

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA LA PREDICCIÓN DEL
COMPORTAMIENTO OXIDATIVO DE UN CRUDO COLOMBIANO EN EL
PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* COMO MÉTODO DE RECOBRO DE
CRUDOS PESADOS**



CLARA LISSETH MENDOZA MARTINEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA LA PREDICCIÓN DEL
COMPORTAMIENTO OXIDATIVO DE UN CRUDO COLOMBIANO EN EL
PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* COMO MÉTODO DE RECOBRO DE
CRUDOS PESADOS**

CLARA LISSETH MENDOZA MARTINEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de
Ingeniera Química

Director

SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

M. SC. Ingeniería de petróleos

Codirector

Ing. JAIR FERNANDO FAJARDO ROJAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de vida y de ser quien soy, por guiarme siempre en el camino y ayudarme a seguir adelante cuando siento que no puedo.

A mis padres Dora Ligia y Roberto, todo mi cariño y amor, por hacer hasta lo imposible para que yo pueda lograr mis sueños, por su presencia, apoyo, ejemplo y motivación, a ustedes siempre mi corazón y agradecimiento.

A mi hermanita Silvia por ser mi hermana, amiga y compañera, es y será siempre especial, importante e indispensable para mí. A mi hermano Hermes quien me llena de bendiciones, siempre presente en mis logros y alegrías desde todos los lugares.

A cada uno de los miembros de mi familia que han crecido a mi lado, gracias por su sabiduría, influyeron en mí la madurez para lograr todos los objetivos que me he propuesto.

A Jesús N., por su paciencia y comprensión, por su bondad y sacrificio, me inspiraste a ser mejor, gracias por estar a mi lado y no dejarme decaer. Por protegerme siempre. No importa el destino, sabes que cuentas conmigo.

A mis amigos y conocidos

A mis maestros y orientadores que en este andar por la vida influyeron con sus lecciones y experiencias, para formarme como una persona preparada a los retos de la vida.

A mí misma, por no dejarme vencer, ya que en ocasiones el principal obstáculo se encuentra dentro de uno, por ser fiel creyente en que el sacrificio, la honestidad y la dedicación son recompensados con buenos resultados.

AGRADECIMIENTOS

A la universidad industrial de Santander por ser el núcleo integrador de grandes enseñanzas y el promotor de conocimientos para el desarrollo del proyecto.

A la escuela de ingeniería química y todos sus profesores por darme la oportunidad de llevar una base sólida para el futuro.

Al grupo de recobro mejorado UIS-ICP por brindarme el espacio para desarrollar investigación y forjarme como mejor profesional. A todos los integrantes del grupo GRM, por sus consejos, recomendaciones y enseñanzas.

Al departamento de química e ingeniería de petróleo de la Universidad de Calgary (Canadá), por sus reportes experimentales de la prueba RTO. Al instituto Colombiano de petróleo ICP, por este espacio de investigación.

Al profesor M. Sc. Samuel Fernando Muñoz, director del proyecto por darme la oportunidad de unirme al grupo de investigación GRM, por sus recomendaciones, disposición y colaboración.

Al Ing. Fernando Fajardo, por su dedicación y ayuda, y ser guía en el desarrollo del proyecto

A la Universidad Federal de Minas Gerais – Brasil, por brindarme el espacio para aumentar mis conocimientos teóricos y prácticos implementados en este trabajo.

A todos aquellos que hicieron parte de este proyecto guiándome con sus consejos, recomendaciones, experiencias y enseñanzas que quedaron plasmadas en las páginas de este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1. GENERALIDADES DE LA COMBUSTION <i>IN SITU</i>	17
1.1 CRUDO PESADO	17
1.2 TECNICA DE COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>	18
1.2.1 Viabilidad del proceso de combustión <i>in situ</i>	19
1.2.2 Zonas generadas en el yacimiento debido al proceso CIS	20
1.2.3 Cinética química.....	20
2. DESCRIPCIÓN METODOLOGICA	22
2.1 DEFINICIÓN DEL SISTEMA	22
2.2 VARIABLES MEDIDAS Y CONTROLADAS INVOLUCRADAS EN LA PRUEBA RTO	24
2.3 PARAMETROS CINÉTICOS.....	24
2.3.1 Planteamiento de un modelo cinético para un crudo Colombiano	25
2.3.2 Constantes de la ecuación de capacidad calorífica: para cada uno de los componentes.....	25
2.3.3 Calores de reacción: propio de cada una de las reacciones.....	26
2.3.4 Coeficientes estequiométricos.....	26
2.3.5 Ordenes de reacción	26
2.3.6 Velocidad de reacción	26
2.4 BALANCES DE MASA Y ENERGIA.....	28
2.5 TEMPERATURA DEL REACTOR	29
3. ANALISIS DE RESULTADOS	32
3.1 HERRAMIENTA COMPUTACIONAL, SOFTWARE AIPES.....	32
3.2 MODELO CINETICO PARA UN CRUDO COLOMBIANO	32
3.3 ANÁLISIS DE TEMPERATURA	33
3.4 PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS.....	35

3.5	ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS PRESENTES EN EL MODELO CINÉTICO	35
3.6	ANÁLISIS DE PARÁMETROS OPERACIONALES	39
4.	CONCLUSIONES.....	40
5.	RECOMENDACIONES	41
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	42
	BIBLIOGRAFIA.....	47
	ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Upgrading del crudo.....	18
Figura 2. diagrama de bloques de la descripción metodológica.....	22
Figura 3. Esquema del reactor activo implementado en la prueba RTO	23
Figura 4. Perfil de temperatura de las siete termocuplas presentes en el reactor	30
Figura 5. Perfil de temperatura para la termocupla cuatro	31
Figura 6. Perfiles de temperatura y comportamiento de O ₂ en la prueba	34
Figura 9. Perfil de asfálteno	36
Figura 10. Perfil de málteno	36
Figura 11. Perfil de coque.....	36
Figura 12. Perfil de monóxido de carbono	38
Figura 13. Perfil de dióxido de carbono.....	38
Figura 14. Perfil de oxígeno	38
Figura 15. Perfil de H ₂ S	38
Figura 16. Perfil de agua.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Balances de masa	29
Tabla 2. Temperatura promedio.....	31
Tabla 3. Aumentos de tasas y máximas temperaturas.....	34

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Métodos especiales de recuperación de crudo pesado y extra-pesado	51
ANEXO B. Reseña histórica del proceso de combustión <i>in situ</i>	52
ANEXO C. Etapas del proceso de combustión <i>in situ</i>	53
ANEXO D. Criterios de Screening para la técnica combustión <i>in situ</i>	54
ANEXO E. Zonas generadas en el yacimiento debido al proceso CIS	59
ANEXO F. Modelos cinéticos propuestos para describir el proceso CIS	61
ANEXO G. Regímenes de temperatura de las reacciones químicas asociadas a procesos de combustión <i>in situ</i>	67
ANEXO H. Definición del sistema <i>Ramped Temperature Oxidation</i> (RTO)	71
ANEXO I. Parametros de diseño y operación de la prueba RTO	74
ANEXO J. Identificación de compuestos y determinación de parámetros cinéticos presentes en la prueba RTO	77
ANEXO K. Definición de parámetros de combustión y cálculo de coeficientes estequiometricos para la reacción HTO	82
ANEXO L. Método numérico de resolución de ecuaciones de RUNGE-KUTTA cuarto orden (RK4)	87
ANEXO M. Temperatura promedio para cada grupo de reacciones	91
ANEXO N. Ilustraciones de la ventana de datos de entrada del programa AIPES	93
ANEXO O. Calculo de parámetros iniciales de la prueba RTO	94
ANEXO P. Resultados experimentales de tasas de cambio de temperatura y distribución de punto de ebullición obtenidos en la prueba RTO	99
ANEXO Q. Propiedades del aceite producido	100
ANEXO R. Técnica ASTM D-7169	101

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO OXIDATIVO DE UN CRUDO COLOMBIANO EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* COMO MÉTODO DE RECOBRO DE CRUDOS PESADOS*

AUTOR: CLARA LISSETH MENDOZA MARTINEZ**

PALABRAS CLAVES: Combustión *In Situ*, Modelo cinético, Crudo pesado, comportamiento oxidativo, parámetros cinéticos.

DESCRIPCION: En Colombia, aproximadamente el 90% de los campos petrolíferos se encuentran todavía produciendo en su etapa primaria y muchos de ellos con alto grado de agotamiento de energía en el yacimiento. Una posible solución, para impulsar la aplicación de nuevas tecnologías enfocadas en el aumento de productividad de estos yacimientos, es la implementación de métodos de recuperación de crudo pesado. El proceso de combustión *in situ* (CIS) es uno de los métodos térmicos con alto porcentaje de recuperación de crudo pesado, sin embargo, su aplicación en campo es reducida, debido a la complejidad de los fenómenos químicos, la participación de diferentes tipos de reacciones, el comportamiento de los compuestos presentes en el proceso y las numerosas variables termodinámicas, termoquímicas, físicas y químicas, causando que el estudio de la cinética, sea un factor primordial para el conocimiento de los fenómenos presentes en el método de recuperación de hidrocarburos pesados conocido como combustión *in situ*. Este trabajo de investigación busca determinar el comportamiento oxidativo de un crudo pesado colombiano, mediante la creación de un modelo cinético, validando datos expuestos en la literatura técnica petrolera y complementando algunas investigaciones previas de la técnica CIS. El modelo cinético propuesto está basado en un esquema de seis reacciones competitivas compuestas por tres pseudo-componentes principales (málenos, asfáltenos y coque), y representado termo-analíticamente por tres regiones de oxidación: Baja temperatura (LTO), Temperatura intermedia (ITO) y Alta temperatura (HTO). Este modelo fue validado mediante simulación numérica presentando un buen ajuste en contraste con los datos experimentales de una prueba HRTTO.

* Trabajo de investigación

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química; Director: M. Sc., M. E. Samuel Fernando Muñoz Navarro; Codirector Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A KINETIC MODEL FOR THE PREDICTION OF OXIDATIVE BEHAVIOR OF A COLOMBIAN OIL IN AN *IN SITU* COMBUSTION PROCESS AS A RECOVERY METHOD OF HEAVY OILS*

AUTHOR: CLARA LISSETH MENDOZA MARTINEZ**

KEY WORDS: *In Situ* combustion, kinetic model, Heavy Oil, oxidative behavior, kinetic parameters.

DESCRIPTION: In Colombia, about 90% of the oil fields are found to still be producing in the primary phase and thus many of them possess a high degree of exhaustible energy in their reservoirs. A possible solution, to increase the application of new technologies focused on increasing the productivity of these reservoirs, is the implementation of heavy oil recovery methods. The process of in situ combustion (CIS) is one of the thermal methods with highest percentage of heavy oil recovery, however, its efficiency in the field is reduced due to the complexity of chemical phenomenon such as varied types of reactions, the behavior of the compounds present in the process and the many thermodynamic variables; thermochemical, physical, and chemical. These variables implicate the importance of the kinetic study as a primary factor for understanding the phenomena which occur in the recovery process of heavy hydrocarbons known as *in situ* combustion. This research seeks to determine the oxidative behavior of Colombian heavy oil by creating a kinetic model. In turn, the research validates data reported in previous technical literature and complements previous research of the CIS technique. The proposed kinetic model is based on a scheme of six competing reactions composed of three main pseudo-components (Maltenes, Asphaltenes and Coke) and represented thermo-analytically by three regions of oxidation: Low temperature (LTO), intermediate temperature (ITO) and high temperature (HTO). This model was validated using numerical simulation showing a good fit in contrast with the experimental data of the HRT0 test.

* Investigation Project

** Physico-Chemical Engineering Faculty, School of Chemical Engineering. Tutor: M. Sc., M. E. Samuel Fernando Muñoz Navarro; Cotutor Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas.

NOMENCLATURA

r :	Velocidad de reacción
k :	Constante de velocidad
$[HC]$:	Concentración del hidrocarburo
P_{O_2} :	Presión parcial de oxígeno
m, n :	Orden de la reacción respecto a cada componente
$A(i)$:	Factor de frecuencia del componente i
E_a :	Energía de activación
R :	Constante universal de los gases
T :	Temperatura
C_p :	Capacidad calórica (cal/mol°K)
C_{pM} :	Capacidad calórica de la mezcla
X_i :	Fracción molar del componente i
m_t :	Masa total de la muestra dentro del reactor
V :	Volumen del reactor
U_a :	Coeficiente de transferencia de energía
T_w :	Temperatura en la pared del reactor
D_{in} :	Diámetro interno del reactor
L :	Longitud
Q_{aire} :	Caudal de aire
P :	Presión del reactor
t_o :	Tiempo inicial
t_f :	Tiempo final
β :	Razón entre monóxido de carbono - dióxido de carbono
q_i :	Volumen acumulado que produce el componente i

INTRODUCCIÓN

Después de la producción primaria en un yacimiento, una cierta cantidad de petróleo denominada petróleo remanente queda en la roca del yacimiento y no es posible recuperarlo. Una opción viable para garantizar la sustentabilidad del suministro de hidrocarburos a corto y mediano plazo, es el incremento del factor de recobro de los yacimientos mediante la implementación de métodos de recobro mejorado (EOR, por sus siglas en ingles) que permite recuperar ese porcentaje de petróleo que aún no ha sido extraído [1, 2].

Múltiples investigaciones y adelantos científicos de compañías petroleras han identificado nuevas tecnologías, que permiten que el petróleo pesado e inclusive el bitumen puedan extraerse de manera “fácil” y rentable [3,4]. Una posible clasificación de los métodos de recobro de alta tecnología la presentan Faroud Alí y Thomas [5] (ANEXO A), donde se dividen en térmicos y no térmicos.

Entre los procesos de recobro térmico se encuentran: Inyección continua de vapor y Combustión *in situ* (CIS). [5,6] La combustión *in situ* (CIS) o barrido con fuego es la técnica de recobro más antigua y es térmicamente el método más eficiente a escala de laboratorio, cumple con el principio de entregar calor al crudo para reducir su viscosidad y aumentar la movilidad por medio de la inyección de aire, en ocasiones enriquecido con oxígeno [6, 7].

La industria petrolera ha recorrido una controversial historia (ANEXO B) debido a los éxitos y fallas en la implementación de inyección de aire para la recuperación de crudo pesado en los yacimientos. [5] Al hacer un acercamiento a los resultados de los innumerables proyectos puestos en marcha, se evidencia que para el éxito de un proceso de recuperación de crudo por combustión *in situ* se debe tener claridad sobre los procesos físicos y químicos que se desencadenan. Los resultados de estas investigaciones demuestran que el método CIS ofrece elevadas posibilidades de altos porcentajes de recobro, sin embargo, un riesgo operacional elevado por el desconocimiento químico del proceso mismo. [4, 6, 7]

De esta manera, el conocimiento sobre la técnica ha venido en ascenso y ha causado un impacto positivo en el diseño e implementación de proyectos CIS, asegurando un futuro prometedor para la industria petrolera y mitigando las condiciones problemáticas sobre el entendimiento de la técnica por medio de prácticas ingenieriles, como DTA, TGA y PDSC, las cuales han sido exitosas al examinar la cinética de reacción [6]. Sin embargo, Nickle et al. [8], puntualiza que es necesario trasladar estos experimentos y correlacionarlos con pruebas de tubos de combustión o experimentos en campo, teniendo en cuenta las reacciones a alta y baja temperatura y la importancia de la transición de estas, específicamente, la región de gradiente de temperatura negativa, donde el porcentaje de oxidación decrece al incrementar la temperatura.

Canadá se caracteriza por sus amplias investigaciones y métodos de estudio en el campo de la combustión *in situ* [9]. Uno de ellos es la prueba HRTTO (*High Pressure Ramped Temperature Oxidation*), producida a escala laboratorio por medio de un reactor de tipo flujo pistón (PFR). La prueba tiene como propósito estudiar la oxidación global del sistema y las reacciones cinéticas bajo condiciones controladas, con el propósito de proveer datos que permitan evaluar el crudo [10].

De este modo, el presente trabajo de investigación está diseñado para contribuir con el desarrollo de esta desafiante técnica de recobro de hidrocarburos, partiendo de algunas experiencias previas. En la primera sección, se presentan las generalidades de la técnica CIS, describiendo las principales características y modalidad del proceso. Igualmente, una reseña histórica, viabilidad de la técnica, algunos criterios de Screening y revisión bibliográfica de los modelos cinéticos.

Debido a la naturaleza problemática del proceso mencionado anteriormente, la siguiente sección, está enfocada completamente a la cinética, donde se estudian las reacciones químicas asociadas al proceso CIS. Además se analizan los factores y parámetros que influyen en el desempeño de las reacciones llevadas a cabo en el sistema RTO.

El objetivo de este trabajo de investigación es validar y crear un modelo analítico de cálculo para parámetros cinéticos de reacciones asociadas a CIS, que describa el comportamiento del crudo a condiciones establecidas, y así, poder realizar una evaluación previa del desempeño del proceso de inyección de aire antes de ser implementado en campo, por lo tanto, la siguiente sección presenta las variables y herramientas que serán implementadas para la evaluación del proceso. La última sección está reservada para la presentación, análisis y discusión de resultados obtenidos del nuevo modelo creado para la predicción de parámetros cinéticos de un crudo con características específicas.

1. GENERALIDADES DE LA COMBUSTION *IN SITU*

1.1 CRUDO PESADO

La escasez de yacimientos con aceite liviano, y el alto valor del barril de petróleo, ha incrementado el estudio de yacimientos petrolíferos con crudos a altas viscosidades, conocidos también como crudos pesados. [12].

En el panorama energético mundial, la importancia del crudo pesado crece diariamente, ya que, el consumo de petróleo aumenta. Se prevé que para el año 2025, el crudo pesado será la principal fuente de energía fósil del mundo (Moritis, 1995), por lo tanto las nuevas tecnologías de producción son requeridas. La agencia internacional de energía IEA estima que globalmente las reservas de crudo pesado y extra pesado se encuentran alrededor de 6 billones de barriles (EIA, 2010). En Colombia 1'300,000.00 b de petróleo son estimados para 2015, de los cuales, se espera que más de la mitad del crudo producido corresponda a crudos pesados y extra pesados (Ecopetrol, 2010).

El crudo pesado presenta una gravedad entre 22.3 a 10 °API y una viscosidad de 100 a 100,000 mPa.s (Curtis, 2002), por esta razón, los depósitos de petróleo

pesado se encuentran generalmente en arenas poco consolidadas, lo cual implica que la recuperación, el transporte y la refinación sean un problema. El principal desafío radica en mejorar la movilidad del petróleo para que fluya con facilidad. Para conseguirlo es necesario comprender mejor el comportamiento de su composición.

1.2 TECNICA DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

El proceso térmico, Combustión *in situ*, es sostenido mediante la inyección de aire o de un gas rico en oxígeno en la formación, en el que consecuentemente los vapores calientes generados por la inyección van desplazando los fluidos, al mismo tiempo que se genera un aumento de temperatura en el yacimiento, gracias a las reacciones de oxidación y pirolisis [7]. En la reacción de oxidación, el gas rico en oxígeno reacciona con el coque presente en el yacimiento, formando un frente de combustión, el cual avanzará al pozo productor junto con un aumento de temperatura, generando disminución de la viscosidad del crudo y un parcial mejoramiento en las propiedades del mismo (*Upgrading*) [44] (fig. 1).

FIGURA 1. UPGRADING DEL CRUDO



Fuente: CANADIAN ASSOCIATION OF PETROLEUM PRODUCERS, *A revolution in Heavy Oil Tecnology*

Además de la reducción de viscosidad, los componentes más pesados del crudo, se convierten en coque, permitiendo continuar con el proceso de combustión; mientras que otros compuestos se vaporizan, craquean parcialmente, o son convertidos en compuestos más livianos. (Mailybaev, Bruning & Marchesin, 2011).

La generación de combustión ocurre en diferentes fases, inicialmente, se lleva a cabo el proceso de ignición (espontanea o artificial, dependiendo de la

temperatura del yacimiento), en el cual se aumenta la temperatura del yacimiento hasta alcanzar la temperatura de auto-ignición, seguido de la inyección de un gas rico en oxígeno al fondo del pozo, donde el oxígeno reacciona con el crudo exotérmicamente, allí se genera un aumento considerable de temperatura. La inyección continúa hasta lograr alta permeabilidad relativa en el aire que permita inyectar a tasas elevadas. La última fase se genera para mantener y propagar el frente de combustión a través del yacimiento, debido a que éste, genera suficiente energía térmica para permitir la disminución de viscosidad y aumentar la producción de crudo. En esta última fase, están presentes: fenómenos físico-químicos, reacciones químicas heterogéneas, fenómenos de transferencia caloríficas, entre otros, todos presentes en sistemas multicomponentes (ANEXO C)

1.2.1 Viabilidad del proceso de combustión *in situ*.

Como se mencionó anteriormente el proceso de combustión *in situ* es uno de los métodos térmicos más complejos debido a la cantidad de variables, reacciones y fenómenos presentes en el sistema. Sin embargo, CIS es una técnica atractiva de eficiente y alto porcentaje de recuperación de petróleo. El bajo costo de material oxidante (aire) lo hace fácilmente accesible; además, de su aplicabilidad en gran variedad de configuraciones de yacimientos (ANEXO D).

