coque</i> <i>Asfaltenos → Gas</i></p>	<p>Presentó un avance en el cálculo de coeficientes estequiométricos del modelo de reacciones.</p>
1996	Pruden	<p>Modelo cinético para la reacción de descomposición del bitumen, basado en los datos de experimentos de hidrocracking.</p>	<p><i>Bitumen Athabasca</i> $\xrightarrow{k_1}$ <i>Gas + Destilado + Coke</i> $k_1 = 1.67 \times 10^{14} \exp(-29685.6/T) s^{-1}$</p>	<p>Asume que el hidrógeno no se afecta por la descomposición inicial de bitumen a productos.</p>

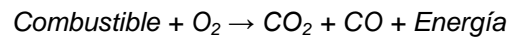
AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE DESTACADO
2003	Jia	<p>Propone dos etapas: termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque.</p> <p>Las pruebas sobre este modelo también se basan en el estudio de Hayashitani sobre un bitumen Athabasca, utilizando el método Down Hill Simplex para el cálculo de las velocidades de reacción.</p> <p>Este modelo representa adecuadamente el nivel de producción de coque, parte importante de esta reacción, ya que es básicamente el combustible para las reacciones en régimen HTO.</p>	<p>Termólisis de máltenos y asfáltenos: <i>Maltenos Reactivos → Asfaltenos Producidos + Gas</i> <i>Asfaltenos Reactivos → Asfaltenos Producidos + Gas</i></p> <p>Producción de Coque: <i>Asfaltenos Precipitados → Coque + Maltenos Producidos</i></p>	<p>Corrige los errores que presentaba el modelo de Belgrove con la Producción de Coque, proponiendo que se desarrolla por la reacción de Asfáltenos no disueltos.</p>
2010	Kapadia	<p>Modelo que caracteriza el bitumen en dos pseudocomponentes (Máltenos y Asfáltenos).</p>	<p><i>Maltenos → Asfaltenos</i> <i>Asfaltenos → Coque (CH_{1.13})(s)</i> <i>Asfaltenos → H₂(g)</i> <i>Asfaltenos → CH₄(g)</i> <i>Asfaltenos → CO(g)</i> <i>Asfaltenos → CO₂(g)</i> <i>Asfaltenos → H₂S(g)</i> <i>Asfaltenos → HMWG(g)</i></p> <p>HMWG = Gas de alto masa molecular</p>	<p>Modifica el esquema de Hayashitani y añade 6 reacciones más</p>

Fuente: Autor.

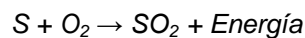
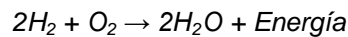
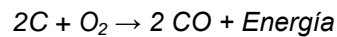
2.2.3. Reacciones de rompimiento o “*bond scission*”

Estudios han mostrado que la propagación del frente de combustión en un yacimiento es el método más rápido de recobro térmico. Martin et al. (1985) y Ramey (1971) mostró que la velocidad de la ola de calor de convección es cerca de un cuarto del frente de combustión.

El mecanismo de las reacciones HTO o “*bond scission*” es el rompimiento de los enlaces C- C y C-H para generar energía producto de estas reacciones.



Reacciones principales:

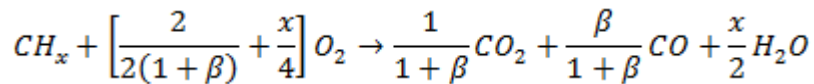


Los hidrocarburos reaccionan con agentes oxidantes gaseosos como oxígeno y ozono, líquidos como peróxidos y ácido nítrico y sólidos como percloratos. Estas reacciones ocurren a altas temperaturas y de las mismas se obtiene la energía necesaria para sostener y propagar el frente de combustión.

En una reacción exotérmica, cuando la energía liberada no es retirada del sistema, en este caso del yacimiento, la temperatura comenzará a incrementarse. Al aumentar la temperatura, la velocidad de reacción aumenta, con lo cual se libera más energía. Con esto se favorece la descomposición de los productos primarios de oxidación consiguiendo así que después de producida la ignición se tengan altas probabilidades de llegar a una combustión completa.

En las reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO) predominan las reacciones de combustión completa e incompleta por lo cual se puede asumir que

son las únicas que se ven involucradas en las zonas de alta temperatura. Si se asume también que el combustible está compuesto de solo carbono e hidrógeno, la relación H/C sea x y la relación CO/CO_2 de los gases de chimenea es igual a β , entonces la estequiometria de las HTO estaría dada por:³⁰



La relación H/C es calculada tanto por análisis del combustible de una muestra tomada cerca de la zona de combustión, como por un balance de materia en la fase gaseosa solamente en la zona de combustión a alta temperatura.

Sin embargo, es muy difícil llevar estos métodos al campo para ser utilizados, puesto que el consumo de oxígeno solo puede ser determinado por los gases obtenidos de los pozos productores. Sin embargo, el oxígeno ha pasado por zonas de baja temperatura con lo cual es aprovechado por otras reacciones (LTO e ITO) por lo cual se puede terminar en un valor erróneo de consumo de oxígeno. Es preferible obtener el valor x de pruebas de laboratorio. Para combustión hacia delante y mojada el valor de x se encuentra normalmente entre 1 y 1,8, dependiendo del régimen que se evalúe.

En la tabla 10 se presentan los aportes de los principales modelos cinéticos para reacciones de rompimiento de enlaces.

³⁰ BENHAM & POETTMANN. The thermal recovery process – An analysis of laboratory Combustion data. SPE 1022-G, 1958.

Tabla 10. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de rompimiento de enlaces.

AÑO	AUTOR	PROPUESTA	MODELO DE REACCIONES	APORTE
1958	Benham y Poettmann	Modelo de reacciones para la combustión del Coque, para cualquier relación H/C.	$CH_x + \left[\frac{2\lambda + 1}{2\lambda + 2} + \frac{x}{4} \right] O_2 \rightarrow \left[\frac{\lambda}{\lambda + 1} \right] CO_2 + \left[\frac{1}{1 + \lambda} \right] CO + \frac{x}{2} H_2O$ <p>λ = Relación en %molar de CO_2 /CO. x = relación atómica H/C.</p>	Describieron la estequiometría de la combustión del combustible
1972	Burguer and Sahuquet	De acuerdo al mecanismo de reacción deduce las reacciones de oxidación parcial y total del combustible.	$R - CH_2 - R' + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow RR' + CO_2 + H_2O$ $R - CH_2 - R' + O_2 \rightarrow RR' + CO + H_2O$	Propone dos ecuaciones para la combustión del hidrocarburo.
1982	Guntermann et al.	Modelo de reacciones en equilibrio para la formación de CO, metano e hidrógeno.	$Coque (CH_{1.13}) + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $Coque (CH_{1.13}) + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	Reacciones de generación de hidrógeno
1985	Thomas et al.	Reacción de oxidación del Coque durante la combustión de Bitumen.	$Coke (CH_{1.13}) + 1.232 O_2 \rightarrow 0.8995 CO_2 + 0.1 CO + 0.564 H_2O$	Primer modelo estequiométrico ajustado.
1990	Belgrave y Moore	De acuerdo a la simulación numérica encontró un valor para la relación m del modelo de Benham et al. igual a 8.96, con el cual no variaba la estequiometria si este cambiaba en pequeñas proporciones.	$CH_{1.13} + 1.232 O_2 \rightarrow CO_x + 0.565 H_2O$ <p>Dónde: CO_x = Óxidos de Carbono.</p> <p>El calor de reacción de la combustión del coque, está alrededor de $4.278 * 10^5$ kJ/kmol.</p>	Agrupar la producción de óxidos de carbono y encuentra la relación CO_2 /CO.
2009	Yang y Gates	Modelo cinético para la combustión del metano y otros gases combustibles.	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $HMWG(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 0.9058 CO + CO_2(g) + 2H_2O (g)$	Propone la combustión del metano y otros gases combustibles.

Fuente: Autor.

3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta la metodología necesaria para el cumplimiento final de los objetivos del proyecto, la cual consta de los siguientes pasos:

1. Análisis de los modelos cinéticos
 - a. Revisión de los modelos cinéticos de la literatura.
 - b. Comparación y análisis de los modelos cinéticos
 - c. Selección de los modelos cinéticos más representativos.
2. Pruebas de laboratorio
 - a. Descripción de la prueba PVT.
 - b. Análisis de los resultados prueba RTO.
 - c. Parámetros de combustión.
3. Planteamiento de un modelo cinético
 - a. Consideraciones del modelo de reacciones
 - b. Consideraciones del modelo cinético
 - c. Planteamiento de un modelo cinético para un crudo Colombiano.
4. Determinación de parámetros cinéticos
 - a. Estudio de la prueba RTO.
 - b. Definición del sistema reactor
 - c. Algoritmo y ajuste de software
5. Modelo de simulación numérica
 - a. Obtención de los datos.
 - b. Desarrollo del modelo de fluidos.
 - c. Creación del modelo de simulación
6. Ajuste del modelo cinético
 - a. Perfiles de temperatura.
 - b. Gases de combustión.
 - c. Parámetros de combustión.

A continuación se muestra el diseño experimental de las dos pruebas experimentales más importantes para el desarrollo del modelo cinético planteado en este trabajo, la prueba de caracterización del crudo evaluado: Pruebas PVT y análisis composicional, y la prueba cinética RTO.

3.1. DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA PVT

Por medio de estas pruebas se analiza la composición del petróleo y algunas propiedades físicas como la densidad y la viscosidad a cierta temperatura y presión.

Al crudo Colombiano evaluado se le realizaron pruebas PVT (Presión – Volumen – Temperatura), con el fin de conocer el comportamiento del fluido y predecir su comportamiento en el yacimiento en un proceso CIS, estas pruebas constituyen uno de los parámetros claves para determinar el comportamiento oxidativo esperado en las pruebas RTO.

Los hidrocarburos tienen una gran variedad de componentes que van desde el metano, hasta compuestos de cadenas de carbono muy largas, además de moléculas cíclicas, aromáticas y otras moléculas complejas como asfáltenos y resinas³¹.

Estos componentes determinan el comportamiento de fases del fluido de yacimiento, el cual se representa mediante un diagrama de fases en las que se involucran las variables termodinámicas más importantes: presión, volumen y temperatura (PVT).

El esquema de estudio utilizado durante el desarrollo de este análisis, contó con ocho pruebas PVT: dos pruebas de expansión a composición constante, un análisis composicional hasta C_{36}^+ , una prueba de vaporización diferencial, tres

³¹ Soraya Betancourt Go Fujisawa Oliver C. Mullins. Análisis de hidrocarburos en el pozo. 2003-2004

pruebas de separadores y una prueba de viscosidad, cuyos resultados son utilizados como datos de entrada para el cálculo de los parámetros de las ecuaciones de estado.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LA PRUEBA RTO.

En la Universidad de Calgary se realizaron experimentos del tipo HPRTO (*High Pressure Ramped Temperature Oxidation*) o pruebas RTO de alta presión usando un núcleo recombinado con crudo pesado de un yacimiento Colombiano.

La prueba RTO se realizó en un núcleo reconstituido que consta del crudo, material del núcleo del yacimiento, y salmuera con características de los fluidos de formación. La prueba se llevó a cabo a una alta presión en un sistema HPRTO con rampa de temperatura de oxidación. La saturación total de petróleo en el paquete de núcleo utilizado en este ensayo HPRTO era de aproximadamente 15,2 g/100 g de arena. Esta prueba se realizó a una presión absoluta promedio de 24805 kPa con un flujo de inyección de aire 30,2 m³ (ST)/m²*h. La rampa de calentamiento aplicada fue de 40°C / h y se continuó hasta obtener un *set – point* de 350°C. El flujo de aire fue hacia abajo en la celda de oxidación vertical.

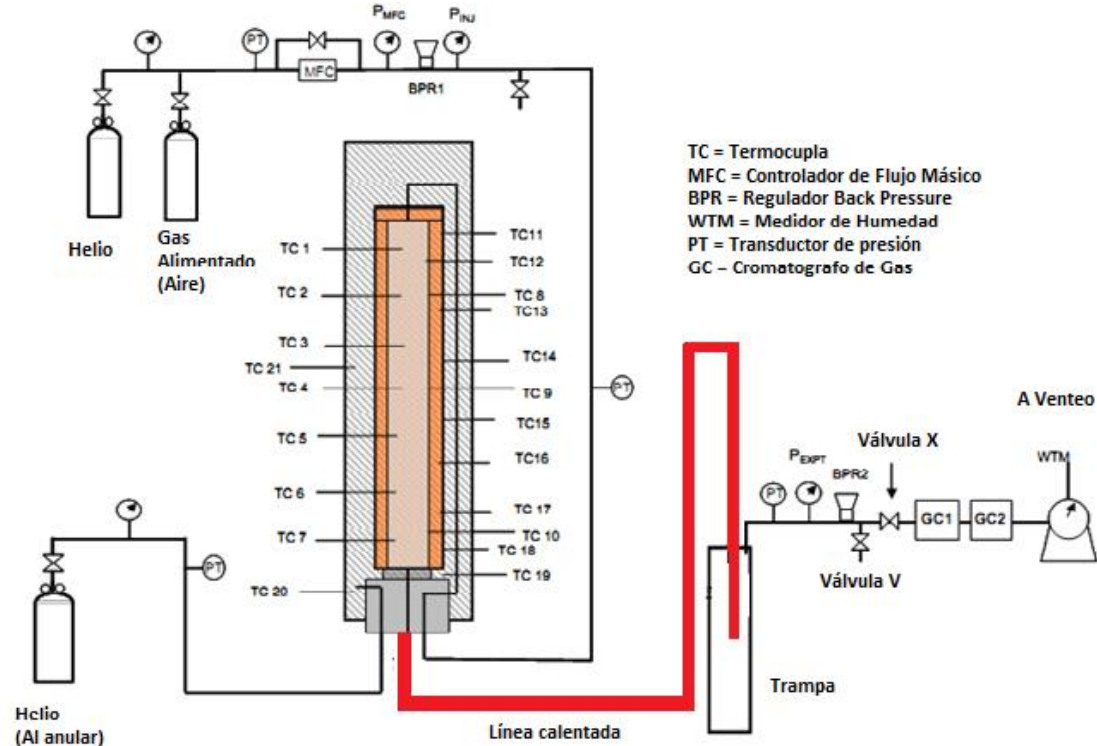
Se utilizó un reactor unidimensional, el cual captura todo el comportamiento oxidativo del crudo a una tasa de calentamiento predefinida o temperatura fija (operación isotérmica) a presión de yacimiento.

En este reactor una mezcla del núcleo del yacimiento, aceite y salmuera, se presuriza con aire, el espacio anular encerrado con la chaqueta es simultáneamente presurizada con Helio, esto con el fin de mantener la presión de yacimiento. Una vez se define el calendario de calentamiento, se alimenta aire al reactor a una tasa de inyección predeterminada. La tasa de calentamiento usada para el reactor estuvo entre 40 – 60 °C/hora, permitiendo con esto la obtención de datos de composiciones de gases producidos para un análisis detallado del test. El

análisis de los gases producidos se realizó por simulación destilada y análisis de fracciones SARA.

En la figura 9 se muestra el esquema de la prueba. Como se puede observar, esta tiene un sistema de control de masa, para regular la tasa de flujo de gas dentro del reactor, un regulador *back pressure* es usado para mantener la presión. Además, para monitorear la composición de los gases producidos se utiliza cromatografía de gases y un medidor de humedad donde se obtiene información del flujo volumétrico que sale de la corriente de gas.

Figura 9. Diagrama de flujo esquemático de un Sistema HPRTO.



Fuente: BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Los parámetros de diseño del equipo se presentan en la Tabla 11 y 12.

Tabla 11. Parámetros de diseño de un equipo RTO.

PARÁMETROS DE DISEÑO	
Tipo de reactor	PFR (axial)
Diámetro nominal [mm]	25.4
Diámetro interno [mm]	22,1
Longitud interna [mm]	456
No de termocuplas internas	7
Espaciamiento de termocuplas [mm]	65.14
Material del reactor	Acero inoxidable
Material de bloque de calentamiento	Aluminio

Fuente: Autor.

Tabla 12. Composiciones del material contenido en el reactor.

Diseño del Reactor activo, mezcla	HPRTO No 24
Material del núcleo, g	250,5
Salmuera, g	10,8
Aceite, g	38,7
Datos del reactor empacado	
Silica inyectada de arena fracturada, g	50,0
Núcleo matriz pre- mezclada, g	253,9
Silica producida de arena fracturada, g	13,2
I. Concentraciones iniciales (núcleo) (% masa)	
Núcleo (arena seca)	83,5
Aceite	12,7
Salmuera	3,78
II. Porosidad y saturaciones de fluidos	
Porosidad, %	40.4
Saturación de aceite, %vol.	
Saturación de salmuera, %vol	17.7
Saturación de Gas, % vol.	23.8

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Las condiciones de operación de la prueba HPRTO se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 13. Condiciones de la prueba HPRTO.

Condiciones de la prueba	HPRTO No. 24
Gas inyectado	Aire
Tasa de inyección (STD L/h)	11,59
Concentración de oxígeno, %mol	21,1
Sistema back pressure, kPa	24805
Tasa de calentamiento, °C/h	40
Máximo set point de temperatura, °C	350
Duración de la rampa de calentamiento, h	8,22
Duración a temperatura set point, h	20,91 h @ 350°C 65,79 h @ 250°C

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

4. PLANTEAMIENTO DE UN NUEVO MODELO CINÉTICO.

En este capítulo se presenta la propuesta de un nuevo modelo cinético para el crudo pesado de estudio, teniendo en cuenta los antecedentes de modelos cinéticos para bitumen de Athabasca, pruebas experimentales efectuadas al crudo pesado como la caracterización cromatográfica, pruebas PVT y RTO.

4.1. DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA PVT.

El análisis cromatográfico realizado a la muestra de crudo Colombiano presenta componentes lineales de 35 carbonos y sus isómeros, con una fracción pesada de C₃₆₊. Está es una distribución bastante extensa, típica de un crudo pesado de 8° API. De acuerdo a esta caracterización (Tabla 14) se realiza la agrupación por pseudocomponentes base para el desarrollo del modelo cinético.

Tabla 14. Análisis composicional del fluido hasta C₃₆₊.

	COMPONENTES	% MOLAR	% PESO		COMPONENTES	% MOLAR	% PESO
CO₂	Dióxido de Carbono	6.26	0.68	C₁₂	Duodecano	1.10	0.44
N₂	Nitrógeno	0.99	0.07	C₁₃	Tridecano	2.09	0.91
C₁	Metano	11.68	0.46	C₁₄	Tetradecano	2.38	1.12
C₂	Etano	1.05	0.08	C₁₅	Pentadecano	1.86	0.95
C₃	Propano	1.04	0.11	C₁₆	Hexadecano	3.24	1.79
i-C₄	i-Butano	0.57	0.08	C₁₇	Heptadecano	2.77	1.63
n-C₄	n-Butano	1.06	0.15	C₁₈	Octadecano	2.62	1.63
C₅	Neo-Pentano	0.10	0.02	C₁₉	Nonadecano	2.79	1.82
i-C₅	i-Pentano	0.69	0.12	C₂₀	Eicosano	2.42	1.65
n-C₅	n-Pentano	0.68	0.12	C₂₁	Heneicosano	2.20	1.59
C₆	Hexano	0.39	0.08	C₂₂	Docosano	2.20	1.66
	metil-ciclopentano	0.17	0.03	C₂₃	Tricosano	2.29	1.80
	Benceno	0.04	0.01	C₂₄	Tetracosano	1.67	1.37
	ciclo hexano	0.21	0.04	C₂₅	Pentacosano	1.75	1.50
C₇	Heptanos	0.58	0.14	C₂₆	Hexacosano	1.56	1.39
	metil-ciclohexano	0.26	0.06	C₂₇	Heptacosano	1.44	1.33
	Tolueno	0.10	0.02	C₂₈	Octacosano	1.61	1.55

	COMPONENTES	% MOLAR	% PESO		COMPONENTES	% MOLAR	% PESO
C₈	Octano	0.71	0.20	C₂₉	Nonacosano	1.52	1.52
	etil-benceno	0.06	0.02	C₃₀	Triacantanos	1.46	1.51
	M/P- xileno	0.08	0.02	C₃₁	Hentriacantanos	1.24	1.33
	o-xileno	0.10	0.03	C₃₂	Dotriacantanos	1.35	1.48
C₉	Nonanos	0.57	0.18	C₃₃	Tritriacantanos	1.12	1.27
	trimetil-benceno	0.11	0.03	C₃₄	tetratriacontranos	1.14	1.34
C₁₀	Decano	1.17	0.41	C₃₅	pentatriacontranos	1.08	1.31
C₁₁	Undecano	1.51	0.55	C₃₆₊	hexatriacontranos plus	24.92	62.40
					Total	30.18	3.71

Fuente: Tomado de Reportes PVT, 2009.

