

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS
RTO PARA UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU

DIANA CRISTINA JOYA JIMÉNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS
RTO PARA UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU

DIANA CRISTINA JOYA JIMÉNEZ

Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Químico

Director

Ingeniero de Petróleos M. Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro

Codirectores

Ingeniero de Petróleos M. Sc. Jorge Mario Palma Bustamante

Ingeniero Químico M. Sc. Hernando Bottía Ramírez

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012

DEDICATORIA

*A la memoria de mi madre, mujer maravillosa que me enseñó a
ser fuerte,
A mis hermanas, quienes siempre me han apoyado y consentido,
A mis sobrinos, por hacerme sentir joven e invencible,
A Diego A. por su compañía, apoyo y amor,
A mis amigas, por ser mis cómplices,
A Erik, mi mejor amigo.*

Diana Cristina Joya Jiménez

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y su cuerpo de profesores por la formación profesional.

A los ingenieros Nelson León y Carlos Álvarez por su gran ayuda en el desarrollo de la tesis.

Al ingeniero Samuel Fernando Muñoz Navarro por brindarme la oportunidad de pertenecer al Grupo de Investigación Recobro Mejorado y permitirme desarrollar este trabajo.

Al ingeniero Hernando Bottia Ramírez por su apoyo y colaboración.

A los ingenieros Fabián Yatte, Jorge Mario Palma, Luis Oliveros y María Carolina Ruiz, del Grupo de Recobro Mejorado, por sus valiosos aportes en esta investigación.

A mi familia, mis amigas, a Erik Montes y a Laura Osma por su apoyo y palabras de motivación.

A mis compañeros del Grupo de Recobro Mejorado.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	13
1. MARCO TEÓRICO.....	15
1.1. COMBUSTIÓN IN SITU	15
1.1.1. REACCIONES QUÍMICAS	15
1.1.1.1. Reacciones de Oxidación a bajas temperaturas (LTO)	15
1.1.1.2. Reacciones de Oxidación a temperaturas intermedias (ITO)	16
1.1.1.3. Reacciones de Oxidación a altas temperaturas (HTO).....	16
1.2. PRUEBAS DE OXIDACIÓN CON TEMPERATURA PROGRAMADA, RTO	16
1.2.1. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS RTO	17
2. METODOLOGÍA	20
2.1. Descripción del problema	20
2.2. Definición del sistema	21
2.3. Formulación del algoritmo.....	21
2.4. Datos de entrada del algoritmo	26
2.5. Implementación del algoritmo	28
2.6. Validación del algoritmo.....	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	29
4. CONCLUSIONES	35
5. RECOMENDACIONES	36
6. BIBLIOGRAFÍA	37
ANEXOS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del equipo RTO de la Universidad de Calgary	17
Figura 2. Reactores RTO de la Universidad de Calgary.	17
Figura 3. Reactor Activo RTO	18
Figura 4. Esquema del sistema RTO	19
Figura 5. Diagrama de bloques de la Metodología.....	20
Figura 6. Reactor semicontinuo.	21
Figura 7. Diagrama de flujo para la estimación de los parámetros cinéticos.	22
Figura 8. Perfil de Temperatura en función del tiempo.....	29
Figura 9. Resultados experimentales prueba RTO	30
Figura 10. Resultados obtenidos con los parámetros cinéticos iniciales.	31
Figura 11. Resultados obtenidos con los parámetros cinéticos optimizados.	32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de la prueba	26
Tabla 2. Masa de los componentes empacados en el reactor activo.	27
Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo de Belgrave.	33
Tabla 4. Parámetros cinéticos optimizados.	33

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Combustión Frontal (Fuente: Yatte Garzón, Fabián Camilo).....	39
Anexo B. Combustión en reversa (Fuente: Yatte Garzón, Fabián Camilo).....	39
Anexo C. Regímenes de reacción	40
Anexo D. Parámetros cinéticos y calores de reacción.....	40
Anexo E. Coeficientes estequiométricos.....	40
Anexo F. Constantes de la capacidad calorífica.....	41

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS RTO PARA UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU*

AUTOR: DIANA CRISTINA JOYA JIMÉNEZ**

PALABRAS CLAVES: Combustión in situ, prueba RTO, parámetros cinéticos.

El objetivo de este trabajo era determinar los parámetros cinéticos a partir de los resultados experimentales de una prueba RTO (Ramped Temperature Oxidation) con el fin de estudiar la aplicación de un proceso de combustión in situ en un campo colombiano. Para lograr este objetivo se formuló un algoritmo en base a un reactor semicontínuo en el cual las propiedades de la mezcla reaccionante no varían con la longitud del reactor sino con el tiempo. El algoritmo comprende dos partes principales: la primera consiste en resolver simultáneamente los balances de masa y energía para obtener las concentraciones de salida de cada componente y la temperatura en cada tiempo; la segunda parte, usando una función objetivo, se encarga de comparar las concentraciones de salida y la temperatura calculadas, con los datos experimentales e ir variando los parámetros cinéticos hasta que la diferencia entre los valores sea mínima y de esta forma establecer los parámetros cinéticos que representen adecuadamente el comportamiento del crudo. Para implementar el algoritmo, se desarrolló una herramienta computacional que fue validada con los resultados de una prueba RTO realizada en la Universidad de Calgary (Canadá) a un crudo colombiano. Se ejecutó esta herramienta utilizando las propiedades termodinámicas de un crudo de gravedad API similar. El modelo propuesto no representa adecuadamente los datos experimentales de las pruebas RTO.

*Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Samuel Fernando Muñoz Navarro. Codirectores: Jorge Mario Palma Bustamante y Hernando Bottia.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS FROM RTOTESTS FOR AN IN SITU COMBUSTIONPROCESS *

AUTHOR: DIANA CRISTINA JOYA JIMÉNEZ**

KEY WORDS: Insitu Combustion, RTO Test, KineticParameters.

The aim of this work was to determine the kinetic parameters from the experimental results of a RTO test (Ramped Temperature Oxidation Test) in order to study the implementation of an in situ combustion process in a Colombian field. To achieve this purpose, an algorithm was formulated based on a semi continuous reactor in which the properties of the reaction mixture does not fluctuate with the length of the reactor, but with time. Such algorithm consists of two main parts: the first one solves simultaneously the mass and energy balances to obtain the output concentrations of the components and temperature; the second part, using an objective function, compares concentrations and temperature calculated with experimental data and starts to regulate kinetic parameters until the difference between the values is minimal and thus find the kinetic parameters that appropriately represent the behavior of the crude oil. To apply the algorithm, we developed a computational tool which was validated with the results of a RTO test conducted to a Colombian oil at the University of Calgary (Canada). We executed this device using the thermodynamic properties of a crude oil with similar API gravity. The proposed model does not accurately represent the experimental data of the RTO test.

* Thesis Degree

**Faculty of Physical Chemical Engineering.School of Chemical Engineering.Director Samuel Fernando Muñoz Navarro. Codirectors: Jorge Mario Palma Bustamante and Hernando Bottia.

INTRODUCCIÓN

En Colombia, actualmente la mayoría de yacimientos petrolíferos se encuentran en declinación y la mayor parte de las reservas del país son de crudos pesados (aproximadamente 5.000 millones de barriles). Por esta razón, existe la necesidad de aplicar métodos de recobro mejorado para recuperar un alto porcentaje de aceite del yacimiento. Combustión in situ es un método de recobro mejorado que consiste en inyectar aire en el yacimiento, quemando una pequeña parte del crudo en el sitio (<10 %) para generar calor, ocasionando la reducción de la viscosidad del aceite, lo cual mejora el barrido hacia el pozo productor y aumenta el factor de recobro. Cuando se hace apropiadamente, este proceso puede ser extremadamente efectivo no solo para reservas de crudo pesado, incluso para yacimientos de crudo liviano y mediano. Además, debido a que el calor es generado en el sitio, no hay pérdidas de calor hacia los alrededores. Por lo tanto, este proceso tiene ventajas únicas sobre los otros métodos de recobro mejorado.

Sin embargo, la combustión in situ tiene limitaciones que deben ser consideradas antes de implementar el proceso en campo, porque de ellas depende el éxito de la aplicación de este método. Uno de los aspectos más relevantes que deben ser estudiados son las características de quemado del sistema crudo/roca, el cual debe ser lo suficientemente reactivo con aire para producir el combustible (especie de coque) necesario para sostener el frente de combustión, y evitar su extinción. Por otro lado, si el sistema crudo/roca genera mucho coque se requerirá una gran cantidad de aire para quemarlo, haciendo el proceso inviable económicamente, debido a que gran parte de los costos operacionales se derivan de la compresión del aire. La reactividad del sistema crudo/roca no es fácil de predecir, por esto es primordial hacer estudios cinéticos de laboratorio con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos necesarios para desarrollar un diseño adecuado del proyecto.