En la práctica, la combustión *in situ* es más eficiente que otros procesos EOR, sin embargo los riesgos de la técnica, incluyen: fractura de formación, formación de arenas no consolidadas cercanas a la cara del pozo, venteo de gases de combustión, destrucción parcial del sistema debido a las altas temperaturas (Moore, Laureshen, Belgrave, Ursenbach, & Mehta, 1995) y formación de flujos con porcentajes de H_2S que en presencia de altas temperaturas (400 - 600 °C), crean un ambiente corrosivo. De ahí surge, la necesidad de conocer el comportamiento de los compuestos que hacen parte del sistema, con el fin de buscar posibles soluciones. [16].

1.2.2 Zonas generadas en el yacimiento debido al proceso CIS

El proceso de combustión *in situ* frontal seca, hace referencia al sentido del frente de combustión y el flujo de material oxidante que es inyectado al yacimiento, este último, es generalmente aire enriquecido con oxígeno sin presencia de agua. En este proceso, el aire es inyectado para mantener la combustión debido al calor que libera, mientras la reacción avanza generando el desplazamiento de los compuestos que se encuentren delante del frente de combustión [6].

A medida que el desplazamiento se va produciendo y la distancia del frente de combustión al pozo inyector va aumentando, varias zonas se desarrollan en el yacimiento entre los pozos inyector y productor, producto de los fenómenos de transporte de calor y masa que son producidos por el avance del proceso CIS. La figura E1 (ANEXO E) señala de manera ideal el proceso de combustión *in situ* frontal, desarrollado experimentalmente a partir de pruebas en tubos de combustión. Donde se describen siete zonas, a partir del pozo de inyección [3].

El desplazamiento del frente de combustión, se puede catalogar por la presencia del empuje de gases (gases de combustión), empuje de agua (agua de formación recondenada y agua de combustión), empuje de vapor, gas miscible y empuje de disolvente.

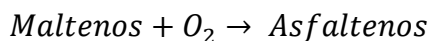
1.2.3 Cinética química

La cinética química es una fuente importante de incertidumbre en el proceso de combustión *in situ*, debido a la complejidad química y amplia variedad de composición de aceites en el crudo, por lo tanto, no es práctico establecer un modelo composicional usando reacciones químicas completas, en lugar de ello, se utilizan pseudocomponentes, facilitando así la determinación de los factores más importantes para el diseño del proceso, como la reactividad del aceite y la velocidad de formación del coque, evidenciando con los resultados obtenidos la eficiencia del proceso de combustión *in situ*. [18]

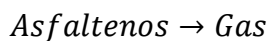
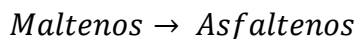
El modelo cinético es parte del balance de componentes que representa la velocidad y la transformación de las especies involucradas en las reacciones químicas. Para la obtención de exitosas predicciones de la simulación numérica, es necesario formular modelos cinéticos rigurosos que representen los fenómenos de oxidación/combustión de los hidrocarburos tanto a escala de laboratorio como de campo.

A partir del estudio de los modelos cinéticos expuestos en el ANEXO F, se selecciona según la forma de representar el comportamiento oxidativo del crudo, el modelo propuesto por *JHON BELGRAVE et al.* [15], el cual divide la fracción más liviana del crudo en máltenos y la fracción más pesada en asfáltenos, agrupando de esta manera las especies por pseudocomponentes, así:

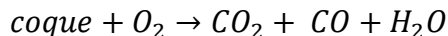
Reacciones de adición



Reacciones de pirolisis o cracking térmico



Reacciones de rompimiento de enlaces

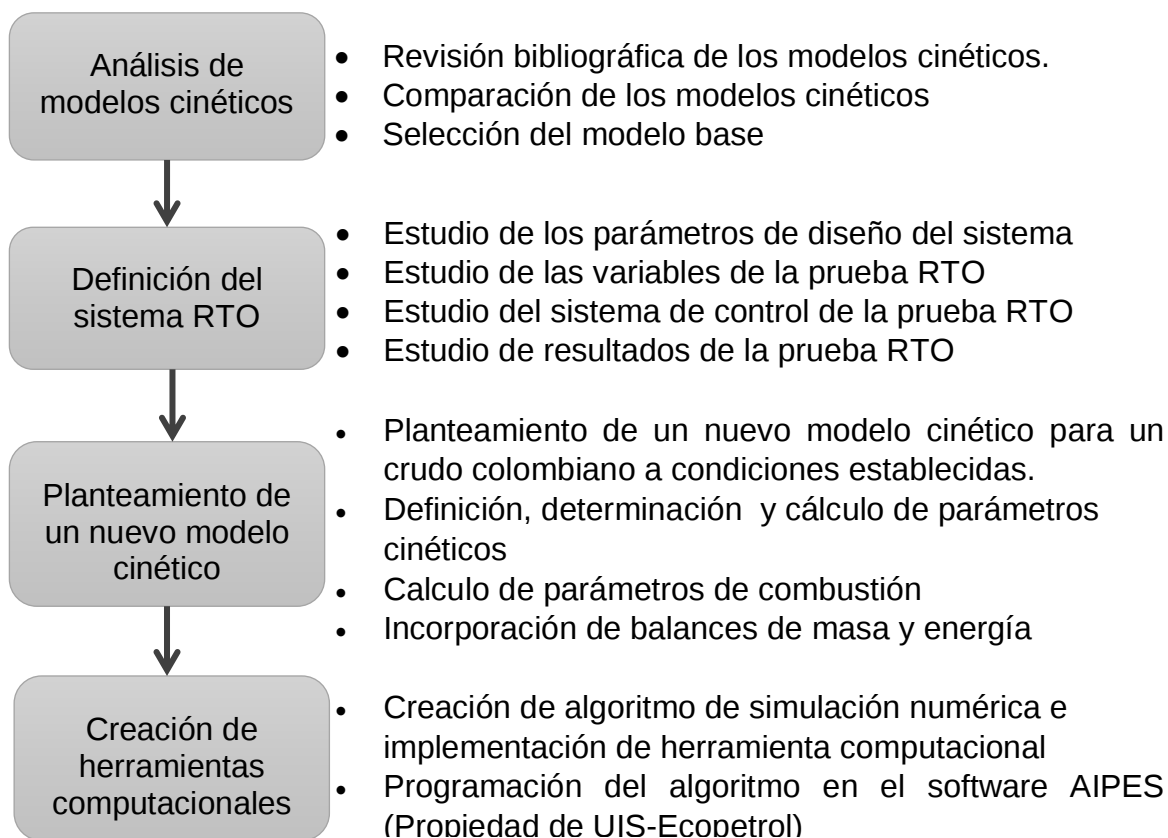


Como se evidencia en el modelo de *Belgrave*, las reacciones involucradas son complejas, numerosas y ocurren a diferentes temperaturas, es por eso que estudios experimentales determinaron que el proceso de combustión *in situ* se lleva a cabo en tres tipos diferentes de reacciones asociadas con la temperatura de generación (ANEXO G).

2. DESCRIPCIÓN METODOLOGICA

Este capítulo describe la metodología realizada para el cumplimiento de los objetivos del trabajo de investigación:

FIGURA 2. DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA



Fuente. Autor

2.1 DEFINICIÓN DEL SISTEMA

El aire y los parámetros que se necesitan para diseñar un proyecto a escala de campo del proceso de combustión *in situ*, se evalúan generalmente en pruebas de laboratorio. Como se mencionó anteriormente, la prueba implementada para la caracterización del crudo es la prueba RTO (ANEXO H).

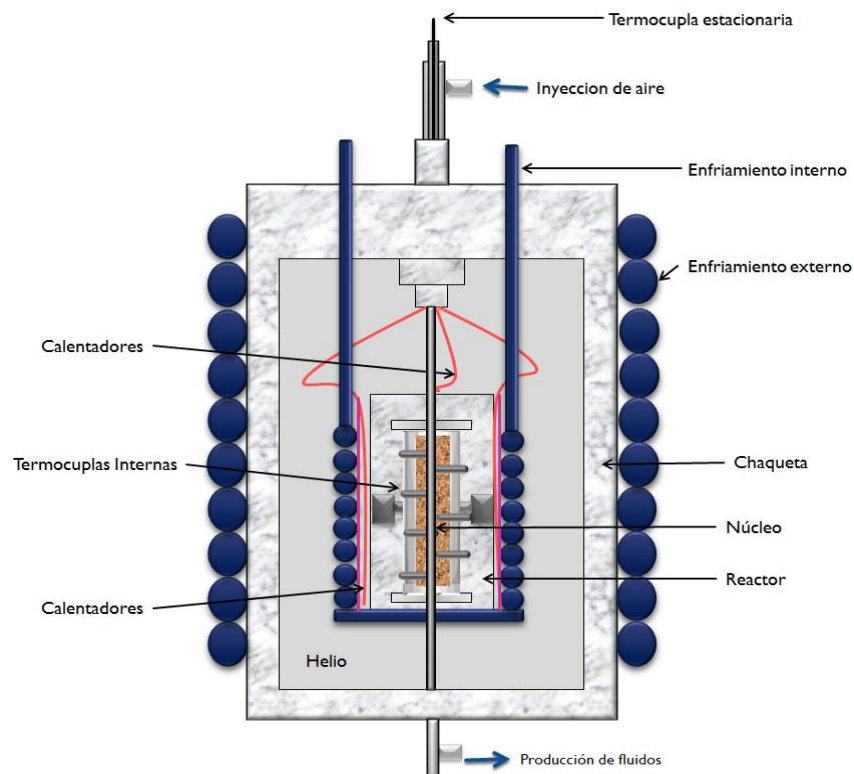
El sistema se define como un reactor activo unidimensional tubular tipo flujo pistón de lecho empacado, con entrada de aceite solo al inicio de la prueba y de

aire continuamente, además de salida de productos (Figura 3). El reactor captura el comportamiento de toda la oxidación del aceite por simulaciones físicas a altas presiones, definiendo la temperatura para un yacimiento a condiciones de presión establecidas. [37]

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 programada, gracias a experiencias de laboratorio se ha podido establecer que la relación es de 1gr de aceite por 100 gr de arena.

En el comportamiento cinético, los granos de arena le confieren gran área superficial de reacción, la cual se encuentra bajo un sistema de control (Figura H1, ANEXO H), por lo tanto no hay presencia de limitaciones difuncionales [32,33].

FIGURA 3. ESQUEMA DEL REACTOR ACTIVO IMPLEMENTADO EN LA PRUEBA RTO



Fuente. Autor

Los Parámetros operacionales y de diseño de la prueba RTO se presentan en el ANEXO I.

2.2 VARIABLES MEDIDAS Y CONTROLADAS INVOLUCRADAS EN LA PRUEBA RTO

Entre las variables más influyentes en la prueba RTO implementada para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de combustión *in situ* a escala laboratorio, se encuentran: Presión, temperatura, flujo de inyección, tiempo, concentración de oxígeno, análisis SARA, fracción H/C, densidad, energía de activación, factor Pre-exponencial, viscosidad, composición, naturaleza química y estado físico del crudo. [32, 38]

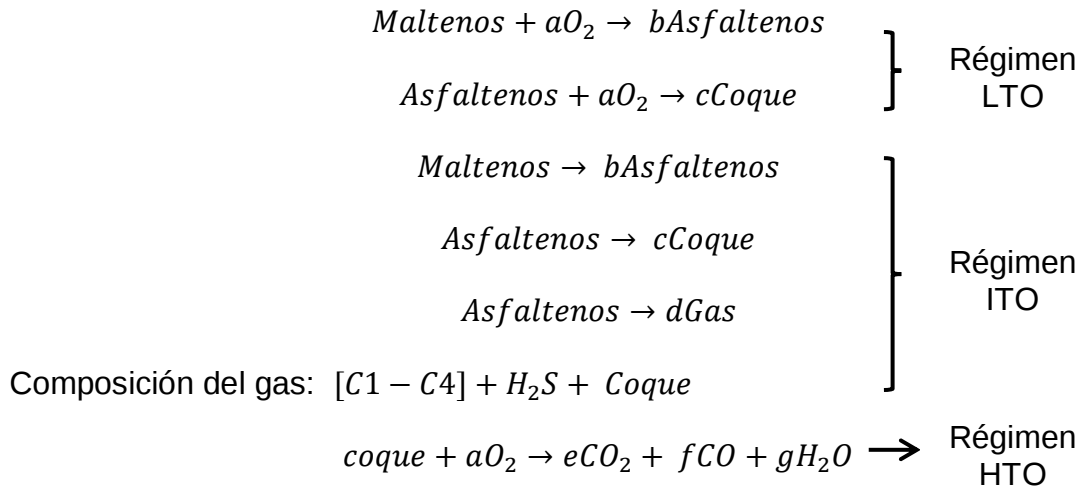
Por otro lado se encuentran las variables que respectan al sistema de control de la prueba RTO. En la figura H1 del Anexo H se presentan: controlador de flujo de masa utilizado para controlar la velocidad de flujo de gas en el reactor, regulador de presión, medidor de humedad el cual proporciona la lectura acumulada del flujo volumétrico de la corriente de gas, transductor de presión, válvulas y sistemas de análisis de compuestos. [32]

2.3 PARAMETROS CINÉTICOS

El estudio cinético de las reacciones de combustión es fundamental, ya que facilita la determinación de los factores más importantes para el diseño del proceso, evidenciando con los resultados obtenidos la eficiencia de la técnica de combustión *in situ*.

A partir de los reportes de los parámetros iniciales y de operación característicos del crudo Colombiano, Chichimene [32], mostrados en el Anexo I, se aplican los cálculos de cinética de reacción, para determinar los parámetros del proceso como coeficientes estequiométricos, calores de reacción, ordenes de reacción, factores de frecuencia, energías de activación, velocidad de reacción, conversión, entre otros; con el objetivo de realizar el diseño del proceso y evidenciar en los resultados, la reactividad del aceite, la velocidad de formación del coque, el comportamiento de los compuestos presentes en el análisis, entre otras propiedades y fenómenos del sistema.

2.3.1 Planteamiento de un modelo cinético para un crudo Colombiano



El modelo cinético planteado está basado en el modelo cinético propuesto por Belgrave et. al. [15]. El mecanismo de reacción se estudió en serie para cada régimen de reacción y en paralelo para las reacciones que componían cada régimen. La cinética de reacción, está basada en los datos obtenidos por la prueba RTO [32] llevada a cabo en la Universidad de Calgary Canadá, en las relaciones de pesos moleculares, y en los parámetros cinéticos propios del crudo.

En las tablas J1, J2 del ANEXO J se determinan los compuestos del modelo propuesto.

2.3.2 Constantes de la ecuación de capacidad calorífica: para cada uno de los componentes

La capacidad calorífica representa el calor total transferido en el proceso de combustión, en función de la temperatura. A partir de los datos experimentales de capacidad calorífica a diferentes temperaturas se encuentra la siguiente expresión:

$$Cp = a + bT + cT^2 + dT^3 \left[\frac{cal}{gmol * K} \right]$$

Donde a, b, c y d son constantes de la ecuación. [39]

En las tablas J3 y J4 del ANEXO J se muestran las constantes de la ecuación de capacidad calorífica para cada componente.

2.3.3 Calores de reacción: propio de cada una de las reacciones

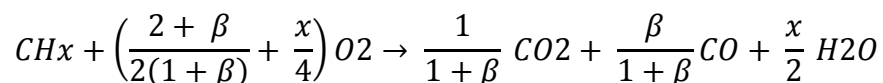
El calor de reacción se define como la energía absorbida en el sistema, cuando los productos se llevan a la misma temperatura de los reactantes en cada reacción [39]. Los datos de calores de reacción son proporcionados experimentalmente en base a las pruebas RTO para las condiciones propias del crudo y se muestran en la tabla J5 del ANEXO J.

2.3.4 Coeficientes estequiométricos

Los coeficientes estequiométricos indican la proporción en que cada componente se involucra en la reacción [39], estos se muestran en la tabla J8 del ANEXO J.

Los coeficientes estequiométricos fueron calculados experimentalmente, y ajustados determinando balances de materia para cada componente especificando los pesos moleculares propios de cada compuesto del crudo mostrados en las tablas J6 y J7 perteneciente al ANEXO J.

Para hallar los coeficientes estequiométricos de la reacción HTO se emplea la siguiente reacción y los parámetros de combustión (ANEXO K):



2.3.5 Ordenes de reacción

El orden de reacción con respecto a los reactivos, es la potencia a la cual el término de concentración en la ecuación de tasa es elevado [39]. Estos se muestran en la tabla J9 del ANEXO J.

2.3.6 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es el parámetro que está asociado directamente a la cinética de reacción [39]. Es la razón con la que se consume o produce un

componente del proceso de combustión en un tiempo determinado, la expresión aceptada por la comunidad científica es la siguiente:

$$r_i = k_i [HC]^m * P_{O_2}^n$$

Si $m=0 \rightarrow r_i$ no depende de $[HC]$

Si $m>0 \rightarrow r_i$ sí depende de $[HC]$

Si $n=0 \rightarrow r_i$ no depende de P_{O_2}

Si $n>0 \rightarrow r_i$ sí depende de P_{O_2}

La constante de velocidad en sentido estricto no es constante, el término es dependiente de las variables involucradas al proceso, en especial: la temperatura, la cual es dividida para cada régimen de reacción y recalculada en intervalos de 60 segundos.

Para determinar la constante de velocidad se emplea el siguiente modelo, conocido como modelo de Arrhenius:

$$k(i) = A(i) * e^{-\frac{Ea(i)}{RT}}$$

El factor de frecuencia $A(i)$ representa los intervalos de tiempo en los cuales se producen las colisiones en cada reacción por unidad de volumen (teoría de choques).

La “*Teoría de Choques*” fue planteada por Lewis y Trautz entre 1916 y 1918, donde se evidencia que es necesario que los reactivos generadores de una reacción entren en contacto preciso, para que dicha reacción se lleve a cabo.

En la teoría de choques se encuentra el concepto de energía cinética $Ea(i)$, debido al movimiento que las partículas de los reactivos deben ejercer. Alcanzar esta energía mínima de colisión para que la reacción ocurra, hace referencia a la energía de activación presente en el proceso.

En las tablas J10 y J11 del ANEXO J se exponen los valores de factor de frecuencia y energía de activación respectivamente, pertenecientes a las reacciones que componen el sistema cinético propuesto.

2.4 BALANCES DE MASA Y ENERGIA

Los balances son las herramientas empleadas más importantes para contabilizar los flujos de materia y energía en el proceso de combustión. Estos, permitirán conocer las concentraciones de los componentes que participan en las reacciones planteadas, así como las necesidades energéticas de las mismas.

El balance de masa se plantea en términos de conversión respecto al tiempo, de la siguiente manera [39]:

$$\frac{dX_i}{dt} = \left[\frac{A_x \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_i \right]^p * \left[A_x \cdot l \cdot \frac{MW_{HC_i}}{M_{HC_i}^0} \cdot r_i \right]^q$$

Teniendo en cuenta:

- Si hay fase móvil con coeficiente estequiométricos negativo (-) $\rightarrow p=1$ y $q=0$.
- Si **no** hay fase móvil con coeficiente estequiométricos negativo (-) $\rightarrow p=0$ y $q=1$.

El balance de energía del sistema está dado por [39]:

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

Donde:

$$C_{p,M} = \sum C_{pi} x_i$$

$$C_{pi} = \sum (x_a + x_b T + x_c T^2 + x_d T^3)$$

Se establece la temperatura de ignición como valor inicial.

A partir de las ecuaciones anteriores, se plantean seis balances de masa para cada reacción y un balance general de energía. Estos, se incorporan en el modelo matemático RUNGE-KUTTA de cuarto orden [40, 41] (ANEXO L) para encontrar la solución del sistema de ecuaciones en forma paralela.

Balances de masa para cada reacción:

TABLA 1. BALANCES DE MASA

$\frac{dX_1}{dt} = \frac{V \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_1$	Conversión en el tiempo reacción 1
$\frac{dX_2}{dt} = \frac{V \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_2$	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
$\frac{dX_6}{dt} = \frac{V \cdot u}{F_{O_2}^0} \cdot r_6$	Conversión en el tiempo reacción 6

Fuente. Autor

Se establece como valor inicial, conversión igual a cero para las ecuaciones antes planteadas [39].