Dentro de la información y propiedades de mayor interés de este crudo, se encuentra el fraccionamiento del crudo original en pseudocomponentes (ver tabla 15), la cual es de interés para el desarrollo posterior del modelo de reacciones.

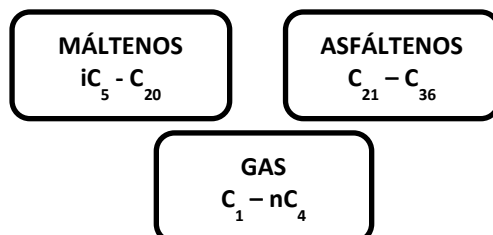
Tabla 15. Composición de la agrupación por pseudocomponentes del crudo Colombiano.

COMPOSICIÓN AGRUPACIÓN POR PSEUDOCOMPONENTES	
COMPONENTE	COMPOSICIÓN
CO ₂	0,036712
N ₂	0,029872
C ₁ - nC ₄	0,465960
iC ₅ - C ₂₀	0,146570
C ₂₁ - C ₃₆	0,320890

Fuente: Autor.

En este estudio se realizó una agrupación por pseudocomponentes sencilla, dividiendo la fracción más liviana del crudo en máltenos y la más pesada en asfáltenos, la fracción gaseosa se compone de hidrocarburos livianos de cadena lineal hasta el n-butano, como se observa en la Figura 10.

Figura 10. Agrupación por pseudocomponentes del modelo cinético propuesto.



De acuerdo a esta agrupación se recalculan las propiedades con una regla de mezclas como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Propiedades de los nuevos pseudocomponentes.

Pseudocomponentes	Masa Molecular aparente [g/g-mol]	Fracción molar
Máltenos	192,3	0.6325
Asfáltenos	903,2	0.367
Gas	3,6	0,154

Fuente: Autor.

4.2. DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA RTO.

Al crudo pesado de estudio se le realizaron 29 pruebas para determinar el comportamiento oxidativo, de las cuales se utiliza para este estudio la Prueba 24, debido a que se le realiza al crudo en su totalidad. Las características del crudo original se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Propiedades físicas del crudo original.

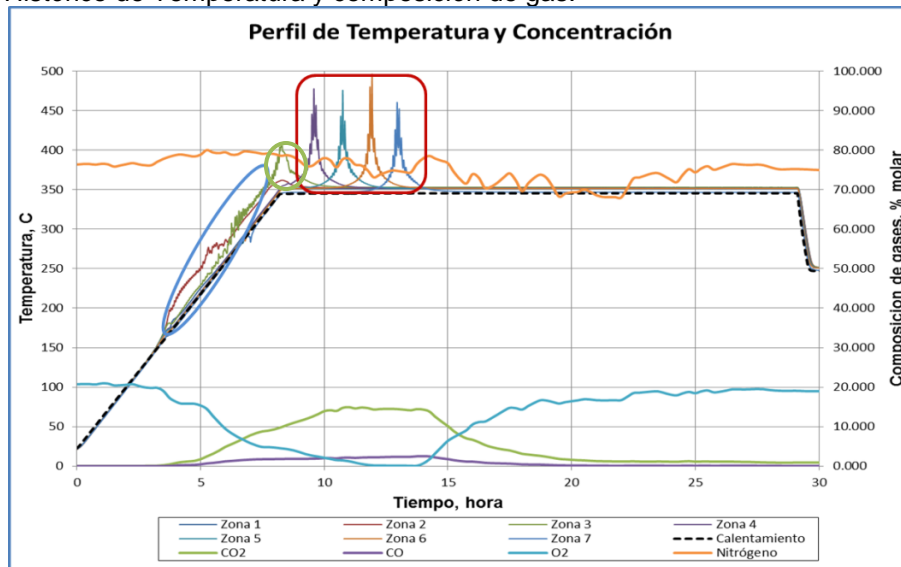
CRUDO ORIGINAL		
% H ₂ O	0,33%	
Densidad	Dato	Unidad
Densidad 1	1.0223	(g/cc) @ 15 °C
Densidad 2	1.065	(g/cc) @ 25 °C
Densidad 3	1.0074	(g/cc) @ 40°C
°API	7.7 @ 25 °C	
Viscosidad	Dato	Unidad
Viscosidad 1	145000	cP
Viscosidad 2	13000	cP
Viscosidad 3	5025	cP
Asfáltenos	23.12%	
Peso Molecular	563	g/gmol
Número ácido	1.81 mg KOH/g	

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Los resultados de la prueba consisten principalmente en perfiles de temperatura y gases inertes como N₂ y He (en la fase inicial), tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales. En la Figura 11 se presenta la respuesta del crudo ante la inyección de

aire, se distinguen tres zonas las cuales pueden corresponder a los regímenes de baja, intermedia y alta temperatura en orden de aparición de izquierda a derecha (Adición, Pirólisis y Rompimiento).

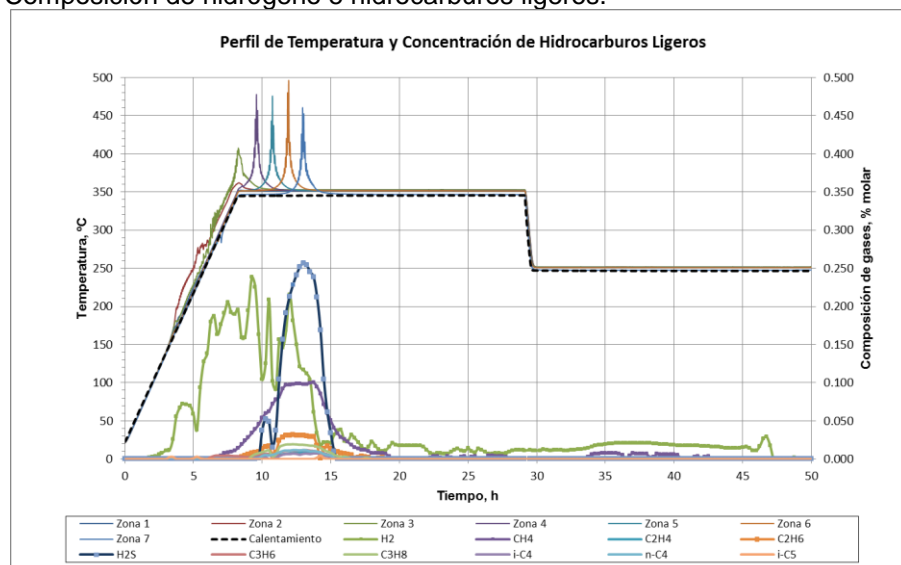
Figura 11. Histórico de Temperatura y composición de gas.



Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

En la Figura 12 se presenta la composición de hidrógeno y varios hidrocarburos ligeros, monitoreados a la salida del reactor.

Figura 12. Composición de hidrógeno e hidrocarburos ligeros.



Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

En la prueba RTO, se definió la aparición de una respuesta térmica como el punto en que la desviación estándar de la temperatura medida por las termocuplas "activas" (asociada a las zonas 2 a 6) supera los 2°C. El inicio de la respuesta térmica para la prueba se produce aproximadamente a 157 °C. A esta temperatura empiezan a suceder las reacciones de combustión en el reactor.

Cabe señalar que la temperatura de inicio de la aparición de actividad exotérmica en zonas aguas abajo es controlada por el suministro de oxígeno a estos lugares. Cuando los picos de diferentes zonas muestran un traslapamiento (es decir, sus tasas de consumo de oxígeno son comparativos) se supone que las reacciones LTO pueden estar jugando un papel importante en la captación de oxígeno. A temperaturas más altas, cuando los picos mostrados son sucesivos, agudos, y más uniformes (que muestra la superposición limitada) las reacciones de alta temperatura (HTO) están dominando, de acuerdo al alto consumo de oxígeno y alta producción de óxidos de carbono y vapor de agua.

En la Tabla 18 se presenta una comparación de las temperaturas máximas individuales de las termocuplas por zonas de la prueba.

Tabla 18. Temperaturas máximas alcanzadas en las termocuplas.

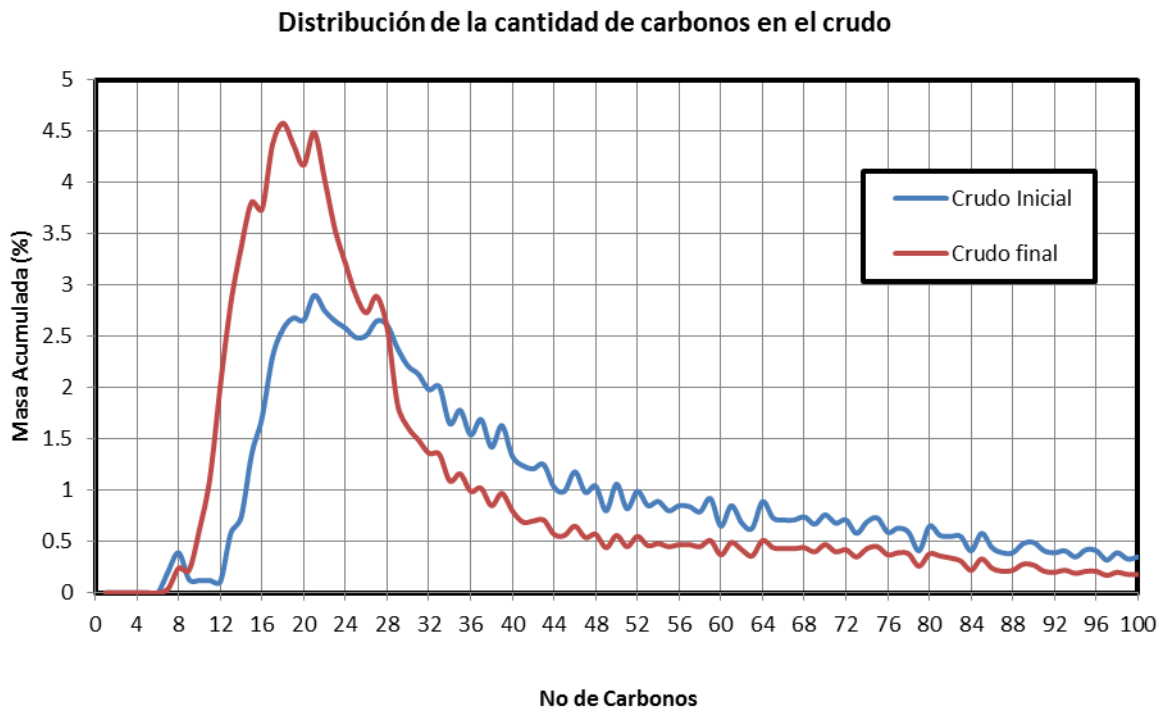
ZONA	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura Máxima, °C	352.1	362.0	407.4	477.5	475.8	495.7	460.5
Tiempo de temperatura máxima, h	8.42	8.32	8.27	9.58	10.75	11.93	12.95
Tasa de aumento de la temperatura máxima, °C	2.0	5.9	26.1	50.6	48.8	80.3	38.5
Tiempo de la tasa de aumento de la temperatura máxima, h	3.84	5.28	6.25	9.58	10.75	11.93	12.87

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Como se observa se alcanza la temperatura máxima en la termocupla 6, con 495.7 °C, esto corrobora la aparición de reacciones HTO a temperaturas superiores a 350 °C en la RTO.

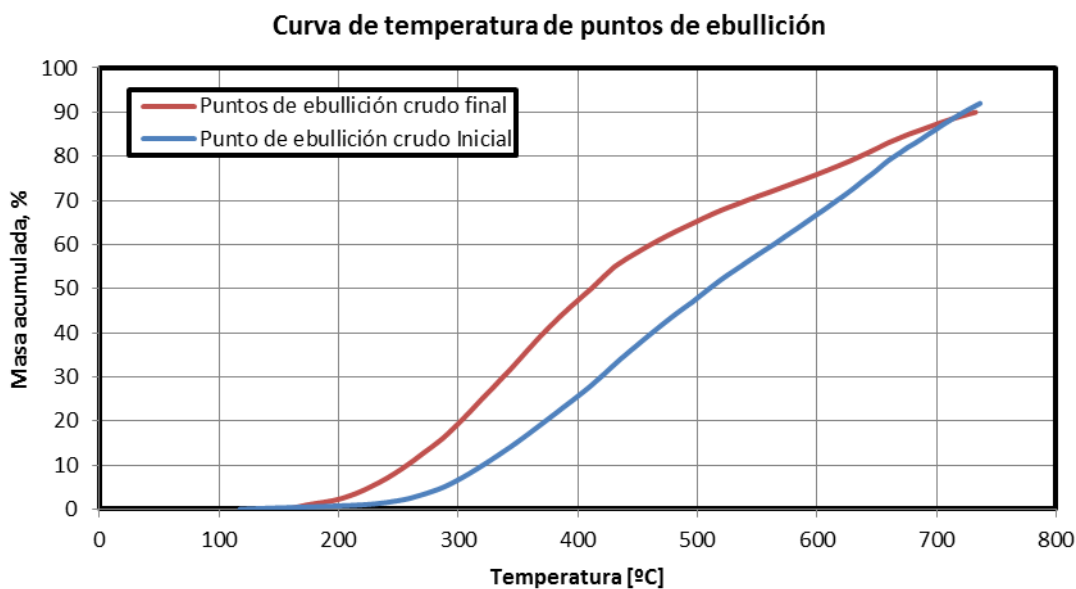
Algunos cambios presentados en la composición y temperatura de ebullición del crudo se presentan en las gráficas 1, 2 y 3.

Gráfica 1. Composición del hidrógeno e hidrocarburos ligeros.



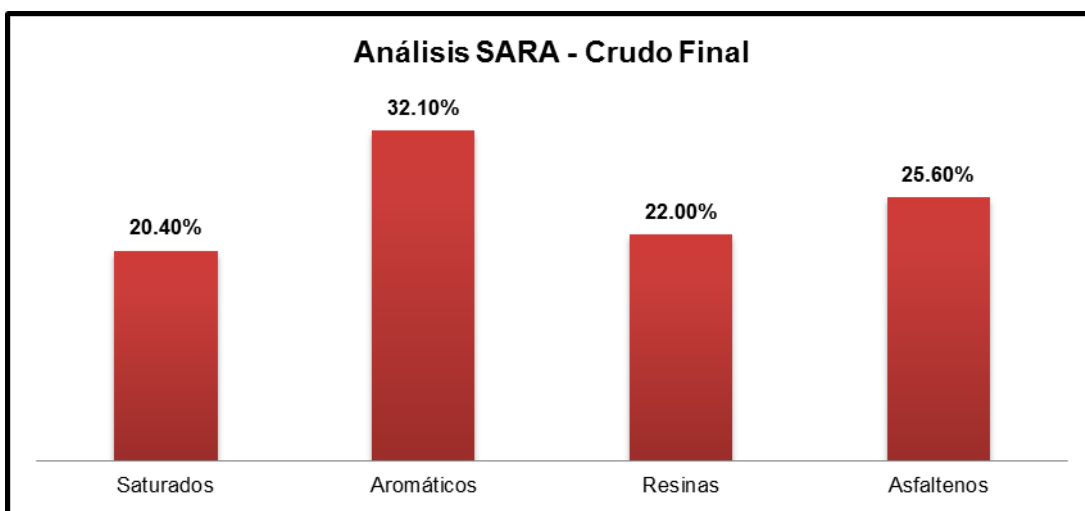
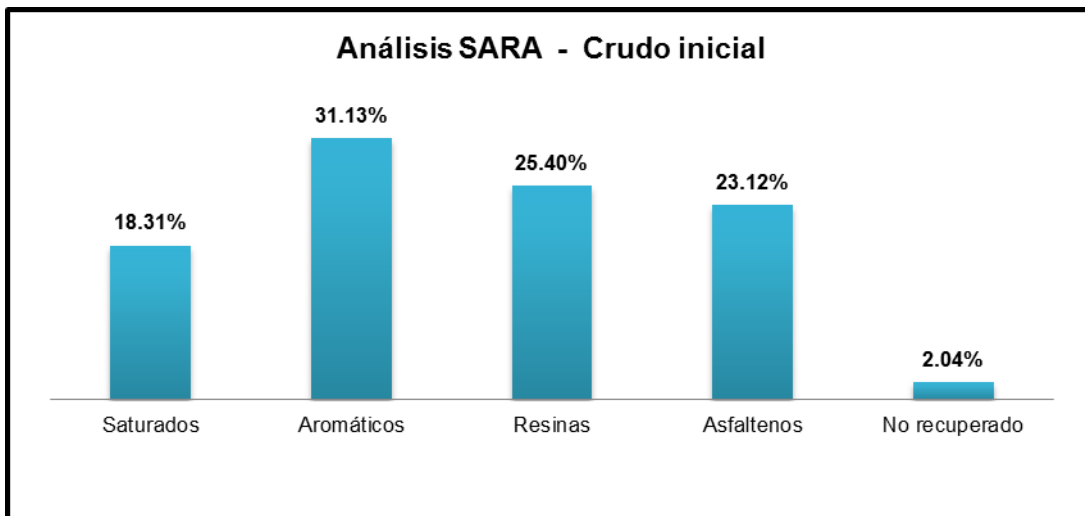
Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Gráfica 2. Comportamiento de los puntos de ebullición en el crudo inicial y final.



Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Gráfica 3. Caracterización por análisis SARA del crudo inicial y final.



Como se observan en las gráficas 1, 2 y 3, el crudo evaluado presentó un mejoramiento de su calidad (*upgrading*), en cuanto a su caracterización cromatográfica, puntos de ebullición y distribución por análisis SARA.

4.2.1. Parámetros de combustión

Los análisis RTO se basan en balances de oxígeno dentro y fuera del reactor. Para estas pruebas, la velocidad de reacción en la zona HTO se relaciona con el

flux inyectado de oxígeno a través del parámetro de requerimiento de oxígeno, ésta relación está dada por las siguientes relaciones estequiométricas:

$$u_b = \frac{u_{aire}}{a_{aireR}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Flux: Volumen de flujo por unidad de tiempo:

$$\text{Flux} = \frac{\text{Volumen}}{\frac{\text{Area de flujo}}{\text{Tiempo}}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Relación Oxígeno /Combustible:

$$F_{O_2F} = 23.6445 \frac{\left(\frac{qN_2}{R}\right)}{(qCO_2 + qCO) \cdot (12.0 + (H/C))} \quad (\text{Ec. 3})$$

Relación atómica aparente hidrógeno a carbono:

$$H/C = 4 \frac{\left(\frac{qN_2}{R} - qCO_2 - \frac{qCO}{2} - qO_2\right)}{(qCO_2 + qCO)} \quad (\text{Ec. 4})$$

Utilización de todo el oxígeno:

$$E_{O_2} = \frac{\left(\frac{qN_2}{R} - qO_2\right)}{\frac{qN_2}{R}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Relación oxígeno reaccionado/ combustible:

$$F_{O_2RF} = F_{O_2F} \cdot E_{O_2} \quad (\text{Ec. 6})$$

Fracción de oxígeno que reaccionó para formar óxidos de carbono:

$$f_{O_2R} = \frac{\left(\frac{qCO_2 + qCO}{2}\right)}{\left(\frac{qN_2}{R} - qO_2\right)} \quad (\text{Ec. 7})$$

En la Tabla 19 se presentan los principales parámetros de combustión para la prueba, incluyendo las tasas de consumo de oxígeno.