Con el fin de estudiar la aplicación de un proceso de combustión in situ a un yacimiento Colombiano se realizó diferentes pruebas de laboratorio, entre ellas algunas pruebas RTO (Ramped Temperature Oxidation), realizadas en la Universidad de Calgary (Canadá), debido a la falta del equipo en nuestro país. Estas pruebas permiten obtener datos experimentales para estudiar el comportamiento termo-oxidativo del crudo para validar los modelos cinéticos, y por tanto determinar los parámetros cinéticos de las reacciones involucradas, necesarios para el escalamiento del proceso a nivel de campo, por medio del

desarrollo de simulaciones numéricas del método de combustión in situ. Por tanto, la determinación de los parámetros cinéticos es de gran ayuda para evaluar si la aplicación de un proceso de combustión in situ es técnicamente viable.

En este trabajo de grado se propone un algoritmo para estimar los parámetros cinéticos, basado en un modelo homogéneo que comprende dos partes principales: la primera parte consiste en resolver simultáneamente los balances de masa y energía para obtener las concentraciones de salida; la segunda parte se encarga de comparar las concentraciones calculadas con las observadas experimentalmente e ir variando los parámetros cinéticos hasta que el error entre las concentraciones sea mínimo y de esta forma establecer los parámetros cinéticos que representen adecuadamente el comportamiento del crudo. Los balances de masa y energía, los resultados de la prueba RTO analizada y las consideraciones tenidas en cuenta para el desarrollo del algoritmo son descritos con más detalle a lo largo de este libro.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. COMBUSTIÓN IN SITU

La combustión in situ es un método de recobro mejorado de petróleo que consiste en inyectar aire al yacimiento, generando una serie de reacciones químicas al entrar en contacto el oxígeno del aire con los hidrocarburos allí presentes, dando paso a la formación de un frente de combustión que se propaga a lo largo del yacimiento. El calor que se desprende de estas reacciones de oxidación reduce la viscosidad del petróleo lo cual contribuye junto con otros mecanismos a mejorar su movilidad y por lo tanto la capacidad de recuperación. El término “combustión in situ” (CIS) se usa para referirse al proceso en crudos pesados y bitúmenes, mientras que para yacimientos de crudo liviano recibe el nombre de “inyección de aire a alta presión” (HPAI, por sus siglas en inglés) [1].

La combustión in situ se puede desarrollar de forma frontal ó en reversa, en referencia al movimiento del frente de combustión en el yacimiento (ver anexo 1 y 2). Ambos métodos son operables en modo seco y húmedo, éste último consiste en inyectar además de aire, agua para transferir el calor almacenado en la zona quemada hacia delante del frente mejorando así el desplazamiento del aceite [2].

1.1.1. REACCIONES QUÍMICAS

En los procesos de combustión in situ, la oxidación del crudo durante la inyección de aire involucra numerosas reacciones competitivas que ocurren sobre diferentes rangos de temperatura. Se distinguen tres diferentes regiones de reacción (ver anexo 3), denominadas así para crudo pesado como oxidación a baja temperatura (LTO, por sus siglas en inglés *Low Temperature Oxidation*); craqueo térmico, depositación de combustible u oxidación a temperatura intermedia (ITO, *Intermediate Temperature Oxidation*); y oxidación a alta temperatura (HTO, *High Temperature Oxidation*) [3]. Durante el curso de estos procesos, los hidrocarburos son continuamente convertidos a otro tipo de hidrocarburos, lo cual hace que el proceso de combustión in situ sea muy complicado [4].

1.1.1.1. Reacciones de Oxidación a bajas temperaturas (LTO)

Las reacciones LTO, también llamadas reacciones de adición de oxígeno son exotérmicas y heterogéneas, formando compuestos parcialmente oxigenados como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, peróxidos y poco o nada

de óxidos de carbono [5], los cuales tienden a reaccionar rápidamente y polimerizarse entre ellos, produciendo compuestos más pesados y menos deseables como los asfaltenos y el coque. De los tres tipos de reacciones que se producen en un proceso de combustión in situ, éstas son las únicas que aumentan la viscosidad del crudo [6] [7] [8], por tanto, si estas reacciones se prolongan por mucho tiempo se presenta un aumento de combustible depositado, lo que lleva al taponamiento de los poros causando una disminución en la recuperación del aceite.

1.1.1.2. Reacciones de Oxidación a temperaturas intermedias (ITO)

Las reacciones ITO son reacciones endotérmicas, y no consumen oxígeno, puesto que ocurre un proceso de pirólisis alteración química de los hidrocarburos bajo el efecto del calor [9]. Estas reacciones son las responsables de la depositación de combustible; los enlaces carbono-carbono de los hidrocarburos más pesados son rotos para formar moléculas con bajo número de carbonos más una fracción inmóvil conocida como coque. Dentro de las reacciones anteriormente mencionadas se encuentran: a) deshidrogenación, donde el número de átomos de carbono en la molécula permanece igual; b) Craqueo, que reduce el número de átomos de carbono; c) condensación, que incrementa el número de átomos de carbono. Para hidrocarburos de cadena corta predomina la deshidrogenación mientras craqueo es la principal reacción para moléculas de cadena larga. En cuanto a los mecanismos de reacción y a la velocidad de reacción, estos dependen del tipo y de la estructura química del aceite. [10].

1.1.1.3. Reacciones de Oxidación a altas temperaturas (HTO)

El contacto entre el oxígeno contenido en el aire y el coque formado en la etapa de craqueo térmico da lugar a las reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO), conocidas como reacciones de rompimiento de enlaces hidrógeno-carbono, dando lugar a la producción de óxidos de carbono (CO_x) y agua (H_2O). Son altamente exotérmicas (liberan mayor cantidad de calor que las reacciones LTO), siendo las causantes de que se sostenga el frente de combustión, razón por la cual son las reacciones más importantes en el proceso [3].

1.2. PRUEBAS DE OXIDACIÓN CON TEMPERATURA PROGRAMADA, RTO

La prueba de oxidación con temperatura programada, RTO por sus siglas en inglés, llamada también técnica de análisis del gas efluente (EGA) [4][5], es una

técnica de análisis cuantitativo empleada para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación en Combustión in situ. Las pruebas RTO involucran el calentamiento controlado de núcleos (roca que contiene el petróleo) saturados con petróleo (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. Este reactor está provisto de siete termocuplas ubicadas a lo largo de la línea central en dirección axial, las cuales miden las temperaturas de las diferentes zonas del reactor activo y al ser comparadas con las zonas del reactor de referencia proveen un medio preciso de identificación de la temperatura a la cual ocurren significantes cambios en la generación de energía. El análisis de los gases producidos provee información sobre las tasas de consumo de oxígeno y combustible y el análisis del núcleo oxidado después de la prueba proporciona información sobre la composición del hidrocarburo residual en el núcleo. En términos generales, el propósito de la prueba es estudiar el comportamiento termo-oxidativo del aceite y la cinética de las reacciones del sistema roca-aceite bajo condiciones controladas [4].

1.2.1. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS RTO

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 (Figuras 1 y 2) fabricado en aluminio, y el espacio anular entre ellos es llenado con mineral de aislamiento.

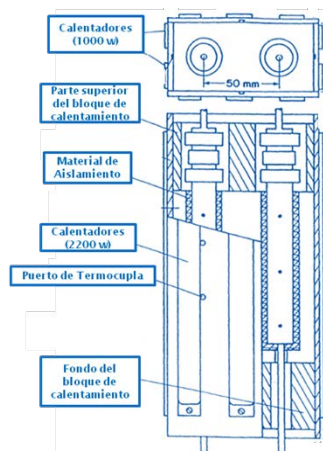


Figura 1. Esquema del equipo RTO de la Universidad de Calgary. [3]



Figura 2. Reactores RTO de la Universidad de Calgary.

Los reactores utilizados son de acero inoxidable tipo 316 de una pulgada nominal (25,4 mm) con 456 mm de longitud interna. 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, para controlar las pérdidas de calor. En la Figura 3 se observa un esquema del reactor activo, las líneas punteadas ilustran las siete zonas de temperaturas, definidas por la ubicación de las termocuplas internas. La zona 1 está cerca de la parte inferior y la zona 7 está cerca de la parte superior del reactor. El gas es inyectado por la parte inferior y producido por la parte superior del reactor. La composición de los gases producidos se analiza mediante cromatografía de gases.

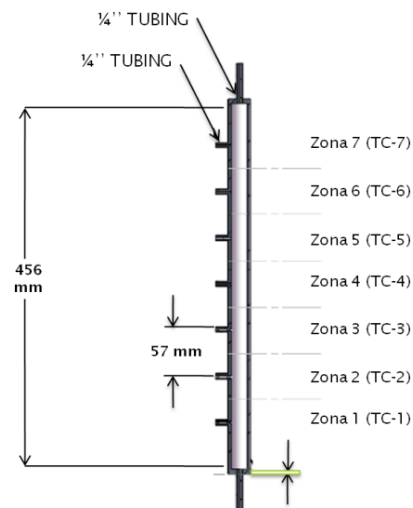


Figura 3. Reactor Activo RTO [10]

El reactor RTO usado es un reactor uni-dimensional, el cual captura el comportamiento oxidativo del aceite, simulando físicamente el proceso de Combustión In Situ bajo un programa de calentamiento a condiciones de presión de yacimiento.