2.5 TEMPERATURA DEL REACTOR

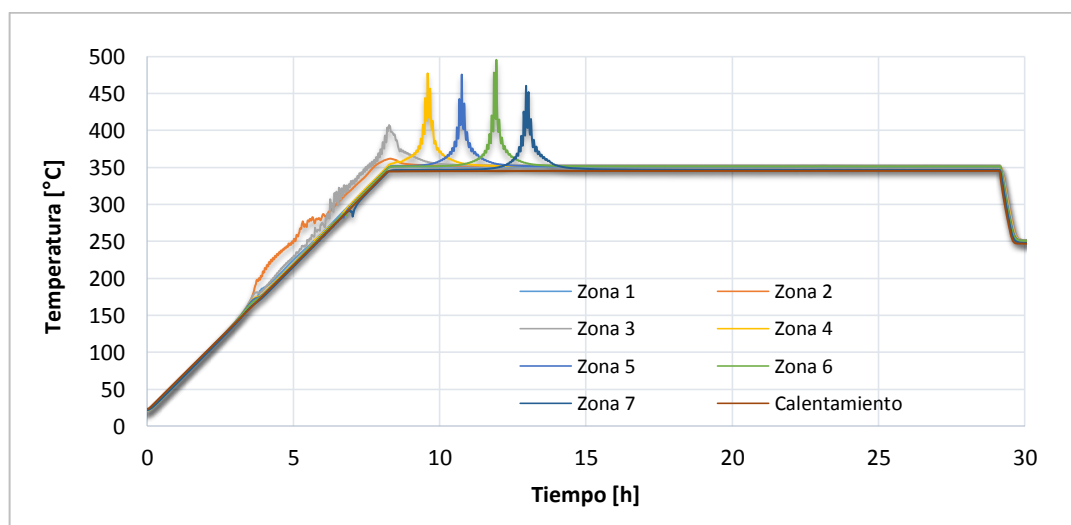
Para calcular los parámetros cinéticos, es necesario definir la temperatura de la pared del reactor mediante los datos experimentales tomados en las siete termocuplas internas del sistema.

Para cada zona del reactor hay una termocupla que mide la temperatura en cada tiempo, lo que indica que para cada tiempo hay varias temperaturas cada una medida por una termocupla diferente [32], por lo tanto, se debe calcular una temperatura promedio de la pared del reactor para cada intervalo de tiempo, teniendo en cuenta los regimenes de temperatura en el que se llevan a cabo las reacciones.

Temperatura promedio para cada grupo de reacciones

Para hallar la temperatura promedio en el reactor, se emplean los perfiles de temperatura en cada una de las termocuplas (figura 4), de los cuales se concluye que es conveniente calcular una temperatura promedio para cada grupo de reacciones, con el fin de ubicar en el tiempo la composición consumida (reactivos) y producida (productos) en cada una de ellas.

FIGURA 4. PERFIL DE TEMPERATURA DE LAS SIETE TERMOCUPLAS PRESENTES EN EL REACTOR



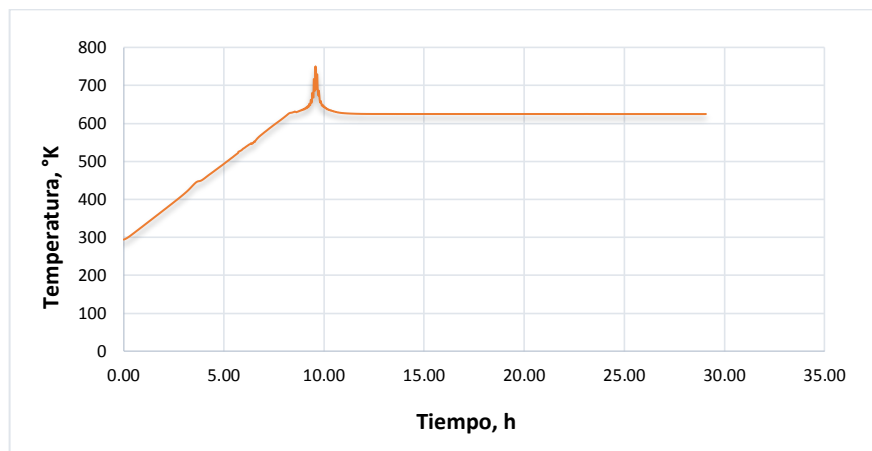
Fuente. Autor

Asimismo, cabe resaltar que las reacciones de adición ocurren a temperaturas menores de 200 °C, de pirólisis en un intervalo entre 200 °C – 350 °C y de craqueo térmico a temperaturas sobre 350 °C.

Debido a que el comportamiento de los perfiles de temperatura son similares, se decide seleccionar una sola termocupla para lograr encontrar una temperatura

promedio para cada grupo de reacciones. Para ello, se elige la termocupla 4, debido a que es más interna en el reactor y logra describir el comportamiento de la temperatura en el sistema.

FIGURA 5. PERFIL DE TEMPERATURA PARA LA TERMOCUPLA CUATRO



Fuente El Autor

A partir del método numérico de integración y de las gráficas presentes en el ANEXO M, se encuentran los siguientes resultados para la temperatura promedio en cada grupo de reacciones:

TABLA 2. TEMPERATURA PROMEDIO

Temperatura Promedio		
Grupo de reacciones	°C	°K
TPROM LTO	91,1269837	364,276984
TPROM ITO	257,105315	530,255315
TPROM HTO	354,532117	627,682117

Fuente Autor

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 HERRAMIENTA COMPUTACIONAL, SOFTWARE AIPES

En el proceso de combustión *in situ*, el frente de combustión es muy estrecho, lo que genera que los gradientes de temperatura y concentración sean altos, por lo tanto, es necesaria la sistematización por medio de un software que permita capturar a partir del tiempo característico, el comportamiento de cada componente presente en el proceso.

La herramienta computacional AIPES, versión 1.0.0.0, es un software, implementado para la evaluación de proyectos de inyección de aire en procesos de recobro mejorado. Está constituido en su primera versión por cálculos de diseño, análisis económico y predicción de procesos de combustión *in situ* [13].

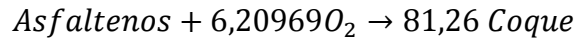
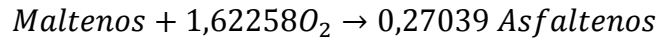
Lograr que un proyecto de inyección de aire u otro mecanismo de recobro sea exitoso a nivel de campo, depende de la selección adecuada de los parámetros operacionales, por lo tanto, se realizan estudios sobre el comportamiento del crudo y su recuperación empleando métodos de simulación numérica como el software AIPES. En el ANEXO N se ilustran graficas del programa AIPES, donde se evidencia la plataforma de entrada de datos iniciales al sistema.

A partir de las herramientas computacionales y los métodos numéricos, se obtiene el modelo cinético para el crudo utilizado en la prueba RTO.

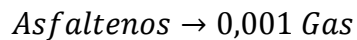
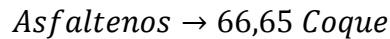
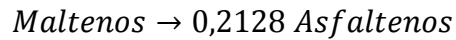
3.2 MODELO CINETICO PARA UN CRUDO COLOMBIANO

Sustituyendo los parámetros cinéticos calculados, validados y ajustados por el modelo matemático de Runge-Kutta de cuarto orden [40, 41] y por las herramientas computacionales, y realizando los cálculos iniciales (ANEXO O) para llevar a cabo el proceso de combustión *in situ* a escala laboratorio en un reactor PFR, por medio de la prueba RTO, se obtiene el modelo descrito a continuación:

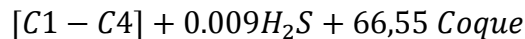
Reacciones LTO



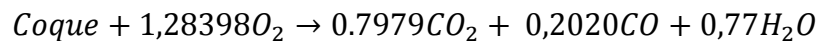
Reacciones ITO



Donde la composición del gas es:



Reacciones HTO

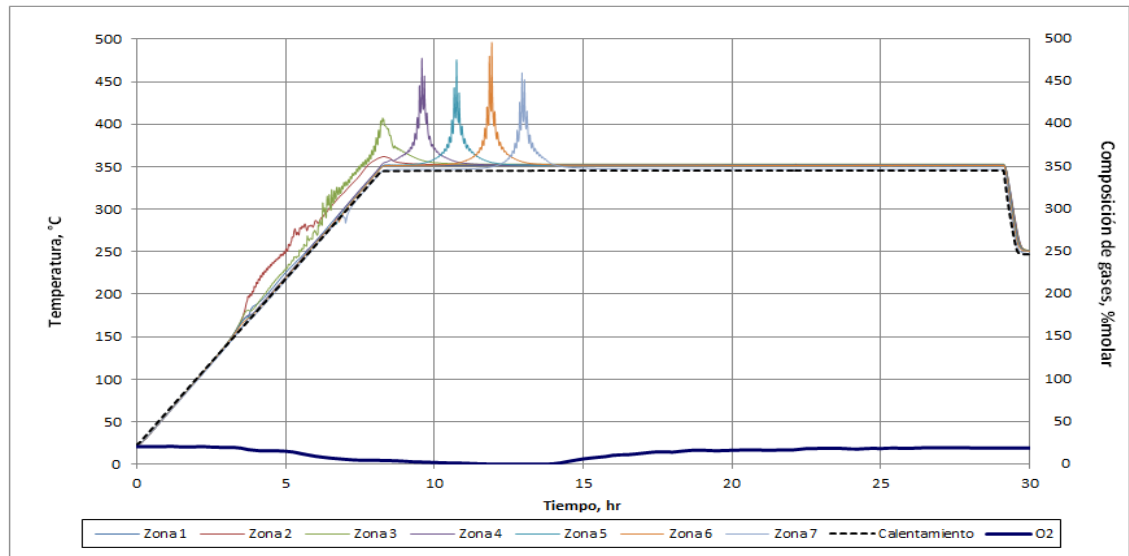


3.3 ANÁLISIS DE TEMPERATURA

La grafica 6 muestra los datos históricos de la temperatura y es comparada con la composición de O_2 durante la prueba, de esta, se observa que la aparición de la actividad exotérmica en las zonas de combustión, es controlada por el suministro de oxígeno en estos lugares. Al inicio de la prueba se observa el mayor porcentaje molar de O_2 , por lo que se cree que las reacciones LTO pueden estar jugando un papel significativo en la captación del oxígeno. Por el contrario, cuando los picos de temperatura se ven acrecentados, se concluye que las reacciones HTO son dominantes y consumen gran cantidad de O_2 para generar productos. [45]

La tabla 3, presenta detalladamente el comportamiento de la temperatura, permitiendo comparar los picos de temperatura en cada una de las termocuplas presentes en el interior del reactor.

FIGURA 6. PERFILES DE TEMPERATURA Y COMPORTAMIENTO DE O₂ EN LA PRUEBA



Fuente. Autor

En las condiciones aplicadas en el sistema RTO, se evidencia que la generación de energía significativa en el aceite, parece comenzar aproximadamente a 157 °C.

TABLA 3. AUMENTOS DE TASAS Y MÁXIMAS TEMPERATURAS

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 máxima temperatura, h	8.42	8.32	8.27	9.58	10.75	11.93	12.95
Tasas de aumento de máxima temperatura, °C	2.0	5.9	26.1	50.6	48.8	80.3	38.5
Tiempo de tasas de aumento de máxima temperatura, h	3.84	5.28	6.25	9.58	10.75	11.93	12.87

Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Estudios experimentales deducen que es deseable tener tasas máximas de cambio de temperatura por encima de 10°C/min para el éxito del proceso [46]. Para esta prueba se evidencia que cinco de las siete zonas presentes en el interior

del reactor muestran porcentajes máximos de cambio de temperatura a 26° C/min, de lo cual se deduce que el proceso resulto exitoso.

Los cambios de temperatura en función del tiempo en las termocuplas individuales, se representan en la figura P1 del ANEXO P.

3.4 PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS

Los fluidos producidos se separaron utilizando dilución de tolueno (destilación, filtración y evaporación) [32]. Los análisis atómicos de las muestras de aceite producidas por carbono, hidrógeno, nitrógeno, y azufre, así como contenido de asfáltenos y análisis SARA se muestran en el ANEXO Q.

La destilación simulada se realizó usando el método ASTM D-7169 (ANEXO R) [47] sobre el aceite. La figura P2 del ANEXO P muestra las curvas de puntos de ebullición simulada para el aceite Chichimene original y el aceite producido en la prueba RTO.

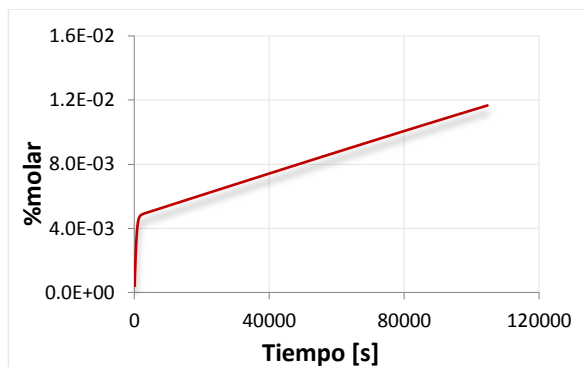
De la gráfica se concluye, que después del proceso de combustión, el factor de recobro alcanza un alto porcentaje, evidenciando la cantidad de petróleo que puede ser retirado del sitio.

3.5 ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS PRESENTES EN EL MODELO CINÉTICO

Después de realizar los análisis de sensibilidad al conjunto de reacciones del modelo cinético planteado se obtuvo informacion a cerca del proceso. Las figuras 9 a 16 muestran el comportamiento de la concentración de los componentes en el reactor a lo largo de la prueba.

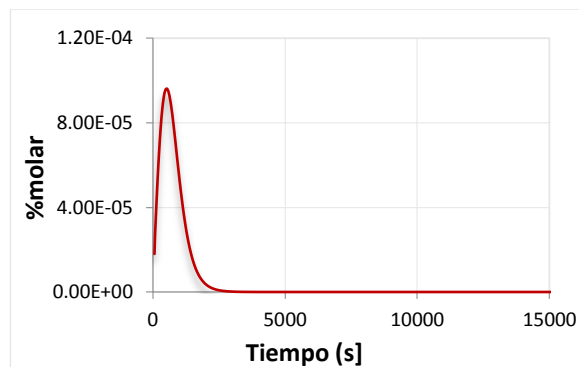
Los perfiles se realizan a partir de los resultados obtenidos por el algoritmo de RUNGE-KUTTA de cuarto orden y la validación rigurosa por la herramienta computacional AIPES.

FIGURA 7. PERFIL DE ASFÁLTENO



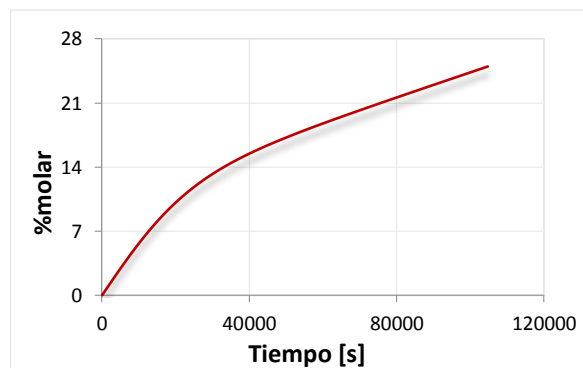
Fuente. Autor

FIGURA 8. PERFIL DE MÁLTENO



Fuente Autor

FIGURA 9. PERFIL DE COQUE



Fuente Autor

Las figuras 9 a 11, reflejan el comportamiento de los compuestos pertenecientes a la fase inmóvil de la prueba. En el caso del coque, se observa que la generación es rápida y en gran porcentaje, debido a la gran producción del compuesto en las reacciones LTO e ITO. El compuesto ASFÁLTENO, refleja un comportamiento creciente con bajo porcentaje de producción, como resultado de la gran cantidad de compuesto consumido para la generación de coque y gas. En el caso del compuesto MÁLTENO, se evidencia un bajo consumo en las reacciones LTO llevadas a cabo en las primeras 3.58 horas de la prueba, debido a que la reacción está en presencia de oxígeno, lo que permite la generación de ASFÁLTENO a partir de su consumo; sin embargo, la producción de ASFÁLTENO a partir de MÁLTENO en la

reacción de pirolisis, suscita el consumo de gran porcentaje de Málteno ocasionando el comportamiento decreciente evidenciado en la figura 10.

Ursenbach [45] afirma que los gases de combustión son una herramienta fundamental para determinar la eficiencia de un proceso de combustión *in situ*. Dependiendo del porcentaje molar de los gases es posible determinar en qué rango de temperaturas predomina el proceso ya sea HTO o LTO.

Una combustión en la cual predomina el modo LTO producirá una mayor cantidad de oxígeno y menor cantidad de óxidos de carbono, puesto que no logro formarse el suficiente combustible, o fue tanto el combustible que los requerimientos de aire no fueron suficientes para lograr la combustión de todo el coque [45].

Una combustión en la cual predomina el modo HTO presenta en la composición de los gases producidos un aumento en el porcentaje molar de óxidos de carbono y disminución en el oxígeno producido, indicando la eficiencia de combustión de coque [45].

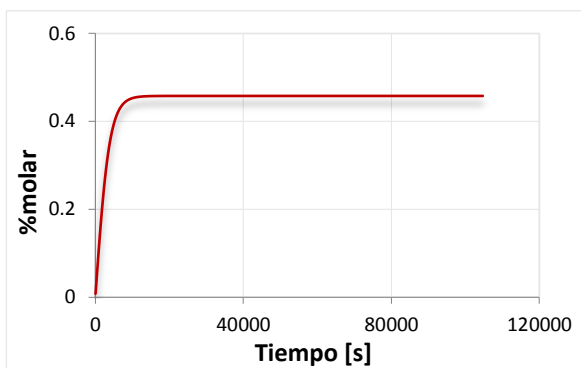
En las figuras 12 a 16 se evidencia el comportamiento de los gases presentes en la prueba RTO. Como se puede observar a partir de las reacciones exotérmicas del modelo propuesto, se obtiene productos como CO, CO₂, H₂O, H₂S y O₂.

Las curvas de los compuestos pertenecientes a la fase móvil, evidencian un aumento en el porcentaje molar de óxidos de carbono debido a la reacción HTO. Para el O₂, después de un incremento debido a la inyección de aire al reactor, el porcentaje molar decae a una producción de 0, debido a la extensa oxidación que se produce a lo largo de la prueba, este último comportamiento es mostrado en la figura 14, la cual describe el compuesto después de la inyección de aire.

El H₂S (ácido sulfhídrico) inicia una producción significativa a 332.512 °C correspondiente a la hora 7.75 desde el inicio de la prueba. Mantiene este comportamiento con un pequeño consumo entre las horas 10.25 – 10.75. A partir de las trece horas, donde la temperatura se encuentra a 352.075°C, perteneciente a la zona de generación de las reacciones ITO, se observa otra reducción

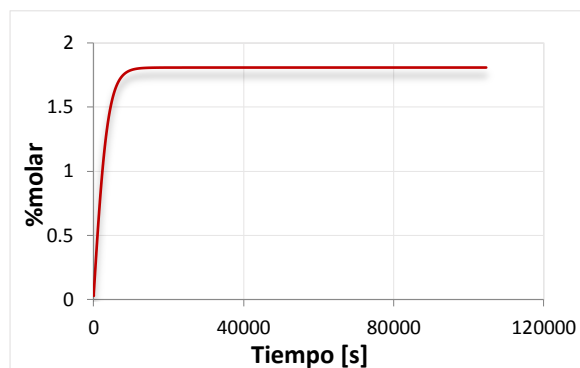
sistemática en el porcentaje molar de H_2S , el comportamiento decreciente es indicio del comienzo de una o varias reacciones que consumen este compuesto o entran en directa competencia con su formación [42, 43], estas reacciones no son tenidas en cuenta para la descripción del comportamiento del compuesto, ya que modificaría el modelo cinético propuesto.

FIGURA 10. PERFIL DE MONÓXIDO DE CARBONO



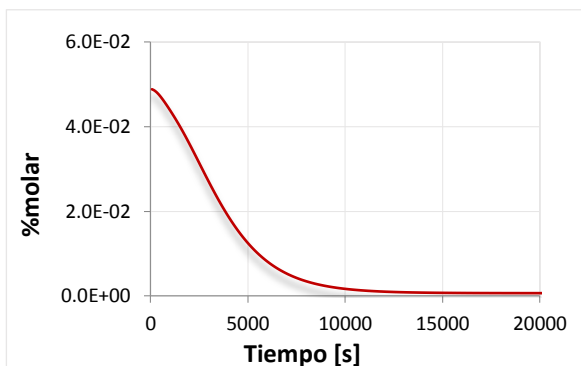
Fuente Autor

FIGURA 11. PERFIL DE DIÓXIDO DE CARBONO



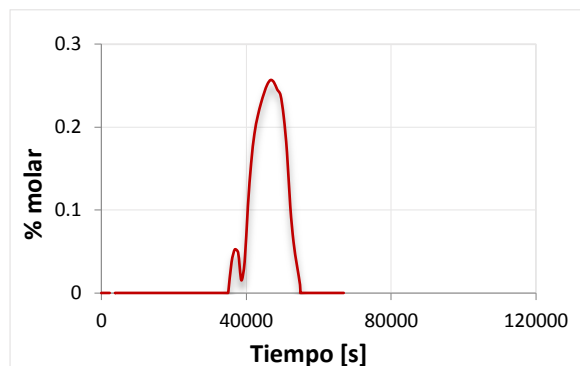
Fuente Autor

FIGURA 12. PERFIL DE OXIGENO



Fuente Autor

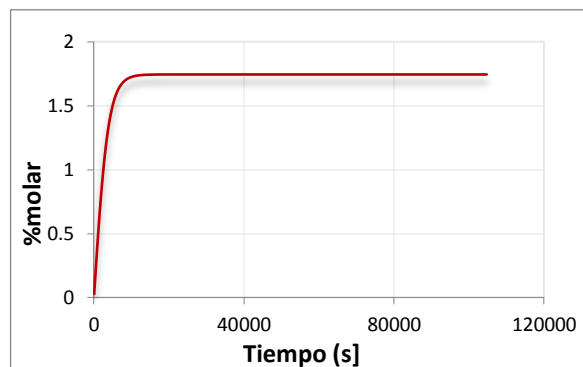
FIGURA 13. PERFIL DE H_2S



Fuente Autor

La concentración de agua generada se muestra en la figura 16, la cual refleja un comportamiento creciente a lo largo de la prueba. Su perfil creciente se debe a que hay formación de agua cuando un hidrocarburo reacciona con oxígeno [39], lo que sucede en las reacciones de adicción y craqueo térmico del sistema cinético propuesto.