Tabla 19. Parámetros de combustión para la prueba RTO.

PARÁMETRO	HPRTO # 24
Velocidad del frente de temperatura HTO (ETF), u_b (mm/h)	50.9
Zonas incluidas en el cálculo de ETF	4 - 7
Temperatura seleccionada para la velocidad ETF (°C)	460
Aire inyectado (Litros (STD))	396
Oxígeno inyectado (g)	113
Oxígeno producido (g)	75.6
Oxígeno consumido en reacciones LTO y formación de agua (g)	10.9
Oxígeno consumido en formación de óxidos de carbono (g)	26.4
Masa de carbono consumido (g)	10.6
Masa de hidrógeno consumido (g)	1.37
Masa de combustible consumido (g)	12.0
Flux de oxígeno inyectado ($m^3(ST)/m^2 h$)	6.36
Requerimiento de oxígeno ($m^3(ST)/m^3$)	125
Relación H/C	1.54
Oxígeno inyectado/Relación de combustible ($m^3(ST)/kg$)	6.95
Utilización total de oxígeno (fracción)	0.33
Oxígeno que reaccionó/ Relación de combustible ($m^3 (ST)/kg$)	2.30
Oxígeno que reaccionó para convertirse en óxidos de carbono (fracción)	0.71

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

De acuerdo a los resultados de la prueba, es posible realizar un balance de masa de cada uno de los componentes, con el fin de identificar las entradas y salidas del sistema y tener una idea general del consumo de oxígeno y el comportamiento de las reacciones en el núcleo. En las tablas 20 y 21 se presentan los balances de masa para el agua y el oxígeno respectivamente y en la tabla 22, el balance para el aceite. Finalmente en la tabla 23 se muestra la historia de líquidos producidos.

Tabla 20. Balance másico de agua.

PARÁMETRO	HPRTO No. 24
Agua original (g):	9.6
Agua residual en el núcleo (g):	0.351
Agua producida en las trampas (g):	13.8
Agua generada – Por diferencia (g):	4.6
Agua generada – (Estequiométricamente) (g):	12.3

Tabla 21. Balance másico de oxígeno.

BALANCE DE OXÍGENO	
PARÁMETRO	HPRTO No. 24
Oxígeno inyectado (g)	113
Oxígeno final (g)	75.6
Oxígeno consumido en reacciones LTO y formación de agua (g)	10.9
Oxígeno consumido en formación de óxidos de carbono (g)	26.4
Oxígeno total utilizado (fracción)	0.33
Oxígeno que reaccionó para convertirse en óxidos de carbono (fracción)	0.71

Tabla 22. Distribución de los hidrocarburos residuales al finalizar la prueba.

PARÁMETRO	HPRTO No. 24
MÁSICOS	
Aceite original (g)	32.3
Coque en núcleo post – test	0.451
Aceite extraíble en núcleos post – test	0.04
Aceite producido como líquido (g)	17.98
Aceite producido como vapor (Gas H ₂ + H/C) (g)	0.295
Aceite consumido como combustible - medido (g):	12.01
Carbono consumido como combustible (g):	10.64
Hidrógeno consumido como combustible (g):	1.37
Aceite consumido como combustible - medido (g):	12.01
Aceite consumido como combustible - por diferencia (g)	13.53
COMO % IOIP (ACEITE INICIAL)	
Coque (% IOIP):	1.4
Aceite extraíble (% IOIP):	0.124
Aceite líquido producido (%IOIP):	55.7
Aceite producido como vapor (%IOIP):	0.914
Combustible aparente (%IOIP):	41.9

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

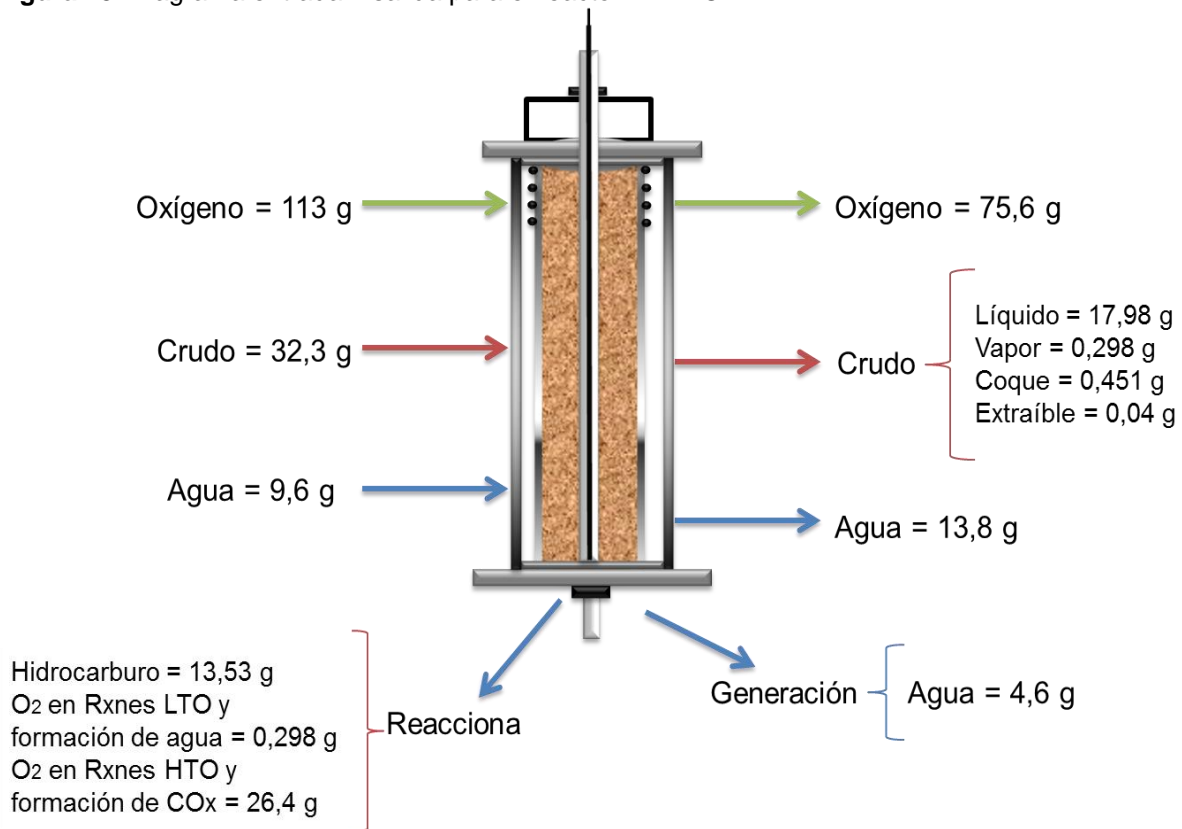
Tabla 23. Historia de los líquidos producidos para la prueba.

NÚMERO DE MUESTRA	TIEMPO DE CORRIDA (h)	TEMPERATURAS MEDIAS PONDERADAS (°C)	ACEITE (g)	AGUA (g)	MASA DE LÍQUIDO ACUMULADO (g)
1	5.95	262.9	0.00	0.57	0.57
2	8.22 - 8.50	357.1 - 357.7	2.14	4.59	7.30
3	28.85	351.1	0.40	0.50	8.20
4	Fin	21	9.16	4.74	22.10
Líneas y trampa			6.28	3.44	9.72
Total Fluidos recuperados (g)			17.98	13.84	31.82

Fuente: Autor. Modificado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO #24. Abril, 2011.

En la figura 13 se muestra un diagrama entrada – salida de la prueba.

Figura 13. Diagrama entrada – salida para el reactor HPRT0.



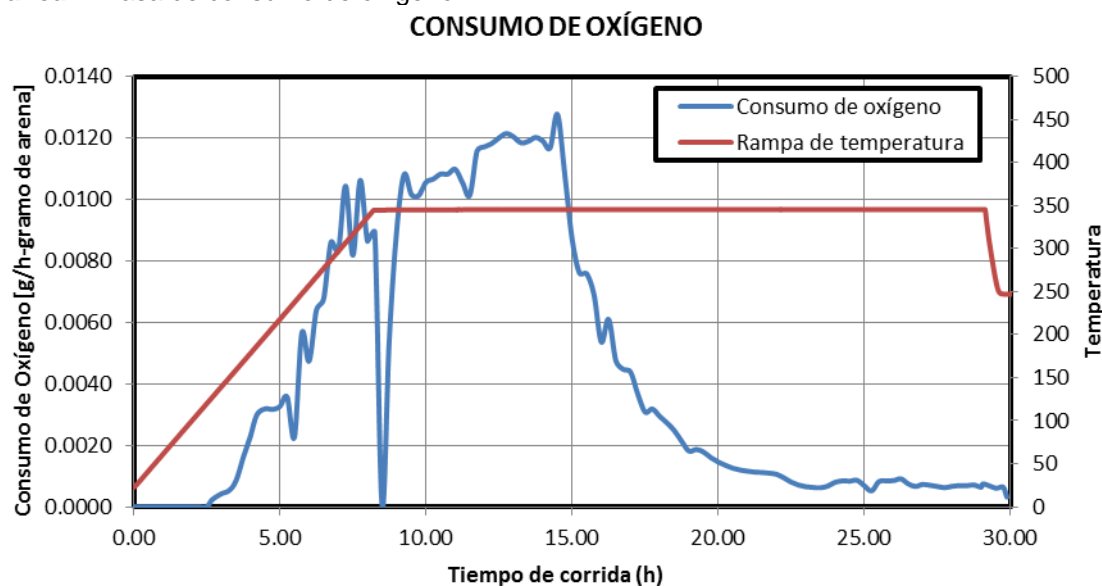
Fuente: Autor.

Los parámetros de reacción en función de la tasa de consumo de oxígeno para la prueba se presentan en la Tabla 24 y el Gráfico 4. En estos parámetros se identificaron las regiones de absorción de oxígeno y los parámetros cinéticos tipo Arrhenius. Se desarrollaron reflejando: (a) la absorción total de oxígeno, (b) la absorción de oxígeno en la formación de óxidos de carbono, (c) la absorción de oxígeno que forma la combinación de productos de reacciones LTO y agua, y (d) la tasa de carbono consumido.

Tabla 24. Parámetros de tasa de consumo de oxígeno para la prueba RTO.

PARÁMETRO	CONSUMO TOTAL	O ₂ A CO _x	O ₂ A (LTO + H ₂ O)	CARBONO CONSUMIDO
Tign (Temperatura de aparente generación de calor) °C	157	157	157	157
Tasa de absorción o consumo a 150°C (g O ₂ /h-g arena)	3.12 x 10 ⁻³	8.29 x 10 ⁻⁴	2.41x10 ⁻⁴	3.47 x 10 ⁻⁴
Rango de temperatura para los parámetros de Arrhenius (°C)	58.0 - 127	58.0 - 88.4	58.0 - 127	58.0 - 88.4
Energía de activación "E" (kJ/mol)	55419	49539	51898	49593
Factor pre- exponencial "A" (g O ₂ /h-g arena)	6.05 x 10 ⁴	438.9	1.72 x 10 ⁴	164.7
Rango de temperatura para los parámetros de Arrhenius (°C)	127 - 152	88.4 -127	127 - 165	88.4 - 127
Energía de activación "E" (kJ/mol)	-5170	99961	-6662	99501
Factor pre- exponencial "A" (g O ₂ /h-g arena)	7.18 x 10 ⁻⁴	8.82 x10 ⁹	3.63 x 10 ⁻⁴	3.15 x 10 ⁹
Rango de temperatura para los parámetros de Arrhenius (°C)	152 - 194	127 - 152	165 - 194	127 - 152
Energía de activación "E" (kJ/mol)	29027	9692	27314	9684
Factor pre- exponencial "A" (g O ₂ /h-g arena)	10.7	1.30 x 10 ⁻²	4.07	5.44 x 10 ⁻³
Rango de temperatura para los parámetros de Arrhenius (°C)		152 - 194		152 - 194
Energía de activación "E" (kJ/mol)		47258		47132
Factor pre- exponencial "A" (g O ₂ /h-g arena)		536.3		217.3

Gráfica 4. Tasa de consumo de oxígeno.



4.2.2. Análisis de resultados.

A partir de los resultados obtenidos en la prueba RTO se observa lo siguiente:

- El frente de temperatura de HTO viajó a través del núcleo, con una temperatura máxima de 496 °C en la zona 6. Durante este período se define bien el frente térmico, se puede suponer una alta formación de óxidos de carbono, con lo que se infiere que las reacciones de oxidación están dominando sobre las de adición.
- Las reacciones de alta temperatura de oxidación (HTO) dominan bajo el mecanismo de rompimiento de enlaces y formación de óxidos de carbono y agua.
- La velocidad del frente de oxidación se calculó en 0,0509 m / h, con base al paso del frente en 460 °C.
- La tasa máxima de cambio de temperatura observada en cualquiera de los experimentos fue de 80,3°C / min (Zona 6).
- El líquido de la muestra de crudo Colombiano producto del proceso parece haber experimentado una notable mejora (*upgrading*), en comparación con la muestra de aceite original; aumento de la cantidad de saturados y cantidad de hidrocarburos más livianos.
- Por medio de la identificación de las regiones de absorción de oxígeno se pueden inferir las zonas donde predominan los diferentes tipos de reacción de adición, craqueo y oxidación.

- Con los resultados de la prueba es posible determinar las cantidades de sustancias generadas, producidas y consumidas en el transcurso de la reacción.

4.3. CONSIDERACIONES DEL MODELO CINÉTICO

De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos en laboratorio fue posible plantear un modelo cinético bajo las siguientes consideraciones:

1. La cinética es el fenómeno predominante en el proceso CIS, ya que el proceso que ocurra más lentamente determina la velocidad de reacción. El área de contacto del hidrocarburo y el oxígeno es grande³² en el medio poroso, por lo cual el fenómeno de la difusión y dispersión del oxígeno en el medio (transferencia de materia) es un proceso que ocurre muy rápidamente.
2. Se escoge una cinética de primer orden, pues la diferencia entre la concentración de combustible quemado y la concentración inicial de crudo es muy pequeña³³, por lo tanto la relación se considera lineal.
3. La influencia de la concentración de oxígeno (en función de la presión parcial) puede tomar valores entre 0,5 – 1,0 sin una variación significativa en la velocidad de reacción.³⁴
4. Los parámetros cinéticos iniciales se obtienen a partir de la prueba ARC (Calorimetría de Ritmo Acelerado), los cuales son función de la Temperatura de reacción.³⁵

³² MAHMOUD K, Dabbous, PAUL F. Fulton. Low-Temperature –Oxidation Reaction kinetics and effects on the In Situ Combustion process. SPE 4143.

³³ BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut français du pétrole publications. Editions Technip. 1986.

³⁴ MAHMOUD K, Dabbous, PAUL F. Fulton. Low-Temperature –Oxidation Reaction kinetics and effects on the In Situ Combustion process. SPE 4143.

³⁵ BELGRAVE, J. MOORE, G. URSENBACH, M. BENNION, W. A Comprehensive approach in situ combustion modeling. SPE 20250. 1990.

4.4. CONSIDERACIONES DEL MODELO DE REACCIONES

De acuerdo al análisis estequiométrico de los resultados obtenidos en laboratorio fue posible plantear un modelo de reacciones bajo las siguientes consideraciones:

1. Se realiza una agrupación por pseudocomponentes para el modelo, puesto que reacciones elementales complican el modelo y no aportan un resultado significativo en la representación del fenómeno químico.³⁶
2. En las reacciones de adición, el oxígeno no es suficiente para contactar el hidrocarburo produciendo compuestos parcialmente oxidados de alto peso molecular.³⁷
3. En las reacciones de cracking térmico ocurren procesos de deshidrogenación y craqueo, con producción de coque, compuestos de alto peso molecular, liberación de gases e hidrógeno.³⁸
4. En las reacciones de oxidación a alta temperatura ocurren rompimientos de enlaces con formación de óxidos de carbono, vapor de agua y alta liberación de energía.³⁹

4.5. SELECCIÓN DE MODELOS

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización del crudo y las pruebas RTO, se plantea un diseño experimental que combina los mejores modelos que pueden representar el comportamiento oxidativo de un crudo Colombiano.

³⁶ R.G. Moore, C.J. Lareshen, M.G. Ursebach, S.A. Mehta and J.D.M. Belgrave, "Combustion/Oxidation Behaviour of Athabasca Oil Sands Bitumen", SPE Reservoir Eval. & Eng., Vol. 2, No. 6, December 1999, p 565-572.

³⁷ MILLOUR, MOORE, URSENBACH et al. An expanded compositional model for low – temperature oxidation of Athabasca bitumen. JCPT 81-03-02.

³⁸ MAMORA, Daulat D. Kinetics of in situ combustion. Universidad de Stanford, 1993. Disertación, departamento de ingeniería de petróleo. Tesis doctorado.

³⁹ BENHAM & POETTMANN. The thermal recovery process – An analysis of laboratory Combustion data. SPE 1022-G, 1958.

El diseño experimental se encuentra en la tabla 25, la agrupación por pseudocomponentes escogida consiste en dividir la fracción más liviana del crudo en máltenos y la fracción más pesada en Asfáltenos.

Tabla 25. Modelos de reacción seleccionados.

REGIMEN DE REACCIÓN			
MALTENOS Y ASFALTENOS	ADICIÓN	PIRÓLISIS O CRACKING TÉRMICO	ROMPIMIENTO “BOND SCISSION”
MODELO 1	Adegbesan	Hayashatani	Belgrave y Moore
MODELO 2	Belgrave y Moore	Belgrave y Moore	Belgrave y Moore
MODELO 3	Belgrave y Moore	Kapadia	Belgrave y Moore
MODELO 4	Belgrave y Moore	Belgrave y Moore	Mamora
MODELO 5	Belgrave y Moore	Kapadia	Mamora
MODELO 6	Belgrave y Moore	Belgrave y Moore	Thomas
MODELO 7	Belgrave y Moore	Kapadia	Thomas

Los modelos seleccionados son viables según la caracterización realizada al crudo pesado para representar el comportamiento oxidativo y las principales reacciones que tendrían como producto final los compuestos de salida de la prueba RTO, sin embargo estos modelos presentan falencias y no es posible representar la combustión in situ de un crudo pesado de las características de este estudio, además dicha estequiometría y parámetros cinéticos asociados a estos modelos no representan adecuadamente los pesos moleculares y las relaciones de consumo de la prueba experimental realizada, esto se debe principalmente a que los estudios previamente realizados pertenecen a características propias del Bitumen de Athabasca. Por esta razón es necesario el planteamiento de un nuevo modelo cinético para un crudo pesado Colombiano, el cual se muestra a continuación.

4.6. MODELO CINÉTICO PARA UN CRUDO COLOMBIANO

El modelo cinético propuesto es un modelo pseudohomogéneo, el cual no tiene en cuenta los fenómenos de transferencia de masa, sino únicamente los fenómenos químicos que ocurren. La estequiometría se basa en la relación de pesos moleculares de los pseudocomponentes, dicha agrupación consta de máltenos, asfáltenos y una fracción gas. Esta agrupación se escogió, ya que el crudo pesado evaluado presenta una mezcla compleja de hidrocarburos que no permite construir un modelo de reacciones por moléculas fundamentales, los cuales añadirían mayor complejidad y no aportarían significativamente en la representación del comportamiento oxidativo del aceite.

