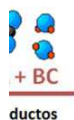


# ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU: UNA REVISIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

ING. MARÍA CAROLINA RUIZ  
CAÑAS

Candidata a Magíster en  
Ingeniería de Hidrocarburos

ido



→  
1 reacción

Universidad  
Industrial de  
Santander



GRM

# ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU: UNA REVISIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

**María Carolina Ruíz Cañas<sup>1</sup>, Hernando Bottía Ramirez, Samuel Fernando Muñoz Navarro<sup>2</sup>**  
**Grupo de Investigación Recobro Mejorado – UIS- ECOPETROL –ICP**  
[maria.ruiz@grmuais.com](mailto:maria.ruiz@grmuais.com), [hernando.bottia@ecopetrol.com.co](mailto:hernando.bottia@ecopetrol.com.co), [samuel@uis.edu.co](mailto:samuel@uis.edu.co)

---

## SINOPSIS

La combustión in situ es un método térmico de recobro mejorado de crudos pesados en el que una porción del petróleo se quema (cerca del 10%) a causa de la reacción con oxígeno o cualquier gas oxidante con el fin de generar energía en forma de calor. En este proceso se inyecta aire (21% O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>) al yacimiento dando lugar a una serie de reacciones de oxidación y pirolisis como consecuencia del contacto del gas inyectado con el hidrocarburo y una fuente de ignición natural o artificial. Esto contribuye a que por una combinación de mecanismos de empuje por gas (de los gases de combustión), vapor, desplazamiento con agua y desplazamiento miscible, el aceite sea desplazado hacia los pozos productores.

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

En el presente trabajo se realiza una revisión teórica de la cinética en procesos de combustión in situ, con énfasis en la combustión frontal seca para crudos pesados, que recopila los mecanismos de reacción de cada uno de los regímenes de temperatura (Baja temperatura o adición, Temperatura Intermedia o Cracking térmico y Alta Temperatura o rompimiento de enlaces) y los modelos de reacción ampliamente reportados en la literatura junto con la cinética asociada a los mismos. Estos incluyen los modelos de Belgrave, Benham y Poettmann, Sequera, Kapadia, Gray y Berruti, Mazza y Cormack, Yoshiki y Philips, Banerjee y Pruden entre otros.

Este trabajo constituye un punto de partida para el análisis de procesos de combustión in situ, su importancia radica en el hecho de que para llevar a cabo un proyecto de combustión in situ, es necesario realizar pruebas de laboratorio con las que se pueda determinar la cinética de la reacción y determinar el conjunto de modelos de reacciones que mejor represente el comportamiento oxidativo del crudo objeto de estudio. El objetivo final de dicha revisión exhaustiva es determinar mediante simulación numérica el modelo que mejor represente el comportamiento oxidativo de un crudo Colombiano.

---

<sup>1</sup> Ingeniera Química. Candidata a MSc. en Ingeniería de Hidrocarburos. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. [Maria.ruiz@grmuais.com](mailto:Maria.ruiz@grmuais.com)

<sup>2</sup>MSc. en Ingeniería de Hidrocarburos. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. [Samuel@uis.edu.co](mailto:Samuel@uis.edu.co)

## CONTENIDO

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| SINOPSIS.....                                       | 2  |
| INTRODUCCIÓN.....                                   | 4  |
| FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN IN SITU .....          | 6  |
| REACCIONES QUÍMICAS DE UNA COMBUSTIÓN IN SITU ..... | 8  |
| REACCIONES LTO O DE ADICIÓN .....                   | 8  |
| REACCIONES ITO O DE CRACKING TÉRMICO .....          | 8  |
| REACCIONES HTO O DE ROMPIMIENTO DE ENLACES .....    | 9  |
| MECANISMO DE REACCIÓN .....                         | 10 |
| REACCIONES DE ADICIÓN .....                         | 10 |
| REACCIONES DE CRACKING TÉRMICO .....                | 10 |
| REACCIONES DE ROMPIMIENTO O “BOND SCISSION” .....   | 13 |
| MODELOS CINÉTICOS .....                             | 14 |
| MODELOS DE REACCIONES LTO – ADICIÓN .....           | 17 |
| MODELOS DE REACCIONES ITO - CRACKING.....           | 21 |
| MODELOS DE REACCIONES HTO – ROMPIMIENTO .....       | 27 |
| Martin et al. (1958):.....                          | 28 |
| Modelo de Belgrave: .....                           | 28 |
| BIBLIOGRAFÍA.....                                   | 30 |

## INTRODUCCIÓN

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

Una de las técnicas más antiguas y eficientes en el recobro de crudo pesado es la combustión in situ. El origen de esta técnica data del año de 1911 (Lewis, 1916), donde Cumberland Oil Company en el Sureste de Ohio realizó inyección de aire húmedo al yacimiento con el fin de mitigar los problemas de depositación de parafinas. De acuerdo al análisis de los gases producidos (bajo contenido de oxígeno y presencia de gases de combustión como dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ ) se concluyó la ocurrencia de la reacción de combustión en el yacimiento.

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

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

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

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

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

A partir de 1950, se han llevado a cabo más de 162 proyectos piloto de combustión in situ (CIS). En abril de 1992 la producción incremental diaria de aceite de procesos CIS fue aproximadamente de 4700 BOPD (8 proyectos) en USA, 8000 BOPD (10 proyectos) en la unión soviética; 7300 BOPD (3 proyectos) en Canadá y 12000 BOPD (5 proyectos) en Rumania. Actualmente solo 4 proyectos son comercialmente activos en el mundo y dada la complejidad de la misma en Colombia aún no se ha implementado.

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

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

| <b>EFICIENCIA DE BARRIDO DE PROYECTOS DE COMBUSTIÓN IN SITU</b> |              |                 |                    |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|-----------------|--------------------|
| <b>Campo, Localización (Operador)</b>                           | <b>Areal</b> | <b>Vertical</b> | <b>Volumétrica</b> |
| South Belridge, CA Con Patrón de Área (2.75 Acres)              | 100          | 59.6            | 59.6               |
| Sloss, NE (Amoco)                                               | 50           | 28              | 14                 |
| South Oklahoma (Magnolia)                                       | 85           | -               | 26                 |
| Shannon Pool, WY (Pan American /Casper)                         | 43           | 100             | 43                 |

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

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

| <b>EFICIENCIA DE RECUPERACIÓN DE PROYECTOS DE COMBUSTIÓN IN SITU</b> |                                                 |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>Campo, Localización (Operador)</b>                                | <b>Factor de recuperación de aceite (%OOIP)</b> |
| Brea – Olinda, CA (Union)                                            | 25.1                                            |
| MidwaySunset, CA (Mobil)                                             | 20.0                                            |
| MidwaySunset, CA (CWOD)                                              | 52.8                                            |
| South Belridge, CA (General Petroleum)                               | 56.7                                            |
| South Belridge, CA (Mobil)                                           | 14.5                                            |
| Robinson, IL (Marathon)                                              | 31.9                                            |
| Bellevue, LA (Cities)                                                | 41.5                                            |
| Bellevue, LA (Getty)                                                 | 44.6                                            |
| May Libby, LA (Sun)                                                  | 68.0                                            |
| Heidelberg, MS (Gulf)                                                | 22.4                                            |
| Sloss, NE (Amoco)                                                    | 14.3                                            |
| Glen Hummel, TX (Sun)                                                | 31.0                                            |
| Gloriana, TX (Sun)                                                   | 29.7                                            |
| Suplacu de Barcau, Rumania (IFP/ICPPG)                               | 47.5                                            |
| Miga, Venezuela (Gulf)                                               | 11.6                                            |

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

Actualmente los proyectos más importantes a nivel mundial de CIS son el campo Suplacu de Barcau (Rumania); Balol y Santhal (India); Bellevue (Louisiana, USA), produciendo más de 3450 bbl/día, 15 860 bbl/día y 320 bbl/día respectivamente.

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

Debido a la necesidad de conocer y evaluar los fenómenos químicos que ocurren en un proceso de combustión in situ, y establecer las reacciones que describirían la reactividad del crudo es necesario realizar una revisión de los modelos cinéticos de procesos de combustión in situ, que puedan determinar cuál será el conjunto de modelos cinéticos que mejor represente el comportamiento oxidativo y los cambios químicos de un crudo pesado Colombiano.

## FUNDAMENTOS DE LA COMBUSTIÓN IN SITU

La cinética de reacciones de oxidación ha sido ampliamente estudiada, ya que esta constituye una importante fuente de energía que puede ser utilizada para múltiples aplicaciones, principalmente en crudos pesados, por tanto es necesario aclarar los rangos de gravedad en los que se caracterizan los crudos:

**Pesados:** Tienen una gravedad específica entre 10° - 20° API, consisten principalmente en naftenos de alta densidad, aromáticos, heteroátomos que son pobres en alcanos. Los yacimientos de crudo pesado contienen viscosidades muy altas y son crudos que prácticamente no tienen movilidad.

**Intermedios:** Están en el rango entre 20 – 30°API.

**Ligeros:** Poseen gravedades mayores a 30°API, consisten principalmente en alcanos (Boduszynski 1987, 1988).

**Bitumen o alquitran:** Son hidrocarburos extremadamente densos (cerca de 10°API o menos) y son líquidos no volátiles, semisólidos o sólidos.

La movilidad de crudos pesados puede ser mejorada introduciendo calor al yacimiento. El método más común es la combustión in situ seca. En este proceso, se inyecta aire al yacimiento de crudo pesado, al entrar el contacto el oxígeno con el mismo, este genera un frente de llama debido a la combustión resultante movilizándolo lejos del pozo inyector. El calor generado por el frente de combustión se propaga a través del yacimiento, reduce la viscosidad del crudo e incrementa la tasa de producción de aceite y el factor de recobro. Varios estudios han mostrado que la propagación del frente de combustión en un yacimiento es el más rápido método de recobro térmico. El calor generado en el frente de combustión se mueve más rápidamente por conducción y convección en el yacimiento. Un estudio de la velocidad del frente lo presenta Martin et al. (1985) y Ramey (1971) quienes mostraron que la velocidad de la ola de calor de convección es cerca de un cuarto del frente de combustión.

