

**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA LA IGNICIÓN EN
COMBUSTIÓN IN-SITU A PARTIR DE EXPERIMENTOS EN CELDA
ISOTÉRMICA Y RTO**

**DIANA MARCELA CORNEJO CÁRDENAS
MARLON ANDRÉS RÍOS LÓPEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA LA IGNICIÓN EN
COMBUSTIÓN IN-SITU A PARTIR DE EXPERIMENTOS EN CELDA
ISOTÉRMICA Y RTO**

**DIANA MARCELA CORNEJO CÁRDENAS
MARLON ANDRÉS RÍOS LÓPEZ**

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO DE PETRÓLEOS**

DIRECTOR

HUGO ALEJANDRO GARCIA DUARTE
Magister en Ingeniería Química y de Petróleos.

CO-DIRECTOR

JORGE MARIO PADILLA REYES,
Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por formarnos como excelentes personas y profesionales.

A la escuela de ingeniería de Petróleos- UIS por contribuir en el desarrollo de nuestras actividades y acompañarnos hasta la finalización del proceso académico

Al Instituto Colombiano del Petróleo por suministrar los datos requeridos para la ejecución de nuestro trabajo de investigación.

A los ingenieros Eider Niz y Jorge Padilla por sus valiosos aportes para la realización de nuestra tesis.

Al ingeniero Hugo García, por tomar la dirección de nuestro proyecto, por su acompañamiento y tiempo dedicado.

Al ingeniero Jhon Pabón, por toda su colaboración y apoyo.

A la ingeniera Esperanza Cornejo, por su contribución y respaldo.

A todas las personas que estuvieron presentes durante la ejecución de este proyecto.

DEDICATORIA

A Dios, por su presencia y bendición constante a lo largo de mi vida.

A mi madre Nelly Cárdenas, por todo su amor sincero, por su apoyo a cada instante, por educarme y enseñarme a ser una gran persona ante los ojos de Dios y del mundo, sin duda alguna un gran ejemplo de amor, dedicación y entrega.

A mi padre David Cornejo, por todo su apoyo, su amor sincero, esfuerzo y entrega incondicional, por estar presente en cada momento importante de mi vida, y ser un gran respaldo en los momentos más difíciles.

A mis hermanos Mónica Cornejo, David Cornejo y Angélica Cornejo, por todo su respaldo, colaboración y cariño

A la familia Carvajal Cornejo, por toda su colaboración incondicional y afecto.

A mi tía Esperanza Cornejo, por toda su ayuda y consejos que fueron y han sido siempre fuente de inspiración para crecer y querer ser mejor cada día.

A mis abuelos Lucila Herrera e Ibrahín Conejo por todas sus lindas enseñanzas y oraciones, que fueron y han sido siempre una gran bendición.

A la familia Cárdenas Sandoval, por su amor y compañía constante.

A mi novio Jordy Gómez por su colaboración y compañía.

Diana Marcela Cornejo Cárdena

DEDICATORIA

En primer lugar a Dios, por llenar mi vida de tantas bendiciones, por iluminarme y guiarme en cada paso, infinitas gracias porque sin su voluntad nada de esto sería posible.

A mamá por ser el apoyo, guía y luz en los momentos más difíciles de mi vida, por ser esa luz de optimismo, esa sensación de tranquilidad en toda ocasión, amiga.

A papa por ser siempre un ejemplo y un amigo. Por mostrarme que todo lo que me proponga lo puedo lograr y enseñarme el valor del trabajo.

A mi hermano por ser el cómplice en todas mis ocurrencias y molestarme mucho, pelear jugar y compartir la pasión del baloncesto.

A lida por ser siempre una gran compañía en mi vida y brindarme siempre su amor y alegría

A todos mis amigos que me acompañaron durante toda la universidad e hicieron mucho mejor esta experiencia

Marlon Andrés Ríos López

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. PROCESO DE COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>	24
1.1 IGNICIÓN.....	25
1.1.1 Ignición Espontánea	26
1.1.2 Ignición Espontánea Asistida o Ignición Química	28
1.2 ZONAS QUE SE FORMAN EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU CONVENCIONAL.	29
1.3 REACCIONES QUÍMICAS ASOCIADAS A LA COMBUSTION IN SITU	31
1.4 CINÉTICA DE REACCIONES QUÍMICAS	34
1.5 ESTUDIOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.	35
1.5.1 Generalidades de Prueba Experimental de Oxidación con Rampa de Temperatura (RTO)	35
1.5.2 Prueba Experimental de Celda Isotérmica.....	35
1.6 ESQUEMA DE REACCIONES	37
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DE ANÁLISIS CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN IN SITU.....	38
2.1 PRUEBA DE OXIDACIÓN CON RAMPA DE TEMPERATURA (RTO)	40
2.1.1 Parámetros Claves de la Prueba RTO.....	40
2.1.2 Metodología Experimental Prueba RTO	40
2.1.2 Metodología Experimental Prueba RTO	40

2.1.3 Metodología Para la Determinación de Parámetros Cinéticos Prueba RTO	42
2.1.3 Metodología Para la Determinación de Parámetros Cinéticos Prueba RTO	42
2.1.3.1 Principio Isoconversional	42
2.1.3.2 Metodología para la determinación del factor pre-exponencial.....	44
2.1.3.3 Metodología para la determinación de la estequiometría de reacciones ..	45
2.1.3.3.1 Balance estequiométrico general de las reacciones de combustión	45
2.1.3.3.2 Metodología para un nuevo ajuste de la estequiometría	47
2.2 PRUEBA DE OXIDACIÓN CON CELDA ISOTÉRMICA	47
2.2.1 Metodología Experimental Prueba Celda Isotérmica (IC)	48
2.2.2 Determinación de Parámetros Cinéticos Para Celda Isotérmica	48
2.3 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DESVIACIÓN EN UN AJUSTE NUMÉRICO.....	50
2.4 METODOLOGÍA PARA EL AJUSTE Y CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS IC y RTO POR MEDIO DE UN SIMULADOR TÉRMICO DE YACIMIENTOS.....	50
2.4.1 Metodología Para el Ajuste de la Prueba RTO	50
2.4.2 Metodología Para la Conciliación de las Pruebas Experimentales Celda Isotérmica y RTO.....	51
3. RESULTADOS DEL CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA PUEBAS IC Y RTO.....	53
3.1 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS CON BASE EN PRUEBAS RTO	53
3.1.1 Resultados de la Determinacion del Factor Pre-Exponencial	55
3.1.2 Resultado del Cálculo de la Estequiometría de Reacciones Para RTO.....	56