FIGURA 14. PERFIL DE AGUA



Fuente Autor

Se concluye que el modelo de reacciones propuesto, describe una combustión en la cual predomina el modo HTO, no solo por los perfiles de los compuestos presentes en la prueba, si no por el perfil de temperatura, el cual evidencia su pico máximo promedio en rangos mayores al modo LTO. [37]

3.6 ANÁLISIS DE PARÁMETROS OPERACIONALES

La prueba RTO realizada a partir de un aceite Chichimene, a una presión absoluta promedio de 24.805 kPa con un flujo de inyección de aire de 30,2 m³ (ST) / M2H, presentó un frente de oxidación a temperatura elevada, el crudo viajó con un pico de temperatura de 496 °C observado en la zona 6 (figura 6), la velocidad del frente de combustión se calculó y se obtuvo un valor de 0,05088 m/h, en base a el paso del frente a 460 °C.

4. CONCLUSIONES

Deben ser identificados los parámetros tomados de la formación del yacimiento, características del entorno y tecnologías disponibles, para determinar el mejor método de producción de hidrocarburos a partir de petróleo pesado.

La simulación determinó la importancia de implementar al sistema, el estudio de los parámetros cinéticos para crear el nuevo esquema de reacciones, evidenciando un retraso en el avance de oxígeno a través del reactor, lo que permitirá un periodo de producción significativamente largo.

Los parámetros de la fase de combustión gaseosa del proceso (relación H/C; relación oxígeno/crudo y porcentaje de oxígeno convertido a óxidos de carbón), permitieron caracterizar el comportamiento la cinética de oxidación a través del tiempo, desde bajas temperaturas hasta altas temperaturas de oxidación.

La composición de gases producidos en la prueba RTO presenta aumento en la concentración de óxidos de carbono y disminución en la concentración de oxígeno, reflejando el predominio de las reacciones HTO en el proceso de combustión *In Situ*.

5. RECOMENDACIONES

Ajustar otras muestras de crudos pesados a partir de los análisis realizados a los parámetros y variables involucradas en el proceso de combustión *in situ*, implementando el modelo matemático sistematizado en el software AIPES.

Llevar a cabo análisis detallados de las inversiones necesarias para la implementación del proceso de combustión *in situ* a escala campo. Este estudio debe involucrar la determinación del potencial económico y el análisis del yacimiento al cual será aplicado el proceso, con el fin de obtener un porcentaje de factibilidad.

Se recomienda utilizar un modelo cinético base que implique un mayor número de reacciones químicas, y un método de optimización más eficiente que permita describir el comportamiento del crudo con más detalle,

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] AL MJENI, R., ARORA S., CHERVKUPALL P., WUNNIK J. V., EDWARDS J., FELBER B. J., GURPINAR O., HIRASAKI G. J., MILLER C. A., JACKSON C., KRISTENSEN M.R., LIM F., RAMAMOORTHY R., *Has the time come for EOR*. Schlumberger 2011.
- [2] ALVARADO V., MANRIQUE E., *Enhanced Oil Recovery: An Update Review*. Journal Energies, 3, 1529-1575. August 2010.
- [3] CENCI, P., *PETROLEUM, la revista petrolera de América Latina*. No. 233. Junio 2009.
- [4] MOORE R.G., URSENBACH M.G, LAURESHEN C.J., MEHTA S.A. *Economic considerations for the design of In Situ combustion projects*. Journal of canadian Petroleum Technology. Volume 39, No. 8, August 2000.
- [5] FAROUQ ALÍ S.M., THOMAS S. *The promise and problems of Enhanced Oil Recovery Methods*. JCPT. Vol.35. N° 7. September 1996
- [6] SARATHI, P.S., *In-Situ Combustion Handbook – Principles and Practices*. National Petroleum Technology Office, U.S. Department of Energy, Tulsa, Oklahoma, January 1999.
- [7] RODRIGUEZ, E., ORDONEZ, A., COMAS, J., TRUJILLO, M., BELGRAVE, J.D.M., *A framework for consolidating air injection experimental data*. Society of petroleum engineers. 2012.
- [8] NICKLE, S.K., MEYERS, K.O., and NASH, L.J., *Shortcomings in the Use of TGA/DSC Techniques to Evaluate In Situ Combustion*. SPE Paper 16867, Presented at the 62nd Annual Technical Conference of SPE, Dallas, TX, 1987.
- [9] MOORE R.G., URSENBACH M.G, LAURESHEN C.J., MEHTA S.A., BELGRAVE J.D.M. *A Canadian Perspective on In Situ Combustion*. Journal of Canadian Petroleum Technology. Volume 38. No. 13. 1999.

- [10] MOORE R.G., URSENBACH M.G, LAURESHEN C.J., MEHTA S.A., BELGRAVE J.D.M. *Ramped Temperature Oxidation Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen*. Journal of Canadian Petroleum Technology. Volume 38. No. 13. 1999.
- [11] CASTRO, R., MAYA, G., MERCADO, D., TRUJILLO, M., SOTO, C., PÉREZ, H., LOBO, A., ORDOÑEZ, A., SANDOVAL, J.E. *Enhanced Oil Recovery (EOR) Status - Colombia* (SPE-139199-MS).
- [12] CURTIS C., KOPPER R., DCOSTER E., GUZMAN A., HUGGIND C., KNAUER L., MINNER M., KUPSCH N., LINARES L., ROUGH H., WAITE M., *Yacimientos de petroleo pesado*. Schlumberger 2002.
- [13] OLIVEROS, L.R., YATTE, F.C., BOTTIA, H., MUÑOZ, S.F., *Design parameters and technique evaluation of combustion processes from tube testing*. Society of petroleum engineers. 2013.
- [14] BOBERG T., *Thermal Method of Oil Recovery*. Wiley, 1998
- [15] WICHERT G.C., OKAZAWA N.E., MOORE R.G., BELGRAVE J.D.M. *In-Situ Upgrading of Heavy Oils by Low-Temperature Oxidation in the Presence of Caustic Additives*. SPE 30299, presented at the International Heavy Oil Symposium, Calgary, June 19-21, 1995.
- [16] EL-SANABARY M., MACWAN N., *H₂S Risk Management*. Society of petroleum engineers. November 2012
- [17] GUTIÉRREZ D., MOORE R. G., MEHTA S. A., *The ABCs of In-SITU combustion simulation: From Laboratory experiments to the field scale*. CSUG, SPE international, 2011.
- [18] BELGRAVE J., MOORE R., URSENBACH M., BENNION D., *A comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

- [19] BURGER J.G, SAHUQUET B. C., *Chemical Aspects of In-Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics*. Society of Petroleum Engineers Journal. October, 1972
- [20] HAYASHITANI M., BENNION D.W., DONNELLY J.K., MOORE R.G., *Thermal Cracking models for Athabasca Oil Sands*. SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition Proceedings. Houston. Texas. October 1978
- [21] CROOKSTON R.B., CULHAM W.E. CHEN W.H., *A Numerical Simulation Model for Thermal Recovery Processes*. SPE Journal. Volume 19. No 1. 1975
- [22] ADEGBESAN K.O., DONNELLY J.K., MOORE R.G., BENNION D.W., *Liquid Phase Oxidation Kinetics of Oil Sands Bitumen: Models for in situ combustion numerical*. ChE Journal. Volume 32. No 8. 1986
- [23] ADEGBESAN K.O., DONNELLY J.K., MOORE R.G., BENNION D.W., *Low Temperature Kinetic Parameters for In Situ Combustion: Numerical Simulation*. SPE Reservoir Engineering. Volume 2, No 4. 1987
- [24] FASSIHI M.R., MEYERS K.O, BASLIE P.F., *Low Temperature Oxidation of Viscous Crude Oils*. SPE Reservoir Engineering. Volume 5. No 4. November 1990
- [25] BABU D.R., CORMACK D.E., *Effect of Low-Temperature Oxidation on the Composition of Athabasca Bitumen*. Fuel, Volume 63. No 6. 1984
- [26] SEQUERA B., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G. *Numerical Simulation of In Situ Combustion Experiments Operated under Low Temperature Conditions*. Canadian International Petroleum Conference. Calgary, Alberta, Canada, June 2007.
- [27] BELGRAVE J.D.M, MOORE R.G., URSENBACH M.G., *Comprehensive Kinetic Models for the Aquathermolysis of Heavy Oils*. The Journal of Canadian Petroleum Technology, Volume 36, No. 4, April 1997.

- [28] FREITAG N.P., VERKOCZY B., *Low Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fractions: Why Simple Reaction Models Don't Work*. JCPT. Volume 44. No 2. February 2005.
- [29] KAPADIA P.R., KALLOS M.S., GATES I.D., *A New Kinetic Model for Pyrolysis of Athabasca Bitumen*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Volume 91. May 2013.
- [30] BENHAM A.L., POETTMANN F.H. *The Thermal Recovery Process and Analysis of Laboratory Combustion Data*. Trans., AIME. Volume 213. 406. 1958.
- [31] THOMAS F.B., MORRE R.G., BENNION D.W., *Kinetics Parameters for the High-Temperature Oxidation of In Situ Combustion Coke*. Journal of Canadian Petroleum Technology. Volume 24. No 06. 1985
- [32] MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.
- [33] JOYA D.C. *Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ*. UIS 2012.
- [34] KOK M., KARACAN, C., *Behavior and effect of SARA fractions of oil during combustion*. SPE Reservior Eval.& Eng., Vol. 3. No. 5. October 2000.
- [35] RUIZ M.C., *Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de combustión in situ a partir de pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. UIS 2013
- [36] ALAMATSAZ A., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., *Experimental Investigation of In Situ Combustion at Low Air Fluxes*. SPE International. May 2011
- [37] DECHELETTE J.R., CRISTENSEN J.R., HEUGAS O., QUENAULT G., BOTHUA J. *Air injection – Improved Determination of the Reaction Scheme With*

Ramped Temperature Experiment and Numerical Simulation. Canadian international petroleum conference. June 2003.

[38] GUTIERREZ, D., MOORE, R.G., MEHTA, S.A., URSENBACH, M.G., *The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection Projects Based on Laboratory and Numerical Modeling*; Journal of Canadian Petroleum Technology, Volume 48, No. 4, April 2009.

[39] FOGLER S., et al. *Elements of Chemical Reaction Engineering.* Fourth Edition. Prentice Hall Professional Technical Reference. 2006

[40] QUINTANA P., VILLALOBOS E., CORNEJO M. *Metodos Numericos con Aplicaciones en Excel.* Ed. Reverté. 2005.

[41] IZAR J. M., *Elementos de METODOS NUMERICOS para Ingeniería.* San Luis Potosi, S.L.P., Mexico, 1998.

[42] BARRIOS J. L., *Estimation of the H₂S Formation Under Steam Injection Conditions for the Orinoco Oil Belt.* SPE international Student. September 2010.

[43] MACWAN N., *H₂S Risk Management.* SPE International. 2012

[44] Working Document of the NPC Global Oil & Gas Study. TOPIC PAPER #22 HEAVY OIL. Available: http://www.npc.org/Study_Topic_Papers/22-TTG-Heavy-Oil.pdf

[45] URSENBACH M.G., *An overview of laboratory in situ combustion Behavior of Athabasca oil sands.* 1998.

[46] YATTE F. C., *Estudio analítico para determinar la influencia de la tase de inyección de aire sobre los perfiles de temperatura y los gases de combustión mediante simulación numérica en una prueba de tubo,* UIS. 2011.

[47] ASTM D7169-11, *Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography,* ASTM International. 2011. Available: <http://www.astm.org/Standards/D7169.htm>

BIBLIOGRAFIA

AGCA C., YORTSOS Y. C., *Steady – State Analysis on In-Situ Combustion. Society of Petroleum Engineer of AME. 1985*

BARZIN et al. *Impact of Distillation on the Combustion Kinetics of High Pressure Air Injection (HPAI). 2010.*

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

BURGER, J.G. AND B.C. SAHUQUET. *Chemical Aspects of In-Situ Combustion Heat of Combustion and Kinetics. Soc. Pet. Eng. J. Vol. 12, No.5, October, 1972.*

CASTANIER L.M., BRIGHAM, W.E. *Upgrading of crude oil via in situ combustion; Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003.*

CASTANIER L.M., BRIGHAM, W.E. *In-Situ Combustion Chapter 16, Reservoir Engineering Section. Society of Petroleum Engineers Handbook Society of Petroleum Engineers, Richardson Texas.*

COKER A., *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design. 1st edition. 200.*

CORONADO, J. *Informe de técnicas de recobro mejorado de crudos pesados. GRM-UIS, 2007.*

DE ANDRADE E., *Estudo do procesos de combustão In-Situ usando poços horizontais como produtores de Oleo. Universidade Federal do Rio grande do norte – UFRN. Natal/RN. 2012.*

FROMENT G., BISCHOFF K., *Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, Inc. 1979*

GREAVES M., DONG L. L., RIGBY S. P., *Upscaling THAI: Experiment to Pilot*. Society of Petroleum Engineers. 2011.

GREAVES M., DONG L. L., RIGBY S. P., *Validation of THAI Bitumen Recovery Using 3D Combustion Cell Results*. Society of Petroleum Engineers. 2011.

GOMEZ E., *Herramienta para la optimización de flujos de un crudo pesado por el oleoducto bicentenario de Colombia bajo pronósticos de producción, precios de la canasta de referencia y la tasa de cambio*. Universidad de la Sabana. Chía. 2012.

HERNANDEZ N.A., *Evaluación experimental del proceso de Combustion In Situ empleando crudo en la faja petrolífera del Orinoco*. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Octubre 2003

KOK, M., KARACAN, C., *Behavior and effect of SARA fractions of oil during combustion*. SPE Reservoir Eval. & Eng., Vol. 3, No. 5, October 2000.

KUMAR M., *Simulation of laboratory In Situ Combustion Data and Effect of Process Variations*. Chevron Oil Field Reserch Co. SPE. 1987

LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. ed. Reverté, 1990.

LEVENSPIEL, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3a ed. México, D.F. Limusa Wiley, 2004

LEVENSPIEL, O. *Omnilibro de los reactores químicos*. Ed. Reverté, 1986.

MAHINPEY, N., AMBALAE, A., ASGHARI, K., *In situ combustion in enhanced oil recovery (EOR): A Review*. Taylor & Francis Group. 2007.

MAMORA D. D. *New Findings in Low-Temperature Oxidation of Crude Oil*. Society of Petroleum Engineers Journal, SPE 29324. 1995.

MILLOUR J. P., MOORE R., BENNION D., URSENBACH M., GIE D., U. of Calgary. *An Expanded Compositional Model for Low temperature Oxidation Of*

Athabasca Bitumen. 37th Annual Technical Meeting. Society of Petroleum Engineers Journal. June 8-11, 1986.

MURILLO A., *Metodos Alternos de Recuperación Mejorada – Inyeccion de Aire*. Universidad Autonoma de Mexico. Mexico D. F., Noviembre 2010.

PALACIOS C. A., *Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías*, 2011.

PALMA J. M., *Procedimiento para el ajuste de variables involucradas en procesos de combustión in situ*, 2011.

SMITH J. M. *Ingeniería de la Cinética Química*. Editorial CECSA. México.1991.

SOUSA C. da S., GONÇALVES C., *Caracterização Tecnológica de Óleos Pesados e Soluções Poliméricas*. Campinas S.P. Outubro 2007.

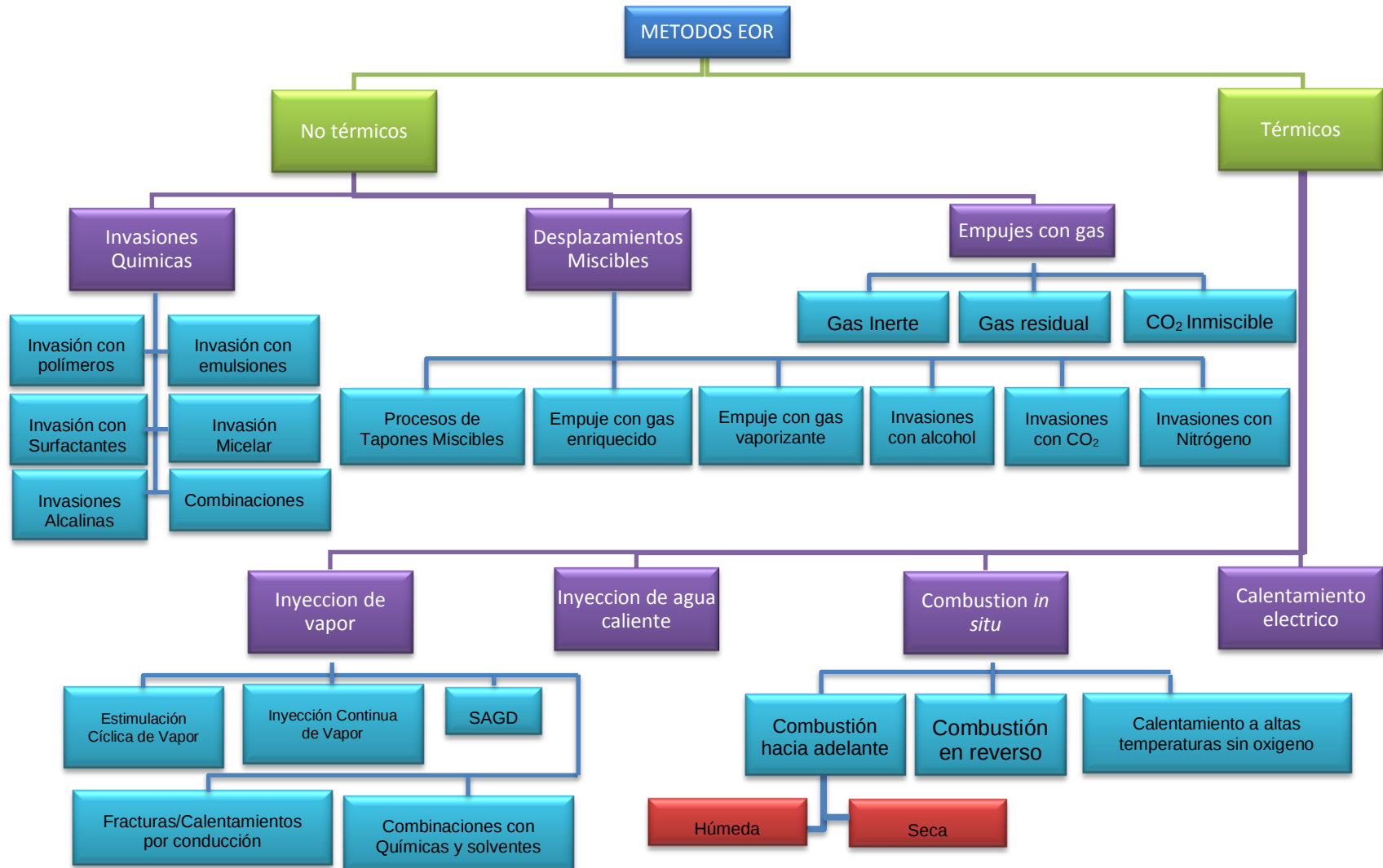
YATTE F. C., *Estudio analítico para determinar la influencia de la tase de inyección de aire sobre los perfiles de temperatura y los gases de combustión mediante simulación numérica en una prueba de tubo*, 2011.

YATTE F. C., VILLAMIZAR I. J., *Aplicación de pozos horizontales en procesos de inyección de agua mediante simulación numérica*. 2008.

ZHENSHUO L., *Optimization of in situ combustion: maximizing production and reducing CO₂ footprint*, August 2011.

ANEXOS

ANEXO A. MÉTODOS ESPECIALES DE RECUPERACIÓN DE CRUDO PESADO Y EXTRA-PESADO



Fuente: Autor. Modificado de Faroud Alí S.M. et al. *The promise and problems of Enhanced Oil Recovery Methods*, JCPT Vol. 35, N° 7.1996

ANEXO B. RESEÑA HISTÓRICA DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

La técnica CIS se originó en la primera parte del siglo XX, Lewis (1916), donde, la compañía “*Cumberland Oil Company*”, inyectó aire caliente a parcelas en el sureste de Ohio (EE.UU), en un intento por minimizar la depositación de parafina y aumentar la recuperación de petróleo.

En 1920 en el sur de Ohio (Mills, 1923), tuvo lugar el primer proyecto planeado de la técnica CIS. La empresa Smith-Dunn utiliza el proceso de combustión cíclica para fundir parafina y aumentar la producción, a raíz de ello, la oficina de Minas de EE.UU. se unió a la compañía Smith-Dunn para ejecutar procesos de combustión en pozos a diferentes condiciones. En el análisis del proyecto, Mills señala que la temperatura de fondo se elevó a 2300°F dando lugar a perforaciones en los tubos y fundiciones en la arena, aun así, el resultado fue un verdadero proceso de combustión y un aumento de producción.