La cinética planteada es experimental y no guarda una relación directa con el modelo de reacciones, debido a su complejidad, este depende de la tasa de consumo de reactivos y producción de productos.

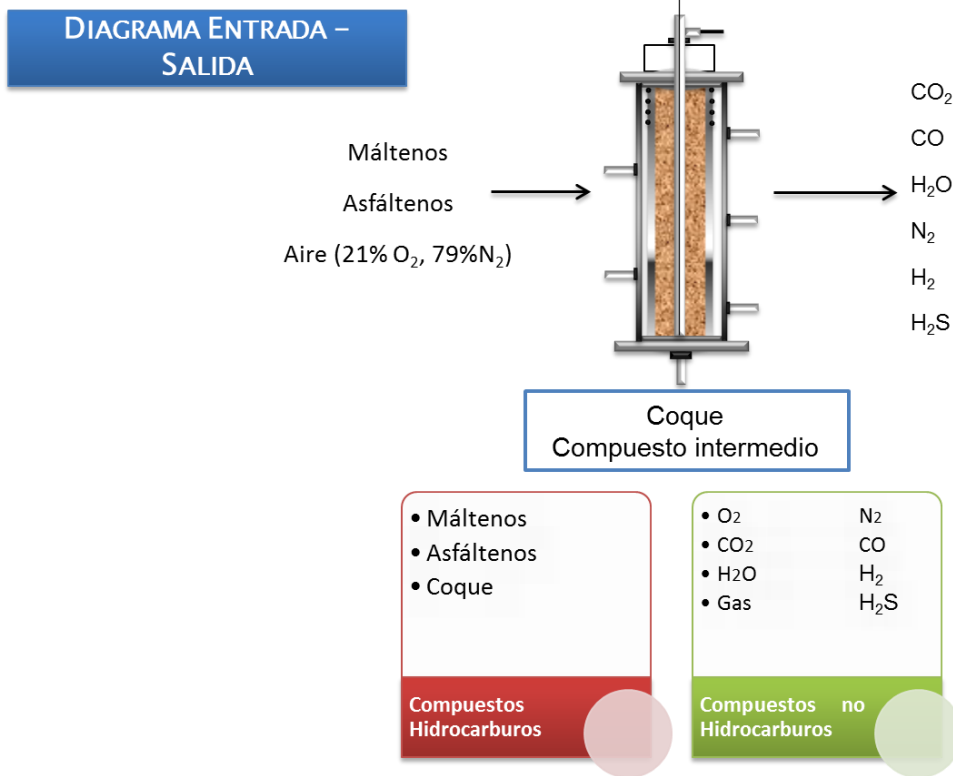
El mecanismo de reacción consta de reacciones en cadena, paralelas, en serie que ocurren en distintos rangos de temperatura simultáneamente.

El ajuste obtenido en este modelo se basa en las concentraciones de óxidos de carbono, agua, oxígeno y perfiles de temperatura. Por lo tanto el coque constituye un compuesto hipotético con una relación C/H alta, acorde a los resultados obtenidos en la prueba cinética RTO.

En la figura 14 se presentan los compuestos más importantes planteados acorde a los pesos moleculares de los pseudocomponentes.

El modelo cinético propuesto consta de seis reacciones: dos reacciones en el régimen de adición, tres reacciones del régimen de cracking y una reacción de rompimiento de enlaces (figura 14).

Figura 14. Diagrama entrada - salida con los compuestos más importantes del modelo.

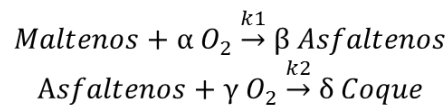


Fuente: Autor.

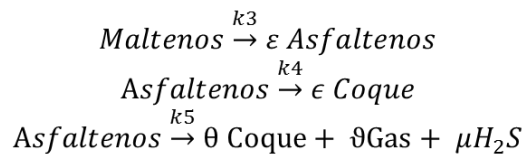
Figura 15. Propuesta de modelo cinético para un crudo pesado Colombiano.

PROPUESTA DE MODELO CINÉTICO

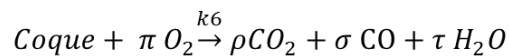
MODELO LTO



MODELO ITO



MODELO HTO



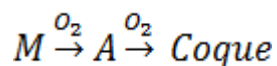
Fuente: Autor.

4.6.1. Modelo cinético LTO

Se plantean dos reacciones principales, en las que los reactivos, caracterizados por el crudo presentan una oxidación parcial en la zona inicial de la oxidación (a bajas temperaturas), son reacciones de adición. A continuación se presenta el mecanismo de reacción planteado, el modelo de reacciones y el modelo cinético.

4.6.1.1. Mecanismo de reacción

Se plantea el siguiente mecanismo de reacción; en él se observa una reacción en cadena en donde los máltenos reaccionan con el oxígeno formando asfáltenos, y con un adición mayor de oxígeno, se obtiene un producto pesado denominado Coque.



Dónde:

$M = \text{Máltenos}$

$A = \text{Ásfaltenos}$

4.6.1.2. Modelo estequiométrico

Los coeficientes estequiométricos fueron determinados de acuerdo a los pesos relativos de los componentes del crudo, estos se muestran en la tabla 26. Este modelo consta de dos reacciones en serie, las cuales producen coque y asfáltenos.

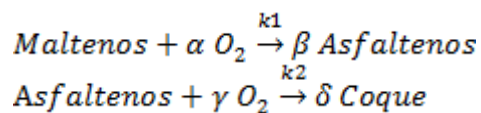


Tabla 26. Coeficientes estequiométricos modelo LTO.

Reacción	Maltenos	Asfaltenos	O ₂	Coque
1	1	$\beta = 0,2704$	$\alpha = 1,622$	0
2	0	1	$\gamma = 6,209$	$\delta = 81,26$

4.6.1.3. Modelo cinético

El modelo cinético es de tipo empírico, se determinó en función del consumo de reactivos y producción de compuestos. Los coeficientes estequiométricos para la Ley de Arrhenius se muestran en la tabla 27.

$$\frac{d C_A}{dt} = k_1 C_M^a P_{O_2}^b - k_2 C_A^c P_{O_2}^d$$

$$\frac{d C_{Coque}}{dt} = k_2 C_A^e P_{O_2}^f$$

$$\frac{d C_M}{dt} = k_1 C_A^g P_{O_2}^h$$

$$k_i = A_i \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \right] \quad i = 1,2$$

Tabla 27. Coeficientes estequiométricos modelo LTO.

	Factor de colisión (A) [s ⁻¹]	Energía de Activación (E _A) [kJ/kmol]	Orden de Reacción
k ₁	6,819*10 ³	8,673*10 ⁴	a, c = 1, b, d = 0.5
k ₂	2.133*10 ⁻¹⁰	1,856*10 ⁵	e, g = 1, f, h = 0.5

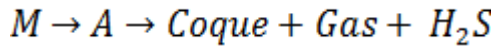
4.6.2. Modelo cinético ITO

En este modelo se plantean tres reacciones principales, en las que los reactivos, caracterizados por el crudo presentan craqueo térmico, son reacciones de condensación y deshidrogenación principalmente. A continuación se presenta el mecanismo de reacción planteado, el modelo de reacciones y el modelo cinético.

4.6.2.1. Mecanismo de reacción

Se plantea el siguiente mecanismo de reacción; en él sucede una reacción en cadena, en la que la fracción de máltenos del crudo sufre un craqueo térmico

produciendo compuestos más pesados (Coque), liberación de gases hidrocarburos y H₂S.



4.6.2.2. Modelo estequiométrico

El modelo de reacciones consta de dos reacciones en serie y dos en paralelo, en la primera etapa los máltenos producen asfáltenos, los cuales a su vez se disocian en dos reacciones en paralelo, produciendo en la primera únicamente coque y en la segunda gas hidrocarburo, H₂S y Coque. En la tabla 28 se presentan los coeficientes estequiométricos de estas reacciones.

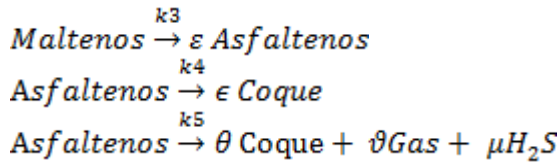


Tabla 28. Coeficientes estequiométricos modelo ITO.

Reacción	Maltenos	Asfaltenos	Coque	Gas	H ₂ S
1	1	$\varepsilon = 0,2128$	0	0	0
2	0	1	$\epsilon = 66,65$	0	0
3	0	1	$\theta = 66,55$	$\vartheta = 0,001$	$\mu = 0,009$

4.6.2.3. Modelo cinético

Se plantea un modelo cinético de primer orden, en función de las concentraciones y presiones parciales de los componentes gaseosos, en la tabla 29 se encuentran los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_M^a - k_4 C_A^b - k_5 C_A^c$$

$$\frac{dC_{\text{Coque}}}{dt} = k_4 C_A^d + k_5 C_A^e$$

$$\frac{dP_{\text{Gas}}}{dt} = k_5 C_A^f$$

$$\frac{d P_{H_2S}}{dt} = k_5 C_A^g$$

Tabla 29. Parámetros cinéticos del régimen ITO.

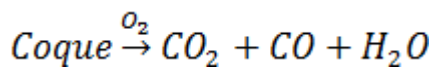
	Factor de colisión [s ⁻¹]	Energía de Activación [kJ/kmol]	Orden de reacción
k ₃	9,092*10 ¹²	23470	a = 1
k ₄	4.064*10 ⁹	177200	a, c = 1
k ₅	1.362*10 ⁹	176300	f, g = 1

4.6.3. Modelo cinético HTO

En este modelo se plantea una reacción principal, en la que se realiza la combustión parcial del coque, en esta ocurre rompimiento de enlaces por la adición de oxígeno y la temperatura a la que se encuentra el reactor. A continuación se presenta el mecanismo de reacción, el modelo de reacciones y el modelo cinético planteado.

4.6.3.1. Mecanismo de reacción

Se plantea el siguiente mecanismo de reacción; en él se observa una reacción en cadena, en la que el coque producto de las reacciones anteriores una vez reacciona con el oxígeno da lugar al desprendimiento de energía, producción de agua y compuestos altamente oxidados como el dióxido de carbono y monóxido de carbono.



4.6.3.2. Modelo estequiométrico

Se plantea un modelo de reacción de combustión parcial, los coeficientes estequiométricos (tabla 30) están dados por la relación H/C, la relación de pesos moleculares y de consumo de la prueba RTO.

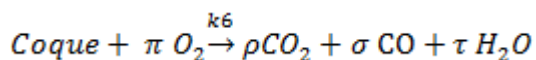


Tabla 30. Coeficientes estequiométricos modelo HTO.

Reacción	Coque	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1	1,284	0,798	0,202	0,77

4.6.3.3. Modelo cinético

El coque, combustible de la reacción produce una gran cantidad de energía y su velocidad está determinada por la producción de óxidos de carbono y agua. La cinética es de primer orden con respecto al coque y de 0.5 respecto al oxígeno. Los parámetros cinéticos se presentan en la tabla 31.

$$k_i = A_i \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right] \quad i = 6$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = k_6 C_{Coque}^a P_{O_2}^b$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = k_6 C_{Coque}^c P_{O_2}^d$$

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = k_6 C_{Coque}^e P_{O_2}^f$$

Tabla 31. Parámetros cinéticos del régimen HTO.

	Factor de colisión [s ⁻¹]	Energía de Activación [kJ/kmol]	Orden de Reacción
k ₆	6,819*10 ³	8,673*10 ⁴	a, c = 1, b, d = 0.5

5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Se toma como referencia el modelo cinético propuesto en el capítulo anterior y el software creado al interior del Grupo de Investigación Recobro Mejorado; AIPES 1.0. En el módulo cinético de este software se había empezado a trabajar en la determinación de parámetros cinéticos; sin embargo, no se llegó a un resultado satisfactorio, principalmente por falencias en el modelo analítico de cálculo, por lo tanto en este trabajo se revisó y replanteó el modelo analítico de determinación de parámetros cinéticos del módulo de pruebas de laboratorio del software AIPES de GRM, con el fin de establecer el comportamiento del crudo en cuestión y así poder realizar una evaluación previa del modelo cinético planteado. Como resultado de este trabajo se obtuvo un módulo de determinación de parámetros cinéticos completamente nuevo, el cual constituye una herramienta software muy importante en el desarrollo de futuras investigaciones en el tema.

5.1. ANÁLISIS DEL MODELO ANALÍTICO DE LA PRUEBA RTO

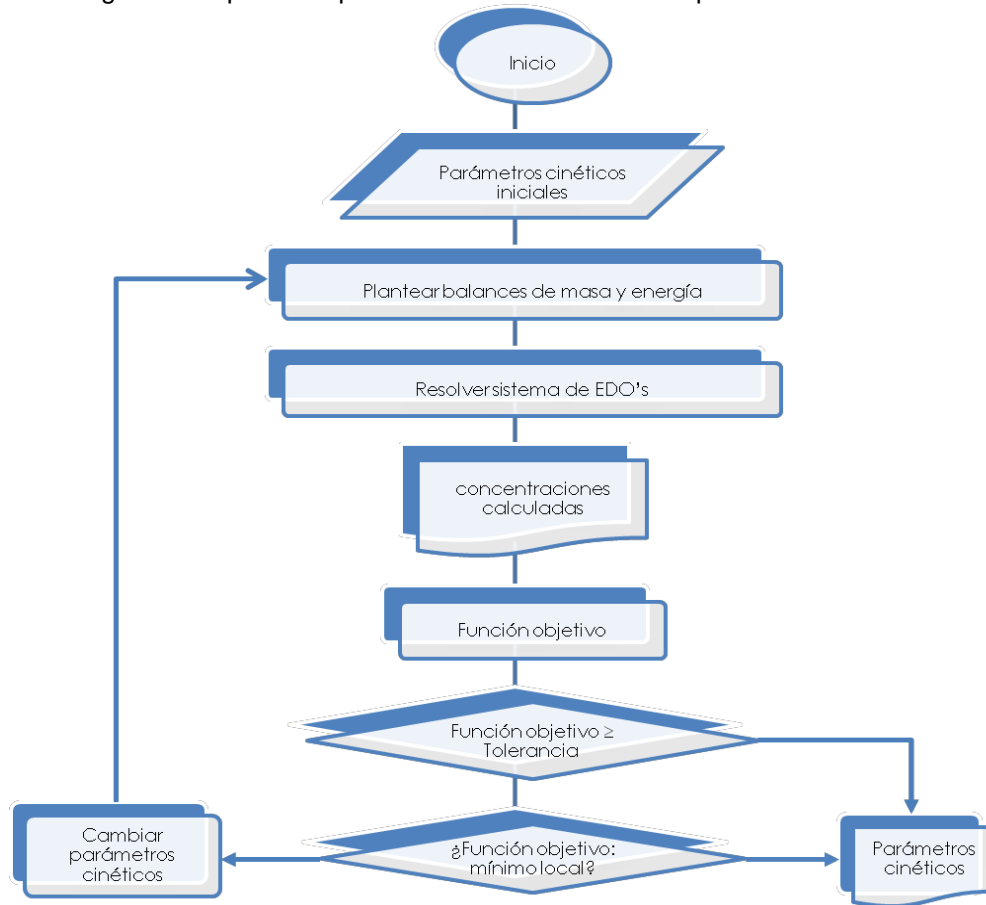
Ante la necesidad de ECOPETROL-ICP de estudiar y corroborar los resultados de las pruebas RTO, se propone el desarrollo de una herramienta computacional que permita el cálculo de los parámetros cinéticos, la cual debe ser validada con los datos experimentales de la prueba RTO realizada en la Universidad de Calgary.

Se han desarrollado trabajos anteriores a nivel de revisión de pruebas de laboratorio por Joya⁴⁰ del Grupo de Investigación de Recobro Mejorado, quien intentó ajustar el comportamiento del crudo implementado en la prueba, utilizando el modelo de BELGRAVE para hallar parámetros cinéticos, aunque no han sido del todo satisfactorios, se considera que se ha obtenido un gran avance puesto que se han desarrollado algoritmos que se toman como base para ajustarlos, validarlos y continuar con la investigación.

⁴⁰ Joya Jiménez, Diana Cristina. Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ. UIS, 2012.

El diagrama de flujo de la herramienta computacional se muestra en la figura 16.

Figura 16. Diagrama del proceso que realiza la herramienta computacional.



Fuente: Joya Jiménez, Diana Cristina. Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ. UIS, 2012.

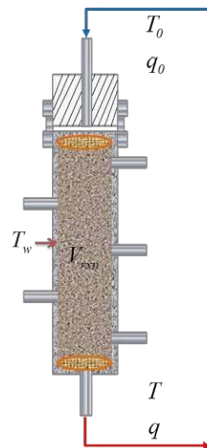
Este esquema permite la organización de los datos y las secuencias a seguir para el desarrollo del software.

5.1.1. Definición del sistema

El sistema se define como un reactor semicontinuo con entrada de aceite solo al inicio de la prueba e inyección continua de aire y salida continua de productos (Figura 17), las propiedades de la mezcla reaccionante cambian con el tiempo, pero no con la longitud del reactor debido a que la cantidad de crudo/roca empacado debe ser lo suficientemente pequeña para evitar

desviaciones de la temperatura programada⁴¹, por lo tanto, la única dimensión que se consideró fue el tiempo. Las reacciones tienen control cinético, los granos de arena le confieren gran área superficial de reacción por lo tanto no existen limitaciones difusionales. En este modelo se consideran dos fases: una fase inmóvil constituida por el sistema crudo/roca, y una fase móvil constituida por los gases.

Figura 17. Reactor Semicontinuo.



Fuente: Joya Jiménez, Diana Cristina. Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de CIS. UIS, 2012.

5.2. DESARROLLO DEL ALGORITMO

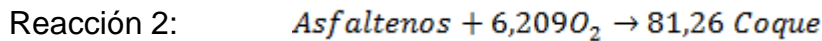
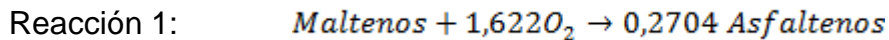
Para el desarrollo del algoritmo de cálculo de parámetros cinéticos se partió del esquema de reacción propuesto, algunas propiedades y composiciones del crudo y demás condiciones particulares de la prueba experimental realizada.

5.2.1. Esquema de reacción

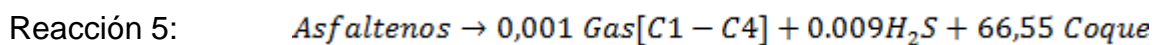
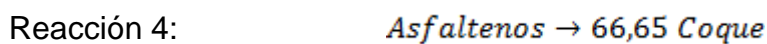
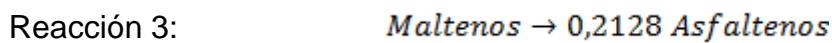
El modelo que se va a utilizar para la determinación de los parámetros cinéticos es el **Modelo de M. C. RUIZ (2013)**.

⁴¹ BAZARGAN M., CHEN B., CINAR M., GLATZ G., LAPENE A., ZHU Z., CASTANIER M. and KOVSCEK R. A combined experimental and simulation workflow to improved predictability of in situ combustion. Society of Petroleum Engineers Journal, SPE 144599. 2011.

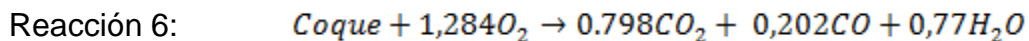
Reacciones LTO



Reacciones ITO



Reacciones HTO



Las constantes de la ecuación de la capacidad calorífica para cada uno de los componentes de la fase inmóvil y móvil se presentan en las tablas 32 y 33.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \left[\frac{cal}{gmol \cdot K} \right] \quad (Ec. 8)$$

Tabla 32. Parámetros para la ecuación de capacidad de los componentes de la fase inmóvil.