3.1.2.1 Determinación de la Reacción de Oxidación LTO	56
3.1.2.2 Determinación de la Reacción de Combustión HTO.....	58
3.1.2.3 Determinación de la Reacción de Adición.....	59
3.1.2.4 Determinación de la Reacción de Craqueo Térmico.....	60
3.2 RESULTADO DE CÁLCULOS DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS IC.	60
4. AJUSTE Y CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS IC y RTO POR MEDIO DE UN SIMULADOR TÉRMICO DE YACIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE UN MODELO CINÉTICO.	65
4.1 REPRESENTACIÓN DE CÁLCULOS DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA AJUSTE DE LA PRUEBA RTO CASO BASE.....	66
4.2 AJUSTE FINAL DE LA PRUEBA RTO	69
4.3 CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES CELDA ISOTÉRMICA Y RTO.....	75
5. SIMULACIONES PREDICTIVAS DEL PROCESO DE IGNICIÓN EN UN MODELO RADIAL DE POZO REPRESENTATIVO DEL YACIMIENTO DE ESTUDIO.....	78
5.1 DIMENSIONAMIENTO DEL MODELO.....	78
5.2. MODELO DE REACCIONES.....	80
5.3 CONDICIONES PVT DEL CAMPO DE ESTUDIO.....	81
5.4 INTERACCIÓN DEL MODELO RADIAL DE POZO ROCA/FLUIDO	86
5.5 CALENDARIO DE EVALUACIÓN DEL MODELO	88
5.6 CALCULO DEL TIEMPO DE IGNICIÓN	88

5.7 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARA LA VARIACIÓN DE TASA DE INYECCIÓN	91
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	94
7. CONCLUSIONES	95
8. RECOMENDACIONES.....	96
BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS.....	103

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Esquema de reacciones escogido.	38
Tabla 2. Modelos de reacción para determinación del factor pre-exponencial	45
Tabla 3. Metodología de experimentación para la celda de oxidación isotérmica.	48
Tabla 4. Energía de activación para cada región de oxidación, interpretación del Fingerprint.....	55
Tabla 5. Resultados, modelos de reacción empleados para determinación del factor pre-exponencial.	55
Tabla 6. Valores pesos moleculares de cada especie	57
Tabla 7. Parámetros de operación para las pruebas celda de oxidación isotérmica a presión de 1200 psi para un sistema aceite - roca.....	61
Tabla 8. Parámetros de operación para las pruebas celda de oxidación isotérmica a presión de 3800 psi para un sistema aceite – roca.....	61
Tabla 9. Velocidades de reacción para el sistema aceite-roca de estudio a presión de 1200 psi	61
Tabla 10. Velocidades de reacción para el sistema aceite-roca de estudio a presión de 3800 psi.....	62
Tabla 11. Parámetros cinéticos del sistema a condiciones de 1200 psi.	64
Tabla 12. Parámetros cinéticos del sistema a condiciones de 3800 psi.	64
Tabla 13. Parámetros cinéticos del sistema roca-fluido.....	65
Tabla 14. Modelo de esquema de reacciones seleccionado.	66
Tabla 15. Peso molecular componentes esquema de reacción empleado.....	67

Tabla 16. Parámetros cinéticos empleados para realizar el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO. Modelo base.	67
Tabla 17. Error relativo cuadrático para el caso base con respecto al histórico. Ajuste RTO.	69
Tabla 18. Esquema de reacciones y parámetros cinéticos empleados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO. (Caso ajustado).	70
Tabla 19. Error relativo cuadrático para consumo de oxígeno ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	72
Tabla 20. Error relativo cuadrático para producción de dióxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	73
Tabla 21. Error relativo cuadrático para producción de monóxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	74
Tabla 22. Parámetros cinéticos calculados mediante celda isotérmica y RTO para la zona de ignición.	75
Tabla 23. Propiedades Básicas Modelo Base Ignición Espontánea.	80
Tabla 24. Modelo de reacciones.	80
Tabla 25. Componentes PVT. Modelo radial de pozo.	81
Tabla 26. Pseudo-componentes PVT. Modelo radial de pozo.	82
Tabla 27. Propiedades para la construcción de curvas de permeabilidad.	86
Tabla 28. Calendario de Evaluación.	88
Tabla 29. Cálculo del tiempo de ignición.	88
Tabla 30. Información de ignición caso modelo radial de pozo.	92

Tabla 31. Tiempos de retardo para las pruebas experimentales y en un modelo de pozo radial. 94

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura. 1. Zonas que forman un proceso de CIS.....	29
Figura. 2 Tasa de consumo de oxígeno, resultados obtenidos en una prueba RTO realizada por ECOPETROL – ICP.	32
Figura. 3 Metodología general para el estudio de la cinética de las pruebas experimentales.....	39
Figura. 4. Esquema de la metodología experimental de la prueba RTO	41
Figura. 5. Metodología Para la Determinación de Parámetros Cinéticos Prueba RTO	42
Figura. 6. Procedimiento gráfico para determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas IC.	49
Figura. 7. Metodología para el ajuste numérico de los ensayos RTO.....	51
Figura. 8. Metodología general Para la Conciliación de las Pruebas Experimentales Celda Isotérmica y RTO.	52
Figura. 9. Fingerprint determinado a partir de pruebas experimentales RTO.	54
Figura. 10. Representación gráfica de las relaciones H/C, CO ₂ /CO y O ₂ /CO ₂	56
Figura. 11. Gráfica de K vs 1/T para un sistema aceite-roca a 1200 psi.....	62
Figura. 12. Gráfica de K vs 1/T para un sistema aceite-roca a 3800 psi.....	63
Figura. 13. Linealización para un sistema aceite-roca a 1200 psi y 3800 psi.	64
Figura. 14. Consumo de oxígeno, ensayo con tasa de calentamiento de 1.5°C/min a 1200 psi: Simulación vs experimental.....	69

Figura. 15. Consumo de oxígeno ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	71
Figura. 16. Producción de dióxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.....	73
Figura. 17. Producción de monóxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	74
Figura. 18. Conciliación entre la celda isotérmica y RTO. Variando la energía de activación.....	76
Figura. 19. Conciliación entre la celda isotérmica y RTO. Variando el factor-pre-exponencial.....	76
Figura 20. Dimensiones del modelo de simulación.....	79
Figura 21. Viscosidad del gas y del aceite a medida que disminuye la presión....	83
Figura 22. Comportamiento de densidad del gas y aceite con la temperatura.	85
Figura 23. Comportamiento de la viscosidad del aceite versus la temperatura ...	86
Figura 24. Permeabilidad relativa modelo radial de pozo	87
Figura 25. Comportamiento Entalpía En Sitio Cercanía Pozo.	89
Figura 26. Comportamiento de la temperatura en Sitio Cercanía Pozo.....	90
Figura 27. Entalpía en sitio para diferentes tasas de inyección.	91
Figura 28. Temperatura para diferentes tasas de inyección.	92