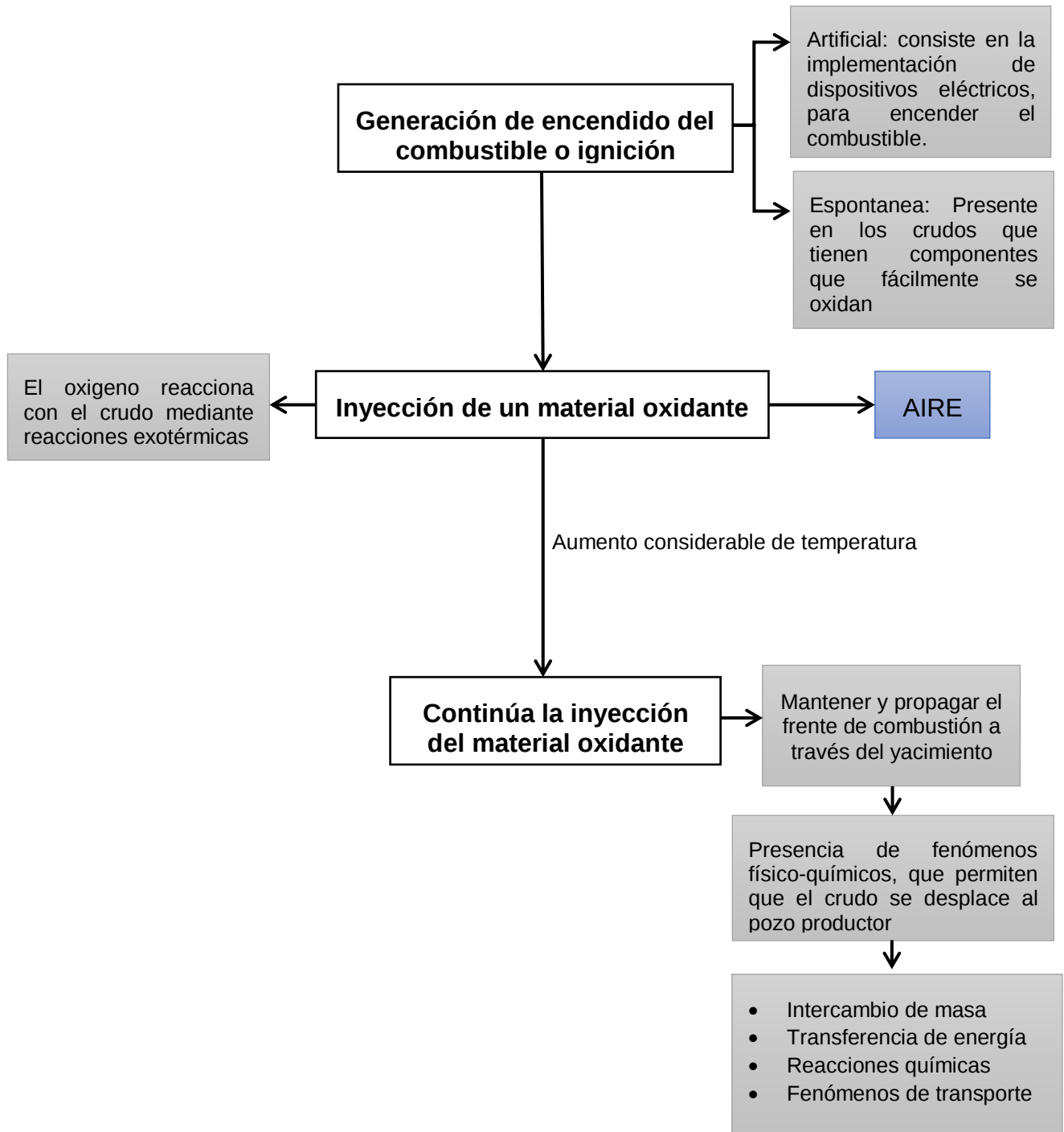
En 1928, fue publicado en la oficina de Minas de EE.UU. (Lindsly, 1928), el primer trabajo teórico sobre la recuperación de petróleo, mediante la inyección de aire caliente a un yacimiento. El documento presenta cálculos ingenieriles y económicos de la técnica CIS.

En 1935, se produjo el primer experimento en el campo de la combustión *in situ* fuera de los EE.UU, éste, fue llevado a cabo en Rusia (Sheinman et al., 1938). A partir de 1940, la implementación de la técnica CIS para aumentar la producción de petróleo se hizo más atractiva, y recibió atención inmediata de grandes compañías petroleras como: *Magnolia Petroleum Company* (Mobil) y *Sinclar Oil and Gas Company* (Arco), las cuales, comenzaron a investigar a escala laboratorio los parámetros y condiciones del proceso. Estas investigaciones culminaron en el establecimiento de exitosos pilotos (Oklahoma, 1950).

De acuerdo a los reportes de la revista “*Oil & Gas Journal*” (Montes, 1998), a partir de 1950, más de 162 proyectos pilotos de la técnica CIS se han llevado a cabo, alrededor de 1,3 millones b/d de petróleo se están produciendo en todo el mundo mediante métodos térmicos (representando el 2% de la producción mundial).

ANEXO C. ETAPAS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

Figura C1. Etapas del proceso de combustión *in situ*



Fuente. Autor

ANEXO D. CRITERIOS DE SCREENING PARA LA TÉCNICA COMBUSTIÓN *IN SITU*

En la evaluación de los procesos petrolíferos, el primer paso antes de realizar cualquier estudio detallado es identificar porque métodos de recobro puede ser producido el campo en cuestión, el criterio de selección o criterio Screening es exitoso para examinar las características óptimas del sistema roca-fluido, basado en estudios de campo y en mecanismos de recobro térmico.

Para la técnica CIS, se han desarrollado diversas guías de Screening por autores tales como Poettman, Geffen, Lewin et. al., Chu e Iyoho, sus guías de Screening mostradas en la tabla D1, se desarrollaron bajo análisis de confianza de gran cantidad de proyectos CIS catalogados como exitosos y no exitosos, los cuales reportaban información suficiente del sistema roca/fluido.

Los factores que se tienen en consideración para la evaluación de yacimientos candidatos, parámetros operacionales y propiedades claves de la roca de interés en la aplicación del proceso de combustión *in situ* [6] son los siguientes:

- **Caracterización geológica:** Las características del yacimiento geológico influyen de manera significativa en el resultado de muchos proyectos CIS, dado que proporcionan una visión clara y concisa de los parámetros cualitativos y cuantitativos del yacimiento, para que el ingeniero pueda diseñar un esquema que coincida adecuadamente con las condiciones del reservorio.
- **Contenido de combustible:** Para el desarrollo de un proceso CIS, la cantidad de roca/fluido es un factor predominante, pues determina el porcentaje de calor generado, aire requerido, velocidad de frente de combustión e incluso posible tiempo de vida del proyecto y aceite potencialmente recuperable. Sin embargo, el estudio de este factor, está influenciado por gran cantidad de parámetros como composición, porosidad, permeabilidad, temperatura, saturación de aceite y un conjunto de propiedades roca/fluido.

- **Espesor del yacimiento:** La cantidad de petróleo remanente en el pozo se encuentra dentro de límites geológicos, conocidos como espesor de yacimiento. Si el yacimiento excede el espesor crítico, la mayor parte del petróleo no se desplaza, debido a la diferencia de densidad entre el aire y los fluidos del yacimiento, generando que el primero tienda a sobrepasar la columna de petróleo. Por otro lado, si una arena de poco espesor está presente en el yacimiento, se contrarresta esta tendencia y se favorece un desplazamiento más uniforme.
- **Viscosidad del aceite:** El desplazamiento de aceite por el yacimiento hacia el pozo productor, se encuentra influenciado considerablemente por esta propiedad. Para que haya producción es necesario esperar el calentamiento de la arena y la transferencia de energía hacia el fluido para reducir su viscosidad. En arenas con aceite de alta viscosidad, el aire toma caminos de menor resistencia, generando alto grado de overriding¹
- **Porosidad:** Refleja el volumen de hidrocarburos que la roca puede contener, alta porosidad en la roca, indica mayor cantidad de aceite presente en el yacimiento, haciendo favorable y atractivo la implementación del proceso CIS.
- **Permeabilidad vertical:** Representa poco efecto en las propiedades físico-químicas del proceso de combustión, sin embargo tiene gran impacto en el estudio económico del proyecto, ya que implica, para bajos valores de permeabilidad, incremento en requerimiento de presión, compresión y el tiempo de operación se extiende.
- **Tasa de inyección de aire:** Representa la cantidad de aire requerido para quemar el combustible depositado en el yacimiento, este factor determina la tasa de producción de fluidos, la extensión de la zona de combustión y la velocidad del frente.
- **Gravedad API:** La técnica CIS presenta mejores resultados en cuanto a factor de recobro en crudos de baja gravedad API, y difiere de aplicabilidad en yacimientos con altos grados API, debido a que el combustible está compuesto de fracciones medias, las cuales presentan alto valor comercial.

¹ Afecta el movimiento del fluido y las distribuciones de saturación

Tabla D1. Criterios de Screening para la técnica de combustión *in situ*

Autor	Año	Espesor [ft]	Profundidad [ft]	Porosidad, Φ [fracción]	Permeabilidad k, [mD]	Presión [Psia]	Sat. Oil [So]	°API	Viscosidad, μ [cp]
Poettmann	1964			> 0,20	> 100				
Geffen	1973	> 10	> 500			> 250		< 45	
Lewin et. al	1976	> 10	> 500				> 0,50	10 – 45	
Chu	1977			$\geq 0,22$			$\geq 0,50$	≤ 24	< 1000
	1977								
Iyoho	1978	5 - 50	200 – 4500	$\geq 0,20$	> 300		> 0,50	10 – 40	< 1000
	1978	10 – 120		$\geq 0,20$			> 0,50	< 10	
	1978	> 10	> 500	$\geq 0,25$			> 0,50	< 45	< 1000
Chu	1980			> 0,16	> 100		> 0,35	< 40	

Fuente. Autor. Modificado de CHU C., *State of the Art Review of fireflood field Projects*. SPE 9772, 1982.

En resumen, los criterios de escogencia más importantes para llevar a cabo el proceso de combustión *in situ* son:

- Viscosidad preferiblemente menor a 1000 cp a condiciones de yacimiento.
- Gravedad entre 10 – 40 °API
- Profundidad entre 300 – 12500 ft
- Espesor entre 5 – 50 ft
- Porosidad menor a 0,18
- Alta reactividad del petróleo
- Alta eficiencia de barrido
- Adecuada relación roca/fluido para garantizar la estabilidad de las reacciones
- Alta temperatura del yacimiento
- Alto buzamiento
- Perfil de permeabilidad uniforme

El proceso CIS permite también, el uso de mayor espaciamiento de pozos, en el que resulta en una mayor recuperación de petróleo en comparación con otros métodos térmicos. (Tabla D2).

No obstante, el método de combustión *in situ* presenta ciertas características menos atractivas, entre ellas se encuentran: La potencia para comprimir el aire que será inyectado al yacimiento, los costos de mantenimiento del compresor, que son significativamente altos, el grado de sofisticación técnica para resolver problemas operativos asociados con el proceso de combustión, y la posibilidad de presencia en el proceso de fracturas extensivas, grandes capas de gas, empuje de agua fuerte y presencia de alta heterogeneidad en el yacimiento, estos últimos deben ser adecuadamente controlados.

Tabla D2. Eficiencia de recuperación de la combustión *in situ* comparada con otros procesos de recuperación mejorada.

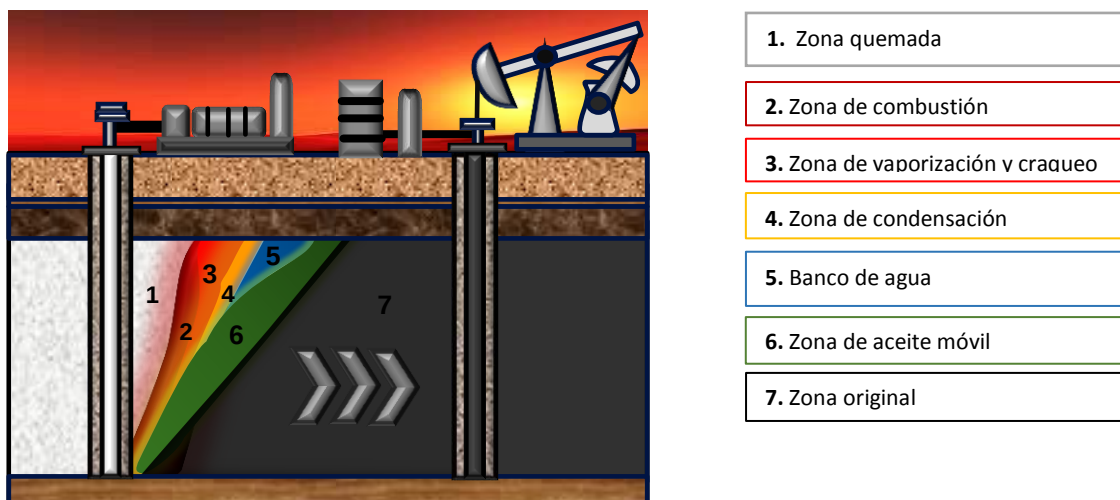
Proceso	Eficiencia de barrido (%)	Eficiencia Areal	Eficiencia de Recuperación (%)	Eficiencia Total (%)
Combustión <i>in situ</i>	95	70	85	56
Inyección de vapor	65	70	85	39
Inyección cíclica	-	-	-	20
Barrido con micro emulsiones	90	70	80	50
Inyección CO ₂ -Agua	80	50	80	32
Inyección NaOH-Agua	35	70	80	20

Fuente: Autor. Modificado de Hasiba & Wilson, 1975

ANEXO E. ZONAS GENERADAS EN EL YACIMIENTO DEBIDO AL PROCESO CIS

Se generan siete zonas en el proceso de combustión *in situ* a partir del pozo de producción, estas son: [3, 6]

Figura E1. Zonas del frente de combustión del proceso de combustión *in situ*.



Fuente. Autor.

1. **Zona quemada:** Es la primera zona del frente, adyacente a la inyección, conocida también, como zona de arena limpia, donde la combustión ya ha tenido lugar. Esta zona es sometida a las más altas temperaturas durante periodos prolongados, presentando por lo general, alteración mineral.
2. **Zona de combustión:** Es una región muy estrecha, donde se lleva a cabo la reacción de oxígeno y combustible, para producir principalmente agua y gases de combustión.
3. **Zona de vaporización y craqueo:** Influenciada por las altas temperaturas generadas en el proceso de combustión, las cuales hacen que los componentes más ligeros se vaporicen y los más pesados se pirolícen.
4. **Zona de condensación:** Formada por bajos gradientes de presión y temperaturas entre 300-550°F. Esta región contiene vapor de agua, petróleo, agua y gases de

combustión, este último es debido a los vapores de hidrocarburos que logran entrar a la zona, donde se condensan y se disuelven en el crudo.

5. **Banco de agua:** formada en el borde anterior de la zona de condensación, donde la temperatura es menor, que la temperatura de condensación de vapor. La región se caracteriza principalmente por un alto grado de saturación de agua comparada con la saturación original.
6. **Zona de aceite móvil:** Constituido por el petróleo recuperable que ha sido desplazado mediante el proceso CIS
7. **Zona original:** Es la región que aún no ha sido afectada por la combustión, exceptuando un posible incremento en la saturación debido a los flujos de gases de combustión.

ANEXO F. MODELOS CINÉTICOS PROPUESTOS PARA DESCRIBIR EL PROCESO CIS

La necesidad por comprender las reacciones involucradas en el proceso de combustión *in situ*, genero el estudio de la cinética de oxidación de un crudo en presencia de aire (Benham y Poettmann, 1958 [30]; Burger y Sahuquet, 1972 [19]; Hayashitani, 1978 [20]; Crookston, 1975 [21]; Babu y Cormack, 1984 [25]; Adegbesan, 1986 [22,23]; Fassihi, 1990 [24]; Thomas et. al, 1985 [31]; Belgrave, Moore y Ursenbach, 1990 [18, 27]; Sequera, 2010 [26]; Kapadia, 2013 [29]). Según los proyectos reportados en la literatura petrolera sobre los modelos cinéticos que describen el comportamiento de producción de un crudo bajo la técnica CIS, el crudo debe dividirse para facilitar el estudio en, máltenos y asfáltenos, donde el primero se fracciona en resinas y aceites (saturados y aromáticos).

Al igual que el fraccionamiento del crudo, diferentes investigadores, dividieron los principales modelos cinéticos que describen el comportamiento de los compuestos presentes en el proceso de combustión *in situ*, en regímenes de temperatura, facilitando el estudio, descripción e implementación experimental. Los modelos propuestos se muestran en las tablas F1, F2 y F3. [19] [20] [21]

Tabla F1. Antecedentes de modelos cinéticos propuestos para describir el proceso de combustión *in situ* para reacciones de adición (Reacciones a baja temperatura)

AUTOR	DESCRIPCION	MODELO DE REACCIONES
Burger y Sahuquet (1974)	La clasificación de las reacciones de oxidación y combustión de hidrocarburos se generan como función del calor liberado por el consumo de un mol de oxígeno cuando el agua producida es condensada.	Oxidación a ácido carboxílico $R - CH_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow R - COOH + H_2O$ Oxidación a aldehído $R - CH_3 + O_2 \rightarrow R - CHO + H_2O$ Oxidación a cetona $R - CH_2 - R' + O_2 \rightarrow R - C=O - R' + H_2O$

	Las reacciones a baja temperatura corresponden a la ligación de los átomos de oxígeno a las moléculas del hidrocarburo. [19]	Oxidación a alcohol $R - \underset{\substack{ \\ R''}}{CH} - R' + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow R - \underset{\substack{ \\ R''}}{COH} - R'$ Oxidación a hidroperóxido $R - \underset{\substack{ \\ R''}}{CH} - R' + O_2 \rightarrow R - \underset{\substack{ \\ R''}}{COOH} - R'$
Adgbesan (1986)	Reacciones de oxidación fraccionando el aceite en máltenos y asfáltenos para el bitumen de Athabasca. [22,23]	<i>Maltenos + O₂ → Asfaltenos</i> <i>Asfaltenos + O₂ → Coque</i>
Fasshini et. al (1990)	Confirmando el modelo propuesto por Babu y Cormack [25], donde la transformación de componentes aromáticos en asfáltenos es la principal finalidad de las reacciones LTO. [24]	Modelo propuesto por Babu y Cormack: <i>Aceite → Resinas → Asfaltenos</i> Sugiere que la fracción aromática sea convertida a resina y esta última en asfálteno en el proceso de oxidación. Debido a que la fracción de resina se transforma en asfálteno rápidamente, y simultáneamente la fracción aromática se oxida en forma de resina y de asfálteno lentamente, se prefiere la producción de asfálteno por medio de la transformación de resina [25].
Belgrave, Moore y Ursenbach (1990)	Combinan los estudios de Hayashitani et al. [20], y Adgbesan [22,23] usando el bitumen de Athabasca libre de agua y minerales. Basados en las propiedades de las reacciones LTO, y asumiendo los pesos moleculares de los componentes del aceite, determinan los parámetros cinéticos para el sistema. [18,27]	<i>Maltenos + 3,439 O₂ → 0,101 Asfaltenos</i> <i>Asfaltenos + 7,588 O₂ → 101,723 Coque</i>

Sequera (2007)	A partir de los estudios realizados por Adgbesan et al. [22,23] donde se analizan las fracciones SARA² para estudiar los cambios composicionales ocurridos en el bitumen de Athabasca durante experimentos LTO, y las propuestas cinéticas de Freitag y Verkoczy [28], donde se analiza la reactividad oxidativa de las fracciones SARA entre temperaturas de 130-230°C, Sequera et al. [26] determina dos modelos para reacciones a baja temperatura mejorando el segundo con modificaciones que simplifican la representación de las reacciones químicas que tienen lugar durante la oxidación del bitumen a bajas temperaturas.	Modelo LTO 1 <i>Aromaticos + 4,79 O₂ → 0,28 Asfaltenos</i> <i>Resinas + 6,01 O₂ → 0,57 Asfaltenos</i> <i>Asfaltenos → 0,78 Sat. +116,14 Coque + 1,99 Gas</i> <i>Saturados + 38,34 O₂ → 24,25 CO₂ + 30,06 H₂O</i> Este modelo usa fracciones SARA como pseudocomponentes para permitir la simulación de crudos pesados y bitúmenes como Athabasca. Este modelo tuvo que ser modificado debido a que presentaba falencias en los resultados experimentales, puesto que la reacción de quema de compuestos saturados no tenía lugar a bajas temperaturas. Modelo LTO 2 (Mejorado) <i>Arom. +0,26 O₂ → 0,1 Resin1. +0,85 Arom.</i> <i>Arom. +0,1 Resin1. + 11,17O₂</i> <i>→ 0,3 Asfalt. + 3,1CO₂</i> <i>+ 8,77H₂O</i> <i>Resin. +0,1 Resin1. + 25,92O₂ → 0,67 Asfalt. + 7,17CO₂ + 8,77H₂O</i> <i>Asfalt. → 0,78 Sat. +116,14 Coque + 4,52CO₂</i> Este modelo es en esencia similar al modelo de reacciones LTO1. Fue ajustado para reacciones que ocurrían a bajas temperaturas.
----------------------------------	--	---

Fuente. Autor

² SARA: Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes.