Inicialmente se carga el reactor con un núcleo que contiene arena, salmuera y aceite, el cual es presurizado simultáneamente al espacio anular entre el reactor y la chaqueta de presión, con helio, para llevar todo el sistema a la presión de yacimiento. Partiendo desde una temperatura ambiente se define una tasa de calentamiento programado (40-60°C/h), para llevar el sistema a una temperatura entre 260°C y 360°C, al mismo tiempo se hace pasar una corriente de aire (21%O₂, 79%N₂) a través del reactor a un flujo de inyección predeterminado. La corriente de salida del reactor se hace pasar por una trampa donde se recogen los

líquidos y la composición de los gases producidos es analizada mediante cromatografía de gases. El flujo de aire se mantiene hasta que no se observe ningún cambio en la concentración del gas de salida. Durante el proceso las temperaturas de las zonas correspondientes a los reactores activo y de referencia son comparadas para observar los eventos exotérmicos y endotérmicos asociados a la oxidación de los hidrocarburos que ocurre en el reactor activo. El medio poroso es sometido a un análisis SARA antes y después de la prueba, para conocer su composición. Los líquidos producidos reciben el mismo análisis finalizada la prueba.

El montaje experimental de la prueba se muestra en la Figura 4, allí se observa el sistema de inyección de gas conformado por los cilindros de gas inerte (nitrógeno ó helio) y de oxígeno, además de las válvulas, medidores de flujo y de presión, sistemas de recirculación y sistema de análisis de gases producidos[11].

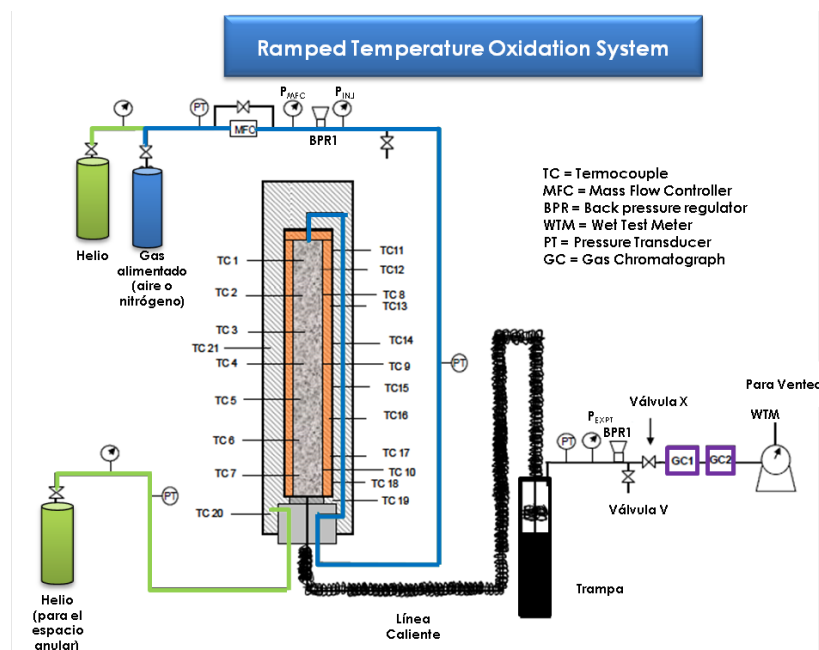


Figura 4. Esquema del sistema RTO [11]

Un controlador de flujo de masa se utiliza para controlar la velocidad del flujo de gas en el reactor, mientras que un regulador de contrapresión se utiliza para mantener la presión deseada para la prueba. La composición de los gases producidos se analiza mediante cromatografía de gases y se almacena en un computador para su posterior análisis, un medidor de prueba húmeda proporcionan una lectura acumulada del flujo volumétrico de la corriente de salida del gas.

2. METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en este estudio para formular, simular y validar un algoritmo que permita determinar los parámetros cinéticos de un proceso de combustión in situ simulado físicamente en un reactor RTO se presenta en la figura 5.

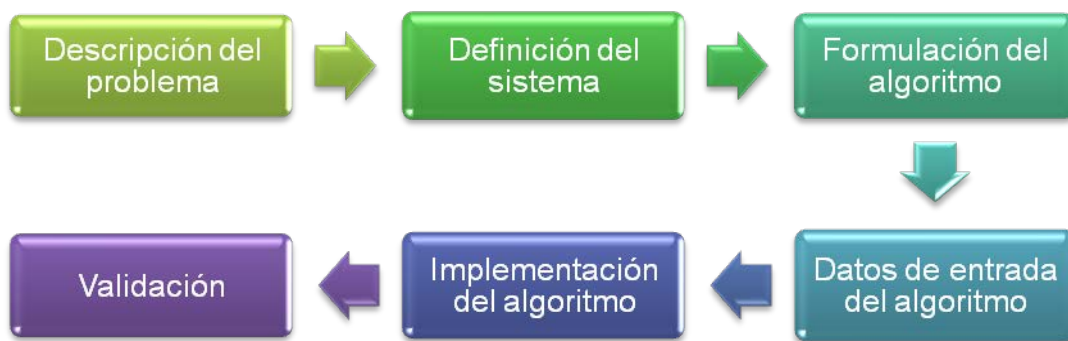


Figura 5. Diagrama de bloques de la Metodología.

2.1. Descripción del problema

La Empresa Colombiana de Petróleo ECOPETROL S.A interesada en aumentar la productividad en sus yacimientos, se encuentra estudiando la viabilidad técnico-económica del proceso de combustión in situ en diferentes yacimientos. Las pruebas cinéticas de un primer yacimiento en estudio fueron realizadas por la Universidad de Calgary en un equipo RTO cuyos resultados permitieron validar la aplicabilidad de un modelo, y estimar los parámetros cinéticos para la simulación del proceso en campo. No obstante, a pesar de los aceptables resultados, el costo de las pruebas, el tiempo en obtener resultados, y la poca transferencia de conocimiento cuando se contrata a terceros para estudios de combustión in situ ha llevado a ECOPETROL-ICP a implementar su propia metodología para estudiar procesos de combustión in situ.

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

2.2. Definición del sistema

El sistema se define como un reactor semicontinuo con entrada de aceite solo al inicio de la prueba y de aire continuamente y salida de productos (Figura 6), 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 [12], por lo tanto, la única dimensión que se consideró fue el tiempo. Para el modelo cinético, las reacciones tienen control cinético, los granos de arena le confieren gran área superficial de reacción por lo tanto no existen limitaciones difusionales. En este modelo se consideran dos fases: una fase inmóvil constituida por el sistema crudo/roca, y una fase móvil constituida por los gases.

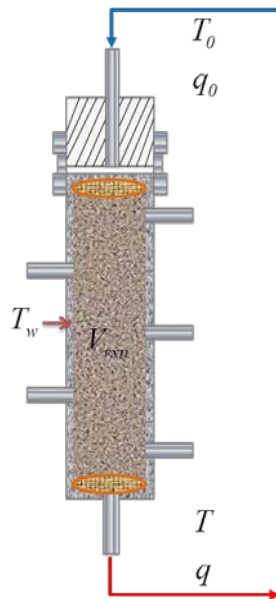


Figura 6. Reactor semicontinuo.

2.3. Formulación del algoritmo

Para la obtención de los parámetros cinéticos se formula un algoritmo conformado por dos partes fundamentales: la primera parte consiste en el cálculo de las concentraciones de salida y la temperatura en cada tiempo, a través de la solución simultánea de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias compuesto por los balances de masa por componentes y el balance de energía, a partir de unos parámetros cinéticos iniciales. La segunda parte consiste en la optimización que

se encarga de comparar las concentraciones calculadas con las observadas experimentalmente e ir variando los parámetros cinéticos hasta que la diferencia entre las concentraciones sea mínima y de esta forma establecer los parámetros cinéticos que representen adecuadamente el comportamiento del crudo. En la primera parte se utiliza el método de Runge-Kutta de cuarto orden [13] y como método de optimización se hace uso del método de Rosenbrock [14].

El diagrama de flujo de la figura 7 describe el proceso general iterativo para la estimación de los parámetros cinéticos.