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE PRODUCCIÓN DE GASES.	104

NOMENCLATURA

K	Velocidad específica de reacción. $[\frac{gO_2}{gO*s}]$
P	Presión absoluta. $[atm]$
V	Volumen de la celda $[cm^3]$
O_{2i}	Oxígeno al inicio de la prueba [Fracción molar]
O_{2f}	Oxígeno al final de la prueba [Fracción molar]
t	tiempo. $[s]$
Z	Factor de compresibilidad.
R	Constante de los gases $[\frac{atm*cm^3}{K*mol}]$.
T	Temperatura en K.
M_{O₂}	Masa molar del O ₂ $[g/mol]$.
M_o	Masa de aceite $[g]$.
A=k_o	Factor de frecuencia $[\frac{1}{s*atm^n}]$
C	Concentración de oxígeno.
$-\frac{E}{R}$	Termino de activación $[°K]$.
n	Orden de reacción.
X_{O₂}	Fracción molar de oxígeno.
P_{O₂}	Presión parcial del oxígeno. $[atm]$

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA LA IGNICIÓN EN COMBUSTIÓN IN-SITU A PARTIR DE EXPERIMENTOS EN CELDA ISOTÉRMICA Y RTO.

AUTORES: DIANA MARCELA CORNEJO CÁRDENAS.
MARLON ANDRÉS RÍOS LÓPEZ**

PALABRAS CLAVE: Combustión *in situ*, prueba de celda isotérmica, ignición espontánea, RTO, método isoconversional, cinética de oxidación.

DESCRIPCIÓN

Durante el proceso de combustión in situ se desencadenan diferentes reacciones químicas, las cuales requieren ser representadas mediante modelos cinéticos. Estos modelos exigen determinar una velocidad de reacción, con la que se determina que tan rápido ocurren estas reacciones. Las principales pruebas experimentales a partir de las cuales se determinan dichos parámetros son la IC Y RTO.

Se determinaron parametros cineticos a partir de la prueba de celda isotérmica y RTO. para la prueba RTO se determinaron las reacciones estequiométricas principales del proceso de CIS (LTO, MTO, HTO), con la finalidad de obtener un modelo que representara el comportamiento del proceso mucho mas cercano al experimental. con esta información se obtuvo el modelo ajustado, a partir del cual se inicia la conciliación de las dos pruebas experimentales. Para esto, se incluyeron en la región de LTO los parámetros cinéticos obtenidos mediante la IC. Una vez analizada la conciliación, se construye un modelo radial de pozo en el simulador CMG/STARS, donde se inicia la sensibilidad del caudal de inyección, para observar el comportamiento del tiempo de ignición, a medida que se varía el caudal de inyección de oxígeno

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Hugo Alejandro Garcia Duarte, M.Sc.
Codirector: Jorge Mario Padilla Reyes, M.Sc.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS FOR IN SITU COMBUSTION IGNITION FROM ISOTHERMAL CELL AND RTO EXPERIMENTS. ¹

AUTHORS: DIANA MARCELA CORNEJO CÁRDENAS
MARLON ANDRÉS RÍOS LÓPEZ ²

KEYWORDS: In situ combustion, isothermal cell test, spontaneous ignition, RTO, isoconversional method, oxidation kinetics.

During the combustion process in situ different chemical reactions are triggered, which need to be represented by kinetic models. These models require determining a reaction rate, which determines how quickly these reactions occur. The main experimental tests from which these parameters are determined are the IC and RTO.

Kinetic parameters were determined from the isothermal cell and RTO test. For the RTO test, the main stoichiometric reactions of the CIS process (LTO, MTO, and HTO) were determined, in order to obtain a model that represents the behavior of the process much closer to the experimental. With this information the adjusted model was obtained, from which the conciliation of the two experimental tests begins. For this, the kinetic parameters obtained by the CI were included in the LTO region. Once the reconciliation has been analyzed, a radial well model is constructed in the CMG / STARS simulator, where the injection flow sensitivity starts, to observe the behavior of the ignition time, as the oxygen injection flow is varied.

.

¹ Degree project.

² Physic-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Advisors: .M.Sc Hugo García, M.Sc. Jorge Padilla.

INTRODUCCIÓN

Actualmente Colombia posee grandes yacimientos los cuales en su mayoría son de crudo pesado, las técnicas de recobro térmico representan una alternativa para la recuperación de crudo pesado y extrapesado del país. Dentro de estos procesos se encuentran la inyección de vapor, agua caliente y aire, las cuales son las más empleadas en este tipo de yacimientos.

Entre los procesos térmicos, La combustión *in situ* (CIS) se destaca, debido a que su implementación permite mejorar las características del crudo como la viscosidad, la movilidad, como producto de la temperatura e hinchamiento del aceite. Por otra parte, también se puede considerar como un método de alta eficiencia de barrido microscópico gracias los diferentes bancos de fluidos que se generan producto de las reacciones químicas³.

Sin embargo, esta técnica es altamente compleja y requiere la ejecución de estudios experimentales previo a su implementación. Algunos de ellos enfocados en determinar la reactividad del sistema crudo/matriz, conocer las características oxidativas y evaluar el desempeño del proceso de desplazamiento bajo condiciones controladas.⁴

³ YATTE, Fabian, Una nueva mirada a la combustión in-situ: tratando de romper un viejo paradigma. Trabajo de grado en maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2011, p. 10.

⁴ PADILLA, Jorge. Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconversional para describir un proceso de combustión in situ. Trabajo de grado de maestría en ingeniería de hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad industrial de Santander, 2016, p. 28.

Aunque diversas investigaciones se han concentrado en determinar el modelo de reacciones que simule a escala de laboratorio el proceso de CIS, como de la obtención de los parámetros cinéticos tanto para el estudio con celda de oxidación isotérmica como para la prueba RTO, han sido pocos los estudios realizados sobre la etapa de ignición.