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

### Etapas del proceso de Combustión In Situ

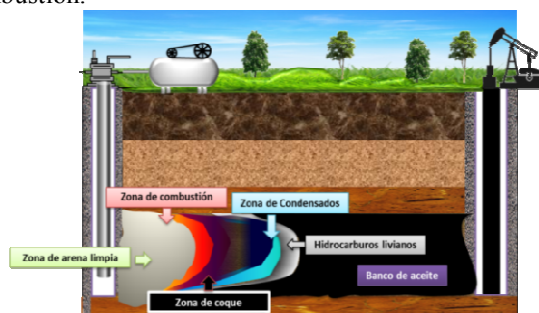
El proceso de combustión in situ (CIS) involucra la inyección de un material oxidante, en este caso el oxígeno del aire, ignición o encendido del combustible (espontáneo o inducido dependiendo de la temperatura del yacimiento) y continuación de la inyección del aire para el sostenimiento del frente de combustión; esta inyección debe ser continua con el fin de garantizar la ocurrencia de la reacción de oxidación. Las etapas del proceso CIS se presentan en la Figura 1.

El proceso se realiza en las siguientes etapas:

1. Se introduce un calentador o quemador al pozo inyector.
2. Haciendo uso de un compresor se inicia la inyección de aire al fondo del pozo, obteniendo altas permeabilidades relativas en el yacimiento que permita inyectar a tasas más elevadas.
3. Una vez garantizada la presencia del oxígeno se procede a la ignición o encendido del combustible. Se realizan maniobras con el quemador hasta lograr el inicio de la reacción de combustión. Por otro lado la ignición puede ser espontánea la cual ocurre cuando la temperatura del yacimiento es lo suficientemente alta (superior a la temperatura de autoignición) para que suceda la oxidación de los componentes del crudo.

4. Se retira el calentador y se garantiza la continuidad de inyección de aire para mantener el avance del frente de combustión, ya que es éste el que limita la reacción de combustión.
5. La reacción de combustión produce calor el cual aumenta la temperatura en los alrededores del fondo del pozo. Este proceso avanza generando calor dentro de una zona muy estrecha, hasta una temperatura de 1200 °F.
6. Inmediatamente delante de la zona de combustión, ocurre el craqueo del petróleo que origina depósitos de fracciones más pesadas (coque), los cuales se queman para mantener la combustión.
7. Finalmente disminuye la viscosidad y la densidad del crudo por los efectos térmicos generados por la reacción ayudando a desplazar el crudo hacia los pozos productores.

**Figura 1.** Zonas del frente de combustión.



**Fuente:** El autor.

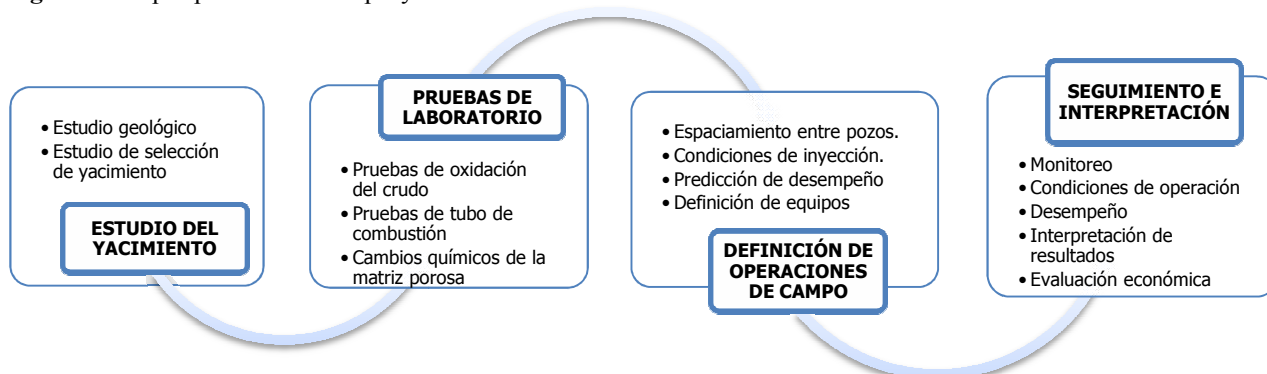
### Procesos físicos y químicos de la Combustión In Situ

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

- ✓ Intercambio de masa
- ✓ Intercambio de energía
- ✓ Reacciones químicas
- ✓ Mecanismos de desplazamiento.
- ✓ Fenómenos de transporte y otros procesos físicos como arrastre de los gases productos de la combustión ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) y la presencia de gases inertes como  $\text{N}_2$  producen presurización e hinchamiento de las rocas del yacimiento.

Para determinar si es factible el uso de un método térmico de recobro como es la combustión in situ, se debe realizar un estudio detallado del yacimiento. Los estudios previos para llevar a cabo un proyecto piloto se muestran en la Figura 2. Inicialmente se debe realizar una descripción geológica del yacimiento, la mineralogía y las propiedades petrofísicas, así como el comportamiento geoquímico de la roca y de los fluidos bajo condiciones específicas de temperatura y presión. Posteriormente una vez seleccionado el yacimiento y con el conocimiento de la geología del mismo se llevan a cabo pruebas de laboratorio.

**Figura 2.** Etapas para evaluar un proyecto de combustión in situ.



**Fuente:** El autor. Modificado de BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M.

## REACCIONES QUÍMICAS DE UNA COMBUSTIÓN IN SITU

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

### REACCIONES LTO O DE ADICIÓN

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

Estas reacciones se caracterizan por la baja o nula producción de óxidos de carbono y un descenso en la tasa de reacción de oxígeno a temperaturas en el rango de 450 – 540 °F. Se promueve principalmente por bajos flujos de aire en la zona de oxidación debido principalmente a heterogeneidades del yacimiento y canalización del aire.

Aumenta el contenido de asfaltenos del crudo y disminuye el contenido de resinas y aromáticos. Además, aumenta la viscosidad original del aceite, el rango de ebullición, la densidad, el contenido de combustible disponible para la combustión y causa una disminución sustancial del aceite recuperable de las zonas de craqueo y destilación.

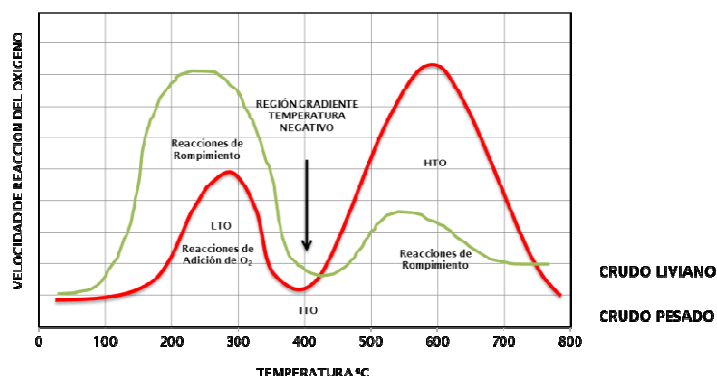
Esta reacción se evidencia por un rápido aumento de la tasa de absorción de oxígeno y la generación de óxidos de carbono, sin embargo su rasgo distintivo, es una disminución en la tasa de reacción del oxígeno a temperaturas entre 450 y 540°F. Esto da lugar a la región de gradiente de temperatura negativo (Figura 3), en la que la tasa de absorción de oxígeno disminuye a medida que aumenta la temperatura.

La principal desventaja de este régimen de reacción es la alta depositación de coque y la baja cantidad de aceite recuperado.



$$T = [270\text{-}320^\circ\text{F}] (130^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}) \quad \Delta H < 0$$

**Figura 3.** Región del gradiente negativo de temperatura – gráfica temperatura vs tasa de absorción de oxígeno.



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

### REACCIONES ITO O DE CRACKING TÉRMICO

La formación de combustible implica reacciones de craqueo y/o pirolisis de hidrocarburos las cuales conducen a la formación de coque.

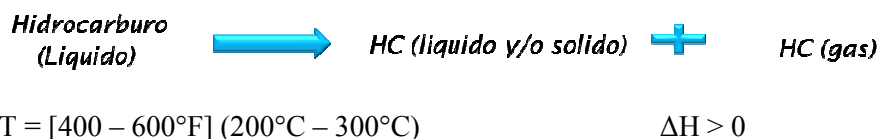
A temperatura intermedia ocurre la pirólisis del aceite. En estas reacciones ocurre la deposición del combustible (coque) para el mantenimiento del proceso. Son reacciones endotérmicas y en general se dan en tres etapas: Destilación, visbreaking y formación de coque.

En la primera etapa (destilación), el aceite pierde la mayoría de sus fracciones livianas. A temperaturas alrededor de los 400 – 540 °F, se presenta el visbreaking o fraccionamiento del crudo donde los hidrocarburos pierden átomos de hidrógeno para formar compuestos ramificados, los cuales son más estables y menos viscosos. A temperaturas más altas, el aceite remanente en el medio poroso se descompone hasta que se separa en una fracción volátil y un residuo no volátil rico en carbono con pocos átomos de hidrógeno (coque).

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

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

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



## REACCIONES HTO O DE ROMPIMIENTO DE ENLACES

Son reacciones heterogéneas, en la cual el oxígeno reacciona con el aceite no oxidado, el combustible y los compuestos oxigenados para producir óxidos de carbono y agua.

La combustión es un conjunto de reacciones de oxidación con desprendimiento de calor que se producen entre dos elementos: el combustible y el comburente (oxígeno). Se distingue de otros procesos de oxidación, por ser procesos de oxidación rápida y con presencia de una llama estable.

Para que la combustión tenga lugar deben coexistir tres factores: El combustible, el comburente (oxígeno tomado del aire el cual contiene 21% O<sub>2</sub>) y una fuente de ignición que pueda superar la energía de activación, la cual inicia la reacción de combustión.

En esta reacción de oxidación se espera que todo el carbono reaccione para formar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el hidrógeno se utilice para la formación de agua. Sin embargo, debido a las ineficiencias de las operaciones, las cuales se deben principalmente a la poca cantidad de oxígeno presente o a combustión incompleta o parcial del combustible se produce la oxidación parcial del carbono dando como producto el monóxido de carbono (CO).