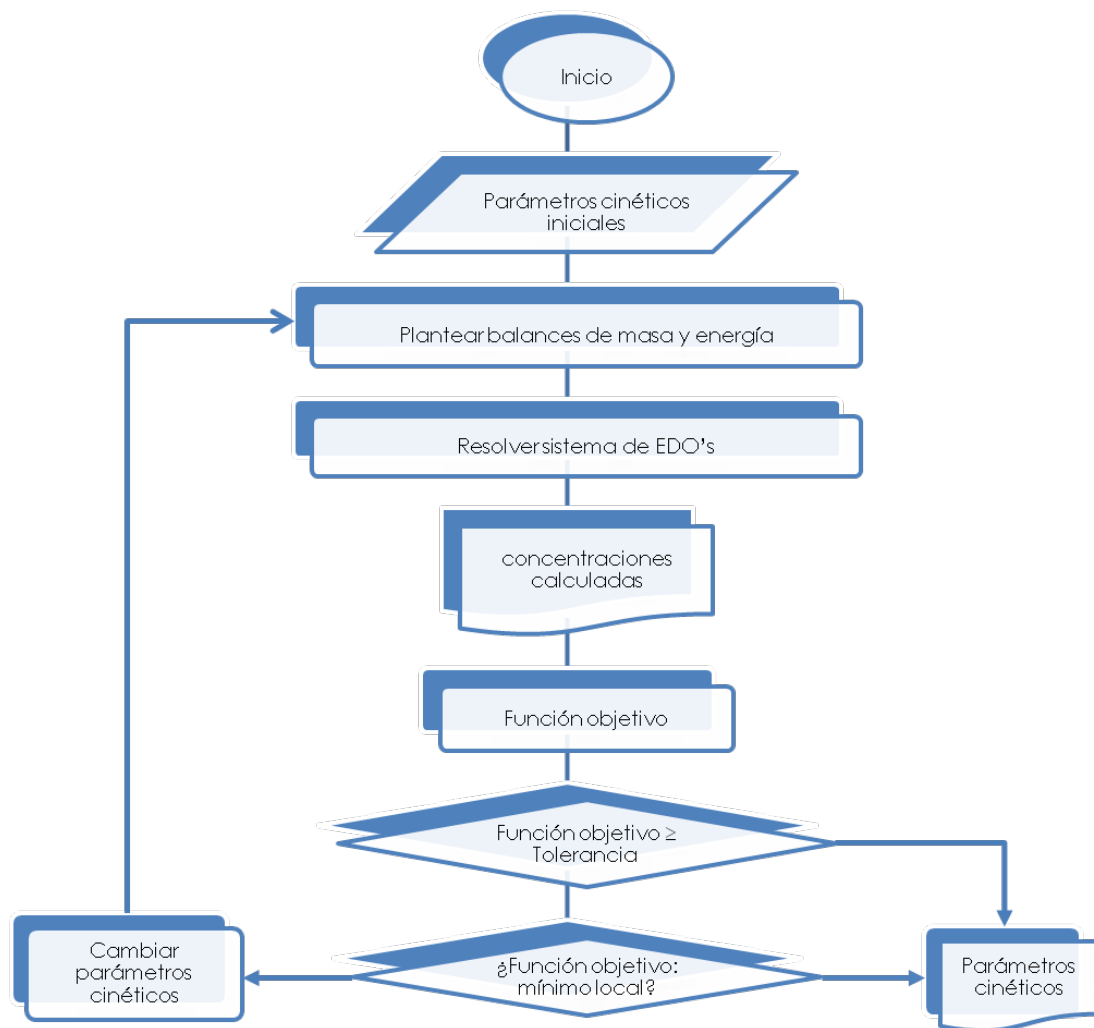


Figura 7. Diagrama de flujo para la estimación de los parámetros cinéticos.

Debido a la suposición de una sola fase, solo es necesario un Balance de Energía y el número de Balances de Materia que sean necesarios de acuerdo al número de componentes. Las ecuaciones serían:

Balance de Materia sobre la especie j

La variación de la concentración de cada uno de los componentes con el tiempo está dada por la ecuación 1.

$$\frac{dC_j}{dt} = \left(\frac{q_0 C_{0j} - q C_j}{V} \right) + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} r_k \text{Ecuación 1}$$

Donde, C_j es la concentración de la especie j a la salida; C_{0j} es la concentración de la especie j dentro del reactor al inicio del experimento; q_0 es el caudal del gas que entra al reactor (flujo volumétrico); q es el caudal del gas que sale del reactor (flujo volumétrico); V es el volumen de la mezcla reaccionante y el segundo término de la ecuación representa la velocidad de reacción de la especie j.

Balance de Energía

La transferencia de calor del reactor empleado en las pruebas RTO está representado por el balance de energía (ecuación 2).

$$m_t \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^{NR} [(-\Delta H_i) r_i] + U_a (T_w - T) \text{Ecuación 2}$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de energía, a es el área de intercambio de calor por unidad de volumen del reactor, ΔH_i es el calor de reacción, r_i es la velocidad de reacción, T_w es la temperatura en la pared y T es la temperatura en cualquier tiempo.

Este sistema de ecuaciones se resuelve mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden [13] y se obtiene la concentración de cada uno de los componentes en el tiempo. El procedimiento del método Runge-Kutta cuarto orden [15][13] consiste en hallar los parámetros de la siguiente ecuación:

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

Donde

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

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

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

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

De esta forma, es posible calcular el valor de la función objetivo (ecuación 3) al comparar la composición calculada de cada uno de los componentes con la composición experimental.

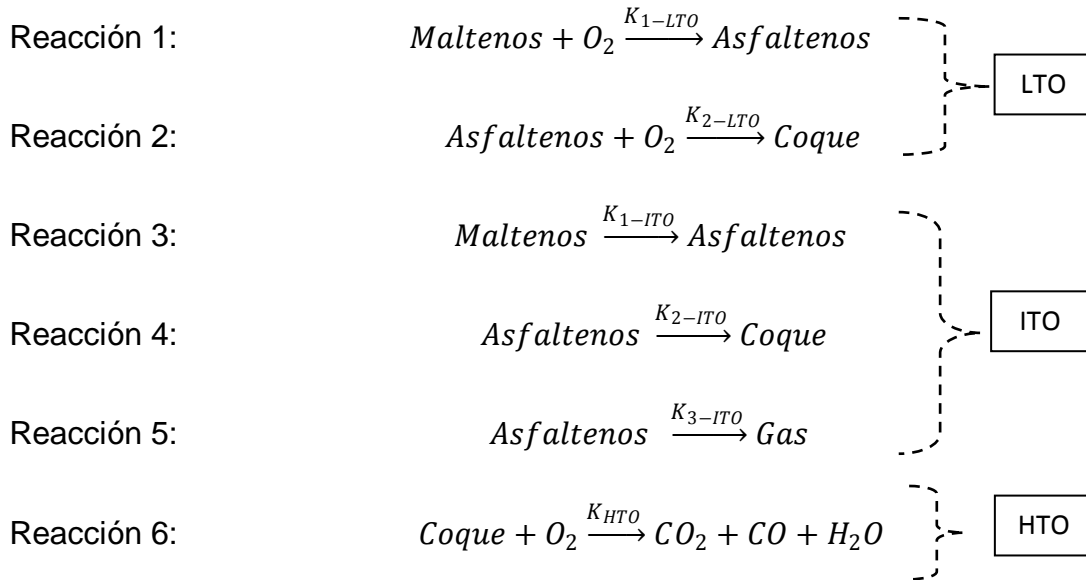
$$F_{OBJ} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_e} (C_i - C_{iexp})^2} \text{ Ecuación 3}$$

Si el valor de la función objetivo es menor a la tolerancia fijada, se establecen los parámetros cinéticos utilizados en los cálculos como los adecuados para describir el comportamiento del crudo. En caso contrario, si el valor de la función objetivo es mayor o igual a la tolerancia, se evalúa la función objetivo mediante un método de optimización para saber si alcanza un mínimo local, de ser así se establecen los parámetros cinéticos; si no alcanza un mínimo local, se generan nuevos parámetros cinéticos y nuevamente se realizan todos los cálculos del algoritmo hasta encontrar los parámetros óptimos. Para la rutina de optimización fue escogido el método de Rosenbrock [14] debido a que no requiere gradiente de la función objetivo, solo evaluaciones simples. Además se ha demostrado que converge siempre por lo menos a un mínimo local [16]. El método Rosenbrock [14] es un proceso empírico desarrollado en 1960 para calcular numéricamente el óptimo de una función de n variables independientes no restringidas aunque puede extenderse para resolver problemas con cierto tipo de restricciones. Está fundamentado en el uso de direcciones de exploración ortogonales y emplea un paso variable.

Esquema de Reacción

El esquema de reacción empleado es el modelo propuesto por Belgrave [17], el cual describe tres regímenes de reacción, empleando maltenos, asfaltenos, gas y coque como pseudo-componentes. Su modelo consta de dos reacciones para

LTO, tres reacciones para ITO y una reacción para HTO, teniendo un total de seis reacciones químicas que ocurren a diferentes velocidades de reacción. El esquema de reacción se muestra a continuación:



Velocidades de Reacción

En base a las seis reacciones del modelo de Belgrave [17] se establecen las velocidades de reacción:

Para LTO:

$$r_1 = \frac{dC_{asf}}{dt} = k_1 C_{malt} * P_{O_2}^p \text{ Ecuación 4}$$

$$r_2 = \frac{dC_{coque}}{dt} = k_2 C_{asf} * P_{O_2}^q \text{ Ecuación 5}$$

Para ITO:

$$r_3 = \frac{dC_{asf}}{dt} = k_3 C_{malt} - (k_4 + k_5) C_{asf} \text{ Ecuación 6}$$

$$r_4 = \frac{dC_{coque}}{dt} = k_4 C_{asf} \text{ Ecuación 7}$$

$$r_5 = \frac{dC_{gas}}{dt} = k_5 C_{asf} \text{ Ecuación 8}$$

Para HTO:

$$r_6 = \frac{dC_{CO_x}}{dt} = k_6 C_{coque} * P_{O_2} \text{Ecuación 9}$$

Donde k es la constante de Arrhenius modificada:

$$k_i = A_i \times e^{\left[\frac{-E_{ai}}{RT}\right]} \times T^n \text{Ecuación 10}$$

R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, E_{ai} es la energía de activación para cada reacción y A_i es el factor de frecuencia. Estos parámetros cinéticos se muestran en el anexo 4.