Tabla F2. Antecedentes de modelos cinéticos propuestos para describir el proceso de combustión *in situ* para reacciones de Cracking térmico (Reacciones a temperatura intermedia)

AUTOR	DESCRIPCION	MODELO DE REACCIONES
Burger y Sahuquet (1974)	Durante el proceso de combustión <i>in situ</i> , el carbón producido por pirólisis se deposita en la estructura del medio poroso del sólido, mientras el hidrogeno contribuye al aumento de la relación H/C de los hidrocarburos presentes. [19]	$(-CH_2 -)_{Liq.} \rightarrow C + [H_2]$
Hayashitani et al (1978)	En el proyecto basado en craqueo térmico de bitumen de Athabasca, se propuso un modelo de reacción, donde se definía el aceite en fracciones de asfaltenos, máltenos y destilados. [20]	$Asfaltenos \rightarrow Coque$ $Maltenos \rightarrow Asfaltenos$ $Maltenos \rightarrow Destilados$
Belgrave, Moore y Ursenbach (1990)	En craqueo térmico, los coeficientes estequiometricos se determinaron por los pesos moleculares de los reactantes y los productos. [18,27]	$Maltenos \rightarrow 0,372 Asfaltenos$ $Asfaltenos \rightarrow 83,223 Coque$ $Asfaltenos \rightarrow 37,683 Gas$
Kapadia (2013)	Estudian, el existente modelo de craqueo térmico propuesto por Belgrave et al. [18, 27] con el fin de determinar un modelo cinético que permita encontrar los parámetros estequiometricos de no solo máltenos, asfaltenos, coque y gas, sino de más compuestos presentes en el proceso. Por tal razón, agregan una serie de reacciones al modelo original. [29]	$2,6870 Maltenos \rightarrow Asfaltenos$ $Asfaltenos \rightarrow 11,89 Coque$ $Asfaltenos \rightarrow 77,4415 H_2$ $Asfaltenos \rightarrow 9,7312 CH_4$ $Asfaltenos \rightarrow 5,5735 CO$ $Asfaltenos \rightarrow 3,5473 CO_2$ $Asfaltenos \rightarrow 4,5806 H_2S$ $Asfaltenos \rightarrow 3,7695 HMWG$

Fuente. Autor

Tabla F3. Antecedentes de modelos cinéticos propuestos para describir el proceso de combustión *in situ* para reacciones de rompimiento de enlaces (Reacciones a alta temperatura)

AUTOR	DESCRIPCION	MODELO DE REACCIONES
Crookston et al. (1975)	En el estudio de simulación numérica, las reacciones aplicadas, incluyeron formación de coque, quema de coque y quema directa del aceite. [21]	$\text{Crudo liviano} + O_2 \rightarrow CO_x + H_2O$ $\text{Crudo Pesado} + O_2 \rightarrow CO_x + H_2O$ $\text{Crudo Pesado} \rightarrow \text{Crudo liviano} + \text{Coque} + \text{Gases inertes}$ $\text{Coque} + O_2 \rightarrow CO_x + H_2O$
Benham y Poettmann (1958)	Proponen la estequiometria general de la reacción de producción de coque en el proceso de combustión <i>in situ</i> convencional, para cualquier relación H/C [30]	$CH_x + \left(\frac{2\beta + 1}{2\beta + 2} + \frac{x}{4} \right) O_2 \rightarrow \frac{\beta}{\beta + 1} CO_2 + \frac{\beta}{\beta + 1} CO + \frac{x}{2} H_2O$ Dónde: β Es la fracción molar que relaciona la producción de dióxido de carbono con el monóxido de carbono. $\beta = \frac{CO_2}{CO}$ n Es la relación atómica hidrogeno/carbono del coque quemado
Burger y Sahuquet (1974)	La relación se propone para estimar el calor de reacción en la zona de alta temperatura, durante el proceso de combustión <i>in situ</i> , a partir de la relación real de H/C del flujo y la relación CO/CO ₂ en los gases de escape. [19]	Combustión completa $R - CH_2 - R' + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow RR' + CO_2 + H_2O$ Combustión incompleta $R - CH_2 - R' + O_2 \rightarrow RR' + CO + H_2O$
Thomas et al. (1985)	Reacción de oxidación de coque para Bitumen en un proceso de combustión <i>in situ</i> . [31]	$\text{Coque } (CH_{1,13}) + 1,232O_2 \rightarrow 0,8995 CO_2 + 0,1 CO + 0,565 H_2O$

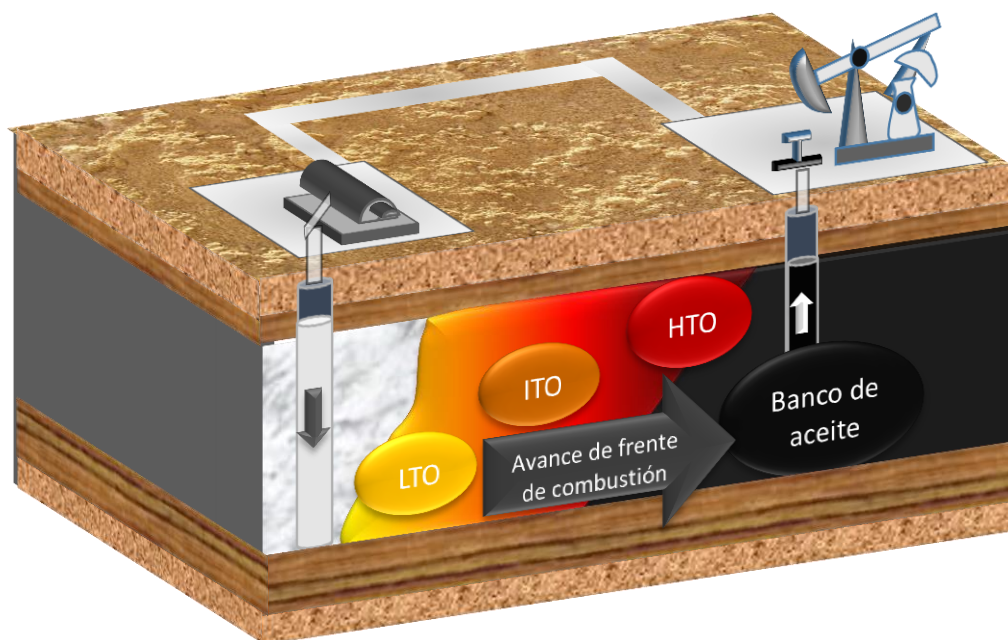
Belgrave, Moore y Ursenbach (1990)	Reconocen que es más práctico predecir la cantidad de compuestos presentes en el sistema fraccionándolo en pseudo-componentes [18, 27]	$\text{Coque } (CH_{1,13}) + 1,232O_2 \rightarrow CO_x + 0,565 H_2O$ Bajo experimentos de simulación numérica encontraron un valor para $\beta = 8,96$ a partir del modelo propuesto por Benham y Poettmann [30], con el cual, para pequeñas variaciones de β, no se producían cambios en la estequiometría de la reacción.
---	--	--

Fuente. Autor

Tomando como base los modelos expuestos en las tablas anteriores, se selecciona el modelo de Belgrave et al., siendo este uno de los modelos actuales que mejor describe el comportamiento oxidativo, en todos los regímenes de temperatura del crudo, bajo el proceso de combustión *in situ*. Asimismo, está adecuadamente ajustado a las propiedades del aceite, según los resultados obtenidos, expuestos en la literatura petrolera [18, 27]. Sin embargo, este modelo no representa adecuadamente el crudo Colombiano, ya que fue deducido bajo las condiciones y propiedades del bitumen de Athabasca, el cual no presenta las mismas propiedades químicas que el crudo en estudio. Por tal razón, se plantea un nuevo modelo cinético basado en el modelo descrito por Belgrave et al. [18, 27].

ANEXO G. REGÍMENES DE TEMPERATURA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS ASOCIADAS A PROCESOS DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

Figura G1. Regímenes de temperaturas de reacción representadas en un yacimiento



Fuente. Autor

Las reacciones químicas se agruparon en tres regímenes de temperatura (Figura G1), para facilitar el estudio de las propiedades cinéticas de las mismas, de la siguiente forma: [6]

Oxidación a baja temperatura (LTO)

Para la oxidación de crudos pesados se adiciona oxígeno a la reacción, con el fin de producir compuestos parcialmente oxigenados. Este tipo de reacciones causa un aumento de la viscosidad y reducción de la movilidad del crudo.

Moore (Moore, 1993), determinó las siguientes observaciones en relación con las reacciones LTO: "Las LTO generalmente se cree que se producen a temperaturas de

menos de 600 ° F, pero este rango de temperatura es muy dependiente del petróleo. Es muy difícil asignar un intervalo de temperatura a la región LTO porque las reacciones de oxidación de carbono (enlace C-C) comienzan a ocurrir a temperaturas entre 270 °F y 320 °F. Las reacciones LTO se evidencian por un rápido incremento en la tasa de consumo de oxígeno, así como la generación de óxidos de carbono, aunque en muy poca cantidad”.

La reacción química que se produce, es la siguiente:



Oxidación a temperatura intermedia o pirolisis (ITO)

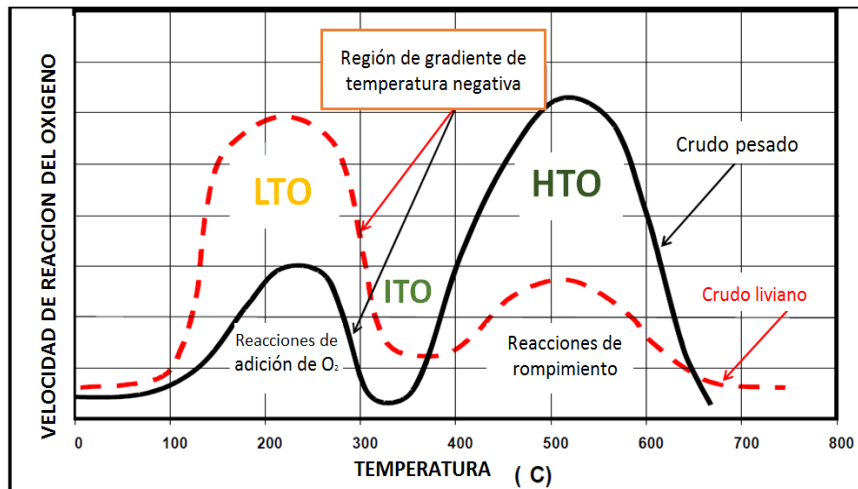
Las reacciones que se llevan a cabo en este régimen de temperatura, modifican las características del crudo por efectos térmicos sin presencia de oxígeno, y se refieren a menudo al proceso de depositación de combustible, usado para mantener el frente de combustión.

En las reacciones de oxidación a temperatura intermedia, el mecanismo de formación de coque, incluye procesos de deshidrogenación y de reordenamiento de moléculas pesadas a través de reacciones de condensación y polimerización.

Su principal característica es la presencia de una disminución en la velocidad de reacción del oxígeno a temperaturas en el intervalo de 450-540 ° F. Esto da lugar a una región de gradiente de temperatura negativo, (figura G2), donde la tasa de consumo de oxígeno disminuye a medida que aumenta la temperatura.

Las fallas de las temperaturas de reacción para trascender la región de gradiente de temperatura negativo darán lugar a una eficiencia de petróleo de desplazamiento muy baja. Esto se debe a que las reacciones de adición de oxígeno generan una fase de vapor que la reduce de manera significativa, causa además que el petróleo sea menos móvil, y mantener la reacción en un tiempo prolongado puede ocasionar que el petróleo sea permanentemente atrapado en los poros.

Figura G2. Regiones de oxidación de un crudo



Fuente. Autor. Modificado de D. Gutiérrez et. al, *The ABCs of In-SITU combustion simulation: From Laboratory experiments to the field scale*. CSUG, SPE international, 2011

La representación esquemática de estas reacciones [15] se describe a continuación:

Asfáltenos³ → máltenos⁴

Máltenos → asfáltenos

Asfáltenos → coque⁵

Asfáltenos → Gas

Oxidación a alta temperatura (HTO)

Está definida por reacciones generadas a temperaturas cercanas o superiores a 650°F, las cuales involucran oxidación destructiva del hidrocarburo, produciendo óxidos de carbón y agua.

La reacción química que se produce [15], es la siguiente:

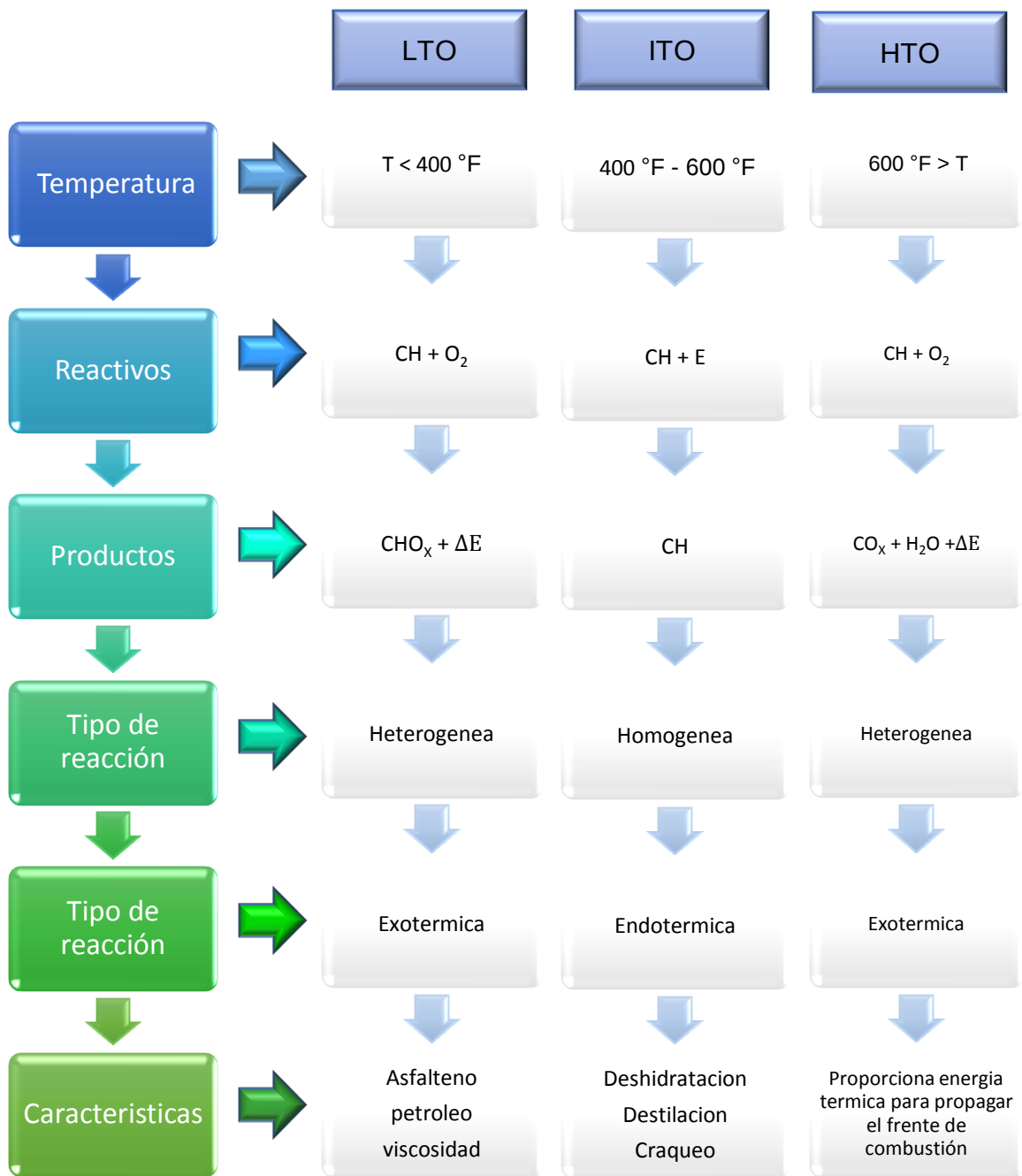


³ Fracción de petróleo soluble en tolueno e insoluble en pentano.

⁴ Fracción de petróleo soluble en pentano y tolueno, separado en saturados, aromáticos y resinas.

⁵ El coque es un producto sólido, obtenido a partir del craqueamiento de crudos pesados residuales.

Figura G3. Características de las reacciones de combustión



Fuente. Autor

ANEXO H. DEFINICIÓN DEL SISTEMA *RAMPED TEMPERATURE OXIDATION* (RTO)

El estudio del crudo se realiza en el sistema de mediciones cinéticas de oxidación con temperatura programada (RTO por sus siglas en inglés). El propósito del experimento consiste en encontrar los parámetros de reacción como energía de activación y caracterización del crudo.

La prueba RTO, es una técnica de análisis cuantitativo implementada para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación presentes en el proceso de Combustión *in situ*. La prueba RTO involucran el calentamiento controlado de núcleos (roca que contiene el petróleo) saturados con aceite, a una velocidad de aumento de temperatura (rampa), empacados dentro de un reactor de flujo unidimensional y montado dentro de una chaqueta anular de alta presión. [33, 34]

La mezcla de arena, aceite y salmuera están presentes en el núcleo del reactor y se presuriza con aire, mientras que el espacio anular en la camisa de presión circundante es simultáneamente presurizada con helio para llevar todo el sistema hasta la presión del depósito.

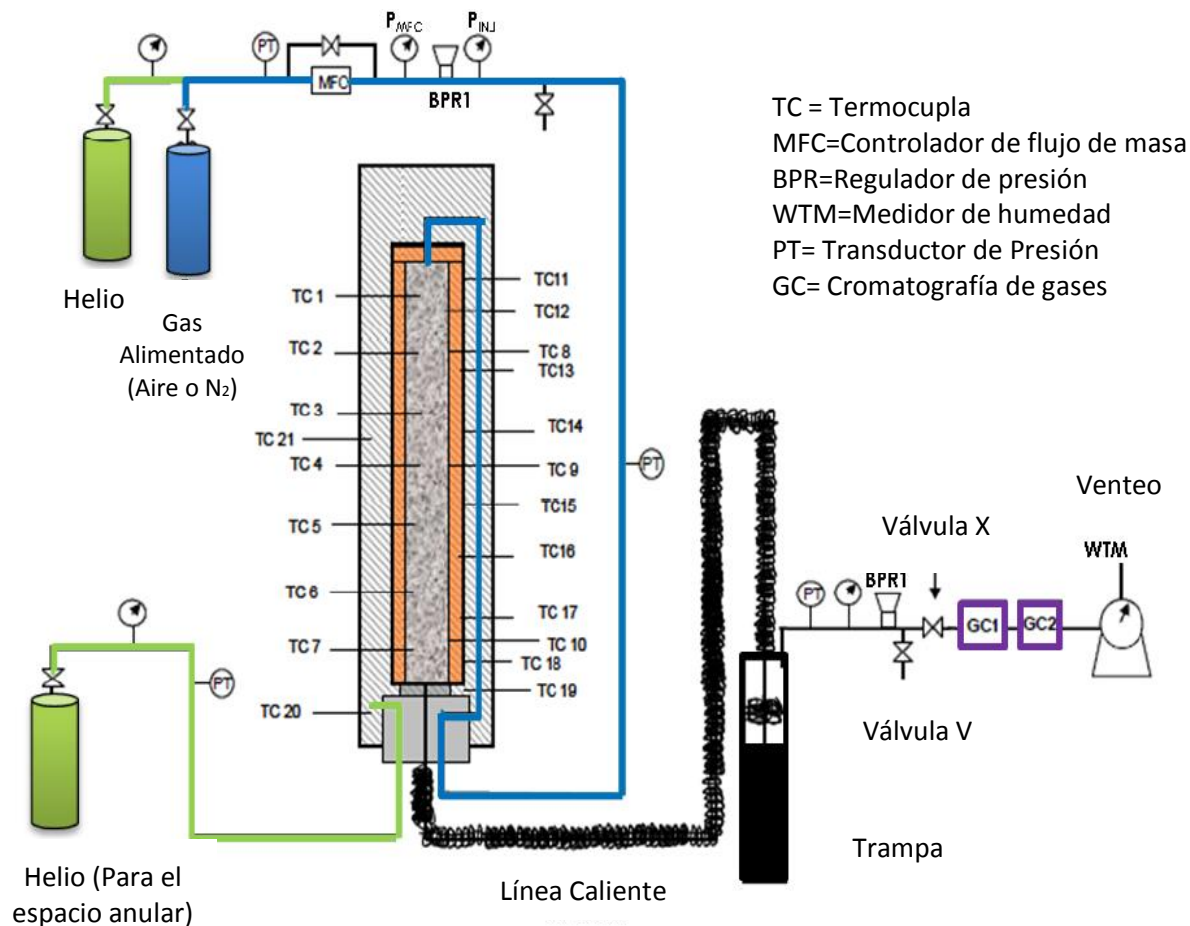
Una vez que el calentamiento es definido en el sistema, el aire se introduce en el reactor con un flujo de inyección pre-determinado. La velocidad de calentamiento lento utilizado para la prueba RTO permite determinar la cantidad requerida de producción de gas.