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



La combustión estequiométrica es la combustión completa realizada con la cantidad exacta de oxígeno; es decir el aire utilizado en el proceso de combustión está presente en un margen de exceso, debido a que se

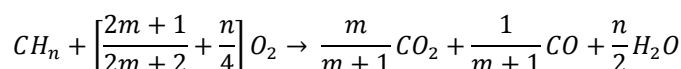
debe garantizar que se efectúe la combustión completa consiguiendo con esto que la mayor cantidad de carbono se transforme en  $\text{CO}_2$ . A continuación se presenta la ecuación que representa este proceso:



$$T = < 650 \text{ }^\circ\text{F} \text{ (350}^\circ\text{C)}$$

$$\Delta H < 0$$

La reacción estequiométrica está dada por:



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

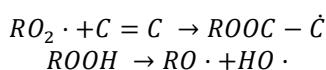
## MECANISMO DE REACCIÓN

### REACCIONES DE ADICIÓN

El mecanismo de reacción ampliamente aceptado para la oxidación del bitumen es la iniciación por formación de radicales libres por termólisis y oxígeno molecular a un radical hidroperóxido ( $\text{RO}_2 \cdot$ ) de la siguiente manera:

Iniciación por radicales libres de la reacción en cadena:  $\text{Termólisis} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 \cdot$

Pasos de la propagación en cadena:  $\text{RO}_2 \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R} \cdot$



Pasos de la terminación de la reacción en cadena

Productos moleculares:  $\text{R} \cdot + \text{R} \cdot$        $\text{RO}_2 \cdot + \text{R} \cdot$        $\text{RO}_2 \cdot + \text{RO}_2 \cdot$

### REACCIONES DE CRACKING TÉRMICO

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

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

En ésta pueden ocurrir tres diferentes tipos de reacciones:

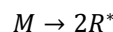
|                                              |                                                                                    |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Deshidrogenación</b><br>(400 °F – 540 °F) | Los átomos de H son arrancados de las moléculas, los átomos de C no son alterados. |
| <b>Craqueo</b> (>550 °F)                     | Se rompen los enlaces C-C. Se forman moléculas más pequeñas                        |
| <b>Condensación</b> (> 550 °F)               | El número de carbonos en la molécula aumentan                                      |

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

Se ha establecido que estas reacciones ocurren mediante un mecanismo de radicales libres, los cuales son una especie química altamente inestable puesto a que tiene un electrón desapareado. Esto hace que los radicales libres sean altamente reactivos.

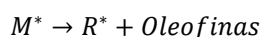
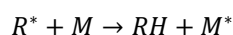
Estas reacciones ocurren en tres etapas:

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

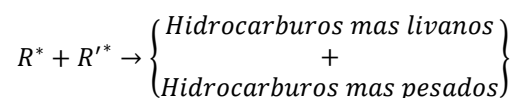


Donde M es la molécula de hidrocarburo y R es el radical libre

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



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

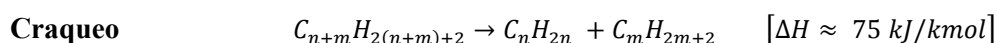
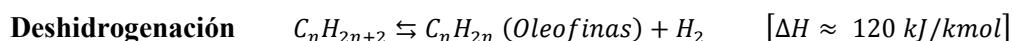


Los radicales libres no tienden a isomerizarse, por lo cual, el hidrocarburo final no tiene más ramificaciones que las presentes en el hidrocarburo inicial.

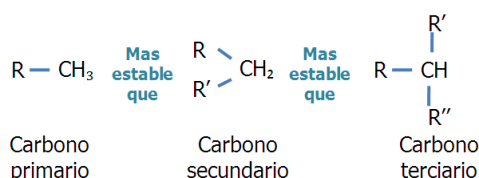
Las reacciones de propagación son reacciones en cadena donde son altamente reactivos los radicales libres intermedios propagando la formación de productos y demás radicales libres. Las reacciones de terminación son aquellas en las cuales los radicales libres se combinan para formar un producto molecular.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

Parafinas > Oleofinas lineales > Naftenos > Oleofinas cíclicas > Aromáticos

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



Las reacciones de tipo deshidrogenación ocurren para compuestos de cadenas cortas, es decir, como el metano (CH<sub>4</sub>) hasta el butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), mientras que el craqueo ocurre para parafinas desde pentano (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) en adelante. La destilación se lleva a cabo más fácilmente a mayor cantidad de cadenas ramificadas, debido a que la energía del enlace C-H se reduce cuando aumenta la cantidad de sustituyentes:



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

## CRACKING TÉRMICO DE PARAFINAS

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

1. Iniciación:  $M \rightarrow 2R \cdot$

2. Propagación

Cadena de transferencia/ deshidrogenación  $R \cdot + M \rightarrow RH + M \cdot$

$\beta$  – scission  $M \cdot \rightarrow R \cdot + Olefina$

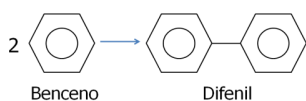
3. Terminación:  $R \cdot + R \cdot \rightarrow Productos$

Donde M es la molécula padrón y  $R \cdot$  es un pequeño radical alquil (Gray, 1994).

## AROMÁTICOS

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

En aromáticos la reacción de craqueo consiste en una condensación de los anillos aromáticos, es decir la unión de dos anillos aromáticos para formar compuestos de más alto peso molecular. Entre 700 °F – 800 °F éste compuesto pasa por la siguiente reacción:



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

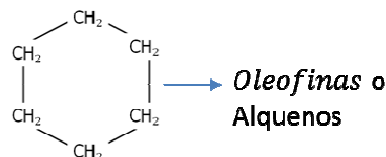
La reactividad de los compuestos aromáticos complejos depende de las propiedades del anillo y sus sustituyentes.

## NAFTENOS

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

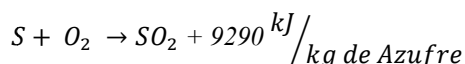
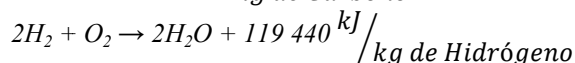
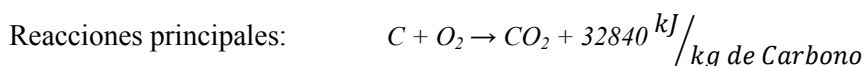
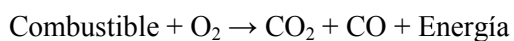
En calentamiento, el anillo nafténico se abre para producir olefinas o alquenos, es decir, con al menos un enlace doble C=C en su cadena. En algunas ocasiones el anillo se convierte en aromático puesto que los compuestos aromáticos son mucho más estables a altas temperaturas. Naftenos tienen estabilidad similar a parafinas.

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



## REACCIONES DE ROMPIMIENTO O “BOND SCISSION”

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



## PRINCIPALES REACCIONES DE OXIDACIÓN EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU

Los hidrocarburos reaccionan con agentes oxidantes gaseosos como oxígeno y ozono, líquidos como peróxidos y ácido nítrico y sólidos como percloratos. Las principales reacciones de oxidación presentes en el método de combustión in situ para recobro mejorado son:

| Tipo de reacción                 | Reacción                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Combustión completa:             | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \\   \\ \text{H} \end{array} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RR}' + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                                                            |
| Combustión incompleta:           | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RR}' + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$                                                                          |
| Oxidación a ácidos carboxílicos: | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Oxidación a aldehídos:           | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$              |
| . Oxidación a cetonas:           | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$                  |

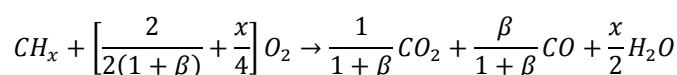
|                          |                                                                                                                                                                     |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| . Oxidación a alcoholes: | $  \begin{array}{c} R' \\   \\ R - C - H \\   \\ R'' \end{array} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \begin{array}{c} R' \\   \\ R - C - O - H \\   \\ R'' \end{array}  $ |
| Oxidación a peróxidos:   | $  \begin{array}{c} R' \\   \\ R - C - H \\   \\ R'' \end{array} + O_2 \rightarrow \begin{array}{c} R' \\   \\ R - C - O - O - H \\   \\ R'' \end{array}  $         |

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

En reacciones LTO los asfáltenos son casi despreciables como reactivos, mientras que los aromáticos y resinas son moderados en términos de liberación de calor. A temperaturas intermedias, la contribución de los compuestos saturados al calor liberado decae, mientras que compuestos más pesados como asfáltenos y aromáticos dominan a altas temperaturas. En HTO los asfáltenos domina la liberación de calor y el proceso en términos de flujo de calor.

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

En las reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO) predominan las reacciones de combustión completa e incompleta por lo cual se puede asumir que son las únicas que se ven involucradas en las zonas de alta temperatura. Si se asume también que el combustible está compuesto de solo carbono e hidrógeno, la relación H/C sea  $x$  y la relación  $CO/CO_2$  de los gases de chimenea es igual a  $\beta$  entonces la estequiometría de las HTO estaría dada por:



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

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

## MODELOS CINÉTICOS

Los trabajos reportados en la literatura sobre la cinética del proceso de combustión in situ y los modelos cinéticos más importantes desarrollados a partir de diferentes pruebas de laboratorio y ajuste mediante simulación numérica se presentan en las Tablas 3 y 4.

**Tabla 3.** Estudios de cinética para combustión in situ encontrados en la literatura.

| ESTUDIOS CINÉTICOS                                           |       |                                                                                                          |                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AUTOR                                                        | FECHA | TÍTULO                                                                                                   | SÍNTESIS                                                                                                                |
| C.Y. Lin, W.H. Chen, and W.E. Culharn                        | 1984  | New kinetic models for thermal cracking of crude oils in In – Situ Combustion processes                  | Cracking térmico                                                                                                        |
| K.O. Adegbesan, J.K. Donnelly, R.G. Moore, D. W. Bennion     | 1986  | Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for In situ Combustion numerical simulators | Modelo LTO                                                                                                              |
| Nazik A. Noureldin and Donald G. Lee                         | 1987  | Chemical changes accompanying the low temperature oxidation of heavy oil.                                | Modelo LTO                                                                                                              |
| J.D.M Belgrave, M.G Ursenbach, D.W. benion                   | 1990  | A comprehensive approach to in situ combustion modeling                                                  | Estudio del modelamiento de las reacciones que intervienen durante un proceso de combustión in situ. Modelo de Belgrave |
| Moore, Belgrave, Mehta, Ursenbach, Laureshen.                | 1992  | Some insights into the low-temperature and high-temperature In-Situ Combustion kinetics.                 | Modelo LTO                                                                                                              |
| Jia, n., Moore, r., Mehta, s., Ursenbach, m. And Hancock, m. | 2003  | Kinetic Modelling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions                            | Modelo ITO                                                                                                              |
| B. Sequera, R.G. Moore, S.A. Metha, M.G. Ursenbach           | 2010  | Numerical simulation of in – situ combustion experiments operated under low temperature conditions       | Modelo de sequera y sequera mejorado (LTO)                                                                              |