2.4. Datos de entrada del algoritmo

Los datos de entrada del algoritmo fueron tomados a partir de los datos experimentales de la prueba RTO realizada en grupo de investigación en Combustión In Situ de la Universidad de Calgary.

Las condiciones de la prueba realizada al crudo en conjunto se muestran en la tabla 1. En esta prueba el reactor fue sometido a una tasa de calentamiento de rampa de 40°C/h hasta alcanzar una temperatura de 350°C y fue presurizado con helio hasta lograr una presión de 3600 psia.

Tabla 1. Condiciones de la prueba [18]

Condiciones de la Prueba	
Gas inyectado	Aire
Tasa de inyección de aire [litros/hora]	11,59
Concentración de oxígeno, %molar	21,10
Presión, psia	3600
Tasa de calentamiento programado	40 °C/hora
Temperatura máxima fijada, °C	350
Duración del calentamiento de rampa, h	8,22

Las masas de los componentes de la mezcla utilizada se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Masade los componentes empacados en el reactor activo [18].

Reactor Activo	
Núcleo	250,5 g
Salmuera	10,8 g
Aceite	32,3 g

Las composiciones de los gases producidos fueron medidas mediante cromatografía y la temperatura fue monitoreada constantemente en cada zona del reactor.

Debido a la falta de estudios termodinámicos del crudo utilizado en la prueba RTO, necesarios para la obtención de los calores de reacción, capacidad calorífica, pesos moleculares y coeficientes estequiométricos para la adaptación al modelo de reacciones, se utilizó los datos reportados en Belgrave [17] (ver anexos 4, 5 y 6). Aunque el crudo utilizado en el estudio de Belgrave es Bitumen, cuya composición es muy diferente al crudo Colombiano empleado para este trabajo, existe similitud en los grados API de estos dos.

Para evaluar la función objetivo, se compara las concentraciones calculadas por medio del Runge-Kutta de cuarto orden y las obtenidas de forma experimental. Debido a que la concentración de los componentes del crudo, es decir maltenos, asfaltenos y coque, no es medida durante la prueba sino al principio y al final, no es posible realizar la comparación. Una aproximación a la variación de la composición del crudo con el tiempo es el modelo de formación de coque de Millour[19] representado por las ecuaciones 11 y 12.

$$(\%M_{Coq})^2 = m_0 * \ln\left(\frac{t}{t_{ind}}\right) \text{Ecuación 11}$$

$$\sqrt{(\%M_{Coq})} = m_1(\%M_{Malt})(\%M_{Asf}) + m_2 \text{Ecuación 12}$$

Donde $\%M_{Coq}$ es el porcentaje másico de coque, $\%M_{Malt}$ es el porcentaje másico de maltenos, $\%M_{Asf}$ es el porcentaje másico de asfaltenos, t_{ind} es el tiempo de

inducción de coque, es decir el tiempo en el cual comienza la formación de coque, y m_0 , m_1 y m_2 son las constantes del modelo. Teniendo en cuenta la condición inicial y final del crudo, se determinan las constantes del modelo como se muestra en las ecuaciones 14 y 15.

$$m_0 = \frac{(\%M_{Coq})_{fin}^2}{\ln\left(\frac{t_{fin}}{t_{incoq}}\right)} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$m_1 = \frac{\sqrt{(\%M_{Coq})_{fin}}}{\left[(\%M_{Malt})_{fin} (\%M_{Asf})_{fin} - (\%M_{Malt})_{ind} (\%M_{Asf})_{ind} \right]} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$m_2 = \frac{-\sqrt{(\%M_{Coq})_{fin}} (\%M_{Malt})_{ind} (\%M_{Asf})_{ind}}{\left[(\%M_{Malt})_{fin} (\%M_{Asf})_{fin} - (\%M_{Malt})_{ind} (\%M_{Asf})_{ind} \right]} \quad \text{Ecuación 15}$$

2.5. Implementación del algoritmo

Para la implementación del algoritmo se desarrolló una herramienta computacional que hace parte del software AIPES 2.0, (Air Injection Project Evaluation Software) propiedad del grupo de recobro mejorado UIS-ICP. Esta herramienta utiliza un método numérico (RUNGE-KUTTA de cuarto orden) para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias antes mencionado y un método de optimización (Rosenbrock) para el cálculo de los parámetros cinéticos. Para este caso, donde se emplea un modelo de seis reacciones químicas con nueve componentes, se resuelve un sistema de diez ecuaciones diferenciales ordinarias, para un total de 72 variables involucradas.

2.6. Validación del algoritmo.

La utilización de los datos experimentales otorgados por la universidad de Calgary al ICP, fueron la forma para la validación del algoritmo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del algoritmo son presentados a continuación, en forma de gráficas y tablas para su posterior análisis.

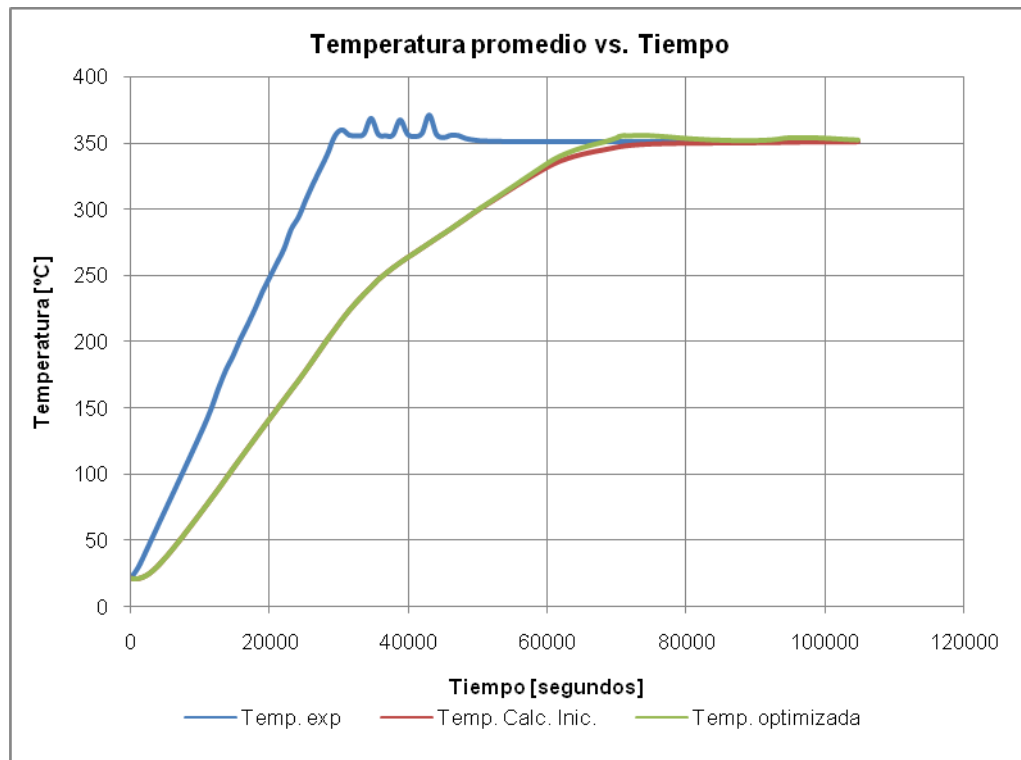


Figura 8.Perfil de Temperatura en función del tiempo

En la Figura 8 se observa en primera instancia la rampa programada de la temperatura experimental (línea azul) para alcanzar la temperatura de 350°C, representada por una línea recta inclinada que continúa en la misma dirección por 8,22 horas. A partir de ese momento la línea recta se hace horizontal debido a que la temperatura se fija en 350°C permaneciendo constante hasta finalizar la prueba, este perfil de temperatura fue graficado utilizando la temperatura promedio de las termocuplas internas y externas. Las líneas de color verde y rojo, representan el perfil de temperaturas del sistema reaccionante. Estos perfiles fueron calculados mediante el uso del algoritmo: la línea verde representa el perfil calculado con los parámetros cinéticos iniciales y la roja con los parámetros optimizados. Como se observa el perfil de temperatura no sufre mayor cambio en su tendencia.

Aunque los perfiles de temperatura tanto experimental como calculada por el algoritmo poseen la misma tendencia, es decir, en un principio aumentan linealmente hasta alcanzar una temperatura y estabilizarse (350°C), se evidencia claramente que el perfil de temperatura calculada necesita un tiempo mayor para alcanzar la condición límite de temperatura. La razón por la cual ocurre esta diferencia es que el algoritmo no logra ajustar la tasa de calentamiento fijada al inicio de la prueba y asume en mayor medida que el incremento de temperatura en el sistema se debe al calor generado por las reacciones químicas.