Componente	a	b	c	d
Asfáltenos	6.010×10^2	0	0	0
Máltenos	2.376×10^2	0	0	0
Coque	7.950×10^{-1}	1.287×10^{-2}	-1.042×10^{-5}	3.503×10^{-9}

Fuente: Belgrave J., Moore R., Ursenbach M., and Bennion D., U. of Calgary. A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. SPE 20250. 1990.

Tabla 33. Parámetros para la ecuación de capacidad de los componentes de la fase móvil.

Componente	a	b	c	D
Oxígeno	6.713	-0.879×10^{-6}	4.170×10^{-6}	-2.544×10^{-9}
Nitrógeno	6.903	-0.03753×10^2	0.193×10^5	-0.6861×10^9
Gas	4.728	1.754×10^2	-1.338×10^{-5}	4.097×10^9

Fuente: Belgrave J., Moore R., Ursenbach M., and Bennion D., U. of Calgary. A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. SPE 20250. 1990.

Los calores de reacción para el esquema M.C. Ruiz (2013) son:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{maltenos} = 611407,62 \frac{kJ}{kmol} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{asfaltenos} = 2.34 * 10^6 \frac{kJ}{kmol} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_4 = \Delta H_5 = 0 \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\Delta H_6 = \Delta H_{coque} = 446748,31 \frac{kJ}{kmol} \quad (\text{Ec. 12})$$

5.2.2. Cálculo de factor de frecuencia y energía de activación

Para la determinación de parámetros cinéticos se realizaron los siguientes ajustes al modelo analítico:

1. Se restringe la determinación de parámetros cinéticos a la zona de reacción que se evalúa (LTO, ITO y HTO).
2. La concentración inicial de coque es cero. Esta varía en función de las reacciones que ocurren a lo largo del reactor.
3. El parámetro de ajuste para la determinación de parámetros cinéticos es función de la composición y por tanto de la conversión.
4. La temperatura utilizada para el cálculo fue el resultado del promedio de las termocupas presentes en el reactor PFR, distinguiendo las reacciones por el tiempo experimental en el que ocurren, en resumen se distinguen 3 etapas de la siguiente manera:
 - a. Al principio, las dos reacciones suceden simultáneamente y corresponden a régimen LTO.
 - b. La tercera, cuarta y quinta reacción corresponden al régimen ITO.
 - c. El último período registrado corresponden al régimen HTO.

En el modelo analítico planteado se establecen los parámetros cinéticos iniciales, como el factor de frecuencia (A), la energía de activación (Ea), y los órdenes de reacción respecto a la concentración de hidrocarburo (m) y a la presión parcial de oxígeno (n). Esos parámetros son necesarios para definir la constante de Arrhenius (en función de la temperatura).

$$k(i) = A(i) * e^{-\frac{Ea(i)}{RT}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Dónde:

A_i = Factor pre-exponencial de cada reacción química (i = 1 a 6 para el modelo cinético).

Ea_i = Energía de activación de cada reacción química

n_1 y n_2 = órdenes de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno para las reacciones 1 y 2 respectivamente.

La ecuación que permite calcular la velocidad de cada reacción se presenta a continuación:

$$r_i = k_i [HC]^m * P_{O_2}^n \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde T es la temperatura en cada tiempo, [HC] es la concentración del hidrocarburo y PO_2 es la presión parcial del oxígeno.

Cada ecuación de velocidad de reacción se establece en forma general con la siguiente ecuación:

$$r_i = k_i [HC]^{m_i} * P_{O_2}^{n_i} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde k_i es la ecuación de Arrhenius, [HC] es la concentración de la fracción de hidrocarburo, PO_2 es la presión parcial del oxígeno, m_i y n_i son los órdenes de reacción respecto a [HC] y a PO_2 respectivamente.

Las velocidades de reacción se dan por las siguientes ecuaciones:

$$r_1 = k_1 C_{malt} * P_{O_2}^{n1} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$r_2 = k_2 C_{asf} * P_{O_2}^{n2} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$r_3 = k_3 C_{malt} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$r_4 = k_4 C_{asf} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$r_5 = k_5 C_{asf} \quad (\text{Ec. 20})$$

$$r_6 = k_6 C_{coque} * P_{O_2} \quad (\text{Ec. 21})$$

Los órdenes de reacción para la fracción de hidrocarburos se muestran en la tabla 34.

Tabla 34. Órdenes de reacción para el modelo.

Reacción	HC	<i>m</i>	<i>n</i>
1	Máltenos	1	0,5
2	Asfáltenos	1	0,5
3	Máltenos	1	0
4	Asfáltenos	1	0
5	Asfáltenos	1	0
6	Coque	1	1

Los datos de entrada al software constituyen características de los componentes, flujos másicos, pesos moleculares entre otros, los cuales se muestran en las tablas 35, 36, y 37.

Tabla 35. Componentes.

COMPONENTE	FÓRMULA	FASE
Agua	H ₂ O	Gas
Asfáltenos		Oléico
Coque	CH _{1,54}	Oléico
Dióxido de Carbono	CO ₂	Gas
Gas*		Gas
Máltenos		Oléico
Monóxido de Carbono	CO	Gas
Nitrógeno	N ₂	Gas
Oxígeno	O ₂	Gas

Tabla 36. Características de los componentes.

COMPONENTE	PESOS MOLECULARES (g/mol)
Agua	18,02
Asfáltenos	903,2
Coque	13,13
Dióxido de Carbono	44,01
Gas	3,59
Máltenos	192,3
Monóxido de Carbono	28,01
Nitrógeno	28,01
Oxígeno	31,99

Tabla 37. Flujos másicos de los componentes.

COMPONENTE	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Fracción Molar Inicial
Agua	9,6	14,2	0,35
Asfáltenos	9,13	4,67	0,10
Coque	0	0,45	0
Dióxido de Carbono	0	0	0
Gas	0	0	0
Máltenos	29,57	13,65	0,89
Monóxido de Carbono	0	0	0
Nitrógeno	0	0	0,52
Oxígeno	0	0	0,14

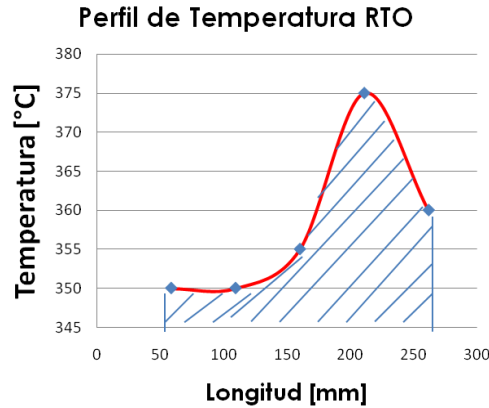
Hay otra serie de datos que se deben ingresar denominados condiciones de la prueba.

Tabla 38. Condiciones de la prueba.

Variable	Valor
Diámetro interno del reactor	25,4 mm
Longitud	456 mm
Caudal de aire $m^3(ST)/m^2h$	30,37
Presión del reactor kPa	24805
Temperatura de ignición °C	157
Tiempo inicial t_o	0.0 h
tiempo final t_f	29.08 h
Fracción molar del oxígeno en el aire	21,05%
Porosidad	40,05 %

Fuente: BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO #24. Abril, 2011.

Al graficar la temperatura promedio con respecto a la longitud del reactor se obtiene el siguiente comportamiento:



Ajustando la curva a una función polinómica, e integrando:

$$T_{prom} = \frac{1}{L} \int_{L_1}^{L_2} T(L) dL \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde T (L) es el ajuste de la curva.

$$T_{prom} = 294,707 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Se realizaron los siguientes balances para la conversión de la reacción:

$\frac{dX_1}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_1$	Conversión en el tiempo reacción 1
$\frac{dX_2}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_2$	Conversión en el tiempo reacción 2
$\frac{dX_3}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Maltenos}}{M_{Maltenos}^0} \cdot r_3$	Conversión en el tiempo reacción 3
$\frac{dX_4}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Asfaltenos}}{M_{Asfaltenos}^0} \cdot r_4$	Conversión en el tiempo reacción 4
$\frac{dX_5}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Asfaltenos}}{M_{Asfaltenos}^0} \cdot r_5$	Conversión en el tiempo reacción 5
$\frac{dX_6}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_6$	Conversión en el tiempo reacción 6

Se establecieron los valores iniciales, en este caso las conversiones iniciales son cero en las seis ecuaciones planteadas.

El balance de energía del modelo está dado por:

$$m_t \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^{NR} [(-\Delta H_i) r_i] + U_a (T_w - T) \quad (\text{Ec. 23})$$

En la cual la temperatura inicial es la temperatura de ignición.

La solución de las ecuaciones se realizó por medio del método numérico de RUNGE-KUTTA de cuarto orden a partir de los valores iniciales.

En esta misma se realizan los cálculos estequiometricos finales.

Fase móvil (flujos molares):

- Flujo de oxígeno

$$F_{O_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_6) \quad (\text{Ec. 24})$$

- Dióxido de Carbono

$$F_{O_2}^0 \left(\frac{f_6}{d_6} X_6 \right) \quad (\text{Ec. 25})$$

- Monóxido de Carbono

$$F_{O_2}^0 \left(\frac{g_6}{d_6} X_6 \right) \quad (\text{Ec. 26})$$

- Gas

$$e_5 \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_5 \quad (\text{Ec. 27})$$

- Agua

$$F_{O_2}^0 \left(\frac{h_6}{d_6} X_6 \right) \quad (\text{Ec. 28})$$

- Flujo total

$$F_T = F_{O_2} + F_{N_2} + F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + F_{H_2O} \quad (\text{Ec. 29})$$

- Presión Parcial de Oxígeno

$$P_{O_2} = \frac{F_{O_2}}{F_T} * P_{Reactor} \quad (\text{Ec. 30})$$

Fase inmóvil número de moles

- Máltenos

$$m_{Malt} = \frac{M_{Malt}^0}{MW_{Malt}} - F_{O_2}^0 \left(\frac{1}{d_1} \int_0^t X_1 dt \right) - \frac{M_{Malt}^0}{MW_{Malt}} X_3 \quad (\text{Ec. 31})$$

- Asfáltenos

$$m_{Asf} = \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} + F_{O_2}^0 \left(\frac{b_1}{d_1} \int_0^t X_1 dt - \frac{b_2}{d_2} \int_0^t X_2 dt \right) + b_3 \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_3 - \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_4 - \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_5 \quad (\text{Ec. 32})$$

- Coque

$$m_{Coque} = F_{O_2}^0 \left(\frac{c_2}{d_2} \int_0^t X_2 dt \right) + c_3 \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_3 - F_{O_2}^0 \left(\frac{c_6}{d_6} \int_0^t X_6 dt \right) \quad (\text{Ec. 33})$$

Concentraciones molares:

- Máltenos

$$C_{Malt} = \frac{m_{Malt}}{V_{Reactor}} \quad (\text{Ec. 34})$$

- Asfáltenos

$$C_{Asfalt} = \frac{m_{Asf}}{V_{Reactor}} \quad (\text{Ec. 35})$$

- Coque:

$$C_{Asf} = \frac{m_{Coque}}{V_{Reactor}} \quad (\text{Ec. 36})$$

Cálculo de la constante de Arrhenius

$$k(i) = A(i) * e^{-\frac{E_a(i)}{RT}} \quad i = 1, 2, 3 \dots, 6 \quad (\text{Ec. 37})$$

Cálculo de la velocidad de reacción

Se incorporan estos valores dentro de las ecuaciones de conversión para luego resolverlas por Runge-Kutta.

$$\frac{dX_i}{dt} = \left[\frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_i \right]^p * \left[A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{HC_i}}{M_{HC_i}^0} \cdot r_i \right]^q \quad (\text{Ec. 38})$$

- Si hay fase móvil con coeficiente estequiométrico negativo (-) → p=1 y q=0.
- Si **no** hay fase móvil con coeficiente estequiométrico negativo (-) → p=0 y q=1.

Los balances de masa y energía para el modelo.

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_1 \quad (\text{Ec. 39})$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_2 \quad (\text{Ec. 40})$$

$$\frac{dX_3}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Maltenos}}{M_{Maltenos}^0} \cdot r_3 \quad (\text{Ec. 41})$$

$$\frac{dX_4}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Asfaltenos}}{M_{Asfaltenos}^0} \cdot r_4 \quad (\text{Ec. 42})$$

$$\frac{dX_5}{dt} = A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{Asfaltenos}}{M_{Asfaltenos}^0} \cdot r_5 \quad (\text{Ec. 43})$$

$$\frac{dX_6}{dt} = \frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_6 \quad (\text{Ec. 44})$$

Para el modelo, el balance de energía quedaría expresado así:

$$m_t \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = V [(-\Delta H_1)r_1 + (-\Delta H_2)r_2 + (-\Delta H_3)r_3 + (-\Delta H_4)r_4 + (-\Delta H_5)r_5 + (-\Delta H_6)r_6] + U_a (T_W - T) \quad (\text{Ec. 45})$$

$$m_t \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^{NR} [(-\Delta H_i)r_i] + U_a (T_W - T) \quad (\text{Ec. 46})$$

Donde:

\bar{C}_p está dada por la siguiente expresión:

$$C_p, M = \sum c_{pi} x_i \quad (\text{Ec. 47})$$

$$C_{pi} = \sum(xa + xbT + xcT^2 + xdT^3) \quad (\text{Ec. 48})$$

C_{pM} es la capacidad calórica de la mezcla (cal/mol°K)

C_{pi} es la capacidad calórica del componente i (cal/mol°K).

x_i es la fracción molar del componente i

- m_t es la masa total de la muestra dentro del reactor
- V es el volumen del reactor
- Ua es el coeficiente de transferencia de energía
- T_w es la temperatura en la pared del reactor
- T es la temperatura en cada tiempo

Finalmente, en la tabla 39 y 40 se muestran los parámetros cinéticos del modelo cinético planteado, factor de frecuencia y energía de activación respectivamente.

Tabla 39. Factor de frecuencia para las reacciones de adición, craqueo térmico y combustión de coque.

Reacción	Factor de frecuencia		
	Variable	Valor	Unidades
1	A(1)	1000	$s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$
2	A(2)	80000	$s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}$
3	A(3)	$1,3917 \cdot 10^{15}$	s^{-1}
4	A(4)	$1,3917 \cdot 10^{15}$	s^{-1}
5	A(5)	$1,3917 \cdot 10^{15}$	s^{-1}
6	A(6)	$4 \cdot 10^{-1}$	s^{-1}

Tabla 40. Energía de activación para las reacciones de adición, craqueo térmico y combustión de coque.

Reacción	Energía de Activación		
	Variable	Valor	Unidades
1	Ea(1)	80,78	kJ/kmol
2	Ea(2)	72417	kJ/kmol
2	Ea(3)	209500	kJ/kmol
4	Ea(4)	209500	kJ/kmol
5	Ea(5)	209500	kJ/kmol
6	Ea(6)	34500	kJ/kmol

Tabla 41. Constantes de velocidad.

Reacción	Constantes de velocidad	
	Variable	Valor
1	k(1)	0,717
2	k(2)	1,802E-24
2	k(3)	2,338E-06
4	k(4)	0,00020
5	k(5)	8,252E-05
6	k(6)	2,291E-06

6. MODELO DE SIMULACION NUMÉRICA DE PRUEBAS RTO

En la presente investigación se desarrolló y resolvió un modelo numérico implícito de una prueba RTO (*Ramped Temperature Oxidation*) que reproduce lo más representativo posible el modelo físico experimental a partir del simulador de yacimientos CMG 2012 (BUILDER, STARS, WINPROP y RESULTS), esta herramienta fue útil para comparar las predicciones del modelo cinético planteado, ya que permite integrar el comportamiento PVT de los fluidos y las propiedades del medio poroso al comportamiento químico del proceso, además es posible visualizar dichos resultados con los resultados obtenidos experimentalmente.

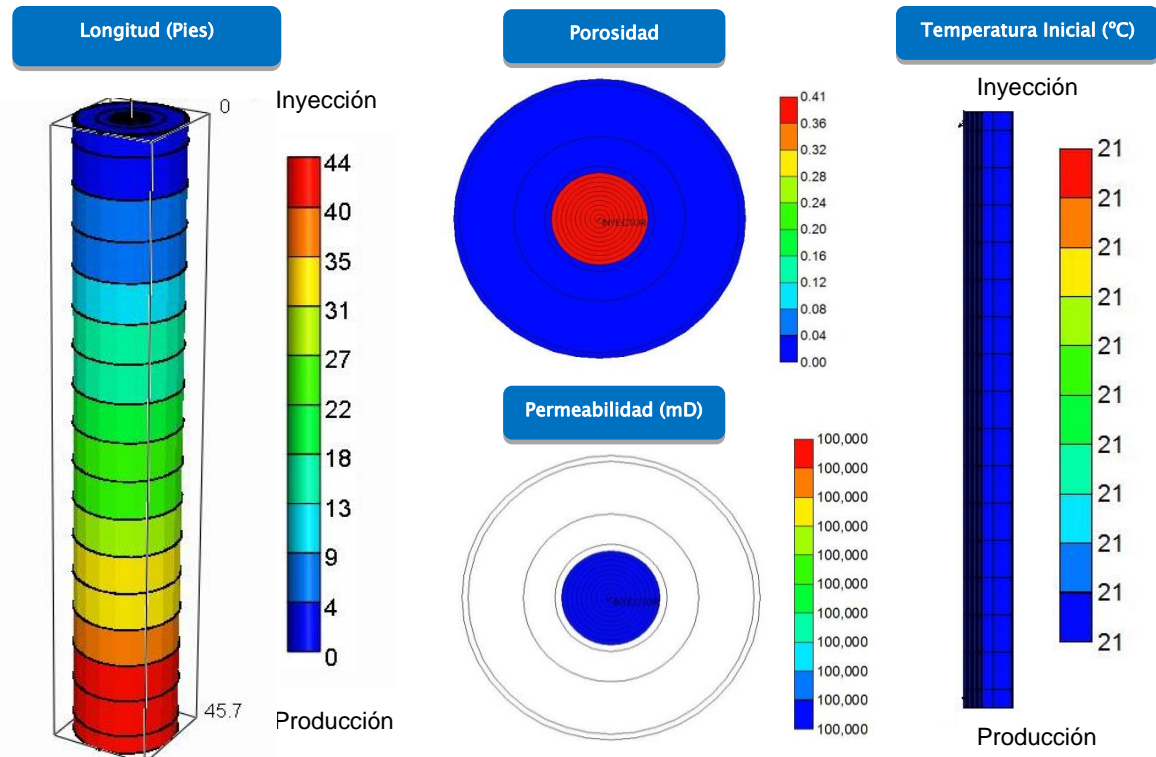
6.1. DESARROLLO DEL MODELO DE SIMULACIÓN

A continuación se presentan las propiedades y características del modelo de simulación: enmallado, modelo de fluidos, modelo de reacciones, interacción roca-fluido, condiciones iniciales y calendario de inyección - producción. Por último se presenta una comparación entre los archivos históricos y los resultados iniciales obtenidos mediante el modelo de simulación.