**Fuente:** El autor.

**Tabla 4.** Antecedentes históricos de modelos cinéticos para procesos de combustión in situ.

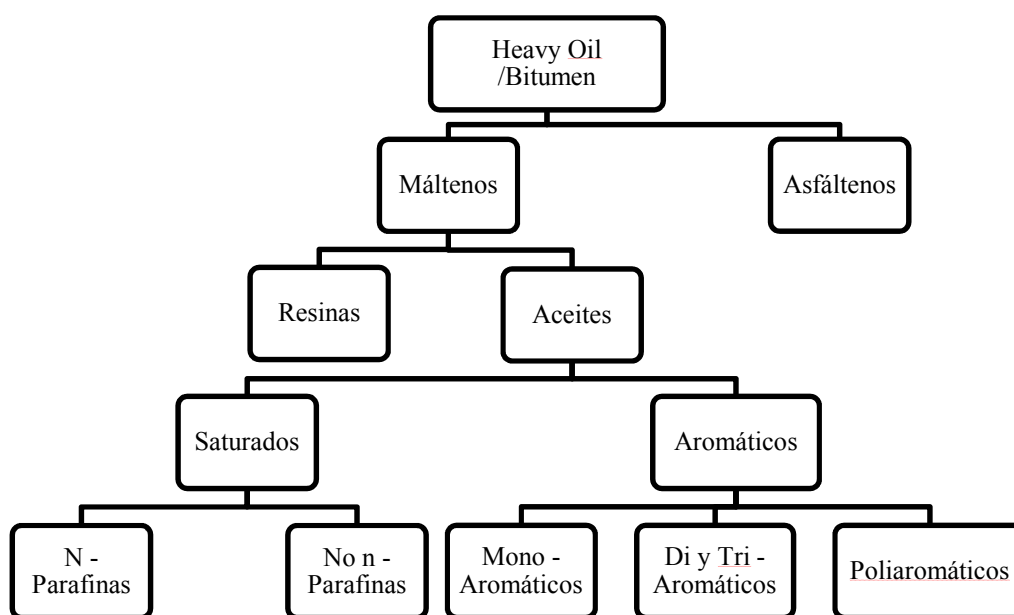
| PRINCIPALES MODELOS CINÉTICOS |       |                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AUTOR MODELO                  | FECHA | COMENTARIOS                                                                                                                                                                                                              | SÍNTESIS                                                                                                                                                                                                              |
| Hayashatani.                  | 1978  | Se basa en el cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch a temperaturas en el rango de 300 – 450°C.                                                                                                   | Se proponen ocho reacciones se con 6 pseudocomponentes o grupos: Coque (C), Asfáltenos (A), Crudos pesados (HO), Crudos medianos (MO), crudos ligeros (LO) y Gases (G).                                               |
| Haidar – Philips              | 1985  | Se basa en datos provenientes del cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch con y sin presencia de la arena. Los datos experimentales fueron recolectados a temperaturas en el rango de 400 – 420°C. | El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da exactamente el mismo modelo expuesto anteriormente. Se observó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena.           |
| Mazza – Cormack               | 1988  | Datos experimentales del cracking térmico del bitumen Athabasca en un reactor batch en un rango de temperaturas de 365 – 441 °C.                                                                                         | Propone 10 reacciones basadas en 6 grupos: Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R), Asfáltenos (A), Coque (C) y volátiles (G).                                                                                    |
| Gray – Berruti                | 1988  | Modelo no publicado desarrollado por el Dr Murray Gray y subsecuentemente revisado por el Dr Franco Berruti de SyncrudeCanada Ltda.                                                                                      | Propone tres reacciones de primer orden, basados en seis grupos de hidrocarburos: Residuos No – volátiles (NVR), Residuos Volátiles (VR), Gasóleo pesado (HGO), Gasóleo ligero (LGO), Residuos ligeros (Gas) y Coque. |
| Belgrave& Moore               | 1990  | Propuesto a partir de los resultados de las pruebas desarrolladas por Adegbesan en un reactor Batch agitado semi-continuo con bitumen de Athabasca a condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno de          | Se comprar con los datos presentados por Hayashitani. Este modelo de reacción propone la interacción de dos psudocomponentes: Maltenos y Asfáltenos.                                                                  |

|                 |      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |      | 60°C - 150°C y 50 - 2233 kPa respectivamente.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Belgrave& Moore | 1990 | Belgrave et al agrupa la producción de los óxidos de carbono, como $CO_x$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Modelo HTO: Combustión Convencional.<br>La estequiometría presentada por Belgrave et al para la reacción es:<br>$CH_{1.13} + 1.232 O_2 \rightarrow CO_x + 0.565 H_2O$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Jia             | 2003 | Se basa en los errores que presentaba el modelo Belgrave y los corrigió teniendo en cuenta que la producción de Coque se desarrolla por la reacción de Asfáltenos no disueltos. Las pruebas sobre este modelo también se basan en el estudio de Hayashitani sobre un bitumen Athabasca.                                                                                                       | Es un modelo para cracking térmico a temperaturas intermedias.<br>Dicho autor propone que estas reacciones ocurren en dos etapas:<br>Termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque.<br>En resumen el proceso consiste en que a partir de los asfáltenos producidos de la reacción de máltenos y que son solubles en los máltenos mismos, se llega a un punto de máxima solubilidad, después del cual los asfáltenos tienden a precipitarse y posteriormente formar coque.                 |
| Sequera et al.  | 2010 | En este modelo se evidencia la presencia de una reacción de combustión adicional al modelo de Belgrave et al.<br>En este modelo se hacen suposiciones en las que se dividen los máltenos en tres compuestos:<br><i>Máltenos poco reactivos</i><br>$\approx$ <i>Aromáticos</i><br><i>Máltenos reactivos</i> $\approx$ <i>Resinas</i><br><i>Máltenos producto</i><br>$\approx$ <i>Saturados</i> | Esta caracterización basada en análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos). Sequera compara los resultados de su modelo LTO <sub>1</sub> y encuentra falencias que le hacen proponer un nuevo modelo conocido como LTO <sub>2</sub> , en la que se incluyen las reacciones de formación de óxidos de carbono por adición de oxígeno y la aparición de un producto intermedio, precursor de reacciones de oxidación en hidrocarburos denominado <i>Resin1</i> que es un Hidroperóxido. |

**Fuente:** El autor.

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

**Figura 4.** Agrupación por pseudocomponentes.



## CINÉTICA

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

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

Donde:

$C_f$  = Concentración de combustible.

$k$  = Tasa constante.

$P_{O_2}$  = Presión parcial del oxígeno.

$a, b$  = Órdenes de reacción.

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

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

Donde

$A_r$  = Constante de Arrhenius.

$E$  = Energía de activación

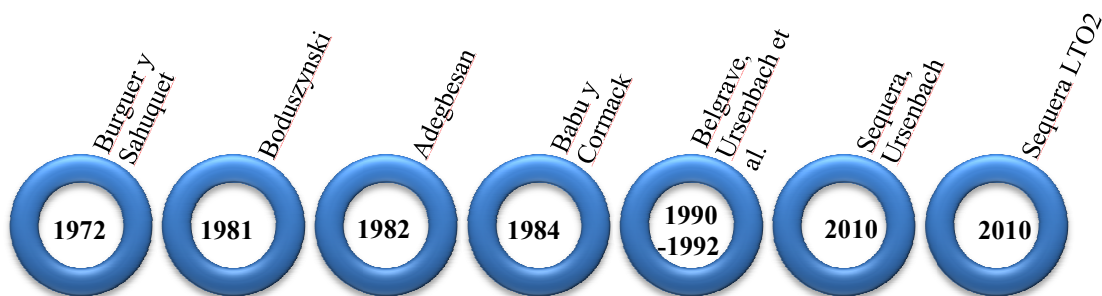
$R$  = Constante universal de los gases.

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

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

## MODELOS DE REACCIONES LTO – ADICIÓN

Es de los casos con mayor cantidad de estudios desarrollados analíticamente, por lo que existen una gran cantidad de modelos.



**Tabla 5.** Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de adición.

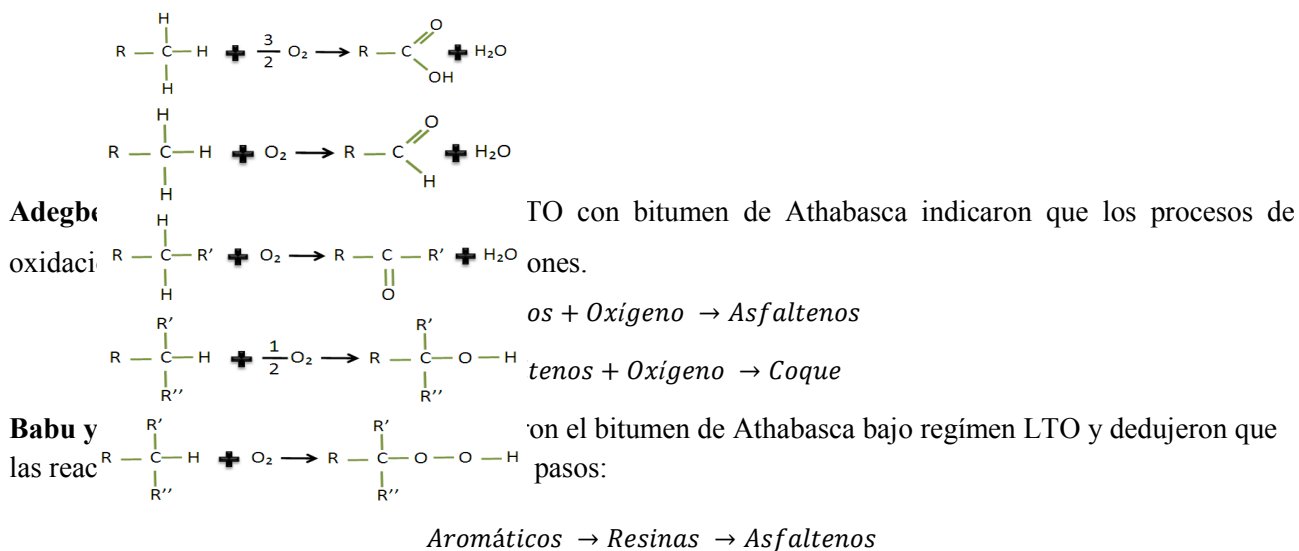
| AÑO  | AUTOR              | APORTE                                                                   |
|------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1972 | Burguer y Sahuquet | De acuerdo al mecanismo de reacción, deduce las reacciones de oxidación. |

|             |                            |                                                                                                                                 |
|-------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1981        | Boduszynski                | Deduce que la cantidad de asfaltenos se incrementan mientras que los aromáticos decrecen durante la reacción.                   |
| 1982        | Adegbesan                  | Propone reacciones de oxidación para bitumen de Athabasca con 2 pseudocomponentes (Máltenos y Asfáltenos)                       |
| 1984        | Babu y Cormack             | Propone reacciones de oxidación para bitumen de Athabasca con 3 pseudocomponentes (Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) en 3 pasos |
| 1990 – 1992 | Belgrave, Ursenbach et al. | Propone reacciones de oxidación caracterizando el bitumen en Máltenos y Asfáltenos                                              |
| 2010        | Sequera, Ursenbach         | Primera en caracterizar el bitumen con fracciones SARA.                                                                         |
| 2010        | Sequera LTO2               | Encuentra falencias en su modelo e incluye reacciones de formación de COx y un producto intermedio Resin1 (Hidroperóxido)       |

**Fuente:** El Autor.

Burguer y Sahuquet (1972):

De acuerdo al mecanismo de reacción, deduce las reacciones de oxidación.