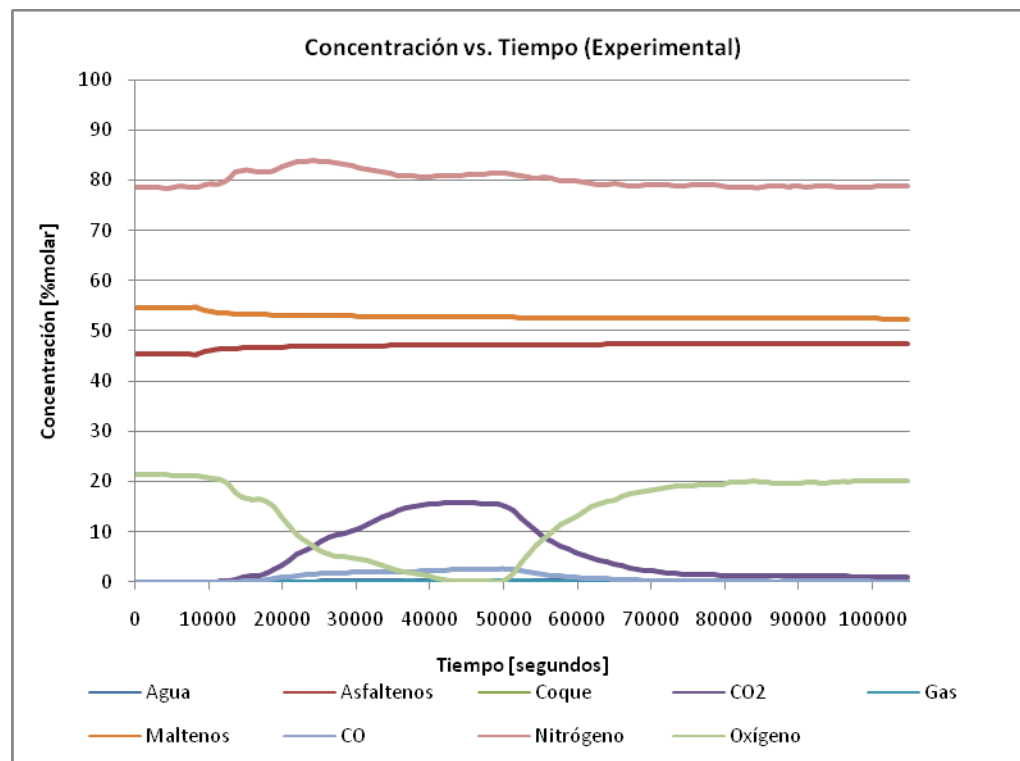


Figura 9.Resultados experimentales prueba RTO

La Figura 9 muestra los datos experimentales de la concentración de los productos con el paso del tiempo, durante el desarrollo de la prueba. En ella se observa que las concentraciones de maltenos y asfaltenos permanecen y prácticamente invariables, y a medida que la concentración de óxidos de carbono (línea azul y línea morada) disminuye la concentración de oxígeno, lo cual concuerda con el modelo escogido para el desarrollo y análisis de este estudio (modelo de Belgrave) [17].

A partir de los valores iniciales de las concentraciones de salida se calculó las composiciones de los componentes involucrados en el modelo de reacciones. Los resultados obtenidos con los parámetros cinéticos iniciales se muestran en la Figura 10.

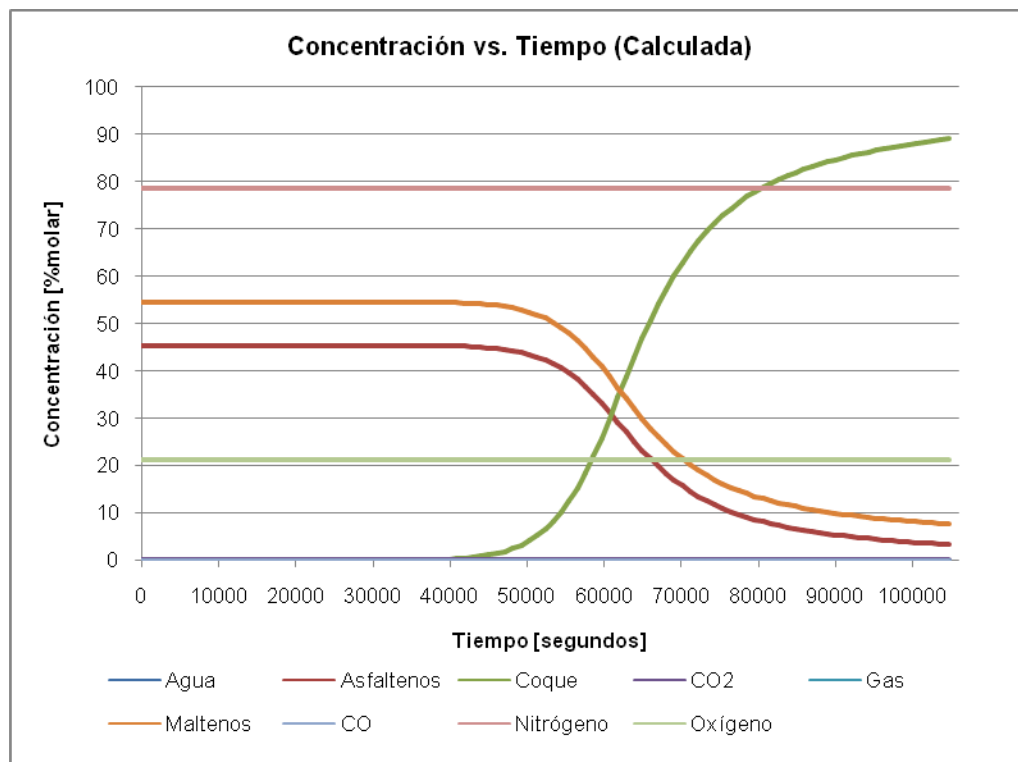


Figura 10. Resultados obtenidos con los parámetros cinéticos iniciales.

En la Figura 10 se observa que la concentración de los maltenos y asfaltenos (líneas naranja y roja respectivamente) disminuye, indicando el efecto de las reacciones de craqueo térmico sobre los hidrocarburos para la generación de coque (línea verde oscura) como lo sugiere Belgrave [17] en su modelo de reacciones. Sin embargo la generación de óxidos de carbono no se evidencia claramente, debido a que los parámetros cinéticos utilizados no corresponden al crudo. Por lo tanto, solo ocurren las reacciones de craqueo convirtiéndose los maltenos y asfaltenos totalmente en coque.

El comportamiento de los pseudocomponentes del crudo, es decir maltenos, asfaltenos y coque, estimado mediante el uso del algoritmo, no puede ser comparado con el comportamiento predicho por el modelo de formación de coque

de Millour [19], debido a que como su nombre lo indica, éste solo modela la formación de coque a partir de la variación de la composición de los maltenos y los asfaltenos, sin tener en cuenta las reacciones de oxidación y combustión. Por lo tanto la utilización de las concentraciones calculadas con el modelo de Millour [19] para la determinación de los parámetros cinéticos podría llevar a un error. Sin embargo, debido al diseño del software, todas las concentraciones fueron utilizadas para realizar la optimización en busca de los parámetros cinéticos que describen de manera más acertada el comportamiento termo-oxidativo del crudo.

Se realizó tres mil corridas para la optimización, sin lograr un buen ajuste de las concentraciones y la temperatura. Los mejores resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.