Este estudio se enfocó en la determinación de parámetros cinéticos para la ignición en combustión in situ mediante información experimental obtenida de pruebas de oxidación con rampa de temperatura (RTO) y mediante una celda de oxidación isotérmica, haciendo énfasis en la integración de las dos fuentes de información para así obtener un modelo más representativo para el yacimiento de estudio, el cual será probado mediante simulaciones predictivas en un modelo de pozo radial.

Por tanto, el presente trabajo consta de cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una revisión bibliográfica sobre el proceso de combustión in situ, la importancia de la cinética en un proceso de CIS y una descripción de los métodos experimentales empleados durante el estudio. En el segundo capítulo, se describen las metodologías experimentales y de análisis, en el tercer capítulo se muestran los experimentos seleccionados y se lleva a cabo el cálculo de parámetros cinéticos a partir de dicha información para un crudo pesado colombiano. En el cuarto capítulo, se presenta el ajuste numérico de los ensayos RTO en el software STARS/CMG, basado en el esquema de reacciones propuesto en este trabajo, junto con la interpretación cinética mostrada en el segundo capítulo. En el quinto capítulo se construirá un modelo de pozo radial representativo del yacimiento en estudio, donde se realizan simulaciones predictivas del comportamiento del caudal de inyección.

1. PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

El proceso de combustión *in situ* es una técnica de recobro térmico, considerada la más eficiente a escala de laboratorio, ya que a partir de esta se puede obtener eficiencias de desplazamiento hasta del 90%, permitiendo un óptimo desempeño de la misma⁵. Sin embargo, a escala de campo se le considera de alto riesgo operacional, debido al desconocimiento de fenómenos que en él ocurren y a la dificultad en el control del proceso.

La técnica consiste en inyectar aire (21% O₂ y 79% N₂) al yacimiento de forma continua, con el fin de alcanzar la ignición del mismo, esto puede darse de manera espontánea o artificial por medio de quemadores de gas, calentadores eléctricos y/o agentes pirofóricos. Durante este proceso, el oxígeno hace contacto con una parte del hidrocarburo (aproximadamente del 5%-10%),⁶ desarrollando una serie de reacciones de oxidación y pirólisis. Inicialmente se desencadenan reacciones de adición, en donde el oxígeno entra a formar parte de las cadenas de los compuestos hidrocarburos. Estas reacciones son exotérmicas, generando un aumento de la temperatura, hasta el punto donde comienzan a dominar las reacciones de craqueo térmico. Estas reacciones se encargan de romper los enlaces carbono-carbono, produciendo el coque o combustible de la oxidación final, que se da a alta temperatura.

⁵ OCHOA, Adriana y ORDOÑEZ, Andrea. Evaluación de los efectos del enmallado en el modelamiento numérico del proceso de combustión *in situ*. Trabajo de grado de ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2011, p 22.

⁶ RUIZ, María, Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de combustión *in situ* a partir de pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO). Trabajo de grado en maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2013, p. 26.

En la implementación de un proceso CIS, el primer paso es la ignición, la cual es de gran importancia para el éxito del proceso, debido a que tras ella se genera un frente de combustión que se propaga en el yacimiento desde los pozos inyectores hacia los pozos productores. Para el estudio de la fase inicial en un proceso de CIS, se han llevado a cabo estudios previos reportando datos experimentales y teóricos sobre la cinética de la oxidación de hidrocarburos y la ignición en el proceso de inyección de aire.⁷

El estudio detallado de estas reacciones es de gran importancia para el desarrollo del proceso de combustión *in situ*, ya que por medio de este análisis se pueden determinar una serie de parámetros cinéticos, los cuales permiten reproducir el comportamiento oxidativo de un sistema fluido/matriz usando un simulador térmico de yacimientos, a partir del cual permite evaluar bajo diferentes escenarios el desempeño del proceso. Para determinar un modelo cinético de reacciones, se emplean pruebas experimentales con celda isotérmica y pruebas de oxidación con rampa de temperatura (RTO).

1.1 IGNICIÓN

Al exponer el hidrocarburo con el oxígeno, éste reacciona a un proceso de oxidación, aún en presencia de temperaturas bajas. Si la oxidación presentada libera energía en forma de calor, y la tasa de reacción es lo suficientemente alta como para que el calor generado exceda el calor perdido, la ignición espontánea ocurre.⁸ Por otro lado, la ignición asistida, requiere de fuentes de energía externa tales como calentadores eléctricos o a gas, inyección de químicos más reactivos que el crudo, inyección de vapor de agua u otros fluidos calientes para facilitar la ignición⁹.

⁷ LIZCANO, Humberto. Determinación del mecanismo de ignición, del tiempo de retardo y de los efectos del aceite de linaza para la inyección de aire en el campo Chichimene. Bucaramanga: Ecopetrol, 2015.

⁸ RAO, N. et al. Results of spontaneous ignition test in Balol heavy oil field. Society of Petroleum Engineers: Asia Pacific Oil and Gas Conference. 1997. p. 435.

⁹ KARIMI, Ghafoor and SAMINI, Arvin. In-Situ Combustion Process, One of IOR Methods Livening the Reservoirs. En: NIOC-Research Institute of Petroleum Industry, 2010, vol. 52, no. 2, p. 3

La verificación de la ignición se realiza con base en información de registros de temperatura y del cambio composicional de los gases efluentes en los pozos adyacentes, principalmente reflejado en un incremento en la cantidad total producida de CO₂. Sin embargo, hay que tener en cuenta que entre mayor sea la presión del yacimiento, más fácil será la dilución del CO₂ en las fases agua y petróleo, lo que hace que la aparición del dióxido de carbono (en algunas ocasiones) no se dé en una etapa temprana del proceso.¹⁰

1.1.1 Ignición Espontánea En la ignición espontánea no se requiere de ayudas externas para que inicien las reacciones de combustión entre el crudo y el oxígeno presente en el aire de inyección.

Deben cumplirse tres condiciones para que ocurra la ignición espontánea en un período razonable de tiempo:

- El crudo debe ser al menos moderadamente reactivo a la temperatura del yacimiento.
- La temperatura inicial del yacimiento no debe ser demasiado baja, éstas deben ser temperaturas mayores de 70 – 80 °C¹¹.

Cuando el oxígeno entra en contacto con el crudo a temperatura de yacimiento, las reacciones de oxidación exotérmica a baja temperatura producirán una serie de hidrocarburos oxigenados como aldehídos, cetonas y ésteres. Al ser de carácter exotérmico, las reacciones que forman estos compuestos también liberan calor al medio poroso que lo rodea.¹²

¹⁰ TURTA, A.T.y SINGHAL, A. K. *Reservoir Engineering Aspects of Light Oil Recovery by Air Injection*. Canada, SPE 72503, 2001.