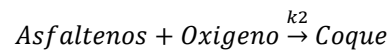


**Fassihi et al. (1990):** Estudió el rango LTO de los crudos en el rango de 10,1° a 31,1° API. Estos resultados confirman las reacciones deducidas por Babu y Cormack (1984). Concluyendo que el producto después del cracking o LTO es hidrocarburo y no carbono y que los principales efectos de crudo en LTO es transformar componentes aromáticos en asfaltenos.

**Strausz (1989):** Categorizó las reacciones de pirólisis son ocho tipos principales de reacciones en paralelo, competitiva y en serie. Estas incluyen: Rompimiento de enlaces, deshidrogenación, descomposición, condensación, solventes donadores de hidrógenos de transferencia, combinaciones, desproporcionales, descomposiciones moleculares y dealquilaciones.

Las reacciones de terminación pueden incluir: deshidrogenación, solventes donadores de hidrógenos de transferencia, combinaciones y desproporcionales.

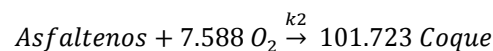
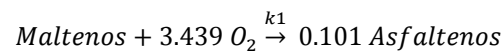
**Modelo de Belgrave y Moore (1990):** De acuerdo a las pruebas desarrolladas por Adegbesan con bitumen de Athabasca con temperaturas entre 60°C y 150°C, y presiones parciales entre 50 y 2233 kPa, presentaron el siguiente modelo para las reacciones LTO:



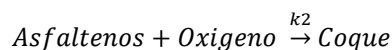
En donde los factores de frecuencia  $A_1$  y  $A_2$  son dependientes de la presión parcial de oxígeno, es decir, concentración de oxígeno, valor necesario para encontrar los valores de  $k_1$  y  $k_2$  determinados por la siguiente relación:

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

De acuerdo a la composición del bitumen de Athabasca Belgrave obtuvo los coeficientes estequiométricos de la reacción planteada por Hayashitani:



Belgrave en base a pruebas desarrolladas por Adegbesan, que básicamente consistieron en un reactor Batch agitado semi-continuo con bitumen Athabasca con temperaturas entre 60°C y 150°C, además, de presiones parciales entre 50 y 2233 kPa, presento el siguiente modelo para las reacciones LTO:



En la temperatura de 135°C el modelo se ajusta bastante bien por lo que pareciese que no es necesario la presencia de otro pseudo-componente, ahora bien, si se observa una gráfica a una temperatura mayor (150°C) se evidencia el cambio con los datos experimentales. Con lo cual, se puede ver claramente la variación en el comportamiento de la presencia de Asfáltenos, lo que sugiere que en estas condiciones la caracterización del crudo no es la más apropiada, por lo que el modelo no representa el fenómeno de la mejor manera, por lo tanto puede poseer otro pseudo-componente en la reacción.

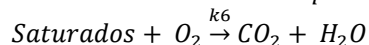
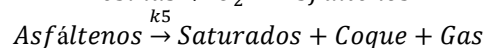
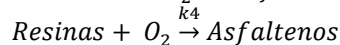
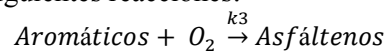
**Modelo de Sequera LTO1 (2010):** Plantea una mejora al modelo de Belgrave realizando una agrupación por pseudocomponentes del tipo análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos), con las siguientes suposiciones:

$$\text{Máltenospocoreactivos} \approx \text{Aromáticos}$$

$$\text{Máltenosreactivos} \approx \text{Resinas}$$

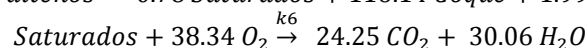
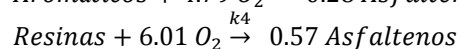
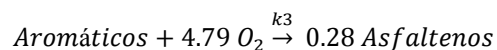
$$\text{Máltenosproducto} \approx \text{Saturados}$$

El modelo planteado consiste en las siguientes reacciones:



Sequera adiciona una reacción más al modelo de Belgrave.

La estequiometría planteada a partir de la caracterización del crudo corresponde a la siguiente:



Este modelo predice lo que se sucede según los datos experimentales obtenidos por Adegbesan, pero no representa correctamente el comportamiento para las resinas y la variación en la aparición de coque.

Sequera parte de una diferencia básica con relación al Belgrave y es la caracterización del bitumen analizado, el mismo en ambos modelos, un bitumen Athabasca con propiedades como 7.7° – 9° API y densidad entre 1.006 -1.016 g/mL.

De inmediato es visible la presencia de una reacción de combustión que no se presentaba en el modelo de Belgrave. La efectividad del modelo se basa en el análisis que se hace sobre su comportamiento respecto a la predicción de los datos que se obtuvieron en muestras de Adegbesan et ál., análisis que también se hizo en el modelo de Belgrave .

El comportamiento del modelo, es decir, la predicción que hace se aproxima bastante bien a los datos generados en la prueba desarrollada por Adegbesan, aunque se evidencian diferencias en el comportamiento de las resinas lo que sugiere una posible mejora en ese pseudo-componente.

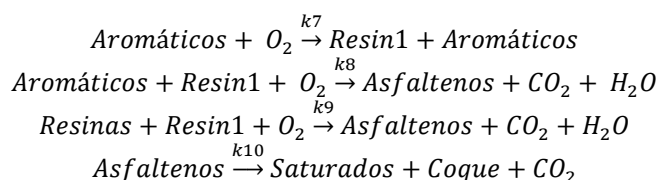
Para discutir la viabilidad del modelo es necesario ver su comportamiento en diferentes rangos de temperatura a las mismas condiciones de reacción es este caso LTO.

Relativamente predice lo que se sucede según los datos experimentales, pero es más evidente la disonancia que presenta en el comportamiento para las resinas y una variación en la aparición de coque que no se puede desconocer.

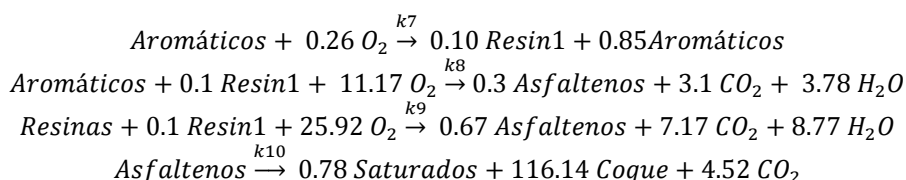
**Modelo de Sequera Mejorado LTO2 (2010):** Sequera compara los resultados de su modelo LTO1 y encuentra falencias que le hacen proponer un nuevo modelo conocido como LTO2, con las siguientes diferencias respecto a su anterior modelo:

- La reacción de combustión de los saturados no ocurre en régimen LTO, por lo que se elimina del conjunto de reacciones del régimen.
- Se incluyen las reacciones de formación de óxidos de carbono por adición de oxígeno.
- La aparición de un producto intermedio, precursor de reacciones de oxidación en hidrocarburos denominado *Resin1* que es un Hidroperóxido.

El esquema general del modelo se describe de la siguiente manera:



La estequiometría de este nuevo bloque de reacciones se presenta a continuación:



Al llevar este nuevo modelo al campo de la simulación y compararlo con los datos experimentales que arroja el Test N°44 del Equipo de Combustión In Situ de la Universidad de Calgary, se obtuvieron resultados que predecían mucho mejor lo que ocurría en las condiciones de reacción LTO, los resultados gráficos, aquí se presentan:

En la gráfica se puede observar que la temperatura en el modelo no supera en ningún instante de tiempo supera los 350°C límite en el Test para la determinación del régimen como régimen LTO, además, la curva del modelo no se desvía en gran medida de la curva que presenta el Test N°44.

El modelo presenta buen ajuste, mejor que el modelo inicial, predice bien las condiciones de operación de las reacciones, puede ser una buena opción para trabajar la investigación las reacciones LTO que son en fase heterogénea en el estudio de las ecuaciones de diseño de reactores.

## MODELOS DE REACCIONES ITO - CRACKING

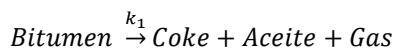
En esta tabla se muestra el resumen de varios modelos del comportamiento cinético de mezclas complejas. Esto incluye el modelamiento de mezclas complejas y describe la cinética de craking térmico de oil shales y bitúmenes.

Se encontró después de una revisión que no hay modelos cinéticos que se apliquen directamente a pirolisis de baja severidad. Muchos de los datos publicados para cinética de pirolisis fue o para el retraso de coque o el régimen de ultrapirolisis. Hay varios modelos publicados para el régimen de retraso del coque, donde las temperaturas son similares pero ligeramente bajas que las temperaturas consideradas en esta tesis y tiempos de residencia significativamente largos. Hay gran investigación en el área de ultrapirolisis, particularmente pirolisis de alta severidad de gases ligeros y naftas en búsqueda de etileno. Generalmente no es aceptado extrapolar los modelos cinéticos experimentales particularmente los parámetros de modelos lumped (agrupados o pseudo). Debido al desconocimiento de la composición de crudos pesados y bitúmenes, solo estos modelos se basan en el bitumen de Athabasca. Estos incluyen los modelos de Gray y Berruti (1998), Mazza y Cormack (1998<sup>a</sup>), Haidar y Philips (1985), Yoshiki y Philips (1985), Banerjee (1986) y Pruden (Dalai, 1996). Un modelo adicional a los realizados para el bitumen de Athabasca es el modelo propuesto por Deo (1991) investigado para el carcking térmico de arenas bituminosas de Utah.

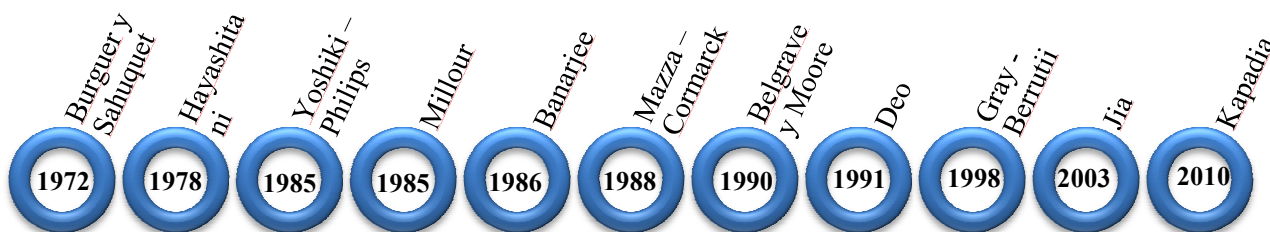
- En el modelamiento de reacciones de alta temperatura (HTO) en experimentos cinéticos, Fassihi (1981) asume que el combustible durante HTO puede ser carbono.