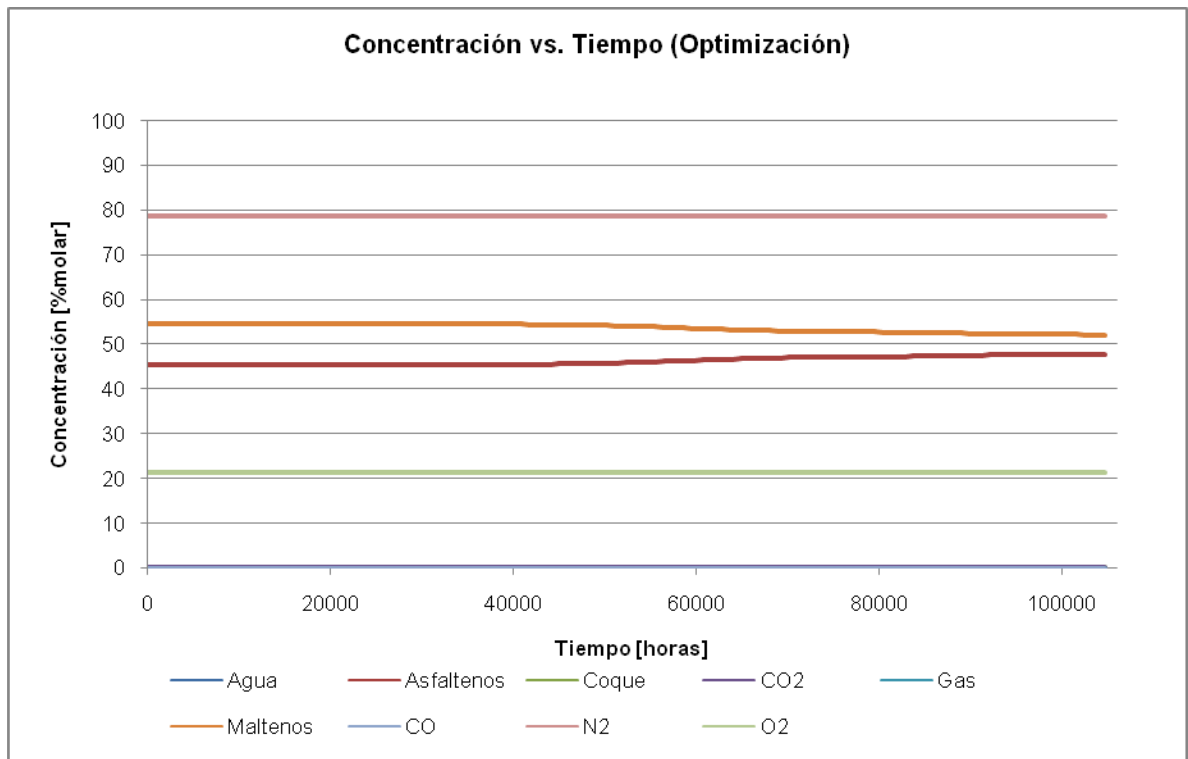


Figura 11. Resultados obtenidos con los parámetros cinéticos optimizados.

A diferencia de la Figura 10, la optimización del algoritmo (Figura 11) permite modelar de una forma más acertada la tendencia de la concentración de los maltenos y asfaltenos (líneas naranja y roja). Sin embargo si comparamos la

Figura 9 con la Figura 11, aunque la tendencia de maltenos y asfaltenos mejore, la concentración de coque y de óxidos de carbono no se evidencia tras la optimización, por lo cual el algoritmo no permite modelar adecuadamente las concentraciones para dichos compuestos con los parámetros iniciales (Figura 10) ni con los parámetros optimizados (Figura 11). Aún si se realizaran las corridas necesarias para lograr un excelente ajuste, lo cual tardaría muchos días debido al enorme número de variables involucradas, los parámetros cinéticos obtenidos no serían los adecuados para ese crudo porque se utilizó datos termodinámicos que no corresponden al crudo analizado.

En la tabla 3 y la tabla 4 se muestra los parámetros cinéticos iniciales y los obtenidos con el algoritmo tras la optimización, respectivamente.

Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo de Belgrave [17].

Reacción	A [seg ⁻¹]	Ea [kJ/kmol]	p	q
1	6.819*10 ³	8.673 *10 ⁴	0	-0.4246
2	2.133*10 ⁻¹⁰	1.856 *10 ⁵	0	-4.7627
3	9.092*10 ¹²	2.347 *10 ⁵	1	0
4	4.064*10 ⁹	1.772 *10 ⁵	1	0
5	1.362*10 ⁹	1.763 *10 ⁵	1	0
6	3.612*10 ⁻⁶	34763	1	1

Tabla 4. Parámetros cinéticos optimizados.

Reacción	A [seg ⁻¹]	Ea [kJ/kmol]	p	q	n
1	2,781*10 ⁵	7,642*10 ⁴	1,5013	0,0813	0,5103
2	2,13*10 ⁻¹⁰	1,860*10 ⁵	1	-4,7627	0
3	9,092*10 ⁻¹²	3,411*10 ⁵	1	0	-1,9375
4	4,127*10 ⁹	1,859*10 ⁵	1,3160	0	0,1110
5	1,614*10 ⁹	1,861*10 ⁵	3	0	0,3022
6	3,61*10 ⁻⁶	9,319*10 ⁴	1,2723	1,8322	0,2683

Como se puede observar en las tablas 3 y 4, al realizar la optimización se varió la mayoría de los parámetros cinéticos, los que indica que el método de optimización

si funciona pero no se obtienen resultados satisfactorios, lo que podría deberse al número de corridas.

El modelo propuesto en este trabajo debe ser complementado con otros estudios para su utilización y debe ser mejorado para lograr un mejor ajuste, teniendo en cuenta otros factores como la variación de las propiedades con la longitud del reactor.

4. CONCLUSIONES

Aunque los perfiles de temperatura tanto experimental como calculada por el algoritmo poseen la misma tendencia, se evidencia claramente que el perfil de temperatura calculada necesita un tiempo mayor para alcanzar la condición límite de temperatura. La razón por la cual ocurre esta diferencia es que el algoritmo no logra ajustar la tasa de calentamiento fijada al inicio de la prueba y asume en mayor medida que el incremento de temperatura en el sistema se debe al calor generado por las reacciones químicas.

El comportamiento de los pseudocomponentes del crudo, es decir maltenos, asfaltenos y coque, estimado mediante el uso del algoritmo, no puede ser comparado con el comportamiento predicho por el modelo de formación de coque de Millour, debido a que éste modela la formación de coque a partir de la variación de la composición de los maltenos y los asfaltenos, sin tener en cuenta las reacciones de oxidación y combustión. Por lo tanto la utilización de las concentraciones calculadas con el modelo de Millour para la determinación de los parámetros cinéticos conlleva a un error.

La utilización de propiedades termodinámicas no propias del crudo en el modelamiento del sistema ocasiona que los resultados no se ajusten a los experimentales debido a que cada crudo posee características particulares. Para lograr un mejor ajuste es necesario realizar una serie de estudios que permitan caracterizar el crudo y determinar las propiedades de este, para así ajustar el modelo de reacciones a un crudo en particular, es decir, que se pueda utilizar los coeficientes estequiométricos, los calores de reacción y los pesos moleculares propios del crudo a utilizar en la prueba.

El modelo propuesto en este trabajo debe ser complementado con otros estudios para su utilización y debe ser modificado para lograr un mejor ajuste, teniendo en cuenta otros factores como la variación de las propiedades del sistema reaccionante con la longitud del reactor. Además, para lograr resultados aceptables se requiere un extenso tiempo de cómputo debido a la gran cantidad de variables implicadas en la optimización, por lo cual se debe utilizar un modelo de cinético con menor número de reacciones químicas.

5. RECOMENDACIONES

Para lograr un mejor ajuste es necesario realizar una serie de estudios que permitan caracterizar el crudo y determinar las propiedades de este, para así ajustar el modelo de reacciones a un crudo en particular, es decir, que se pueda utilizar los coeficientes estequiométricos, los calores de reacción y los pesos moleculares propios del crudo a utilizar en la prueba.

Se recomienda utilizar un modelo cinético diferente al de JhonBelgrave para lograr un mejor ajuste, que implique un menor número de reacciones químicas, un método de optimización más eficiente que disminuya el tiempo de cómputo y probar un modelo para simular el reactor utilizado en las pruebas RTO, que tenga en cuenta la variación de las propiedades del sistema reaccionante con la longitud del reactor.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] 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 Modelling; Journal of Canadian Petroleum Technology, Volume 48, No. 4, April 2009.

[2] MAHINPEY, N., AMBALAE, A., ASGHARI, K., In situ combustion in enhanced oil recovery (EOR): A Review. Taylor & Francis Group. Pp:995-1021. 2007.

[3] SARATHI, P.S., In-Situ Combustion Handbook – Principles and Practices; National Petroleum Technology Office, U.S. Department of Energy, Tulsa, Oklahoma, January 1999.

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

[5] MAHMOUD K. DABBOUS, PAUL F. FULTON., Low-Temperature-Oxidation Reaction Kinetics and Effects on the In-Situ Combustion Process; Society of Petroleum Engineers Journal, SPE 4143. June 1974, pp. 253-262.

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

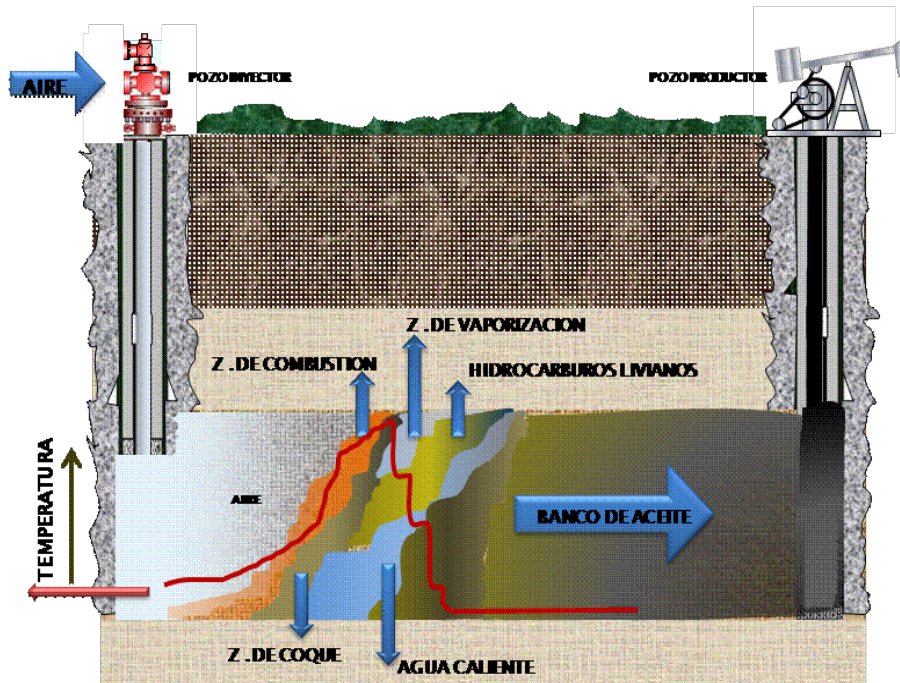
[7] CASTANIER, L.M., BRIGHAM, W.E. Upgrading of crude oil via in situ combustion; Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 39, pp. 125– 136, 2003.