6.1.1. Propiedades del modelo de simulación

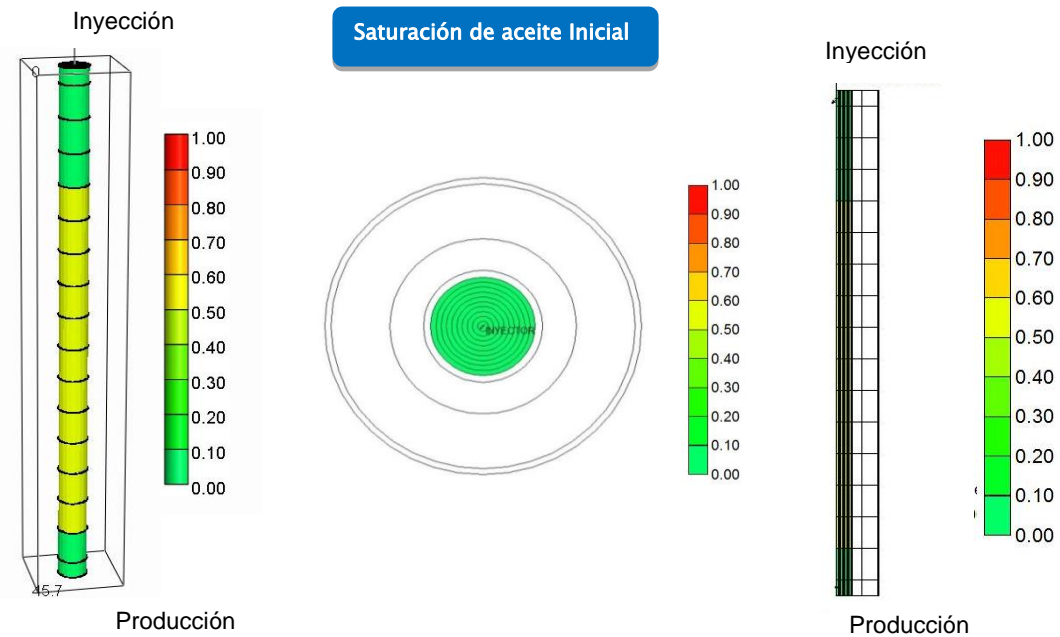
La configuración de la prueba RTO en la simulación numérica representa la muestra (arena empacada), el contenedor de acero, el bloque de aluminio y en el anillo externo el aislante, con el fin de mantener el reactor lo más adiabático posible para descartar la influencia de una transferencia de calor con los alrededores. En las figuras 18 y 19 se presenta la configuración del grid, principales propiedades petrofísicas y la distribución del aceite en el modelo de simulación.

Figura 18. Configuración del grid de simulación y propiedades petrofísicas.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Figura 19. Distribución del aceite en el modelo de simulación.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

En el modelo numérico se establecen las condiciones iniciales de presión y temperatura de la muestra, por lo tanto es posible generar una combustión controlada a través del reactor sin tener en cuenta las pérdidas de calor hacia los alrededores y así simular condiciones adiabáticas.

En la figura 18 se presentan vistas en 2D y 3D del sistema. En las tablas 42 y 43 se presentan las dimensiones del equipo experimental RTO y del grid.

Tabla 42. Dimensiones del equipo experimental.

DIMENSIONES DEL MODELO BASE		
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Longitud Tubo	45,60	cm
Diámetro Interno	2,21	cm
Radio de la muestra	1,11	cm
Espesor Acero	0,05	cm
Diámetro Total	2,32	cm

Fuente: Autor. Tomado de de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

Tabla 43. Propiedades del grid.

PROPIEDADES DEL GRID		
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Divisiones r	14	
Divisiones θ	1	
Divisiones K	17	
Espesor x Grid (k)	2,6824	cm
Total de Celdas	238	

Las propiedades térmicas de la roca y el acero además de la porosidad y permeabilidad se presentan en la tabla 44. Las propiedades térmicas tanto del medio poroso como del acero y el espacio anular no son reportadas en la información suministrada para la muestra de crudo, sin embargo se emplearon datos a partir de un modelo RTO suministrados por John Belgrave.

Tabla 44. Propiedades térmicas y petrofísicas del sistema.

PROPIEDADES TÉRMICAS Y PETROFÍSICAS DEL SISTEMA		
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Capacidad calorífica volumétrica M _(muestra)	2,28	J/cm ³ *°C
M _(Contenedor acero)	3,6	J/cm ³ *°C
M _(bloque aluminio)	3,44	J/cm ³ *°C
M _(aislante)	0,13	J/cm ³ *°C
Conductividad térmica K _(contenedor acero)	1152	J/cm-h-°C
Conductividad térmica K _(bloque aluminio)	14436	J/cm-h-°C
Conductividad térmica K _(aislante)	1,8	J/cm-h-°C
K _(roca)	252	J/cm-h-°C
K _(del aceite)	5,579	J/cm-h-°C
K _(del gas)	1,8	J/cm-h-°C
K _(del agua)	24,227	J/cm-h-°C
Porosidad _(muestra)	39,1	%
Permeabilidad i,j,k _(muestra)	14900	mD

Fuente: Tomado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

6.1.2. Propiedades interacción roca – fluido

Las propiedades del modelo de simulación en lo que respecta a la interacción roca – fluido se presentan en la tabla 45; no se tuvieron en cuenta efectos capilares, fenómenos de histéresis ni de adsorción. Como se observa en la gráfica 5 la roca es preferencialmente mojada por agua, lo que beneficia el proceso de extracción del crudo.

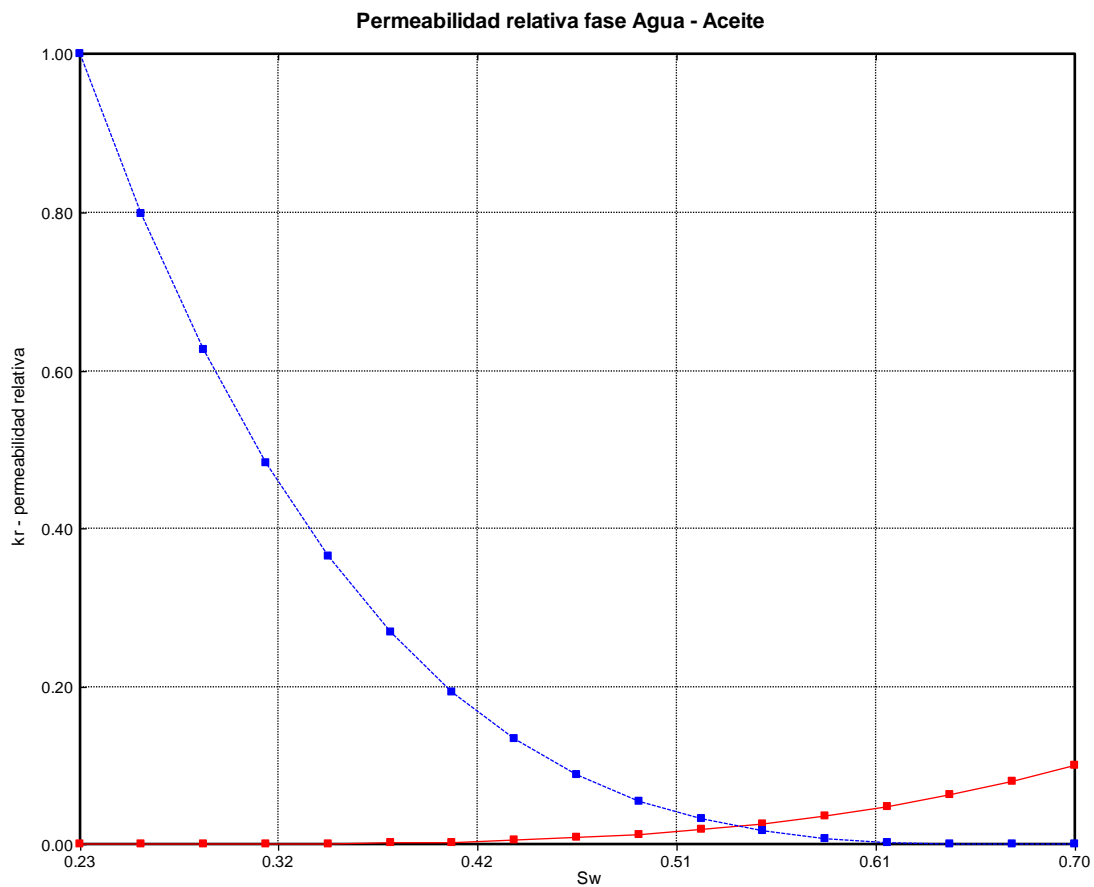
Las curvas de permeabilidad relativa fueron generadas a partir de los *end points* que se presentan en la tabla 45 mediante la correlación de Stone, en donde la saturación inicial de los fluidos fue establecida a partir de un informe de la prueba RTO llevada a cabo en la universidad de Calgary, los demás valores fueron obtenidos a partir del modelo de simulación de la prueba RTO de John Belgrave.

Tabla 45. End points – Curvas de permeabilidad relativa.

END POINTS CURVAS DE PERMEABILIDAD RELATIVA	
PROPIEDAD	VALOR
Saturación de agua connata	0.23
Saturación de agua critica	0.23
Saturación Aceite Irreducible (Curva Agua-Aceite)	0.3
Saturación Aceite Residual (Curva Agua-Aceite)	0.3
Saturación Aceite Irreducible (Curva Gas-Liquido)	0.3
Saturación Aceite Residual (Curva Gas-Liquido)	0.3
Saturación de gas connata	0.05
Saturación critica de gas	0.05
Permeabilidad relativa aceite en saturación agua connata	1
Permeabilidad relativa agua en saturación aceite irreducible	0.1
Permeabilidad relativa al gas en liquido connata	0.1
Exponentes n para las correlaciones de Stone	3.5

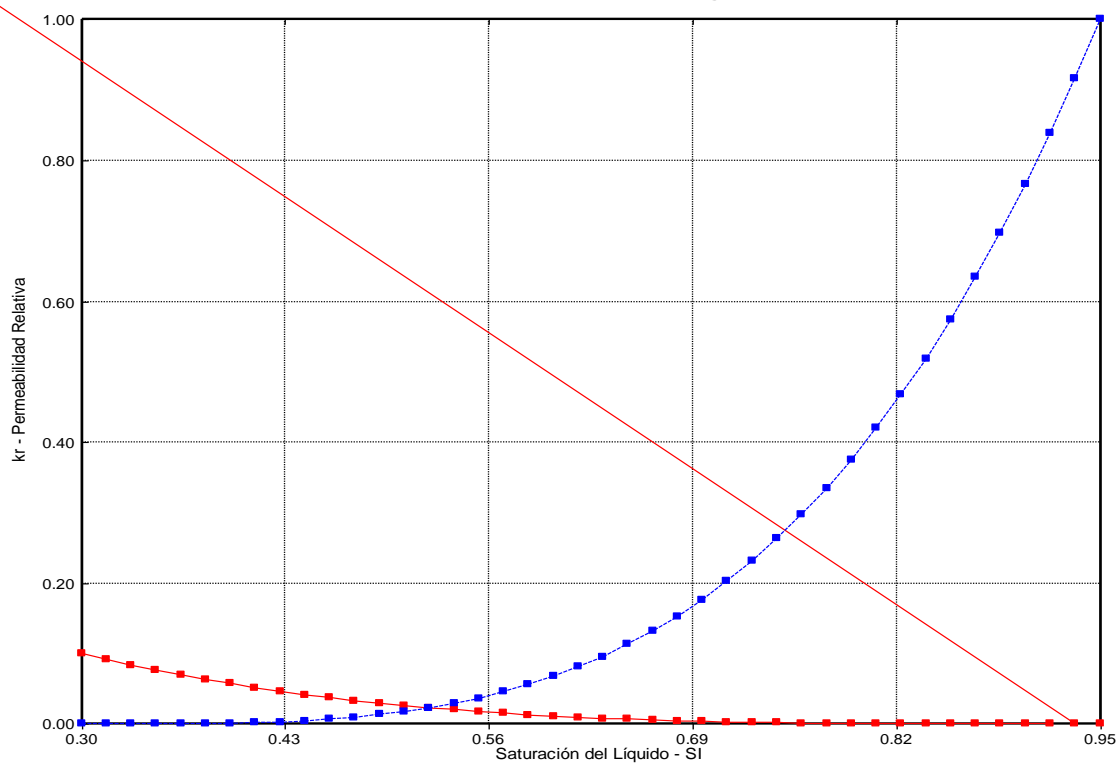
Fuente: ECOPETROL - ICP.

Gráfica 5. Permeabilidades relativas fase Agua – Aceite.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Gráfica 6. Permeabilidades relativas fase Gas – Líquido.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

6.1.3. Modelo de fluidos del yacimiento

Para el desarrollo del modelo de fluidos se contó con un modelo de laboratorio suministrado por el ICP. Dentro de la información y propiedades de mayor interés de este crudo de 8°API, se encuentra el fraccionamiento del crudo original en pseudocomponentes (ver tabla 46). La cual es de interés para el desarrollo posterior del modelo de reacciones.

Tabla 46. Composición de la agrupación por pseudocomponentes del crudo colombiano.

COMPOSICIÓN AGRUPACIÓN POR PSEUDOCOMPONENTES	
COMPONENTE	COMPOSICIÓN
CO ₂	0,03671
N ₂	0,02987
C ₁ – nC ₄	0,46596
iC ₅ - C ₂₀	0,14657
C ₂₁ – C ₃₀	0,32089

Fuente: ECOPEPETROL – ICP.

En la tabla 47 se presentan algunas propiedades básicas para la elaboración del modelo de fluidos. Igualmente se obtienen curvas de viscosidad contra temperatura, factor volumétrico, densidad y viscosidad del crudo en función de la presión, las cuales son necesarias para determinar los cambios del fluido en función de presión y temperatura. Las tablas de constantes de equilibrio son necesarias para modelar los cambios líquido - gas de todos los componentes por lo tanto también son incluidas en el presente modelo de componentes.

Tabla 47. Propiedades físico-químicas de los componentes.

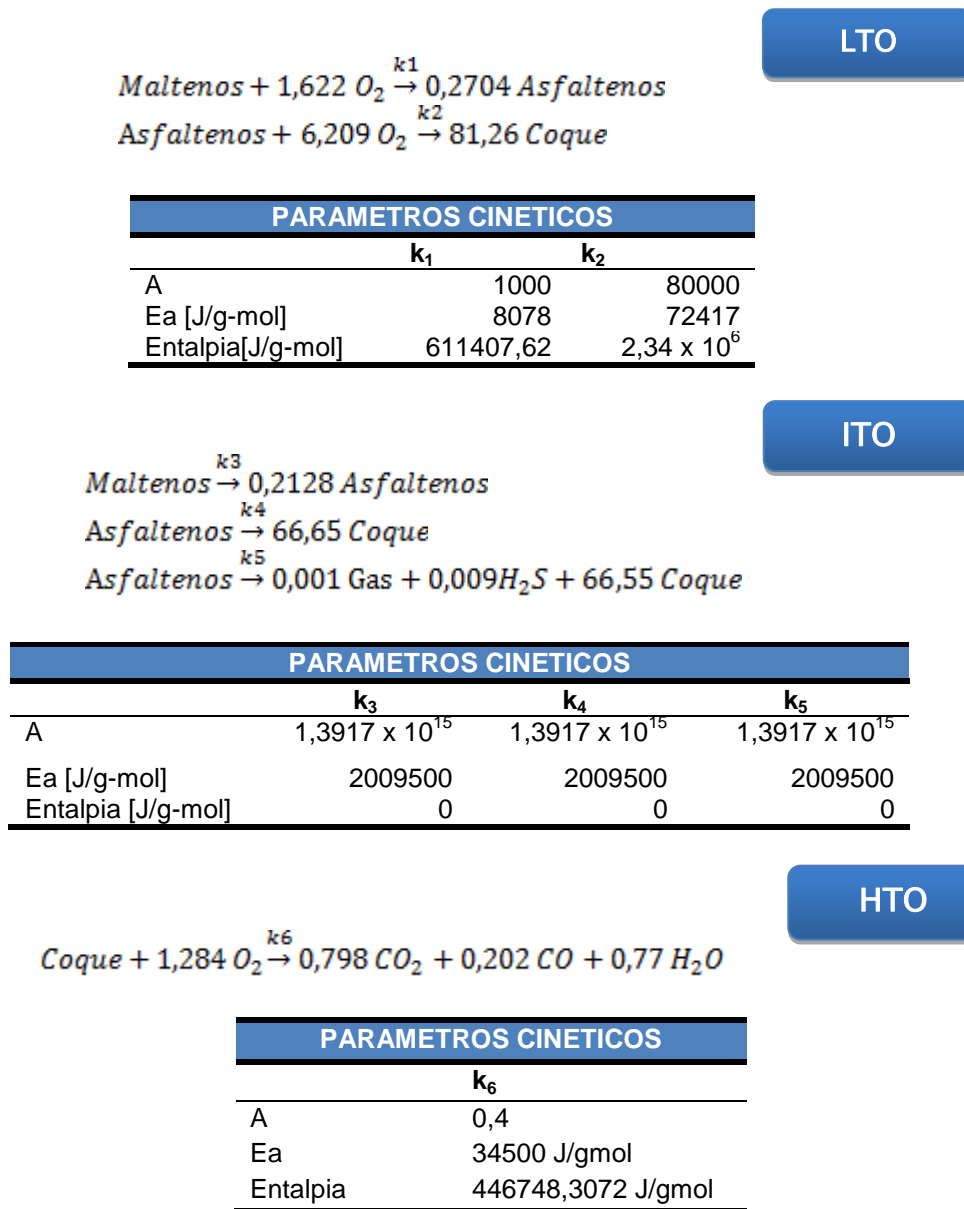
PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS COMPONENTES		
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Peso molecular Coque	13.54	g/gmol
Densidad del coque	0.00138	kg/cm ³
Entalpia del coque	17	J/gmol-C
Presión de referencia	101.325	kPa
Temperatura de referencia	15.5	°C
Temperatura yacimiento	186	F
Presión de superficie	101.325	kPa
Temperatura Superficie	21	°C
Densidad aceite a Temp. Referencia	978	kg/m ³
Viscosidad aceite Temp. Referencia	1x10 ¹⁰	Cp

Fuente: Autor. Tomado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

6.1.4. Modelo cinético

El modelo de reacciones es fundamental para que se genere el frente de combustión y por lo tanto constituye la base para la presente investigación. En este módulo se incluye el modelo cinético planteado para verificar la predicción respecto al experimento realizado (figura 20).

Figura 20. Modelo cinético.



Fuente: Autor.

6.1.5. Condiciones operacionales del modelo de simulación

De acuerdo a los informes suministrados de las pruebas llevadas a cabo en la universidad de Calgary, se obtuvo el calendario, en este se estableció un periodo de inyección de aire por 58 horas. No se estableció el periodo inicial de presurización y el final de enfriamiento puesto que no son necesarios en simulación numérica.

En cuanto a las condiciones operacionales de la prueba, (ver tabla 48), se estableció una tasa de inyección de aire de 11 590 cm³/h, la cual es reportada en los informes preliminares, también es posible observar la temperatura de inyección además de la composición del aire inyectado y las presiones de producción e inyección.

Tabla 48. Propiedades Inyección – Producción.

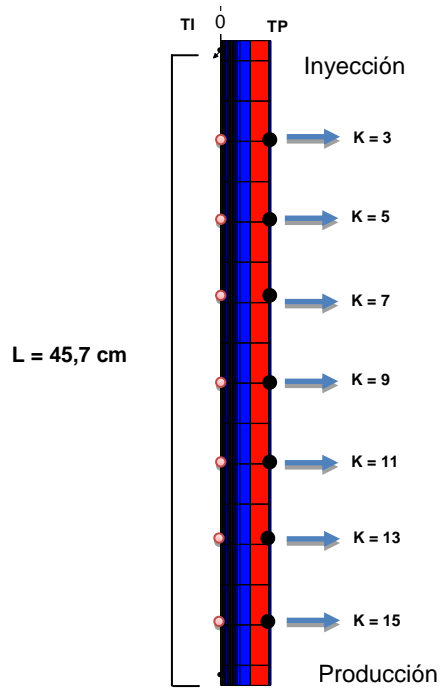
PROPIEDADES DE INYECCION Y PRODUCCION		
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Tasa de inyección de aire	11 590	cm ³ /h
Temperatura de Inyección	21	°C
Composición del oxígeno en el aire	21	%
Presión de inyección de aire	101,325	kPa
Presión de producción BHP MIN	24 818	kPa

Fuente: Autor. Tomado de BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of oil and core TEST No. 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO No. 24. Abril, 2011.