### Modelo de Yoshiki – Philips (1958):

Propuso un modelo para la termo – oxidación (LTO) y reacciones de cracking térmico para bitumen de Athabasca usando Análisis Térmico Diferencial (DTA). Ellos estudiaron las reacciones de cracking térmico a temperaturas entre 530°C y 810°C con una tasa de calentamiento de 6.9 °C/min. Proponiendo solo un modelo de descomposición del bitumen dentro de los productos mostrados a continuación:



$$k_1 = 10^{9.3} \exp\left(\frac{-183 \times \frac{10^3 \text{ J}}{\text{mol}}}{RT}\right) (\text{s}^{-1})$$

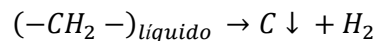


**Tabla 5.** Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de adición.

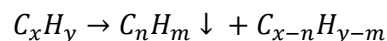
| AÑO  | AUTOR              | APORTE                                                |
|------|--------------------|-------------------------------------------------------|
| 1972 | Burguer y Sahuquet | Propuso que el carbono que se depositaba en la matriz |

|      |                   |                                                                                      |
|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|      |                   | se formaba por pirolisis                                                             |
| 1978 | Hayashitani       | Propone 8 reacciones con 6 pseudocomponentes                                         |
| 1985 | Yoshiki – Philips | Modelo de descomposición del Bitumen en Coque, Aceite y gas                          |
| 1985 | Millour           | Modelo de tiempo de inducción o formación de coque, a partir de datos de Hayashitani |
| 1986 | Banarjee          | 4 reacciones con 4 pseudocomponentes que forman únicamente coque                     |
| 1988 | Mazza – Cormarck  | 10 reacciones basadas en análisis SARA                                               |
| 1990 | Belgrave y Moore  | 2 pseudocomponentes                                                                  |
| 1991 | Deo               | 3 reacciones 6 lumped.                                                               |
| 1998 | Gray - Berrutii   | 3 reacciones 6 lumped                                                                |
| 2003 | Jia               | Propone 2 etapas: termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque.         |
| 2010 | Kapadia           | Modifica el esquema de Hayashitani y añade 6 reacciones más                          |

**Burguer y Sahuquet (1972): Propone que el combustible consiste en la mezcla de hidrocarburos líquidos y carbono sólido. El carbono, depositado en la matrix del yacimiento, se pensaba es formado por la pirólisis del crudo:**



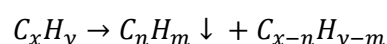
Otros investigadores creen que el cracking térmico fue el principal mecanismo de deposición del combustible. En este caso, las moléculas de hidrocarburos son “crackeadas” (se rompen) por la alta temperatura justo delante de la zona de combustión. Un residuo pesado llamado “coke” se deposita en la matrix del yacimiento:



Los experimentos llevados a cabo en muestras de núcleos de depósitos de combustible para el campo South Belridge indican que el combustible tiene una relación atómica H/C de 1.67 y una gravedad específica de 1.38 (Gates y Ramey 1958). El crudo original tiene una relación atómica H/C de 1.67 y una gravedad específica de 0.98 (12.9 °API). Estos resultados indican que el combustible consiste en fracciones de hidrocarburos pesados, de baja volatilidad los cuales se dejan atrás por destilación. Gates y Ramey creen que “coke” es un nombre equivocado para el combustible quemado en una combustión in situ. La relación H/C es muy alta para ser coke.

Recuento de la naturaleza del combustible y el mecanismo de deposición.

- Otros investigadores creen que el cracking térmico fue el principal mecanismo de deposición del combustible. En este caso, las moléculas hidrocarburos son “crackeadas” (se rompen) por la alta temperatura justo delante de la zona de combustión. Un residuo pesado llamado “coke” fue depositado en la matrix del yacimiento:



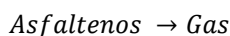
- Los experimentos llevados a cabo en muestras de núcleos de depósitos de combustible para el campo South Belridge indican que el combustible tiene una relación atómica H/C de 1.67 y una gravedad específica de 1.38 (Gates y Ramey 1958). El crudo original tiene una relación atómica H/C de 1.67 y una gravedad específica de 0.98 (12.9 °API). Estos resultados indican que el combustible consiste en

fracciones de hidrocarburos pesados, de baja volatilidad los cuales se dejan atrás por destilación. Gates y Ramey creen que “coke” es un nombre equivocado para el combustible quemado en una combustión in situ. La relación H/C es muy alta para ser coke.

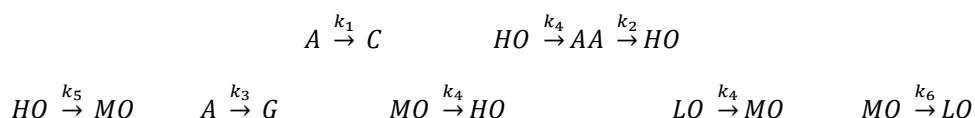
**Wilson et al (1963) y Bae (1977):** Deducen de sus experimentos que la destilación del vapor es el principal mecanismo de deposición de combustible.

En el modelamiento de reacciones de alta temperatura (HTO) en experimentos cinéticos, Fassihi (1981) asume que el combustible durante HTO puede ser carbono.

**Hayashitani (1978):** Deduce de estudios experimentales que el cracking térmico del bitumen de Athabasca consiste en las siguientes reacciones de primer orden:



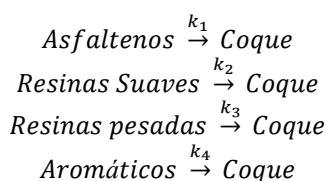
Se basó en el cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch a temperaturas en el rango de 300 – 450°C y tiempos de residencia de 0,8 – 116 horas. Hayashatani propuso varios modelos en su trabajo, para el propósito de este estudio solamente se considera el modelo A-3 el cual será usado para incluir agrupaciones de gases con crudos ligeros. En este modelo se proponen ocho reacciones con 6 pseudocomponentes o grupos: Coque (C), Asfáltenos (A), Crudos pesados (HO), Crudos medianos (MO), crudos ligeros (LO) y Gases (G). Hayashatani caracterizó su alimentación en 19.96% Asfáltenos, 71.42% Crudos pesados, 5.68% Crudos Medianos y 2.94% de Crudos Livianos. El esquema de reacción del modelo de Hayashatani se muestra a continuación:



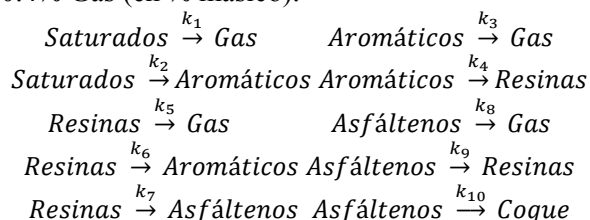
**Modelo de Haidar – Philips (1985):** Este modelo se basa en los datos provenientes del cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch con y sin presencia de la arena. Los datos experimentales fueron recolectados a temperaturas en el rango de 400 – 420°C con tiempos de residencia desde 1 – 24 horas. Haidar y Philips propusieron 2 modelos, Modelo A y Modelo B, cada parámetro con bitumen solo y con bitumen con arena. El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da exactamente el mismo modelo A3 expuesto anteriormente. El modelo propuesto para bitumen con arena se basa en los experimentos de Haidar. Se observó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena. De hecho las energías de activación para el modelo de bitumen y arena estuvieron entre 5 – 25% más bajas que el modelo de Hayashatani para solo bitumen.

**Modelo de Banerjee (1986):** Propuso un modelo para la cinética del coque de las fracciones de varios bitúmenes alimentados, incluyendo el bitumen de Athabasca, a temperaturas en el rango de 395 – 510°C y tiempos de residencia entre 3 – 15 min. Ellos encontraron que el orden general de formación de coque de las fracciones del bitumen eran: asfáltenos > resinas > aromáticos > saturados.

Por otra parte, ellos encontraron que los asfáltenos forman más coque mientras que los saturados forman menos coque. Ellos caracterizan cada una de las entradas basadas en sus sub-fracciones; el bitumen de Athabasca fue caracterizado como 18.2% Asfáltenos, 19.2% Resinas suaves o ligeras, 4.3% resinas duras, 36.5 % Aromáticos y 21.8% Saturados.



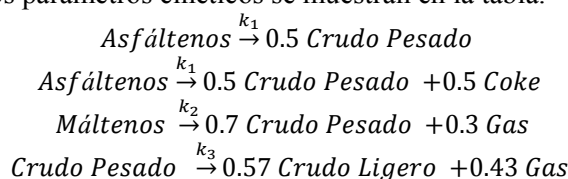
**Modelo de Mazza – Cormack (1988):** Se basa en los datos experimentales del cracking térmico del bitumen Athabasca en un reactor batch en un rango de temperaturas entre 365 – 441 °C y tiempos de residencia variantes desde 0,95 a 9 horas. El modelo propone 10 reacciones basadas en 6 grupos: Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R), Asfáltenos (A), Coque (C) y volátiles (G). Mazza y Cormack fueron un paso más allá de un modelo de parámetros agrupados al efecto de la extensión de la reacción (ERE) con el fin de incluir el efecto del cambio de la energía de activación del modelo de agrupamiento como incremento de la conversión. Esta ERE es una variable dependiente de la temperatura definida como  $w$ . En modelos de agrupamiento de parámetros, es común que la alimentación (bitumen) se caracterice en términos de modelos agrupados. Los autores definen su la alimentación como 21.7% Saturados, 11.8% Aromáticos, 44.3% Resinas, 21.8% Asfáltenos y 0.4% Gas (en % másico):



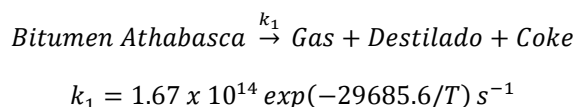
$$W = a * E^{-bT}$$

**Modelo de Haidar – Philips (1985):** Este modelo se basa en los datos provenientes del cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch con y sin presencia de la arena. Los datos experimentales fueron recolectados a temperaturas en el rango de 400 – 420°C con tiempos de residencia desde 1 – 24 horas. Haidar y Philips propusieron 2 modelos, Modelo A y Modelo B, cada parámetro con bitumen solo y con bitumen con arena. El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da exactamente el mismo modelo A3 expuesto anteriormente. El modelo propuesto para bitumen con arena se basa en los experimentos de Haidar. Se observó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena. De hecho las energías de activación para el modelo de bitumen y arena estuvieron entre 5 – 25% más bajas que el modelo de Hayashatani para solo bitumen.