[8] CASTANIER, L.M. and BRIGHAM, W.E. “In-Situ Combustion” Chapter 16, Reservoir Engineering Section. Society of Petroleum Engineers Handbook. Society of Petroleum Engineers, Richardson Texas.

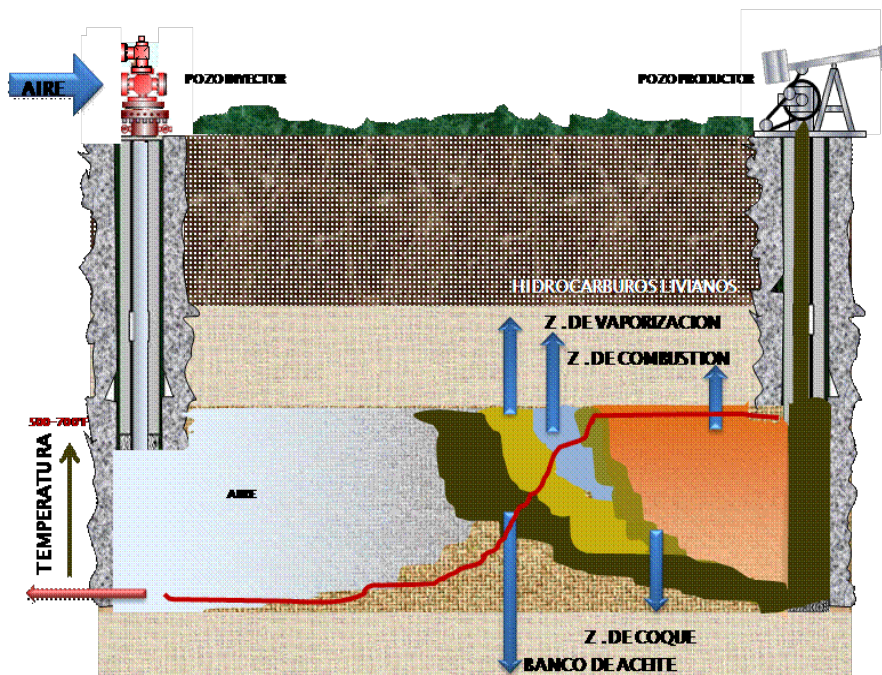
[9] MOORE, R.G., URSENBACH, M.G., LAURESHEN, C.J., BELGRAVE, J.D.M. and MEHTA, S.A., Ramped Temperature Oxidation Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen; Journal of Canadian Petroleum Technology, Special Edition, Vol. 38, No. 13, pp. 1-10, 1999.

- [10] BARZIN, MOORE, METHA, URSENBACH, TABASINEJAD. Impact of Distillation on the Combustion Kinetics of High Pressure Air Injection (HPAI). Paper SPE 129691. Abril, 2010.
- [11] D.G. MALLORY, R.G. MOORE, S.A. MEHTA, M.G. URSENBACH, I.I. ABU. High pressure Ramped temperature oxidation study of a heavy oil and core test #2 - whole oil. HOT-TEC Energy Inc. April 2011.
- [12] BAZARGAN M., CHEN B., CINAR M., GLATZ G., LAPENE A., ZHU Z., CASTANIER M. and KOVSCEK R. A combined experimental and simulation workflow to improved predictability of in situ combustion. Society of PetroleumEngineersJournal, SPE 144599. 2011.
- [13] SMITH J. M. Ingeniería de la Cinética Química. Editorial CECSA. México. 1991.
- [14] FERRADA, PEDRO. Métodos de Optimización. Pág. 66. Universidad Industrial de Santander. Ediciones UIS.
- [15] CÁNOVAS PEÑA J. Métodos Numéricos para las Ecuaciones Diferenciales, Aplicaciones a la Química. 2010.
- [16] Campos Aranda, Daniel Francisco. Introducción a los métodos numéricos. Página 172. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Editorial Universitaria Potosina.
- [17] Belgrave J., Moore R., Ursenbach M., and Bennion D., U. of Calgary. A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. SPE 20250. 1990.
- [18] D.G. Mallory, R.G. Moore, S.A. Mehta, M.G. Ursenbach, I.I. Abu. HIGH PRESSURE RAMPED TEMPERATURE OXIDATION STUDY OF CHICHIMENE OIL AND CORE TEST #2 - WHOLE OIL, U of C HPRTO #24. FINAL REPORT. Calgary, Alberta. April 2011.
- [19] 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. CIM paper 86-37-41, presented at the 37th Annual Technical Meeting, Petroleum Society of CIm, Alberta, June 8-11, 1986.

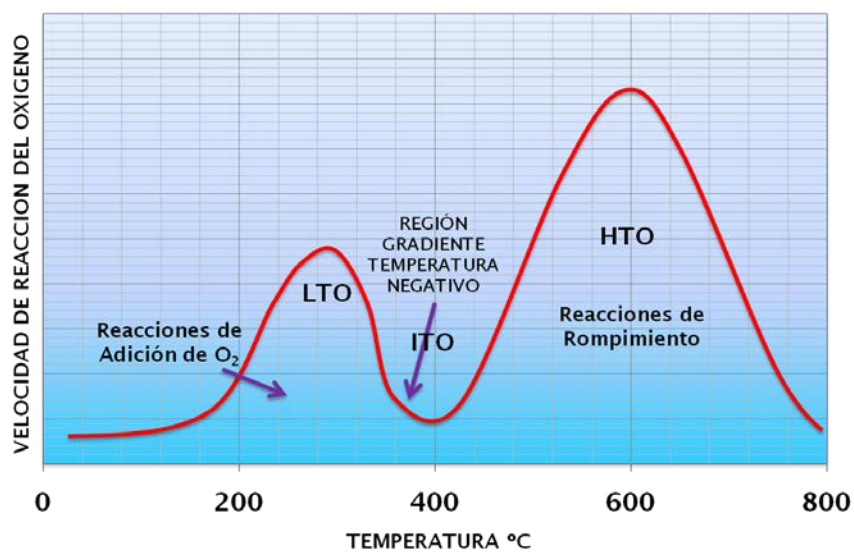
ANEXOS



Anexo A. Combustión Frontal (Fuente: Yatte Garzón, Fabián Camilo).



Anexo B. Combustión en reversa (Fuente: Yatte Garzón, Fabián Camilo).



Anexo C. Regímenes de reacción

Anexo D. Parámetros cinéticos y calores de reacción.

Reacciones	Factor pre-exponencial [seg-1]	Energía de activación [KJ/Kmol]	Calor de Reacción [KJ/Kmol]
1	6,819E+03	8,67E+04	1,295E+06
2	2,133E-10	1,86E+05	2,86E+06
3	9,092E+12	2,35E+05	0
4	4,064E+09	1,77E+05	0
5	1,362E+09	1,76E+05	0
6	3,612E-06	34763	4,278E+05

Anexo E. Coeficientes estequiométricos

Reacciones	Coeficientes estequiométricos								
	Agua	Asfaltenos	Coque	CO ₂	Gas	Maltenos	CO	N ₂	Oxígeno
1	0	0,101		0	0	-1	0	0	-3,439
2	0	-1	101,723	0	0	0	0	0	-7,588
3	0	0,372	0	0	0	-1	0	0	0
4	0	-1	83,223	0	0	0	0	0	0
5	0	-1	0	0	37,683	0	0	0	0
6	0,565	0	-1	1	0	0	1	0	-1,232

Anexo F. Constantes de la capacidad calorífica

<i>Componente</i>	PM [gr/mol]	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ [KJ/Kmol*K]			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Agua*	18,0153	28868,9044	12063375,05	0	0,01006668
Asfaltenos	1092,800	2516387	0	0	0
Coque	13,1300	3328,665	53,88669	-0,0436285	1,4667E-05
CO ₂ *	44,0095	45399,888	8693949,605	0	-0,0962574
Gas	29,0000	19796,136	734399,8	-0,0560221	1,7154E+13
Maltenos	406,000	994831,2	0	0	0
CO*	28,0101	28086,8649	4633999,933	0	-0,0025791
Nitrógeno*	28,0134	27288,1863	4933504,417	0	0,00332783
Oxígeno	31,9988	28107,331	-0,00368037	0,01745979	-1,065E-05

* El exponente de la temperatura para la constante *d* es -2