6.1.6. Variables de salida

Las variables de salida de mayor importancia corresponden a los perfiles de concentración y temperatura, por lo tanto es necesario asignar las termocuplas. Para este caso se emplearon un total de 14 termocuplas, 7 correspondientes al centro de la muestra y las otras 7 ubicadas en el exterior del tubo tal como se muestra en la figura 21. TI hace referencia a temperatura en el centro, TP al segundo grupo de termocuplas que se ubicara en el exterior de la pared del reactor.

Figura 21. Ubicación de las termocupas (puntos negros), vista lateral



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Otras variables para analizar de gran importancia para la presente investigación y que se deben activar en el software son: concentración del componente sólido (Coque), concentración de los gases producidos y fracciones molares producidas de los pseudocomponentes.

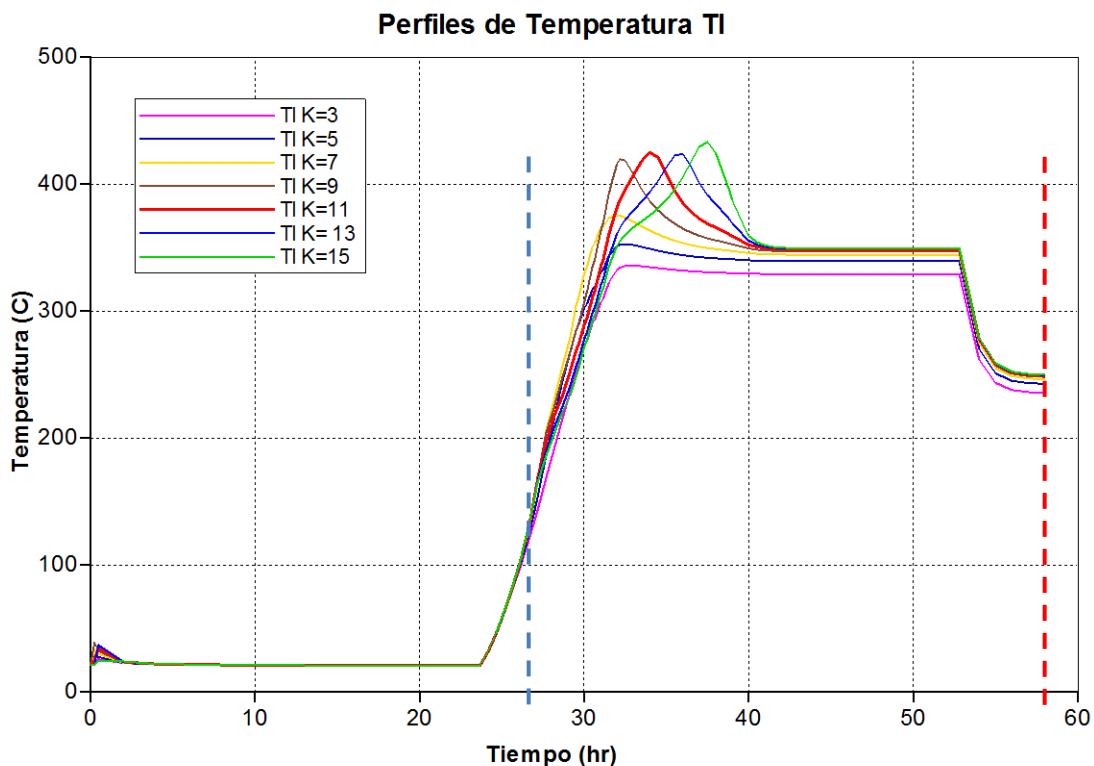
7. ANÁLISIS Y DIAGNOSTICO DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la simulación de la prueba RTO con la inclusión del modelo cinético y los parámetros cinéticos determinados en la presente investigación.

7.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS GENERADOS CON EL MODELO CINÉTICO.

De acuerdo a los resultados correspondientes a los perfiles de temperatura se puede observar una respuesta térmica a una temperatura aproximada de 125 °C, como se puede apreciar en la gráfica 6. En esta grafica TI hace referencia a los registros de temperatura del centro del medio poroso.

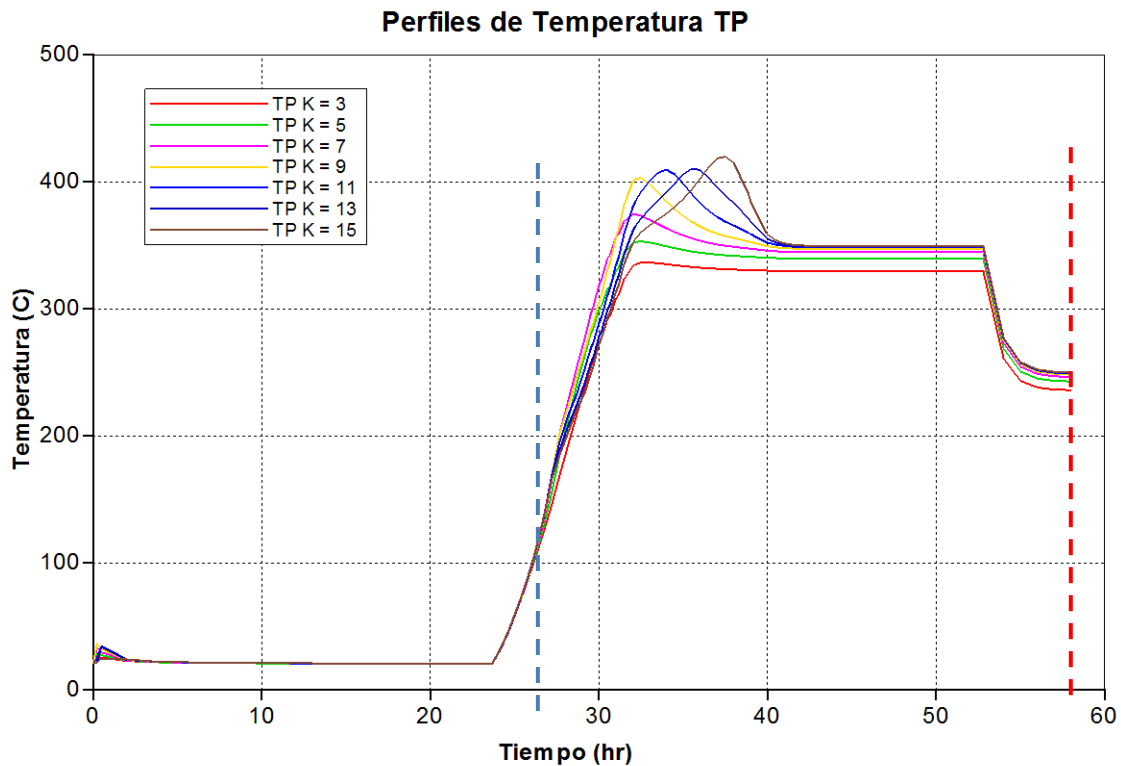
Gráfica 7. Perfil de temperaturas del modelo de simulación.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

En la gráfica 7 se presenta la respuesta de la temperatura en las termocuplas de la pared del reactor, en esta se observa que la tendencia es similar a la monitoreada por las termocuplas internas.

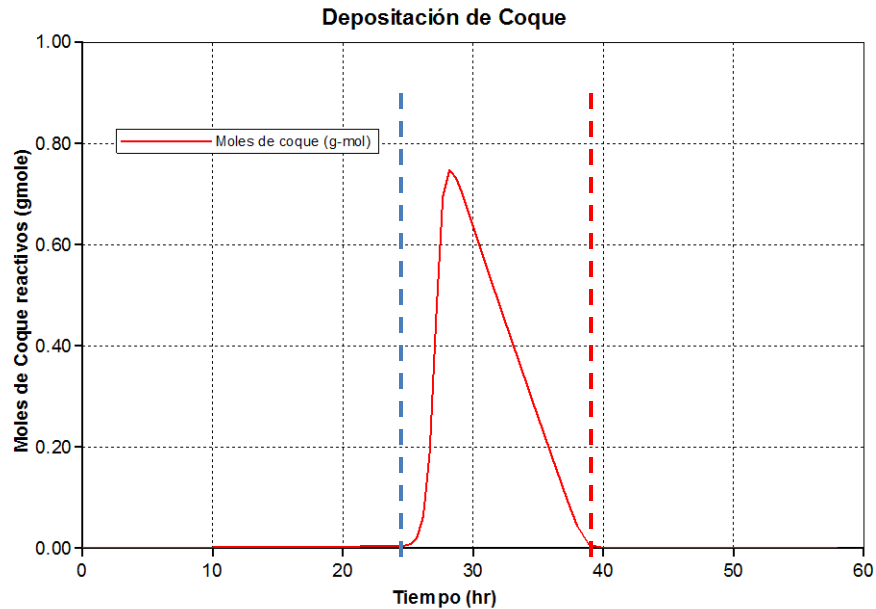
Gráfica 8. Perfil de temperaturas del modelo de simulación.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Los picos sucesivos representan el avance del frente de combustión a medida que se consume y se forma el coque en cada una de las celdas, además se evidencia la formación de reacciones HTO. En la gráfica 8 se presenta la depositación del coque a lo largo del reactor. Por medio de esta se puede corroborar la ocurrencia de reacciones LTO e ITO de formación de combustible, como también el consumo del mismo a la temperatura de comienzo de las reacciones HTO mostrada en el gráfico anterior.

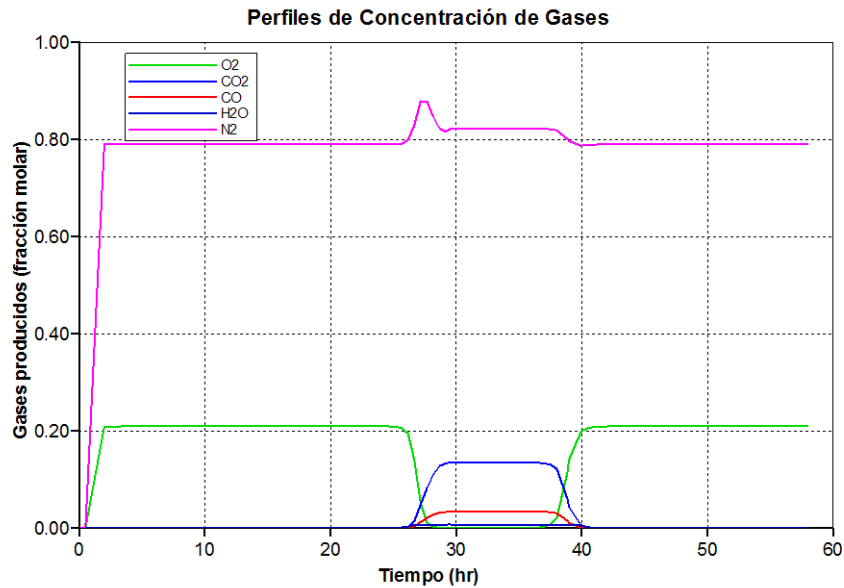
Gráfica 9. Depositación de coque.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

En la gráfica 9 se encuentra la composición de los gases producidos, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua y gases inertes como el nitrógeno.

Gráfica 10. Fracción molar de los gases de combustión producidos.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Se puede apreciar la inyección continua de aire a través del reactor, además se confirma la realización de una combustión in situ a través del grid de simulación. El tiempo en el que ocurre la producción de gases de combustión se encuentra en el mismo rango de la respuesta térmica de las reacciones HTO.

7.2. CREACIÓN DE ARCHIVOS HISTÓRICOS

De acuerdo a los datos suministrados referentes a las pruebas físicas llevadas a cabo sobre la muestra de crudo pesado, fue posible construir los siguientes archivos históricos:

1. Perfil de temperaturas para 7 termocuplas
2. Fracción molar de los gases producidos (CO_2 , CO , H_2O)
3. Fracción molar de O_2 y N_2 .

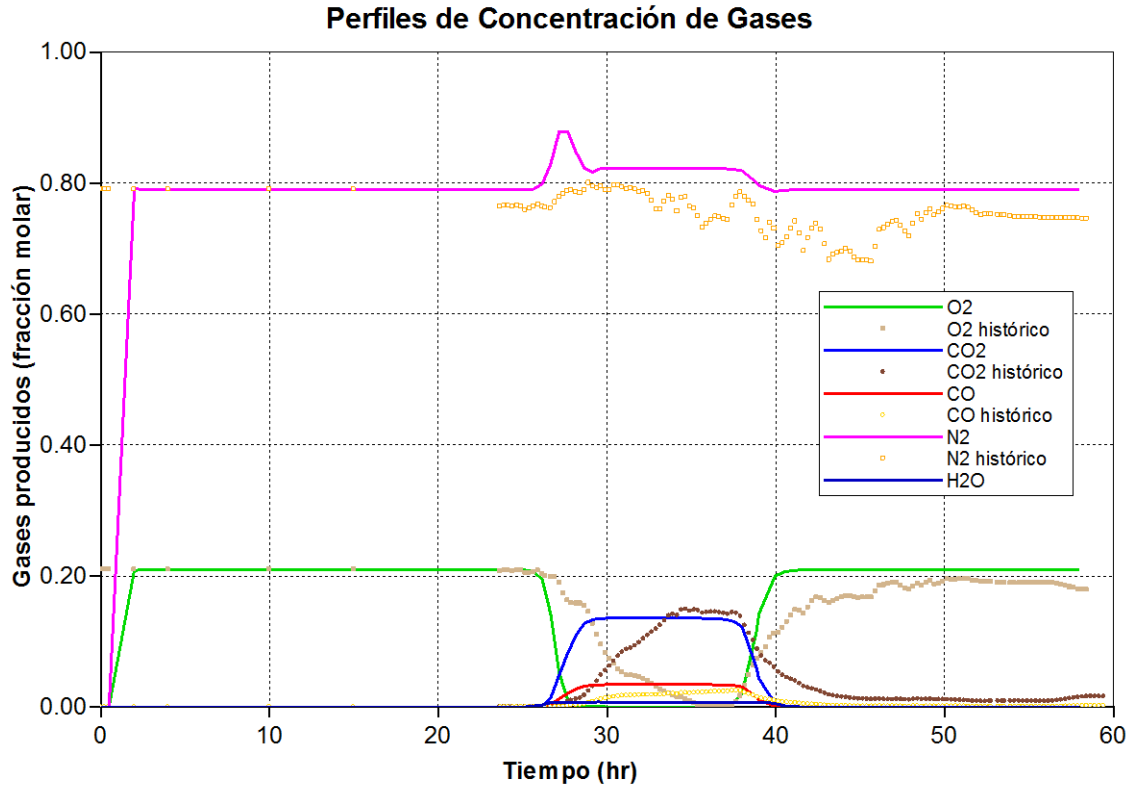
Para la creación de los archivos históricos relacionados con la temperatura se contó con registros de temperaturas de la prueba para termocuplas localizadas en la parte central del reactor RTO. Los perfiles de temperatura para las 7 termocuplas de la parte central del modelo físico coinciden con los perfiles de temperatura de las 7 termocuplas del modelo de simulación, ubicadas en las celdas $K = 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ (espaciadas alrededor de dirección K).

7.3. COMPARACIÓN ARCHIVOS HISTÓRICOS CON RESULTADOS DE SIMULACIÓN

En cada una de las figuras (gráficas 10 a 14) se presentan dos curvas. La curva azul continua corresponde a los resultados de simulación y la curva roja discontinua corresponde a los resultados de la prueba física o archivos históricos.

En la gráfica 10 se muestra la comparación del caso base de simulación contra el histórico de los gases de combustión producidos. Es evidente el ajuste obtenido mediante el modelo cinético planteado en la presente investigación.

Gráfica 11. Comparación caso base contra histórico para fracciones molares de los gases de combustión producidos.



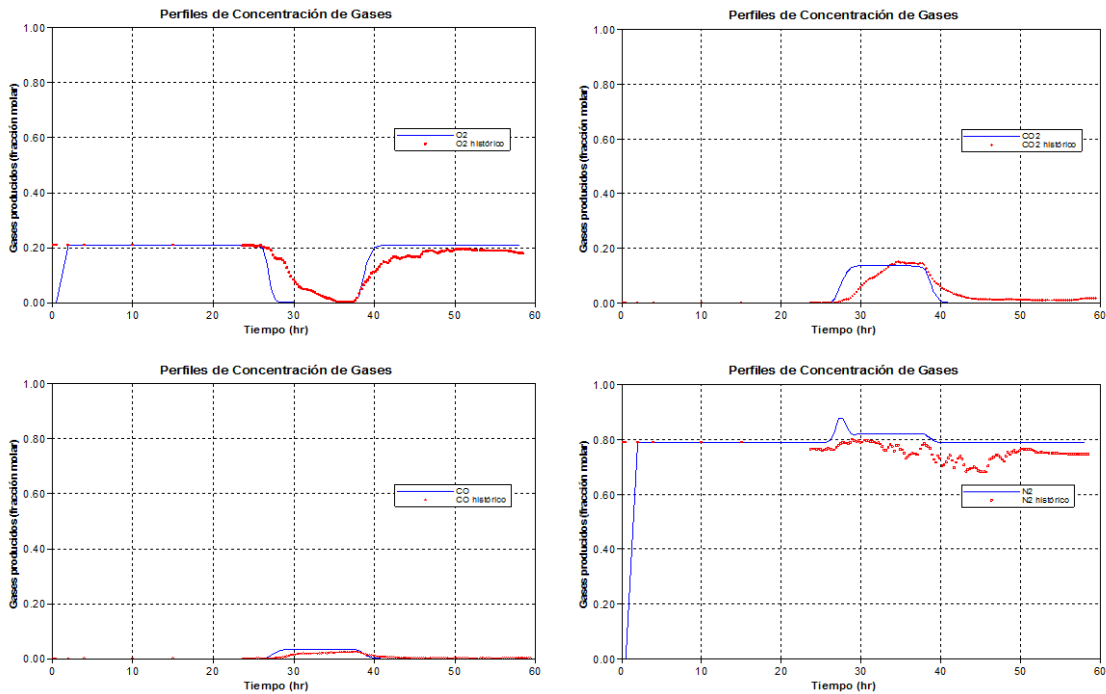
Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

En la gráfica 11 se presenta con detalle los gases producidos durante la simulación con respecto al histórico. La estequiometría del modelo cinético está acorde a los resultados experimentales.

En la gráfica 12 se muestran los perfiles de temperatura de las 7 termocuplas internas con su equivalente experimental. La tendencia de la respuesta térmica es similar a la prueba RTO realizada en la Universidad de Calgary.