¹¹ Ibid, p. 337.

¹² SHALLCROSS, David. *Devices and methods for in-situ combustion ignition*. Petroleum engineering degree work. Stanford: Stanford University. Petroleum research institute. Department of energy, 1989.

Los crudos que presentan mayor reactividad liberan mayores cantidades de calor, calentando su entorno más rápidamente. En los yacimientos de mayor espesor, la mayoría del calor liberado por las reacciones de oxidación se utiliza en calentar el mismo, cediendo un porcentaje menor a las formaciones adyacentes. En yacimientos más delgados, una porción mayor del calor generado se perderá en los estratos circundantes. Cuando las tasas de calor generado y cedido al medio sean iguales, el yacimiento dejará de calentarse, y como consecuencia, no se llevará a cabo una la ignición espontanea.¹³

Inclusive, si el yacimiento a encender tiene un espesor óptimo, pero su temperatura de yacimiento es baja, no se generará una ignición espontánea, ya que el crudo presente no es lo suficientemente reactivo a la temperatura de yacimiento.

Una variable que se debe considerar es el tiempo de retardo, que se define como el tiempo requerido para que ocurra la ignición, estableciendo si es necesaria una posible asistencia para la ignición, o si por el contrario tendrá ignición espontánea. Este tiempo puede estimarse mediante la ecuación de Tadema y Weijdemá (1970)¹⁴:

$$T_a = (\rho c)^* \frac{M_{O_2} T_R^2 \left(1 + \frac{2RT_R}{E}\right)}{\varphi_f \rho_o S_o Q K_o p^n_{O_2} \frac{E}{R}} * e^{\frac{E}{RT_R}} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$(\rho c)^* = (1 - \varphi_f) \rho_s c_s + \varphi_f S_o \rho_o c_o + \varphi_f S_w \rho_w c_w \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

φ_f = porosidad.

ρ_o = Densidad del aceite.

c_o = Capacidad calorífica del aceite.

S_o = Saturación de aceite.

¹³ Ibid., p. 1

¹⁴ TADEMA, H.J. y WIJEDMA, J. Spontaneous Ignition of Oil Sands. The Oil and Gas Journal. 1970.

ρ_w = Densidad del agua.
 c_w = capacidad calorífica del agua.
 S_w = Saturación de agua.
 ρ_s = Densidad de la roca.
 c_s = Capacidad calorífica de la roca.
 M_{O_2} = Masa molecular de O_2 .
 T_R = Temperatura de yacimiento.
 $K_0 p^n_{O_2}$ = Factor pre exponencial.
 E = Energía de activación.

La expresión descrita por Tadema y Weijdemá supone que todo el calor liberado por las reacciones de oxidación se usa para calentar la formación localmente, lo que quiere decir que no hay pérdidas de calor a las formaciones adyacentes.

La ecuación para el cálculo del tiempo de retardo es independiente de la temperatura de ignición, pero sí está sujeta tanto a la temperatura inicial del yacimiento como a los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación.

1.1.2 Ignición Espontánea Asistida o Ignición Química. Si las condiciones iniciales del yacimiento no son las ideales para que se presente la ignición de manera espontánea o en un intervalo de tiempo adecuado, se presenta la alternativa de inyectar compuestos químicos¹⁵ que reaccionen exotérmicamente. Algunos de ellos pueden ser sustancias o mezclas que se oxidan fácilmente y liberan más calor que el aceite nativo al oxidarse.

Lo primordial es que los reactivos se puedan llevar de forma segura hasta la cara del pozo, dentro de la formación. Un método común de ignición química consiste en inyectar una cantidad de combustible fácilmente oxidable dentro de la formación, en los alrededores del pozo inyector.¹⁶ Es importante, sin embargo,

¹⁵ SHALLCROSS, David. *Op.Cit.*

¹⁶ LIZCANO, Humberto. *Op.Cit.*

que el fluido catalizador no sea inyectado tan lejos dentro de la formación, debido a que el frente de combustión establecido podría avanzar hacia el pozo inyector.¹⁷

1.2 ZONAS QUE SE FORMAN EN UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU CONVENCIONAL.

La combustión in situ se sostiene inyectando aire u oxígeno al yacimiento de forma continua. Este proceso se desarrolla en dos etapas. La primera es transitoria, donde ocurre la ignición a temperatura de yacimiento, y la segunda es una etapa de propagación, en la cual se generan una serie de zonas que se van desplazando en el yacimiento, tal como se ilustra en la Figura 1.