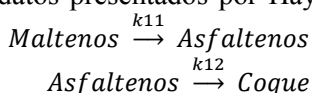
**Modelo de Deo (1991):** Estudió el cracking térmico de arenas bituminosas de Utah en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre 425 – 625°C y tiempos de residencia de aproximadamente 15 – 40 minutos. Deo propuso un modelo basado en seis pseudocomponentes y tres reacciones. Los pseudocomponentes del estudio de Deo son Asfáltenos (A), Máltenos (M), Crudo Pesado (HO), crudo ligero (LO), Coke (C) y Gas (G). Deo no dio indicación de la caracterización de alimentación usada en el estudio. Para esta comparación, el Bitumen de Athabasca se alimentó al modelo de simulación y se estima en 20% de asfáltenos y 80% de máltenos (composición típica del bitumen de Athabasca). El mecanismo de reacción para el modelo de Deo se muestra a continuación y los parámetros cinéticos se muestran en la tabla.



**Modelo de Pruden (1996):** Propuso un modelo cinético para la reacción de descomposición del bitumen basados en los datos de experimentos de hidrocracking. Este asume que el hidrógeno no se afecta por la descomposición inicial de bitumen a productos pero, solo se afecta por la composición de productos por la formación de productos hidrogenados más que por productos oleofinicos insaturados. Los datos experimentales fueron recolectados en un rango de temperatura de 443 – 457°C y tiempos de residencia en el orden de horas.

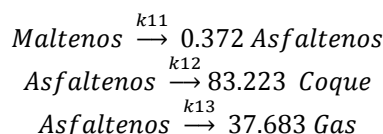


**Modelo de Belgrave:** Se basa en los datos presentados por Hayashitani, propone el siguiente esquema de reacción:





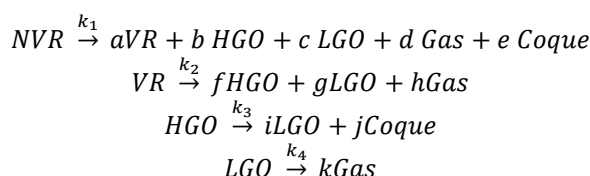
La estequiometria de este modelo está determinada por la relación de consumo y lo pesos moleculares aproximados de los pseudo-componentes, generando:



La tendencia en cambio para el caso del coque y del gas marca la misma disposición que proporcionan los datos de Hayashitani.

**Modelo de Gray – Berruti (1998):** Es un modelo no publicado desarrollado por el Dr Murray Gray y subsecuentemente revisado por el Dr Franco Berruti de Syncrude Canada Ltda. El modelo propone tres reacciones de primer orden, basados en seis grupos de hidrocarburos: Residuos No – volátiles (NVR), Residuos Volátiles (VR), Gasóleo pesado (HGO), Gasóleo ligero (LGO), Residuos ligeros (Gas) y Coque.

Las selectividades y las constantes de velocidad cinética para 530°C se muestran en la tabla. Gray y Berruti definieron esta alimentación en 37.6% Residuos no – volátiles, 17.7% Residuo volátil, 37.6% Gasóleo pesado y 7.1% Gasóleo ligero (%masa).



Los coeficientes estequiométricos y los parámetros cinéticos para este modelo se presentan en la Tabla 2 y 3 respectivamente.

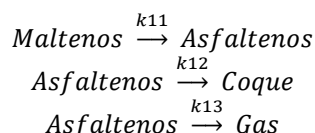
**Tabla 2.** Coeficientes estequiométricos del modelo de Gray - Berruti

| SELECTIVIDADES (COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS) |       |           |       |
|------------------------------------------------|-------|-----------|-------|
| Parámetro                                      | Valor | Parámetro | Valor |
| <b>a</b>                                       | 0.15  | <b>g</b>  | 0.05  |
| <b>b</b>                                       | 0.37  | <b>h</b>  | 0.00  |
| <b>c</b>                                       | 0.18  | <b>i</b>  | 0.85  |
| <b>d</b>                                       | 0.08  | <b>j</b>  | 0.15  |
| <b>e</b>                                       | 0.22  | <b>k</b>  | 1.00  |
| <b>f</b>                                       | 0.95  |           |       |

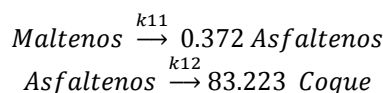
**Fuente:** HEATHER R. WILCOTT. A Chemical reaction kinetic study into the low severity pyrolysis of Athabasca Bitumen. 1998.

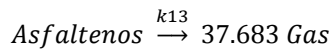
**Modelo de Belgrave (1990):** Se basa en los datos presentados por Hayashitani otro investigador que trabajaba en el estudio de los modelos de reacción.

Básicamente propone un esquema de reacción como el siguiente:



Como en el modelo que Belgrave presenta para el régimen LTO, la estequiometria está determinada por la relación de consumo y lo pesos moleculares aproximados de los pseudo-componentes, generando:





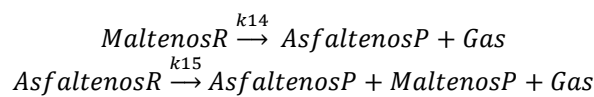
Como es evidente el ajuste con el paso del tiempo del modelo respecto a los valores experimentales del régimen ITO tiene un buen grado de predicción, pero en los máltenos es evidente que en el comienzo de la reacción el modelo no predice la tendencia, lo que hace pensar en la necesidad de otro pseudo-componente que mejore la habilidad del modelo para predecir los eventos reactivos en procesos térmicos bajo condiciones ITO.

La tendencia en cambio para el caso del coque y del gas marcan la misma disposición que proporcionan los datos de Hayashitani.

**Modelo de Jia (2003):** Corrige los errores que presentaba el modelo Belgrave teniendo en cuenta básicamente que la producción de Coque se desarrolla por la reacción de Asfáltenos no disueltos.

Primero ocurre una etapa inicial denominada por Jia como la Termólisis de los máltenos y asfáltenos, en la que ocurren las siguientes reacciones:

#### **Termólisis de máltenos y asfáltenos:**



Dónde: *MaltenosR*: Maltenos reactivos

*AsfaltenosR*: Asfaltenos reactivos

*MaltenosP*: Maltenos producidos

*AsfaltenosP*: Asfaltenos producidos

A medida que la reacción se lleva a cabo la relación entre Asfáltenos y Máltenos se acerca a la condición de solubilidad límite, y es cuando llega a esta que los Asfáltenos en exceso se empiezan a precipitar y sucede la siguiente reacción:



Este modelo representa adecuadamente el nivel de producción de coque, parte importante de esta reacción, ya que es básicamente el combustible para las reacciones en régimen HTO.

En resumen el proceso consiste en que a partir de los asfáltenos producidos de la reacción de maltenos y que son solubles en los maltenos mismos, llegan a un punto de máxima solubilidad, después de ese punto los asfáltenos tienden a precipitarse y es este precipitado el reactivo principal para la producción de coque.

Primero ocurre una etapa inicial denominada por Jia et al como la Termólisis de los máltenos y asfáltenos, en la que ocurren las siguientes reacciones:

A medida que la reacción se lleva a cabo la relación entre Asfaltenos y Maltenos se acerca a la condición de solubilidad límite, y es cuando llega a esta que los Asfaltenos en exceso se empiezan a precipitar y se sucede la siguiente reacción:

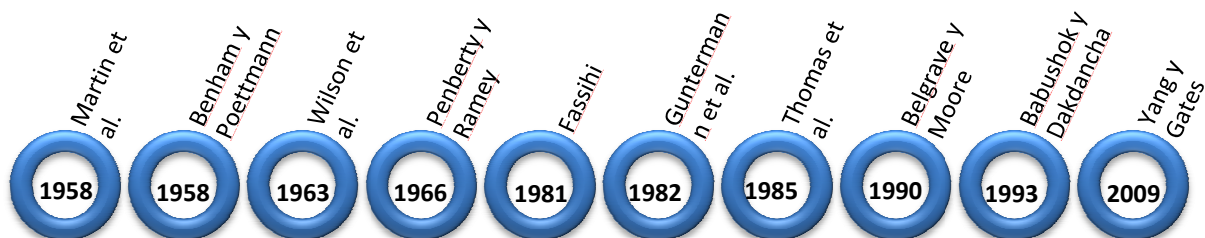
Al evaluar este modelo con respecto a los datos de Hayashitani, se tuvieron predicciones bastante cercanas a estos datos, no solo en una temperatura sino que en diferentes valores de temperatura dentro del rango de las condiciones de reacciones ITO.

Aquí se presentan las graficas en las que se puede observar una desviación de los datos respecto a la predicción de alrededor de 1%.

A medida que avanza la reacción y aumenta la temperatura el modelo representa muy bien el nivel de producción de coque que es la parte importante de esta reacción ya que es básicamente el combustible para las reacciones en régimen HTO, si se observa la curva rosada en las tres graficas vemos que los asfáltenos se

mantienen en un porcentaje entre 20 y 10 lo que sugiere que la tasa de solubilidad máxima se encuentra en este rango. A demás permite observar estas graficas que los maltenos son los reactivos principales y precursores de estas reacciones, lo que le da un explicación técnica de porque la caracterización del crudo tiene presente a estos compuestos en las reacciones ITO.