Seguidamente, se realizan los análisis detallados de los perfiles de gas producido y los perfiles de temperatura adquiridos durante la prueba. Estos, permiten el cálculo de las tasas de absorción de oxígeno y el análisis de modo de oxidación. Los líquidos producidos por destilación simulada y análisis de la fracción SARA, así como la extracción de núcleo y medición de la cantidad de coque encendido, después de la prueba, proporcionan un conjunto completo de datos para estudiar la cinética de reacción para la oxidación de un crudo pesado. [32]

El equipo usado para las pruebas consiste en dos reactores tipo flujo pistón (PFR) idénticos: el reactor activo (dentro del cual está empacada la matriz de núcleo) y el

reactor de referencia (dentro del cual está empacada la fracción de arena). Los dos reactores se montan en un bloque de calentamiento, fabricado en aluminio, y el espacio anular entre ellos es llenado con mineral de aislamiento. [32]

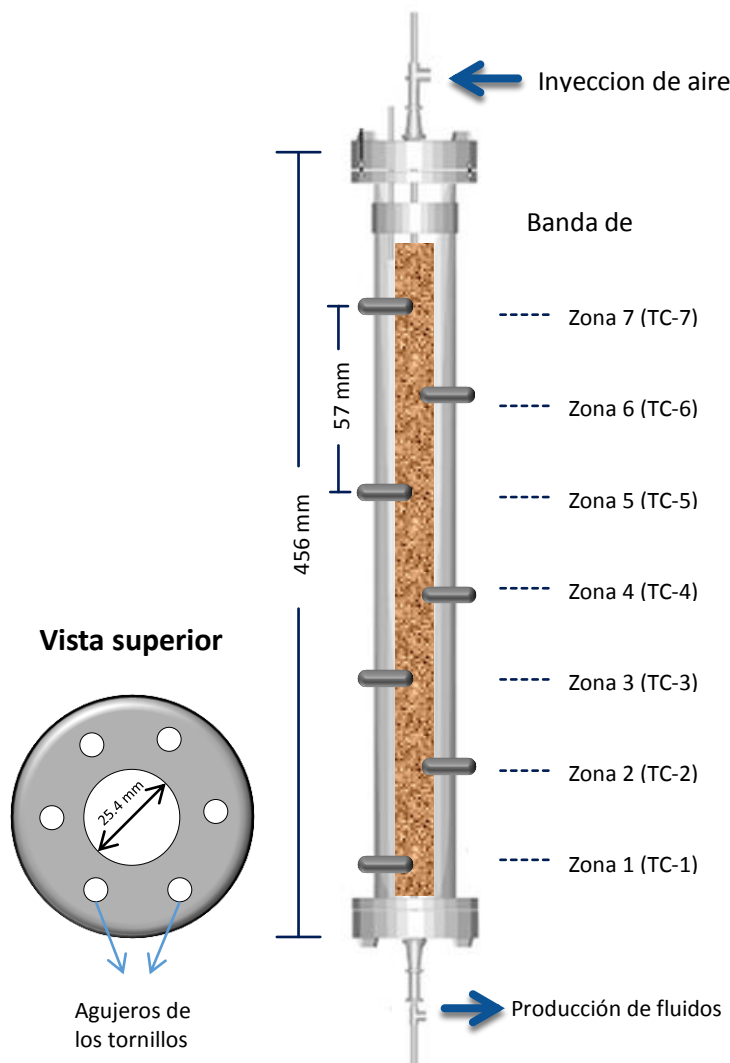
Figura H1. Esquema experimental de control de la prueba RTO



Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Cada reactor está equipado con siete termocuplas internas espaciadas de forma equivalente a lo largo del reactor y cinco termocuplas externas localizadas sobre las paredes externas de cada reactor con el fin de ajustar las posiciones axiales de las internas y controlar las pérdidas de calor. Los reactores utilizados son de acero inoxidable tipo 316, con 456 mm de longitud interna. En la Figura H2 se observan esquemáticamente las dimensiones del reactor activo. [10, 32]

Figura H2. Dimensiones del reactor activo implementado en la prueba RTO



Fuente. Autor

ANEXO I. PARAMETROS DE DISEÑO Y OPERACIÓN DE LA PRUEBA RTO

Tabla I1. Parametros de diseño del reactor implementado en la prueba HPRT0 #24

Parametros de diseño	
diámetro interno del reactor	25,4 mm
Longitud interna	456 mm
Espaciamiento entre termocuplas	57 mm
Numero de termocuplas	7
Material del reactor	Acero Inoxidable tipo 316

Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Tabla I2. Parametros de operación de la prueba HPRT0 #24

Condiciones de la prueba	HPRT0 #24
Gas inyectado	Aire
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. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Tabla I3. Parámetros operacionales de combustión de la prueba RTO

Parametros	HPRTO #24
Velocidad de elevación del frente de combustión (ETF), ub (mm/h)	50.9
Aire inyectado (litros (ST)):	396
Oxígeno inyectado (g):	113
Oxígeno producido (g):	75.6
Oxígeno consumido en las reacciones LTO y formación de agua (g):	10.9
Oxígeno consumido en formación de óxido de carbono (g):	26.4
Masa de carbono consumido (g):	10.6
Masa de Hidrogeno consumido (g):	1.37
Masa de aceite consumido (g):	12.0
Flujo de oxígeno inyectado (m3 (ST)/m2 h):	6.36
Oxígeno requerido (m3 (ST) / m3):	125
H/C Ratio:	1.54
Relación de Oxígeno inyectado/Aceite (m3 (ST) / kg):	6.95
Utilización de oxígeno total (fracción):	0.33
Relación Oxígeno reaccionante/Aceite (m3 (ST) / kg):	2.30
Oxígeno reaccionante convertido a óxido de carbono (fracción):	0.71

Fuente. Autor. Modificado de HIGH PRESSURE RAMPED TEMPERATURE OXIDATION STUDY OF CHICHIMENE OIL AND CORE TEST #2 - WHOLE OIL U of C HPRTO #24, Belgrave Corporation, Calgary, Alberta, April 2011

Tabla I4. Componentes del reactor activo

Diseño del reactor activo	HPRTO #24
Material del núcleo, g	250.5
Salmuera, g	10.8
Aceite, g	38.7
Detalles del reactor empacado	
Silica inyectada de arena fracturada, g	50.0
Matriz del núcleo 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 (40.5)
Saturación de aceite, vol%	58.5 (44.8)
Saturación de salmuera, vol%	17.7 (13.6)
Saturación de gas, vol%	23.8 (41.6)

Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRTO #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

ANEXO J. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PRESENTES EN LA PRUEBA RTO

Tabla J1. Identificación de los compuestos pertenecientes a la fase móvil de la prueba

FASE MÓVIL	
COMPUESTO	FORMULA
Oxígeno	O ₂
Nitrógeno	N ₂
Dióxido de carbono	CO ₂
Monóxido de carbono	CO
Metano	CH ₄
Agua	H ₂ O

Fuente. Autor

Tabla J2. Identificación de los compuestos pertenecientes a la fase inmóvil de la prueba

FASE INMÓVIL	
COMPUESTO	FORMULA
Máltenos	CH _w
Asfáltenos	CH _y O _z
Coque	CH _x

Fuente. Autor

Tabla J3: Parámetros para la ecuación de capacidad calorífica de los componentes de la fase inmóvil

Componente	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
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., BENNION D., *A comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

Tabla J4. Parámetros para la ecuación de capacidad calorífica 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., BENNION D., *A comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

Tabla J5. Calores de reacción para el sistema de reacciones propuesto

REACCION	REGIMEN DE TEMPERATURA	CALOR DE REACCIÓN
1	LTO	$\Delta H_1 = \Delta H_{maltenos} = 61147,62 \frac{kJ}{kmol}$
2	LTO	$\Delta H_2 = \Delta H_{asfaltenos} = 2.34 * 10^6 \frac{kJ}{kmol}$
3, 4, 5	ITO	$\Delta H_3 = \Delta H_4 = \Delta H_5 = 0$
6	HTO	$\Delta H_6 = \Delta H_{coque} = 4446748,3072 \frac{kJ}{kmol}$

Fuente. Autor. Modificado de RUIZ M.C., *Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de combustión in situ a partir de pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. UIS 2013

Tabla J6. Pesos moleculares de los compuestos pertenecientes a la fase móvil de la prueba

COMPONENTE	PESOS MOLECULARES (g/mol)
Agua	18,0153
Dióxido de Carbono	44,0095
Gas*	29
Monóxido de Carbono	28,0101
Nitrógeno	28,0134
Oxígeno	31,9988

Fuente. MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Tabla J7. Pesos moleculares de los compuestos pertenecientes a la fase inmóvil de la prueba

COMPONENTE	PESOS MOLECULARES (g/mol)
Asfáltenos	1092,8
Coque	13,13
Máltenos	406

Fuente. MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRTO #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

Tabla J8. Coeficientes estequiométricos de los compuestos pertenecientes al sistema propuesto.

	Reacciones					
	LTO		ITO			HTO
Compuesto	Reac. 1	Reac. 2	Reac. 3	Reac. 4	Reac. 5	Reac. 6
Agua	0	0	0	0	0	g=0,77
Asfáltenos	b=0,270395	-1	b=0,2128	-1	-1	0
Coque	0	c=81,26	0	c=66,65	0	-1
Dióxido de carbono	0	0	0	0	0	e=0,7979
Gas	0	0	0	0	d=0,001	0
Máltenos	-1	0	-1	0	0	0
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	f=0,20205
Nitrógeno	0	0	0	0	0	0
Oxígeno	a=-1,62258	a=-6,20969	0	0	0	a=-1,28398

Fuente. Autor. Modificado de RUIZ M.C., *Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de combustión in situ a partir de pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. UIS 2013

Tabla J9. Ordenes de reacción para el sistema de reacciones propuesto

	LTO		ITO			HTO
Compuesto	Reac. 1	Reac. 2	Reac. 3	Reac. 4	Reac. 5	Reac. 6
Agua	0	0	0	0	0	0
Asfáltenos	0	1	0	1	1	0
Coque	0	0	0	0	0	1
Dióxido de carbono	0	0	0	0	0	0
Gas	0	0	0	0	0	0
Máltenos	1	0	1	0	0	0
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0
Nitrógeno	0	0	0	0	0	0
Oxígeno	0.5	0.5	0	0	0	1

Fuente. Autor. Modificado de BELGRAVE J., MOORE R., URSENBACH M., BENNION D., A *comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

Tabla J10. Factor de frecuencia para las reacciones de adición, craqueo térmico y combustión de coque

Factor pre-exponencial			
Reacciones	Variable	Valor	Unidades
1	A(1)	1000	Seg ⁻¹ ·Pa ^{-0.4246}
2	A(2)	80000	Seg ⁻¹ ·Pa ^{-4.7627}
2	A(3)	1,3917*10 ¹⁵	Seg ⁻¹
4	A(4)	1,3917*10 ¹⁵	Seg ⁻¹
5	A(5)	1,3917*10 ¹⁵	Seg ⁻¹
6	A(6)	4*10 ⁻¹	Seg ⁻¹

Fuente. Autor. Modificado de BELGRAVE J., MOORE R., URSENBACH M., BENNION D., A *comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

Tabla J11. Energía de activación para las reacciones de adición, craqueo térmico y combustión de coque

Energía de activación			
Reacciones	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

Fuente. Autor. Modificado de BELGRAVE J., MOORE R., URSENBACH M., BENNION D., *A comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling*. SPE Advance Technology series, Volume 1. No 1, April 1990

ANEXO K. DEFINICIÓN DE PARÁMETROS DE COMBUSTIÓN Y CÁLCULO DE COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS PARA LA REACCIÓN HTO

A partir de las pruebas CIS, se analiza el comportamiento transitorio de las reacciones de combustión/oxidación, así como los parámetros de combustión. Estos últimos, incluyen:

- **Velocidad del frente de combustión:**

Es la velocidad con la cual la combustión va avanzando dentro del yacimiento, esta depende del oxígeno inyectado y el oxígeno requerido. Está dada por la siguiente ecuación [6]:

$$vb = \frac{v \text{ aire } (Oxigeno \text{ Inyectado})}{a \text{ aire } (Oxigeno \text{ requerido})}$$

$$vb = \frac{6,36 \text{ m}^3(ST)/\text{m}^2 h}{125 \text{ m}^3(ST)/\text{m}^2 h}$$

$$vb = 0,05088 \frac{m}{h}$$

- **Porción oxígeno/combustible:**

Es el mínimo volumen de oxígeno requerido para quemar la unidad másica del combustible, la cual es equivalente a la relación atómica H/C [32].

$$Fo2 = 23,6445 \frac{\left(\frac{qN2}{R}\right)}{(qCO2 + qCO) \left(12 + \left(\frac{H}{C}\right)\right)}$$

$$Fo2 = 6,95 \text{ m}^3(ST)/kg$$

- **Porción H/C:**

Para una combustión completa de un hidrocarburo, este parámetro representa la relación de átomos de hidrogeno y átomos de carbono del hidrocarburo quemado.

La proporción H/C está dada por [32]:

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

$$\frac{H}{C} = 1,54$$

- **Oxígeno utilizado:**

Este parámetro es un indicativo del grado de LTO que se produce en el tubo de combustión. Durante la prueba RTO, se inyecta una cantidad de oxígeno que es consumida en la generación de óxidos de carbono y agua [6], definido como oxígeno utilizado.

$$EO_2 = \frac{\left(\frac{qN_2}{R} - qO_2\right)}{\frac{qN_2}{R}}$$

$$EO_2 = 0,33$$

- **Flujo Inicial de O₂:**

Definido como la cantidad de fluido que entra al tubo de combustión por unidad de tiempo.

$$qO_2 = \frac{Q_{aire}}{22,4}$$

Resolviendo las ecuaciones para hallar los flujos de CO₂, CO, N₂, O₂

- $$q_{O2} = \frac{Q_{aire}}{22,4}$$

$$q_{O2} = \frac{30,37 \text{ m}^3(ST)/\text{m}^2h}{22,4}$$

$$q_{O2} = 1,3558 \text{ m}^3(ST)/\text{m}^2h$$

- $$R = \frac{N2}{O2}$$

$$R = \frac{78,95}{21,05}$$

$$R = 3,7506$$

- $$\frac{\left(\frac{q_{N2}}{R} - q_{O2}\right)}{\frac{q_{N2}}{R}} = 0,33$$

$$\frac{\left(\frac{q_{N2} - q_{O2}R}{R}\right)}{\frac{q_{N2}}{R}} = 0,33$$

$$\frac{q_{N2} - q_{O2}R}{q_{N2}} = 0,33$$

$$q_{N2} - q_{O2}R = 0,33q_{N2}$$

$$q_{N2} - 0,33 q_{N2} = q_{O2}R$$

$$0,67 q_{N2} = q_{O2}R$$

$$q_{N2} = \frac{1,3558 * 3,7506}{0,67}$$

$$q_{N2} = 7,5896$$

$$\bullet \quad 23,6445 \frac{\left(\frac{7,5896}{3,7506}\right)}{(qCO_2 + qCO)(12 + (1,54))} = 6,95$$

$$\frac{47,8467}{qCO_2 + qCO} = 6,95 * 13,54$$

$$\frac{47,8467}{94,103} = qCO_2 + qCO$$

$$0,5084 = qCO_2 + qCO$$

$$\bullet \quad \frac{4\left(\frac{qN_2}{R} - qCO_2 - \frac{qCO}{2} - qO_2\right)}{(qCO_2 + qCO)} = 1,54$$

$$4\left(\frac{qN_2}{R} - qCO_2 - \frac{qCO}{2} - qO_2\right) = 1,54 (qCO_2 + qCO)$$

$$4\left(\frac{7,5896}{3,7506} - qCO_2 - \frac{qCO}{2} - 1,3558\right) = 1,54 (qCO_2 + qCO)$$

$$4\left(\frac{7,5896}{3,7506} - qCO_2 - \frac{qCO}{2} - 1,3558\right) = 1,54 (qCO_2 + qCO)$$

$$4\left(0,6678 - qCO_2 - \frac{qCO}{2}\right) = 1,54 (qCO_2 + qCO)$$

$$2,6711 - 4\left(qCO_2 - \frac{qCO}{2}\right) = 1,54 (qCO_2 + qCO)$$

$$2,6711 = 1,54 (qCO_2 + qCO) + 4qCO_2 + 2qCO$$

$$2,6113 = 5,54qCO_2 + 3,54qCO$$

Resolviendo:

$$2,6113 = 5,54qCO_2 + 3,54qCO \rightarrow 1$$

$$0,5084 = qCO_2 + qCO \rightarrow 2$$

De 2

$$qCO_2 = 0,5084 - qCO$$

Remplazando en 1

$$2,6113 = 5,54(0,5084 - qCO) + 3,54qCO$$

$$2,6113 - 2,8168 = -2qCO$$

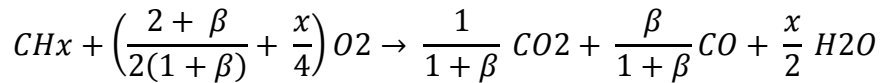
$$\boxed{qCO = 0,1027}$$

De 2

$$0,5084 = qCO_2 + 0,1027$$

$$\boxed{qCO_2 = 0,4057}$$

A partir de los resultados inmediatamente anteriores se pueden obtener los coeficientes estequiométricos de la reacción de combustión del coque (HTO).



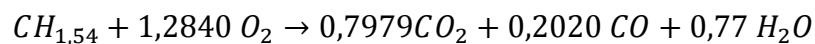
Dónde:

$$\beta = \frac{CO}{CO_2}$$

$$\beta = 0,2532$$

El valor β se describe como una relación entre los flujos de monóxido de carbono y dióxido de carbono, teniendo en cuenta las condiciones operacionales propias del crudo.

Se obtienen los coeficientes estequiométricos de la reacción para una relación de H/C de 1:54 [32].



ANEXO L. MÉTODO NUMÉRICO DE RESOLUCIÓN DE ECUACIONES DE RUNGE-KUTTA CUARTO ORDEN (RK4)⁶

El modelo de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) logra una exactitud del procedimiento de una serie de Taylor, sin requerir la determinación de derivadas superiores. Este algoritmo es de uso extendido, y reconocido como una valiosa herramienta de cálculo, debido a la excelente aproximación que produce a la solución numérica del problema inicial, el cual se conoce, como los balances de materia y energía planteados para el cálculo de concentración y temperatura de los componentes presentes en el proceso[40, 41].

Una de las versiones que se encuentra en la literatura [40, 41], se describe a continuación:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{[K_1 + 2 * K_2 + 2 * K_3 + K_4]}{6}$$

Donde,

$$K_1(1) = h * f(X_n, Y_n)$$

$$K_2 = h * f(X_n + 1/2 h, Y_n + 1/2 K_1)$$

$$K_3 = h * f(X_n + 1/2 h, Y_n + 1/2 K_2)$$

$$K_4 = h * f(X_n + h, Y_n + K_3)$$

Definiendo,

Y es la conversión para las seis primeras ecuaciones, correspondiente a los balances de masa, al igual que la variable temperatura para la ecuación de balance de energía, y **X** es el tiempo para las siete ecuaciones.

⁶ C. Runge y M. W. Kutta (1900)

Al implementar el modelo matemático RK4, se obtienen las conversiones para cada reacción en un intervalo de tiempo de 60 segundos hasta 29.08 horas (tiempo final de operación del reactor para la prueba RTO).

Siguiendo este modelo se crea un libro de cálculo en Excel que permita organizar la información obtenida para posteriormente sistematizarla a propiedades específicas de un crudo en el software AIPES.