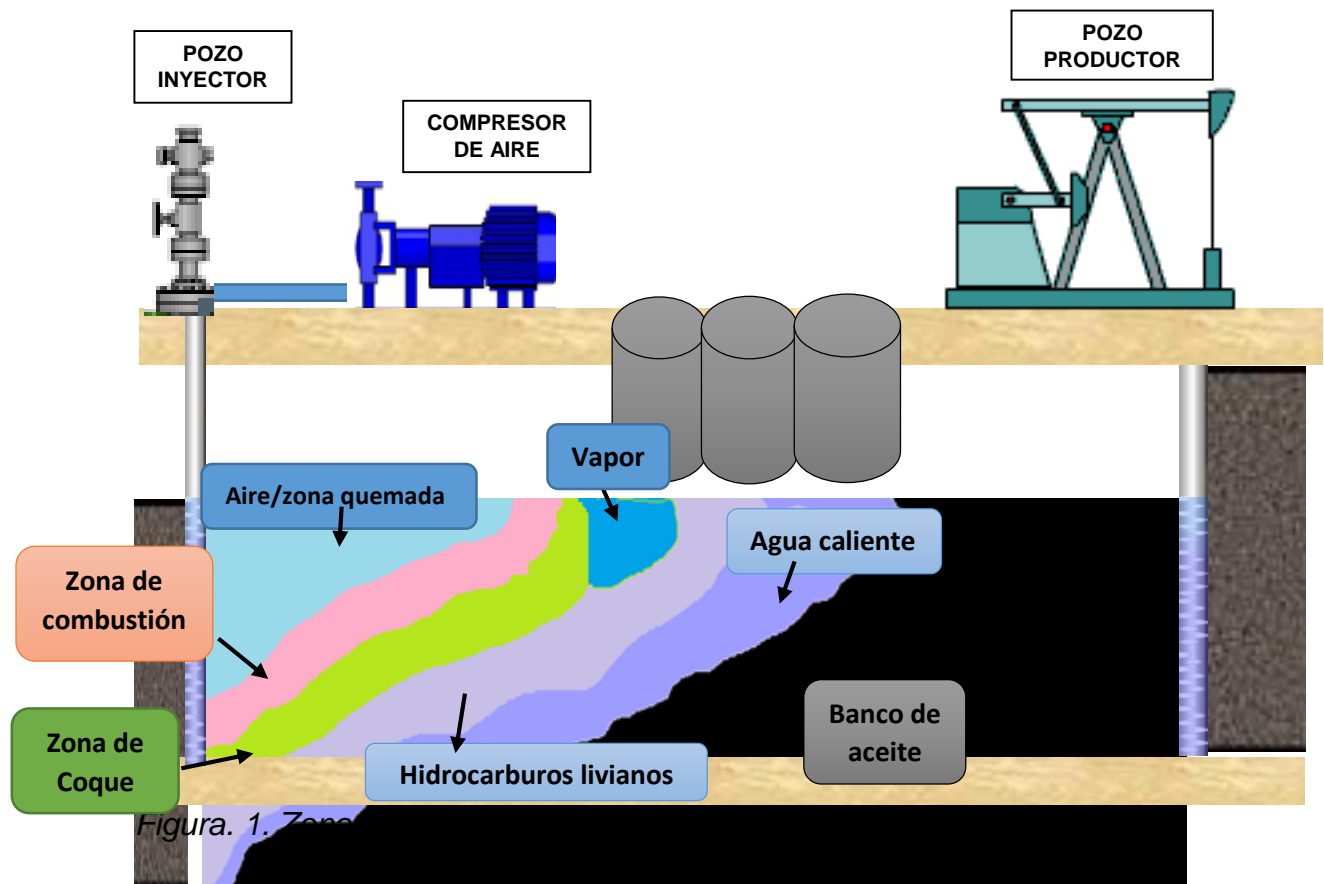


Figura. 1. Zonas

¹⁷ Igniting a Carbonaceous Stratum for In Situ Combustion II. Inventor: KLEIN, F. y DEAN, M., United States. Patent No. 3.400.763, September 10, 1968.

¹⁸ PALACIO, Carlos. Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías. Tesis de pregrado en ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2005.

ZONA QUEMADA. Primera zona después del pozo inyector, también llamada zona de arena limpia. Por esta zona pasa constantemente el aire que se inyecta al yacimiento, por lo que la temperatura se va reduciendo desde la temperatura de combustión por pérdidas por conducción hacia las formaciones adyacentes. Debido a la extensa exposición a temperaturas altas, esta zona puede sufrir alteraciones minerales.¹⁹

ZONA DE COMBUSTIÓN: Es una región delgada donde el oxígeno reacciona con el combustible o coque, lo cual lleva a la liberación de energía, agua y productos de combustión como dióxido de carbono y monóxido de carbono. Esta oxidación ocurre a la temperatura más alta del proceso (315° C - 648° C).²⁰

ZONA DE CRAQUEO TÉRMICO. Debido a la cercanía con la zona de combustión, en esta región se generan dos procesos: la vaporización de los componentes más livianos del crudo, los cuales se condensan para luego mezclarse con el crudo original aguas abajo, y el proceso de pirólisis de los compuestos más pesados, el cual produce gases hidrocarburos, residuos sólidos orgánicos, dióxido y monóxido de carbono.²¹

ZONA DE VAPOR. El agua connata evaporada de las zonas ubicadas aguas arriba se comienza a condensar en esta región. La temperatura dominante es de aproximadamente de 177 °C a 315 °C y es función de la presión parcial del vapor en la mezcla de gases.²²

¹⁹ MENDOZA, Clara. Desarrollo de un modelo cinético para la predicción del comportamiento oxidativo de un crudo colombiano en el proceso de combustión IN SITU como método de recobro de crudos pesados. Trabajo de grado en ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2014, p. 59.

²⁰ MACÍAS, Nadia y PINZÓN, Alberto. Evaluación de la relación de inyección agua-aire crítica para un proceso de combustión IN SITU húmeda a partir de pruebas de tubo de combustión. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2015, pp. 34-35

²¹ Ibid, p. 35.

²² Ibid, p. 35.

ZONA DE BANCO DE AGUA. Esta zona se forma después de la zona de vapor por transferencia del calor sensible a la formación e incorporación del agua condensada del vapor al medio poroso, resultando en una saturación de agua mayor a la inicial.

ZONA DE BANCO DE ACEITE. Esta zona se encuentra después del banco de agua, conteniendo en ella la mayor parte de los componentes livianos y el aceite que ha sido desplazado en las anteriores zonas, generando una mayor saturación de aceite que la inicial.

ZONA NO ALTERADA. Se refiere a la zona que aún no ha sido afectada o alterada, aunque presenta un incremento en la saturación de gas debido al paso de los gases de combustión, que se mueven rápidamente hacia el pozo productor.

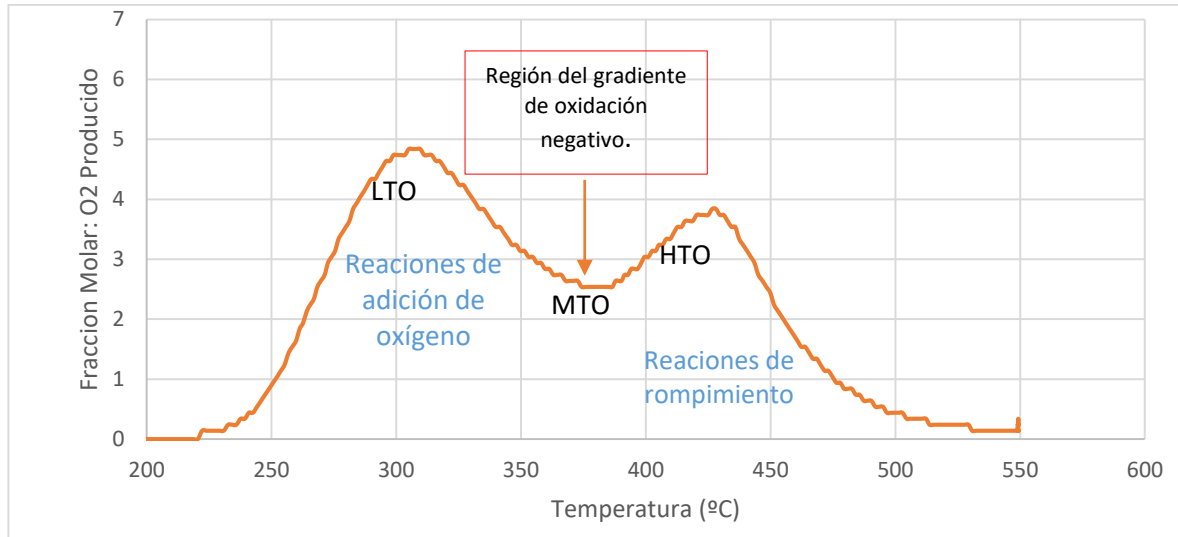
1.3 REACCIONES QUÍMICAS ASOCIADAS A LA COMBUSTIÓN IN SITU