## MODELOS DE REACCIONES HTO – ROMPIMIENTO

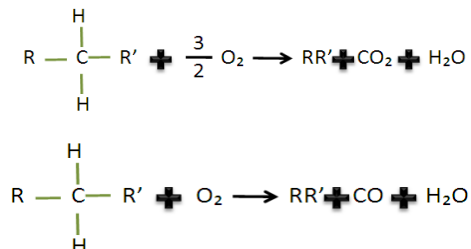


| Año  | Autor                | Aporte                                                                                                                            |
|------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1958 | Martin et al.        | Encontró que la velocidad del frente de combustión es directamente proporcional al flux de aire y a la tasa de oxígeno consumida. |
| 1958 | Benham y Poettmann   | Describieron la estequiometría de la combustión del combustible                                                                   |
| 1963 | Wilson et al.        | Estableció la dependencia de la velocidad del frente de combustión                                                                |
| 1966 | Penberty y Ramey     | Determinó una ecuación para la velocidad del frente                                                                               |
| 1981 | Fassihi              | Asume que el combustible durante HTO puede ser carbono                                                                            |
| 1982 | Guntermann et al.    | Reacciones de generación de hidrógeno                                                                                             |
| 1985 | Thomas et al.        | Reacción de oxidación del Coke durante la combustión de Bitumen                                                                   |
| 1990 | Belgrave y Moore     | Agrupar la producción de óxidos de carbono y encuentra la relación $CO_2 / CO$                                                    |
| 1993 | Babushok y Dakdancha | Propone reacciones de consumo de hidrógeno                                                                                        |
| 2009 | Yang y Gates         | Combustión del metano y otros gases combustibles                                                                                  |

| AUTOR              | Reacción                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BENHAM Y POETTMANN | $CH_x + \left[ \frac{2\lambda + 1}{2\lambda + 2} + \frac{x}{4} \right] O_2 \rightarrow \left[ \frac{\lambda}{\lambda + 1} \right] CO_2 + \left[ \frac{1}{1 + \lambda} \right] CO + \frac{x}{2} H_2O$ $\lambda =$ Relación en %molar de $CO_2 / CO$ .<br>$0 =$ Combustión completa. $x =$ relación atómica H/C |
| MAMORA             | $CH_xO_y + \left( 1 + \frac{m}{2} + \frac{x}{4} - \frac{y}{2} \right) O_2 \rightarrow (1 - m)CO_2 + mCO + \frac{x}{2} H_2O$ $X =$ rel. Atóm. H/C $Y =$ rel. Atóm. O/C del combustible.<br>$m = \frac{CO_2}{CO + CO_2}$                                                                                        |
| YANG Y GATES       | $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ $HMWG(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 0.9058 CO + CO_2(g) + 2H_2O(g)$                                                                                                                                                                                           |
| THOMAS             | $Coke (CH_{1.13})(s) + 1.232 O_2(g) \rightarrow 0.8995 CO_2(g) + 0.1 CO(g) + 0.564 H_2O(g)$                                                                                                                                                                                                                   |

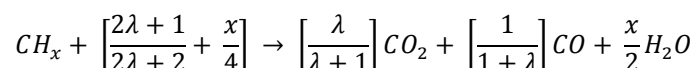
|                         |                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GUNTERMANN              | $\text{Coke } (CH_{1.13})(s) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2(g)$ $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ $\text{Coke } (CH_{1.13})(s) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g)$ |
| BABUSHOK Y<br>DAKDANCHA | $CO(g) + 0.5 O_2(g) \leftrightarrow CO_2(g)$                                                                                                                                              |

**Burguer and Sahuquet:**



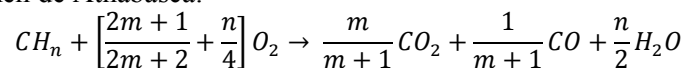
**Martin et al. (1958):** Estudios experimentales por indican que para un amplio rango de gravedades de crudo (10.9° a 34.2° API) la velocidad del frente de combustión es casi proporcional al flux de aire y directamente proporcional a la tasa de oxígeno consumido.

Estos resultados son soportados por estudios similares hechos por Benham y Poettmann (1958), los cuales describen la estequiometría de la combustión como sigue:



Donde  $\lambda$  es la relación molar porcentual de dióxido de carbono y monóxido producido.

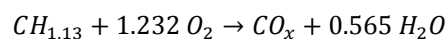
**Modelo de Belgrave:** A partir del modelo de Benham et al, propuso la estequiometría de acuerdo a la caracterización del bitumen de Athabasca:



Donde m es la relación entre dióxido y monóxido de carbono producido y n la proporción entre el hidrogeno y el carbono consumido en el coque.

De acuerdo a la simulación numérica se encontró un valor para la reacción m igual a 8.96, con el cual no variaba la estequiometria si este cambiaba en pequeñas proporciones.

Los óxidos de carbono se agruparon, como  $CO_x$  y la estequiometría planteado es la siguiente:



El calor de reacción de la combustión del coque, está alrededor de  $4.278 * 10^5 \text{ kJ/kmol}$ .

## COMPARACIÓN DE MODELOS

Debido al hecho de cada modelo propone diferentes agrupamientos o pseudocomponentes para sus modelos cinéticos, fue difícil compararlos. Los modelos evaluados en este estudio incluyen dos tipos básicos, el primer tipo es un modelo que caracteriza su alimentación en términos del modelo de pseudocomponentes, y el segundo tipo son aquellos modelo propuestos solamente para una reacción de descomposición para el bitumen. Los modelos de Pruden y Yoshiki Philips son del segundo tipo

## CONCLUSIONES

A pesar de que la técnica es bastante antigua, en Colombia es un tema nuevo, el cual a partir de los modelos planteados para crudo pesado principalmente de Canadá puede dar una idea del proceso y del comportamiento posible para un crudo Colombiano.

Las reacciones de la técnica CIS se puede dividir en tres regímenes principales, los cuales de acuerdo a los diferentes autores investigados presentan los modelos cinéticos, los cuales consideran diferentes fracciones del crudo o pseudocomponentes.

El parámetro más importante en el estudio de los modelos de reacciones es la agrupación por pseudocomponentes, el cual constituye la base para el desarrollo de modelos de reacción.

El conocimiento de las interrelaciones entre los parámetros del proceso, marca la forma como ocurren las reacciones y por ende la producción de fluidos y la energía del proceso.

Debido al hecho de cada modelo propone diferentes agrupamientos o pseudocomponentes para sus modelos cinéticos, fue difícil compararlos.

Los modelos evaluados en este estudio incluyen dos tipos básicos, el primer tipo es un modelo que caracteriza su alimentación en términos del modelo de pseudocomponentes, y el segundo tipo son aquellos modelos propuestos solamente para una reacción de descomposición para el bitumen. Los modelos de Pruden y Yoshiki Philips son del segundo tipo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. AHMED, T. Reservoir Engineering Handbook. Gulf Professional Publishes. 2001.
2. AZERBAIDZHANSKOE, N. Heat Treatment of oil and increase recovery of oil. SPE. 22356, USA. 1975. 17p
3. BELGRAVE, J. MOORE, G. URSENBACH, M. BENNION, W. A Comprehensive approach in situ combustion modeling. SPE 20250. 1990.
4. BENHAM, A. POETTMANN, F. The Thermal Recovery Process - An analysis of Laboratory Combustion Data. Petroleum Trans. AIME.1958.
5. BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986.
6. CASTRO, R., Et al. "Enhanced Oil Recovery (EOR) Status – Colombia" .SPE 139199 – MS.
7. CHICUTA, A. TREVINSON, O. Experimental Study on In-situ Combustion of Brazilian Heavy Oil. UNICAMP-SPE 122036. 2009.
8. CROOKSTON, R. CULHAM, O. Numerical Simulation Model for Thermal Recovery Processes. SPE 6724. Canada. 1985. 18p.
9. DONNELLY AND R GORDON MOORE. "Thermal Cracking models for Athabasca oilSands". University of Calgary. SPE 7549
10. FASSIHI, BRIGHAM, RAMEY. Reaction kinetics of In – Situ Combustion: Part I. Observations.
11. GLATZ G. SPE 152363 – STU. In Situ Combustion kinetics of a central european crude for thermal EOR., Stanford University.
12. GREAVES M. & XIA T., Recent Laboratory Results of THAI and Its Comparison with Other IOR Processes; próximopilotoiniciarse en Alberta. SPE 59334, pl. 2000.
13. GREN, D. WILLHITE, P. Enhanced Oil Recovery. Richardson, SPE. 2003.
14. HEATHER R. WILCOTT. A Chemical reaction kinetic study into the low severity pyrolysis of Athabasca Bitumen. Tesis de maestría. Departamento de ingeniería química y petróleos. Calgary, Alberta. 1998.
15. ISLAM, A.VERNA, S.M. FAROUQ ALÍ. In Situ Combustion – The essential Reaction kinetics.
16. KALOGERAKIS, R. LUUS. Improvement of Gauss-Newton Method for Parameter Estimation through the Use of Information Index. University of Toronto.1983.
17. KOK, M. V. y KARACAN, C. O. "Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustible".
18. LLUCH U. José. Tecnología y margen de refino del petróleo. ISE (Instituto Superior de la Energía). Ediciones Díaz de Santos. España. 2008.

19. MAMORA, Daulat D. Kinetics of in situ combustion. Universidad de Stanford, 1993. Disertación, departamento de ingeniería de petróleo. Tesis doctorado.
20. MOORE G, BELGRAVE J, UNSERBACH M, BENNION W, "A comprehensive Approach in situ combustion modeling. Department of chemical & petroleum engineering. University of Calgary. Calgary Alberta Canada. SPE 20250. Advance technology series. Vol 1
21. MOORE, UNSERBACH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.
22. MOORE, R. LAURENSHEN, C. UNSERBACH, M. METHA, S. BELGRAVE, J. A Canadian Perspective on In-Situ Combustion. University of Calgary. 1999.
23. MUSTONI, Jorge L. Pan American Energy. Experiencias en la implementación de proyectos de combustión in- situ. Workshop sobre EOR. B. Aires, Noviembre 8 y 9 del 2007.
24. PEROZO, H. MENDOZA, A. TEXEIRA, J. ALVAREZ, A. MÁRQUEZ, J. ORTEGA, P. VASQUEZ, P. The In-situ Combustion Pilot Project in Bare Field, Orinoco Oil Belt, Venezuela. PDVSA INTEVEP, SPE 144484. 2011.
25. PETIT, H. Experimental Evaluation of In-situ Combustion in naturally consolidated cores. Institut Français du Pétrole Publications. JCPT. 1990.
26. RAMEY, H. In-situ Combustion. Published in "Recovery of Hydrocarbons beyond the primary stage" World Petroleum Congress Moscow URSS. 1971.
27. ROJAS G, J. Elementos de Cinética Química. Universidad Nacional de Colombia. 2008.
28. SARATHI S. Partha. "In-situ combustion handbook, principles and practices".BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.
29. SAAVEDRA, G. Velocidad de reacción. Universidad de concepción. 2001.
30. SEQUERA, B. MOORE, R. METHA, R. URSENBACH, M. Numerical simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. Universidad de Calgary. 2007.
31. TRAMBOUZE, P. VAN LANDEGHEN, H. WAOQUIER, J. Chemical Reacters; Design/Engineer/Operation. TECHINIP Editions. 1988.
32. TURTA, A. BHATTACHARYA, R. CONDRACHI A. "Current status of comercial in situ combustion projects worldwide 2007. JCPT.