Sistema de cálculo:

Para las siete ecuaciones el sistema sería el siguiente [40, 41]:

$$K_1(1) = f(t_n, Y_n(1))$$

$$K_1(2) = f(t_n, Y_n(2))$$

$$K_1(3) = f(t_n, Y_n(3))$$

$$K_1(4) = f(t_n, Y_n(4))$$

$$K_1(5) = f(t_n, Y_n(5))$$

$$K_1(6) = f(t_n, Y_n(6))$$

$$K_1(7) = f(t_n, Y_n(7))$$

$$K_2(1) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(1) + 1/2 h \cdot K_1(1))$$

$$K_2(2) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(2) + 1/2 h \cdot K_1(2))$$

$$K_2(3) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(3) + 1/2 h \cdot K_1(3))$$

$$K_2(4) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(4) + 1/2 h \cdot K_1(4))$$

$$K_2(5) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(5) + 1/2 h \cdot K_1(5))$$

$$K_2(6) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(6) + 1/2 h \cdot K_1(6))$$

$$K_2(7) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(7) + 1/2 h \cdot K_1(7))$$

$$K_3(1) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(1) + 1/2 h \cdot K_2(1))$$

$$K_3(2) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(2) + 1/2 h \cdot K_2(2))$$

$$K_3(3) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(3) + 1/2 h \cdot K_2(3))$$

$$K_3(4) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(4) + 1/2 h \cdot K_2(4))$$

$$K_3(5) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(5) + 1/2 h \cdot K_2(5))$$

$$K_3(6) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(6) + 1/2 h \cdot K_2(6))$$

$$K_3(7) = f(t_n + 1/2 h, Y_n(7) + 1/2 h \cdot K_2(7))$$

$$K_4(1) = f(t_n + h, Y_n(1) + h \cdot K_3(1))$$

$$K_4(2) = f(t_n + h, Y_n(2) + h \cdot K_3(2))$$

$$K_4(3) = f(t_n + h, Y_n(3) + h \cdot K_3(3))$$

$$K_4(4) = f(t_n + h, Y_n(4) + h \cdot K_3(4))$$

$$K_4(5) = f(t_n + h, Y_n(5) + h \cdot K_3(5))$$

$$K_4(6) = f(t_n + h, Y_n(6) + h \cdot K_3(6))$$

$$K_4(7) = f(t_n + h, Y_n(7) + h \cdot K_3(7))$$

$$y(1) = y(1) + \frac{h[K_1(1) + 2 * K_2(1) + 2 * K_3(1) + K_4(1)]}{6}$$

$$y(2) = y(2) + \frac{h[K_1(2) + 2 * K_2(2) + 2 * K_3(2) + K_4(2)]}{6}$$

$$y(3) = y(3) + \frac{h[K_1(3) + 2 * K_2(3) + 2 * K_3(3) + K_4(3)]}{6}$$

$$y(4) = y(4) + \frac{h[K_1(4) + 2 * K_2(4) + 2 * K_3(4) + K_4(4)]}{6}$$

$$y(5) = y(5) + \frac{h[K_1(5) + 2 * K_2(5) + 2 * K_3(5) + K_4(5)]}{6}$$

$$y(6) = y(6) + \frac{h[K_1(6) + 2 * K_2(6) + 2 * K_3(6) + K_4(6)]}{6}$$

$$y(7) = y(7) + \frac{h[K_1(7) + 2 * K_2(7) + 2 * K_3(7) + K_4(7)]}{6}$$

$$X(1) = y(1)$$

$$X(2) = y(2)$$

$$X(3) = y(3)$$

$$X(4) = y(4)$$

$$X(5) = y(5)$$

$$X(6) = y(6)$$

$$T = y(7)$$

Donde $h = \frac{t_f - t_0}{n}$

Estos resultados son las conversiones obtenidas para cada reacción y la temperatura del sistema, en intervalos de tiempo de 60 segundos.

ANEXO M. TEMPERATURA PROMEDIO PARA CADA GRUPO DE REACCIONES

Las reacciones de adición (LTO), pirolisis (ITO) y craqueo térmico HTO, tienen lugar a diferentes temperaturas, a partir de ello se realiza un promedio utilizando métodos numéricos para cada rango de tiempo (60 segundos) en el cual varia la temperatura.

Las siguientes son los perfiles de temperatura para cada grupo de reacciones, estos se graficaron a partir de datos experimentales [32] teniendo en cuenta los límites de temperatura en los cuales tienen lugar en el sistema:

Figura M1. Perfil de temperatura para las reacciones de adición (LTO)



Fuente Autor

Figura M2. Perfil de temperatura para las reacciones de pirolisis (ITO)



Fuente Autor

Figura 14. Perfil de temperatura para las reacciones HTO



Fuente Autor

Empleando el siguiente método matemático de integración:

$$T = (t_{n+1} - t_n) * T + ((t_{n+1} - t_n) * (T_{n+1} - T_n)/2)$$

Se obtienen las temperaturas promedio para cada grupo de reacciones.

ANEXO N. ILUSTRACIONES DE LA VENTANA DE DATOS DE ENTRADA DEL PROGRAMA AIPES

Figura N1. Datos de entrada al software AIPES

Elementos de las Reacciones

Componentes

Componente	Fórmula	Pesos Moleculares (gr/mol)	Fase	Ecuación de la capacidad calorífica $C_p = aT^b + c$		
				a	b	c
Agua	H2O	18.0153	Gas	7.7	0.0004594	2.521E
Asfaltenos		903.2	Oléico	601	0	
Coque		13.13	Oléico	0.795	0.01287	-1.042E
Dióxido de Carbono	CO2	44.0095	Gas	5.316	0.014285	-8.362E
Gas*		43.2	Gas	4.728	0.01754	-1.338E
Maltenos		192.3	Oléico	237.6	0	
Metano**	CH4	16.0425	Gas	4.75	0.012	3.03E
Monóxido de Carbono	CO	28.0101	Gas	9.726	0.0004001	1.283E
Nitrógeno	N2	28.0134	Gas	5.529	0.001488	-2.271E
Oxígeno	O2	31.9988	Gas	6.713	-8.79E-07	4.17E

Aceptar Cancelar

Fuente Software AIPES. GRM UIS-ICP

Figura N2. Datos de entrada al software AIPES

Parámetros cinéticos iniciales

Reacciones	Factor Pre-Exponencial (1/s)	Energía de Activación (kJ/kmol)	Calor de Reacción (kJ/kmol)	Tipo de Reacción	Coeficientes Estequiométricos		
					Agua	Asfaltenos	Coque
Reacción 1	0.437671341	80.78	61147.62	LTO	0	0.270395	
Reacción 2	35013.70727	72417	2340000	LTO	0	-1	
Reacción 3	1.3917E+15	209500	0	ITO	0	0.2128	
Reacción 4	1.3917E+15	209500	0	ITO	0	-1	
Reacción 5	1.3917E+15	209500	0	ITO	0	-1	
Reacción 6	0.4	34500	446748.3072	HTO	0.77	0	

Parámetros cinéticos iniciales

Reacciones	Coeficientes Estequiométricos					
	Coque	Dióxido de Carbono	Gas*	Maltenos	Monóxido de Carbono	Nitrógeno
Reacción 1	0	0	0	-1	0	
Reacción 2	81.26	0	0	0	0	
Reacción 3	0	0	0	-1	0	
Reacción 4	66.65	0	0	0	0	
Reacción 5	0	0	0.001	0	0	
Reacción 6	-1	0.7979	0	0	0.202	

Parámetros cinéticos iniciales

Reacciones	Coeficientes Estequiométricos					
	Dióxido de Carbono	Gas*	Maltenos	Monóxido de Carbono	Nitrógeno	Oxígeno
Reacción 1	0	0	-1	0	0	-1.62258
Reacción 2	0	0	0	0	0	-6.20969
Reacción 3	0	0	-1	0	0	0
Reacción 4	0	0	0	0	0	0
Reacción 5	0	0.001	0	0	0	0
Reacción 6	0.7979	0	0	0.202	0	-1.284

Fuente: software AIPES. GRM UIS-ICP

ANEXO O. CALCULO DE PARÁMETROS INICIALES DE LA PRUEBA RTO

Entre los parámetros iniciales más importantes para el desarrollo del algoritmo y consecuentemente creación de una propuesta cinética que describa el comportamiento de un crudo Colombiano en un yacimiento, se tiene:

1. Área transversal del reactor:

$$A_x = \frac{\pi}{4} D_{in}^2$$

$$A_x = \frac{\pi}{4} 25,4 mm^2$$

$$A_x = 506,701 mm^2$$

2. Volumen del reactor:

$$V = A_x * L$$

$$V = 506,701 mm^2 * 456 mm$$

$$V = 231058 mm^3$$

$$V = 0,000231 m^3$$

3. Flujo inicial de oxígeno:

$$F_{O_2}^0 = \frac{Q_{aire}}{22,4} (Frac. mol)_{aire}$$

$$F_{O_2}^0 = \frac{30,37 m^3(ST)/m^2 h}{22,4} (0,2105)_{aire}$$

$$F_{O_2}^0 = 1,355803571 m^3(ST)/m^2 h$$

4. Presión parcial de oxígeno inicial:

$$P_{O_2}^0 = \frac{q_{O_2}}{q_T} * P_{Reactor}$$

$$P_{O_2}^0 = \frac{1,355803}{30,37} * 24805 \text{ kPa}$$

$$P_{O_2}^0 = 1107,3661 \text{ KPa}$$

5. Concentraciones iniciales de máltenos y asfáltenos:

$$C_{Malt}^0 = \frac{m_{Malt}^0}{V_{Reactor}}$$

$$C_{Asf}^0 = \frac{m_{Asf}^0}{V_{Reactor}}$$

Donde m_{Malt} y m_{Asf} hacen referencia al número de moles de máltenos y asfáltenos respectivamente. Estos se calculan a partir del peso molecular y de la masa inicial de cada sustancia.

5.1 Máltenos

$$m_{Malt}^0 = \frac{M_{Maltenos}^0}{MW(7)}$$

$$m_{Malt}^0 = \frac{29,56589 \text{ g}}{406,7 \text{ g/mol}}$$

$$m_{Malt}^0 = 0,072697 \text{ mol}$$

$$C_{Malt}^0 = \frac{m_{Malt}^0}{V_{Reactor}}$$

$$C_{Malt}^0 = \frac{0,072697 \text{ mol}}{0,000231 \text{ m}^3}$$

$$C_{Malt}^0 = 314,1058 \text{ mol/m}^3$$

5.2 Asfáltenos

$$m_{Asf}^0 = \frac{M_{Asfaltenos}^0}{MW(7)}$$

$$m_{Asf}^0 = \frac{9,1332 \text{ g}}{1092,8 \text{ g/mol}}$$

$$m_{Asf}^0 = 8,357 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$C_{Asf}^0 = \frac{m_{Asf}^0}{V_{Reactor}}$$

$$C_{Asf}^0 = \frac{8,357 \cdot 10^3 \text{ mol}}{0,000231 \text{ m}^3}$$

$$C_{Asf}^0 = 36,18 \text{ mol/m}^3$$

6. Modelo para el cálculo de las velocidades de reacción

Para el cálculo de las velocidades de reacción se llevan a cabo los siguientes pasos:

6.1 Cálculo de la constante de Arrhenius, utilizando los parámetros cinéticos iniciales y la temperatura de ignición.

Hacer desde $i=1$ hasta N_R (número de reacciones, para el modelo propuesto: $N_R=6$)

$$k(i) = A(i) * e^{-\frac{Ea(i)}{RT}}$$

6.2 Cálculo de las velocidades para cada reacción a partir de las concentraciones iniciales y presión parcial de oxígeno inicial.

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

$$r_i = k_i [HC]^{m_i} * P_{O_2}^{n_i}$$

Obteniéndose para cada reacción:

$$r_1 = k_1 C_{malt} * P_{O_2}^{n1}$$

$$r_2 = k_2 C_{asf} * P_{O_2}^{n2}$$

$$r_3 = k_3 C_{malt}$$

$$r_4 = k_4 C_{asf}$$

$$r_5 = k_5 C_{asf}$$

$$r_6 = k_6 C_{coque} * P_{O_2}$$

7. Flujos molares

Los flujos molares de cada compuesto presente en el proceso representan la magnitud vectorial de los moles de la especie que cruzan la unidad de área en la unidad de tiempo [39].

7.1 Fase móvil (flujos molares)

- Flujo de oxígeno

$$F_{O_2} = F_{O_2}^0 (1 - X_1 - X_2 - X_6)$$

- Dióxido de Carbono

$$F_{CO_2} = F_{O_2}^0 \left(\frac{f_6}{d_6} X_6 \right)$$

- Monóxido de Carbono

$$F_{CO} = F_{O_2}^0 \left(\frac{g_6}{d_6} X_6 \right)$$

- Metano (si fuera gas)

$$F_{GAS} = e_5 \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_5$$

- Agua

$$F_{H_2O} = F_{O_2}^0 \left(\frac{h_6}{d_6} X_6 \right)$$

- Flujo total

$$F_T = F_{O_2} + F_{N_2} + F_{CO_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + F_{H_2O}$$

- Presión Parcial de Oxígeno

$$P_{O_2} = \frac{F_{O_2}}{F_T} * P_{Reactor}$$

7.2 Fase inmóvil número de moles

- Máltenos

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

- Asfáltenos

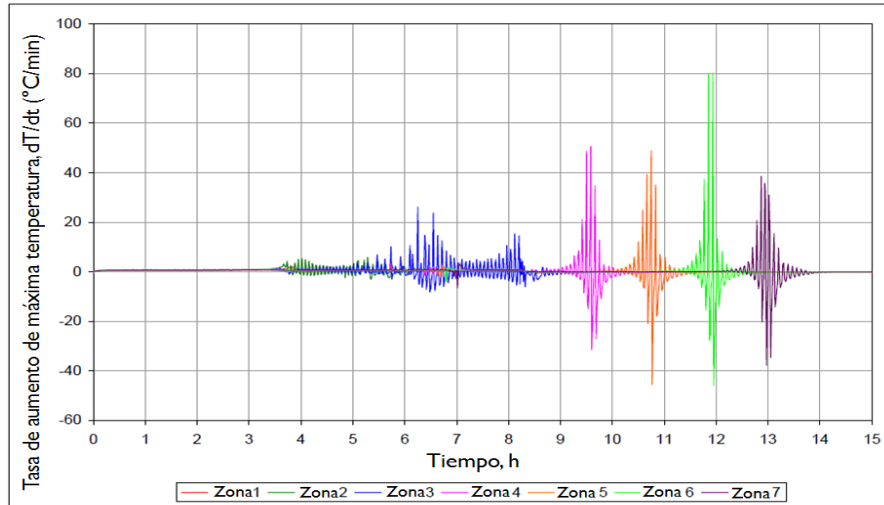
$$m_{Asf} = \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} + F_{O_2}^0 \left(\frac{b_1}{d_1} \int_0^t X_1 dt - \frac{b_2}{d_2} \int_0^t X_2 dt \right) + b_3 \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_3 - \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_4 - \frac{M_{Asf}^0}{MW_{Asf}} X_5$$

- Coque

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

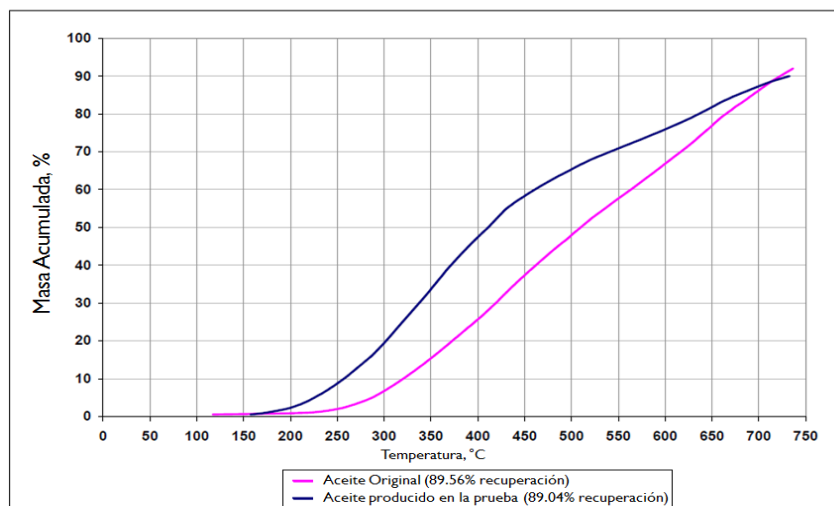
ANEXO P. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TASAS DE CAMBIO DE TEMPERATURA Y DISTRIBUCIÓN DE PUNTO DE EBULLICIÓN OBTENIDOS EN LA PRUEBA RTO

FIGURA P1. TASAS DE CAMBIO DE TEMPERATURA



Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

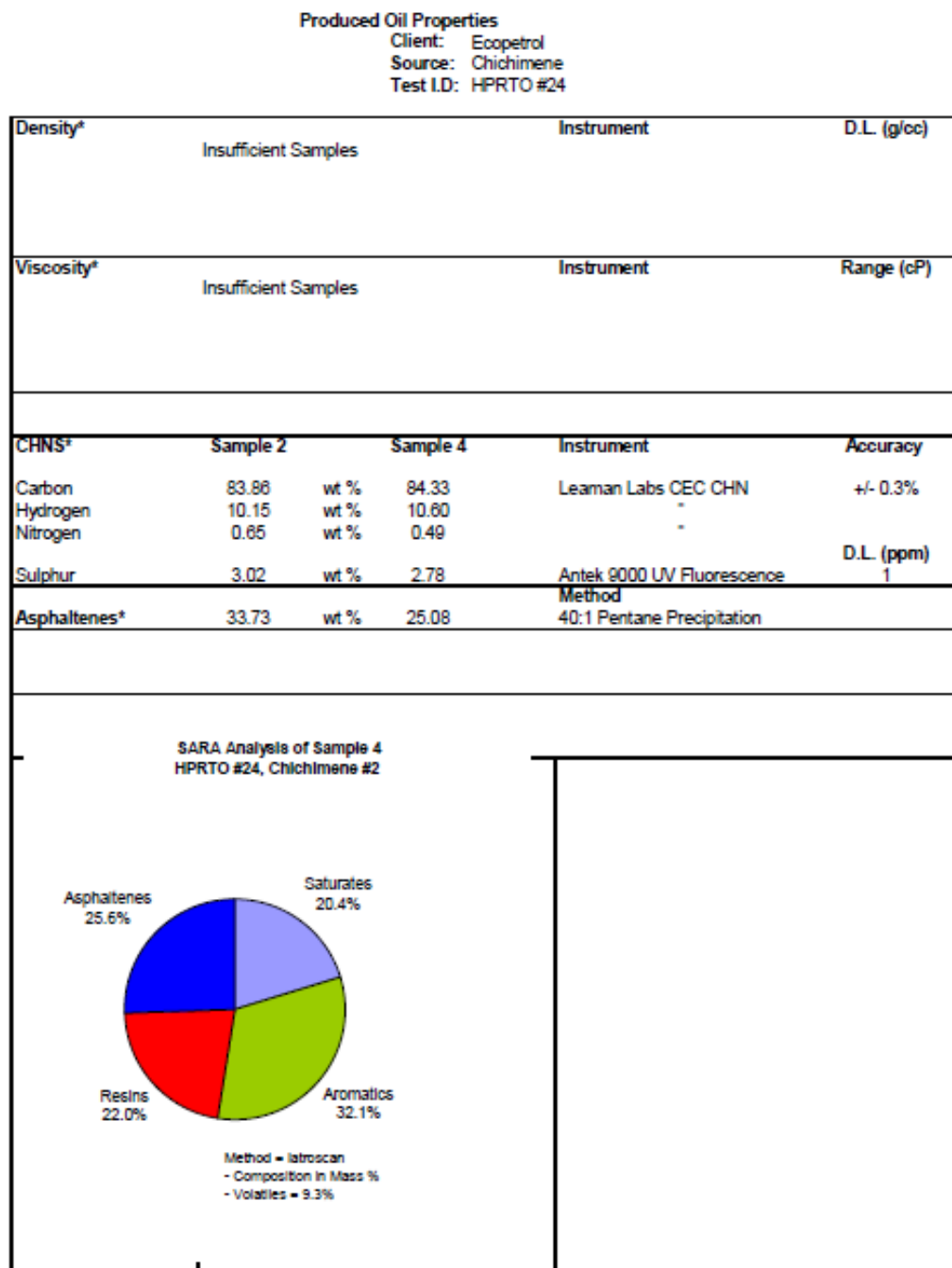
FIGURA P2. DISTRIBUCIÓN DE PUNTO DE EBULLICIÓN PARA EL CRUDO ORIGINAL Y EL CRUDO PRODUCIDO EN LA PRUEBA RTO



Fuente. Autor. Modificado de MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRT0 #24*. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

ANEXO Q. PROPIEDADES DEL ACEITE PRODUCIDO

Figura P1. Propiedades del aceite producido



Fuente. MALLORY D.G., MOORE R.G., MEHTA S.A., URSENBACH M.G., ABU I.I., *High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2- whole oil U of C HPRTO #24.* HOT-TEC Energy Inc. April 2011.

ANEXO R. TÉCNICA ASTM D-7169

ASTM D-7169 (American Society for Testing and Materials) es una técnica de prueba estándar para determinar las distribuciones del punto de ebullición para muestras de crudos, con el fin de proporcionar información sobre el rendimiento potencial, en porcentaje en masa de productos [47]. Este método:

- Cubre la determinación de la distribución del punto de ebullición para crudos y residuos, mediante el uso de cromatografía de gases de alta temperatura.
- Se utiliza para determinar la distribución del punto de ebullición a través de una temperatura de 720 ° C. Esta temperatura corresponde a la elución de n-C100.
- Utiliza columnas capilares con películas delgadas, lo que resulta en la separación incompleta de C4-C8, en presencia de grandes cantidades de disulfuro de carbono, y por lo tanto produce una distribución poco fiable del punto de ebullición correspondiente a este intervalo de elución.
- Está diseñado para obtener la distribución de punto de ebullición de otras muestras que eluyen de forma incompleta, tales como residuos atmosféricos, residuos de vacío, etc, que se caracterizan por el hecho de que los componentes de la muestra se resuelven a partir del disolvente.
- No es aplicable para el análisis de materiales que contienen un componente heterogéneo tal como poliésteres y poliolefinas.