Las reacciones químicas asociadas a procesos de CIS son numerosas y se presentan en diferentes rangos de temperatura²³. En general, con el fin de simplificar los estudios, los investigadores han agrupado estas reacciones en tres clases: oxidación a baja temperatura (LTO); oxidación a temperatura intermedia (MTO); y oxidación a alta temperatura (HTO)²⁴. Esta clasificación se hace únicamente basado en los rangos de temperatura de ocurrencia con la finalidad de simplificar el modelo cinético. A continuación se presenta una gráfica de consumo de oxígeno que se obtiene como resultado a nivel de laboratorio.

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 GREEN, Don & WILLHITE, G Paul; "Enhanced Oil Recovery, Libro Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2003.

Figura. 2 Tasa de consumo de oxígeno, resultados obtenidos en una prueba RTO realizada por ECOPETROL – ICP.



Reacciones LTO

Para estas reacciones en un crudo pesado, el oxígeno inyectado no se consume en gran medida, como se consumiría en un crudo liviano. Las temperaturas que alcanzan estas reacciones van desde 132 °C a 160 °C²⁵, produciendo compuestos parcialmente oxigenados tales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, peróxidos y en menor proporción óxidos de carbono, los cuales reaccionan rápidamente y se polimerizan entre ellos para formar compuestos más pesados e indeseables, así como una parte de coque²⁶. La pseudo-reacción química que a menudo se utiliza para representar la reactividad en este régimen se presenta a continuación:

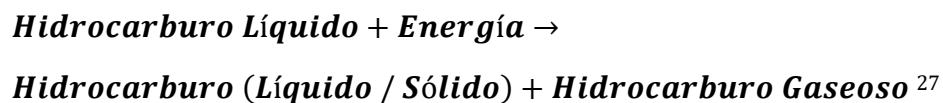


Reacciones MTO

²⁵ RUIZ, María. *Op.Cit.*

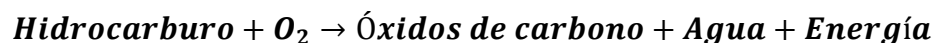
²⁶ MUÑOZ, Diego y GIRALDO, Fernando. Análisis cualitativo del proceso de combustión In Situ aplicado a un crudo colombiano a partir de pruebas ARC (Calorimetría de ritmo acelerado). Trabajo de grado en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2011, p. 17.

Al incrementarse la temperatura del yacimiento (aproximadamente a 200 °C-300 °C), se inicia la reacción endotérmica de pirólisis, la cual consta de tres pasos. El primero de ellos es la deshidrogenación, en la cual la molécula de hidrocarburo es despojada de átomos de hidrógeno, dejando intactos los átomos de carbono. Seguido a ello ocurre el craqueo térmico, donde se logra el rompimiento de enlaces carbono-carbono de las moléculas más pesadas del hidrocarburo. Esto permite que se junten una cantidad determinada de átomos de carbono para formar el combustible o coque, el cual se caracteriza por ser un componente rico en carbono. El coque es un factor clave para el proceso de combustión *in situ*, ya que será utilizado para el mantenimiento del frente de combustión. Por último, ocurre el proceso de condensación, donde el número de átomos de carbono en la molécula de hidrocarburo incrementa, lo cual permite la formación de compuestos más pesados. La pseudo-reacción que resume este régimen puede escribirse como:



Reacciones HTO²⁸

Estas reacciones heterogéneas (gas-sólido, gas-líquido) se producen por el contacto entre el oxígeno del aire inyectado y el coque, presentándose a temperaturas superiores a los 343 °C. Estas reacciones son las encargadas de mantener el frente de combustión consumiendo todo, o casi todo el oxígeno en fase gaseosa. La pseudo-reacción química característica de este régimen se presenta a continuación:



²⁷ DANGON, Juan, y MORA, Silvia. Evaluación del efecto de la saturación de agua durante la ignición de un proceso de combustión *in situ* en un yacimiento de crudo pesado. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2017, p. 22.

²⁸ *Ibíd.*

1.4 CINÉTICA DE REACCIONES QUÍMICAS

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.²⁹

Para caracterizar las pseudo-reacciones descritas anteriormente, se requiere determinar la velocidad de reacción, la cual refleja la tasa de consumo de un reactivo o aparición de un producto.³⁰

La tasa de oxidación de crudo en un medio poroso, R_c , puede ser descrita como se muestra a continuación³¹:

$$R_c = - \frac{dC_f}{dt} = k P_{O_2}^a C_f^b \quad \text{Ecuación 3}$$

Los efectos cuantitativos de la temperatura sobre la velocidad de una reacción se pueden estudiar con base en la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 4}$$

A: Factor de frecuencia, es decir la probabilidad de que exista una colisión efectiva.

E_a: Energía de activación

T: temperatura absoluta

R: constante de los gases

A través de esta ecuación es viable fijar la relación existente entre la temperatura y la velocidad a la cual avanza una reacción, ya que permite calcular la constante de velocidad a partir de una medición de temperatura, conociendo el factor de

²⁹ CHICUTA, A. TREVINSON, O. Experimental Study on In-situ Combustion of Brazilian Heavy Oil. UNICAMP-SPE 122036. 2009.

³⁰ SARARHI, Partha. In Situ Combustion Handbook: Principles and practices. Tulsa: National Petroleum Technology Office. Department of Energy, 1999.

³¹ BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986.

frecuencia y la energía de activación, los cuales son específicos para cada reacción. Esta ecuación se ajusta de manera adecuada a un amplio rango de temperaturas y es contemplada como una muy buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura. Para el caso en el cual las temperaturas son bajas, las reacciones se hacen mucho más sensibles a la temperatura.³²

1.5 ESTUDIOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.

Los experimentos de oxidación con rampa de temperatura y los de oxidación en celda isotérmica permiten la determinación de parámetros cinéticos para el estudio de la CIS.