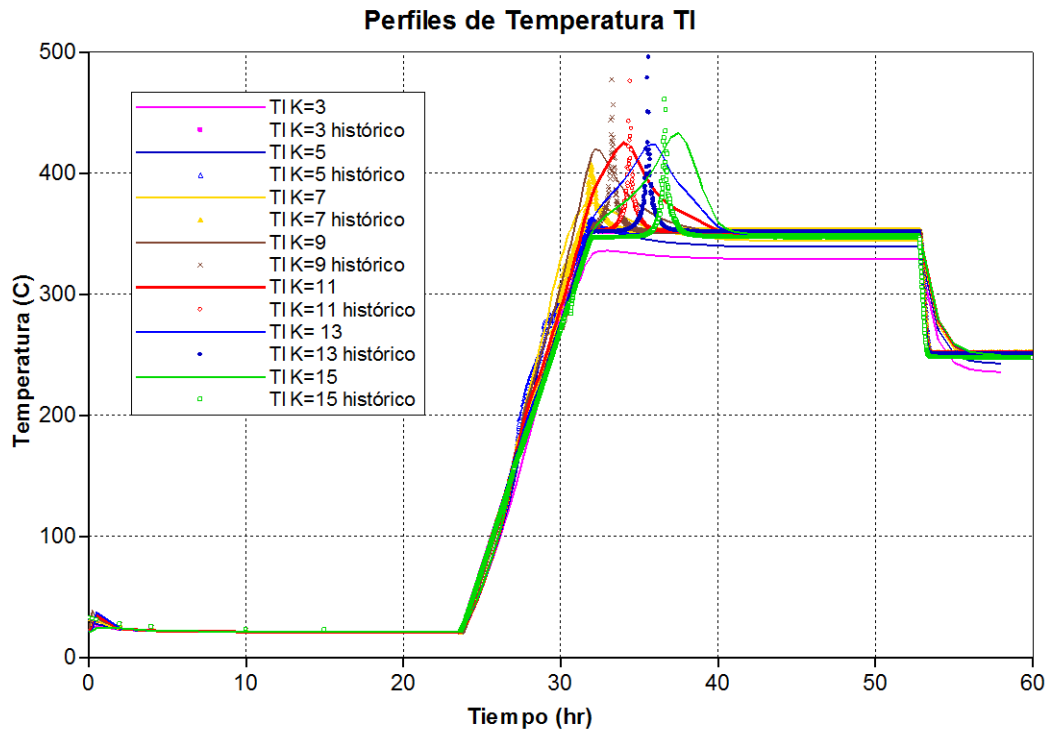
En la gráfica 13 se observa de manera detallada los perfiles de temperatura por las termocuplas más importantes de la prueba, la tendencia obtenida con el modelo cinético, debido principalmente a los parámetros cinéticos determinados tiene un muy buen ajuste.

Gráfica 12. Comparación caso base contra histórico para fracciones molares de los gases de combustión producidos (detallado).



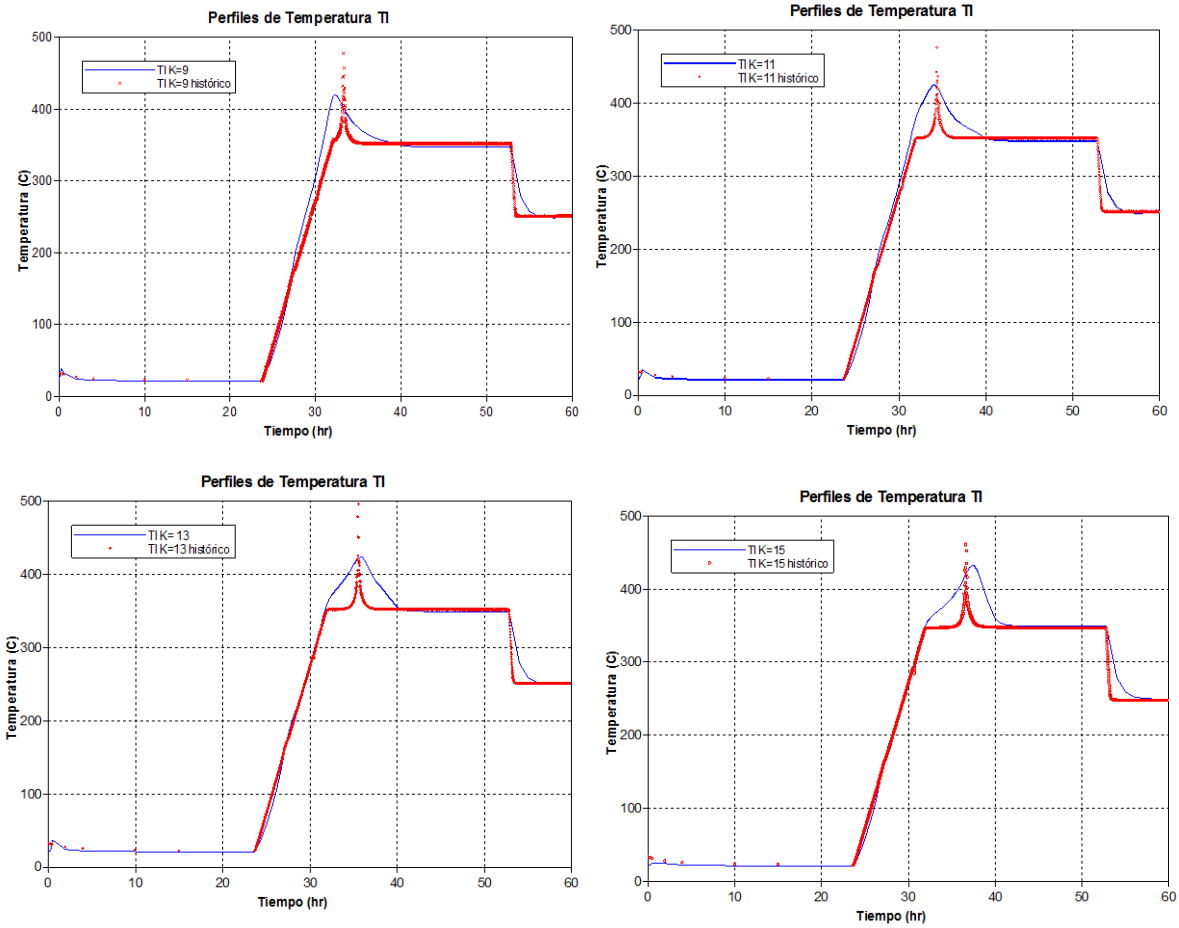
Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Gráfica 13. Comparación caso base contra histórico para perfiles de temperatura.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

Gráfica 14. Comparación modelo de simulación contra histórico para perfiles de temperatura por termocuplas.



Fuente: Computer Modeling Group, (CMG), Steam, Thermal and advance Processes Reservoir Simulation, STARS.

CONCLUSIONES.

- El conocimiento de las interrelaciones entre los parámetros del proceso, marca la forma como ocurren las reacciones y por ende la producción de fluidos y la energía del proceso.
- En el estudio fue necesario aislar todos los fenómenos físicos que pudieran enmascarar el fenómeno más importante que sucede en el proceso.
- Es de gran importancia estudiar a nivel molecular las sustancias presentes y los mecanismos de reacciones para determinar el comportamiento oxidativo.
- El parámetro más importante en el estudio de los modelos de reacciones es la agrupación por pseudocomponentes, el cual constituye la base para el desarrollo de modelos de reacción.
- Existen una gran cantidad de modelos cinéticos de crudos pesados reportados en la literatura, sin embargo ninguno abarcó todos los componentes posibles que posee el crudo Colombiano estudiado.
- En esta investigación se abarcaron simultáneamente los tres regímenes de reacción denominados LTO, ITO y HTO, debido a que el objetivo final era representar todo el comportamiento del aceite en un proceso de combustión in situ.
- En el modelo de simulación no se evalúa la producción de aceite ni el factor de recobro del proceso, debido a que el objetivo de esta investigación fue plantear y validar un modelo cinético que represente el comportamiento oxidativo de un crudo colombiano, para lo cual solamente es relevante el ajuste que se presente con los perfiles de temperatura y la composición de gases de combustión.

- El modelo cinético de la presente investigación caracteriza el crudo en dos pseudocomponentes y su estequiometría se plantea en función de las relaciones de consumo y las masas moleculares aparentes de las fracciones del crudo. Este modelo representa adecuadamente el comportamiento oxidativo del crudo Colombiano. Esto se corroboró con la respuesta del modelo de simulación respecto a los datos experimentales.
- El factor dominante en la cinética de la reacción fue la concentración de los reactantes. Para el caso del aceite en estudio, fue de primer orden con respecto a la fracción malténica y asfálténica y de orden 0.5 para el oxígeno.
- Se logró establecer una reacción química que representa el comportamiento del crudo Colombiano con alto grado de predicción de los datos obtenidos en laboratorio, lo cual representa un avance significativo en el estudio de los fenómenos químicos de procesos de Combustión In Situ.
- La determinación de un modelo cinético para crudos específicos permite estudiar la factibilidad técnica de la utilización del método de recobro mejorado Combustión In Situ.
- Con el conocimiento detallado del fenómeno químico mediante un modelo estequiométrico, es posible predecir el impacto ambiental derivado de proyectos de combustión in situ.
- El modelo cinético abarca una gran cantidad de componentes analizados en pruebas experimentales, por lo tanto es posible con ayuda de software especializados ajustar este modelo para otros crudos pesados.

RECOMENDACIONES.

- Se recomienda mediante el modelo de reacciones propuesto evaluar el proceso en campo, y dimensionar los equipos necesarios para llevar a cabo un proyecto de combustión in situ.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. AHMED, T. Reservoir Engineering Handbook. Gulf Professional Publishes. 2001.
2. AKKUTLU, YORTSOS, ADAGULU-DEMIRDAL. Dual role of catalytic agents on in-situ combustion performance.
3. ÁLVAREZ C. Mejoras en el análisis cinético de las reacciones de combustión in-situ. ECOPETROL.
4. AZERBAIDZHANSKOE, N. Heat Treatment of oil and increase recovery of oil. SPE. 22356, USA. 1975. Pag 17.
5. BAE, J.H., Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods. SPE 6173.
6. BAZARGAN M., CHEN B., CINAR M., GLATZ G., LAPENE A., ZHU Z., CASTANIER M. and KOVSCEK R. A combined experimental and simulation workflow to improved predictability of in situ combustion. Society of Petroleum Engineers Journal, SPE 144599. 2011.
7. BELGRAVE CORPORATION. High pressure ramped temperature oxidation study of chichimene oil and core TEST N^o 2 - WHOLE OIL U of C HPRTO N^o 24. Abril, 2011.
8. BELGRAVE, J. MOORE, G. URSENBACH, M. BENNION, W. A Comprehensive approach in situ combustion modeling. SPE 20250. 1990.

9. BENHAM, A. POETTMANN, F. The Thermal Recovery Process - An analysis of Laboratory Combustion Data. Petroleum Trans. AIME.1958.
10. BENHAM & POETTMANN. The thermal recovery process – An analysis of laboratory Combustion data. SPE 1022-G, 1958.
11. BOBERG C Thomas. Thermal Methods for oil Recovery, Exxon Monograph. Pag. 266. 1988.
12. BOUDART, M. Cinética de Procesos Químicos. Alhambra. 1974.
13. BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986. Cap. 5.
14. CASTRO, R., Et al. Enhanced Oil Recovery (EOR) Status – Colombia. SPE 139199 – MS.
15. CHICUTA, A. TREVINSON, O. Experimental Study on In-situ Combustion of Brazilian Heavy Oil. UNICAMP-SPE 122036. 2009.
16. CHOPEY. Nicolas. Handbook of Chemical Engineering Calculations. Third Edition.
17. CHU, Chie. State of art. Review fireflood field projects. SPE
18. CRAWFORD, P,B and CHU, C. In situ combustion, Improve oil Recovery, Interstate oil Compact comission. Capitulo VI. Pag 251. 1983

19. CRAFT, B. HAWKINS, M. Applied Petroleum Reservoir Engineering. Prentice Hall. 1990.
20. CROOKSTON, R. CULHAM, O. Numerical Simulation Model for Thermal Recovery Processes. SPE 6724. Canada. 1985. 18p.
21. DENBIGH, K. Teoría del Reactor Químico. Alhambra. 1968.
22. DONNELLY AND R GORDON MOORE. Thermal Cracking models for Athabasca oil Sands. University of Calgary. SPE 7549
23. FASSIHI, BRIGHAM, RAMEY. Reaction kinetics of In – Situ Combustion: Part I. Observations.
24. FOGLER, S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2 Ed. Prentice Hall. 1986.
25. GLATZ G. SPE 152363 – STU. In Situ Combustion kinetics of a central european crude for thermal EOR, Stanford University.
26. GONZALES S. César & ALVAREZ C., Mario. Estequiometría. Primera edición. Publicaciones UIS. 1985.
27. GREAVES M. & XIA T., Recent Laboratory Results of THAI and Its Comparison with Other IOR Processes; próximo piloto a iniciarse en Alberta. SPE 59334, pl. 2000.
28. GREEN, Don & WILLHITE, G Paul; “Enhanced Oil Recovery, Libro Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2003.

29. GUTIERREZ D., Et al. The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection projects based on laboratory and numerical modelling.
30. HEATHER R. WILCOTT. A Chemical reaction kinetic study into the low severity pyrolysis of Athabasca Bitumen. Tesis de maestría. Departamento de ingeniería química y petróleos. Calgary, Alberta. 1998.
31. HERNANDEZ, Roberto. Metodología de la Investigación. 4ta Edición. Pag. 241.
32. ISLAM, A.VERNA, S.M. FAROUQ ALÍ. In Situ Combustion – The essential Reaction kinetics.
33. JIA, N., MOORE, R., MEHTA, S., URSENBACH, M. and HANCOCK, M., Kinetic Modelling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions; paper 2003-214.
34. JOYA JIMÉNEZ, Diana Cristina. Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ. UIS, 2012.
35. KALOGERAKIS, R. LUUS. Improvement of Gauss-Newton Method for Parameter Estimation through the Use of Information Index. University of Toronto. 1983.
36. KOK, M. V. y KARACAN, C. O. Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustible.
37. LAKEL. Enhanced Oil Recovery. Prentice-Hall. 1989.
38. LEVENSPIEL. Octave. Chemical Reaction Engineering. Ed. Wiley. 1964.
39. LEVINE, I. Fisicoquímica. McGraw-Hill, Tercera Edición. 1993.

- 40.LLUCH U. José. Tecnología y margen de refino del petróleo. ISE (Instituto Superior de la Energía). Ediciones Díaz de Santos. España. 2008.
- 41.MAJERRISON D.M, FASSIHI M.R, A procedure for scaling heavy oil combustion tube results to a model field, SPE/DOE 24175, 1992.
- 42.MAHMOUD K, Dabbous, PAUL F. Fulton. Low-Temperature –Oxidation Reaction kinetics and effects on the In Situ Combustion process. SPE 4143.
- 43.MAMORA, Daulat D. Kinetics of in situ combustion. Universidad de Stanford, 1993. Disertación, departamento de ingeniería de petróleo. Tesis doctorado.
- 44.METHA. Oxidation and ignition behavior of saturated hydrocarbon samples with crude oils using TG/DTG and dta thermal analysis. University of Calgary. SPE 2002-201.
- 45.MILLOUR, MOORE, URSENBACH et al. An expanded compositional modelo for low – temperature oxidation of Athabasca bitumen. JCPT 81-03-02.
- 46.MOORE G, BELGRAVE J, UNSERBACH M, BENNION W, A comprehensive Approach in situ combustion modeling. Department of chemical & petroleum engineering. University of Calgary. Calgary Alberta Canada. SPE 20250. Advance technology series. Vol 1.
- 47.MOORE G, LAURSEN C J, BELGRAVE J, URSENBACH M, METHA R. In situ Combustion: New Ideas for an Old Process. Department of chemical &

- petroleum engineering. University of Calgary. Calgary Alberta Canada. Vol. 11. 1994. pp 1-33.
48. MOORE, S.A. MEHTA, M.G. URSENBACH, AND C.J. LAURESHEN, (1998) Strategies for Successful Air Injection-based IOR Processes, 7th International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Beijing, China, October 27-30, Paper No. 135.
49. MOORE G, UNSENBACH M, METHA R. Numerical Simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. University of Calgary. En: Canadian international petroleum conference. Calgary Alberta Canada. 2007.
50. MOORE, R. LAURENSEN, C. UNSENBACH, M. METHA, S. BELGRAVE, J. A Canadian Perspective on In-Situ Combustion. University of Calgary. 1999.
51. MOORE, C.J. LAURESHEN, M.G. URSENBACH, S.A. MEHTA AND J.D.M. BELGRAVE, Combustion/Oxidation Behaviour of Athabasca Oil Sands Bitumen, SPE Reservoir Eval. & Eng., Vol. 2, No. 6, December 1999, p 565-572.
52. MOORE, UNSENBACH, BELGRAVE et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.
53. MUSTONI, Jorge L. Pan American Energy. Experiencias en la implementación de proyectos de combustión in- situ. Workshop sobre EOR. B. Aires, Noviembre 8 y 9 del 2007.

54. PEROZO, MENDOZA, TEXEIRA, ALVAREZ, et al. The In-situ Combustion Pilot Project in Bare Field, Orinoco Oil Belt, Venezuela. PDVSA INTEVEP, SPE 144484. 2011.
55. PETIT, H. Experimental Evaluation of In-situ Combustion in naturally consolidated cores. Institut Français du Pétrole Publications. JCPT. 1990.
56. RAMEY, H. In-situ Combustion. Recovery of Hydrocarbons beyond the primary stage. En: World Petroleum Congress Moscow URSS. 1971.
57. ROJAS G, J. Elementos de Cinética Química. Universidad Nacional de Colombia. 2008.
58. SARATHI S. Partha. In-situ combustion handbook, principles and practices. BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.
59. SEQUERA, B. MOORE, R. METHA, R. URSENBACH, M. Numerical simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. Universidad de Calgary. 2007.
60. SEQUERA, B. MOORE, R. METHA, R. URSENBACH, M. Numerical simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. Universidad de Calgary. 2007. J. Cdn Petroleum Tech., Vol. 49, No 1 (2010) p 55-64.
61. SMITH, J. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 7 Ed.
62. SMITH, J. Ingeniería de la Cinética Química. CECSA. 2001.
63. SOTO B. Andrés. Apuntes de cinética química.

64. TRAMBOUZE, P. VAN LANDEGHEN, H. WAOQUIER, J. Chemical Reactors; Design/Engineer/Operation. TECHINIP Editions. 1988.
65. TURTA, A. BHATTACHARYA, R. CONDRACHI. A current status of commercial in situ combustion projects worldwide 2007. JCPT.
66. UNSERBACH, M.G., MOORE, R.G. Laboratory In Situ Combustion Behavior of Athabasca Oil Sands. PETSOC 5593 – 01, p1. 1993.
67. URSENBACH M,G. An overview of laboratory in situ combustion Behavior of Athabasca oil sands. University of calgary. 1998.
68. URSENBACH, R.G. Moore, S.A. Mehta, In Situ Combustion in Heavy Oil Reservoirs – A Process Whose Time Has Come (Again), J. Cdn. Petroleum Tech., Vol. 49, No.1 (2010) p 48-54.

NOMENCLATURA

n	Relación atómica del hidrógeno o el carbono.
m	Relación molar del dióxido de carbono producido al monóxido de carbono. Cero en el caso de la combustión completa del dióxido de carbono y el agua.
x	Orden de reacción parcial para A.
y	Orden de reacción parcial para B
k	Constante específica de velocidad, dada por la ecuación de Arrhenius.
$k(T)$	Constante cinética (depende únicamente de la temperatura).
A	Factor preexponencial o factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones).
E_A	Energía de activación [J/mol].
R	Constante universal de los gases (8,3143 J/(K*mol)).
T	Temperatura absoluta [K].
P_{O_2}	Presión parcial de oxígeno.
C_f	Concentración de combustible
k	Constante específica de velocidad de reacción.
a, b	Órdenes de reacción.
$f(C)$	Modelo de reacción
X	Conversión en fracción.
λ	La relación molar porcentual de dióxido de carbono y monóxido producido.
u_b	Velocidad del frente (m/h)
u_{airs}	Flux de aire inyectado (m ³ (ST)/ m ² h)
u_{airsR}	Flux de aire requerido (m ³ (ST)/ m ³ de yacimiento)
R	Relación nitrógeno/oxígeno en el gas de alimentación
Q_i	Volumen acumulativo producido del componente i.
A_r	Constante de Arrhenius.
E	Energía de activación