1.5.1 Generalidades de Prueba Experimental de Oxidación con Rampa de Temperatura (RTO). Una de las pruebas más utilizadas para evaluar la cinética del proceso de CIS es la de oxidación con rampa de temperatura (RTO por sus siglas en inglés). La finalidad de esta prueba es determinar el comportamiento oxidativo del hidrocarburo bajo estudio en el rango de temperaturas comprendido entre la inicial del yacimiento y una posterior al pico de combustión. Esto incluye las reacciones de adición de oxígeno, las de pirólisis o craqueo térmico y las reacciones de combustión.³³

1.5.2 Prueba Experimental de Celda Isotérmica. Para determinar la cinética de oxidación del crudo en la matriz del yacimiento, es posible basarse en esta prueba experimental, la cual consiste en la determinación de la velocidad de reacción bajo condiciones controladas, particularmente a temperatura constante. La velocidad de reacción es determinada a partir del cambio en el contenido de oxígeno con

³² PALMA, Jorge. Procedimiento para el ajuste de variables involucradas en procesos de combustión in situ. Universidad Industrial de Santander. 2011.

³³ RUIZ, María, BOTTIA, Hernando y MUÑOZ, Samuel. Cinética de procesos de combustión in situ: Una discusión de los modelos cinéticos. En: Universidad Industrial de Santander, 2014, vol. 12, no. 1, p. 3.

respecto al que se inyectó inicialmente a la celda. La prueba se repite a varias temperaturas y dos niveles de presión.³⁴

La unidad de oxidación isotérmica del ICP está conformada por una celda con control de temperatura isotérmica, donde se aloja una mezcla aceite-roca, un totalizador y un analizador de gases (CO, CO₂, y O₂).

Los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación parcial se determinan utilizando una celda de oxidación isotérmica equipada con un reactor discontinuo de 220 ml, en el que se carga un sistema altamente diluido de fluido en roca para evitar fenómenos de difusión y asegurar que la reacción sea regulada por la cinética (Jacques G. Burger, 1976, Dabbous y Fulton, 1974).^{35 36}

Una vez seleccionadas las condiciones de operación y aprobada la prueba de fugas, se inicia el calentamiento del reactor en atmósfera de nitrógeno, hasta alcanzar la temperatura de operación. Al llegar a este punto se inicia el flujo de aire hacia la celda hasta llegar la presión de operación. A continuación, se bloquea la entrada al reactor y se deja reaccionar el tiempo seleccionado en las condiciones de operación.

El sistema mencionado se deja reaccionar por 24 horas o por una duración diferente si el diseño así lo requiere, para el desarrollo de la prueba experimental lo ideal es dar la mayor duración posible, con la finalidad de que se adicione todo el oxígeno que el hidrocarburo puede tomar. Al final de ese tiempo, se descarga el reactor y se cuantifica la cantidad de gas utilizando un totalizador de gas. También se cuantifica la composición restante de oxígeno, CO₂ y CO formados con un analizador de gas infrarrojo.³⁷

³⁴ DANGON, Juan y MORA, Silvia. *Op.Cit.* p. 33.

³⁵ BOTTIA, Hernando, et al. Ignition evaluation of the in-situ combustion process in the Chichimene field. Bucaramanga: Ecopetrol, 2016. pp. 2-3.

³⁶ BURGER. Jacques. Spontaneous Ignition in Oil Reservoir. En: Society of Petroleum Engineers Journal, 1976, vol. 16, no. 2, pp. 73-81.

³⁷ *Ibíd.* p. 3.

Finalmente, se representa la tasa de consumo de oxígeno por masa de aceite cargada en el reactor en función del inverso de la temperatura, y por una regresión lineal, se hallan los parámetros cinéticos ajustados a la expresión de Arrhenius. El ensayo termina al llegar al tiempo seleccionado para el experimento en el diseño. Luego se inicia la despresurización del reactor, que debe realizarse en caliente y lentamente para evitar bajas en la temperatura en el reactor.³⁸

1.6 ESQUEMA DE REACCIONES

Para crear un modelo cinético de reacción se requiere plantear un esquema de reacciones, además de definir el valor de cada uno de los parámetros cinéticos tales como el factor de frecuencia, la energía de activación y el orden de reacción que se asocia a cada una de las reacciones propuestas.³⁹

Al plantear un esquema de reacción se deben identificar los regímenes de reacción, que en oxidación de combustibles se dividen típicamente en la región de adición de oxígeno, la región de formación de coque y la región donde se consume el combustible. Investigadores como Hayashitani et al⁴⁰, Fassihi⁴¹, Cinar⁴², Chen⁴³, entre otros, han planteado esquemas de reacciones para la oxidación de crudos.

Para el presente trabajo se emplea el esquema planteado por Cinar, escogido debido a que este se caracteriza por el uso de dos reacciones de combustión, con el fin de reproducir los picos de consumo de oxígeno de las regiones de oxidación a temperaturas bajas y altas. Este modelo de reacción se compone de cuatro

³⁸ DANGON MOLANO, Juan Camilo; MORA URIBE, Silvia Juliana. *Op.Cit.* p. 23.

³⁹ OCHOA, Adriana y ORDOÑEZ, Andrea. Evaluación de los efectos del enmallado en el modelamiento numérico del proceso de combustión in situ. Trabajo de grado de ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2011.

⁴⁰ HAYASHITANI, M., BENNION, D., DONNELLY, J. and MOORE, R. Thermal cracking models for Athabasca oil sands. Annual Fall Technical Conference and Exhibition Proceedings. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1978, pp. 1–3.

⁴¹ FASSIHI, Mohammad. Analysis of Fuel Oxidation In-Situ Combustion Oil Recovery. Stanford: Stanford University, 1981.

⁴² CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis. Stanford: Stanford University, 2011, p. 201.

⁴³ CHEN, X., CHEN, Z., MOORE, R., MEHTA, S. and URSENBACH, M. Kinetic Modeling of the In Situ Combustion Process for Athabasca Oil Sands. In: Society of Petroleum Engineers, 2014, no. 170150

pseudo-reacciones, una para cada régimen de reacción, como se muestra a continuación:

Tabla 1. Esquema de reacciones escogido.

Régimen de Reacción	Reacción Estequiométrica
Reacción de adición de oxígeno	$\text{Aceite muerto} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Coque1} + \text{H}_2\text{O}$
Reacción de baja temperatura	$\text{Coque1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Reacción de craqueo térmico	$\text{Coque1} \rightarrow \text{Coque2}$
Reacción de combustión	$\text{Coque2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$

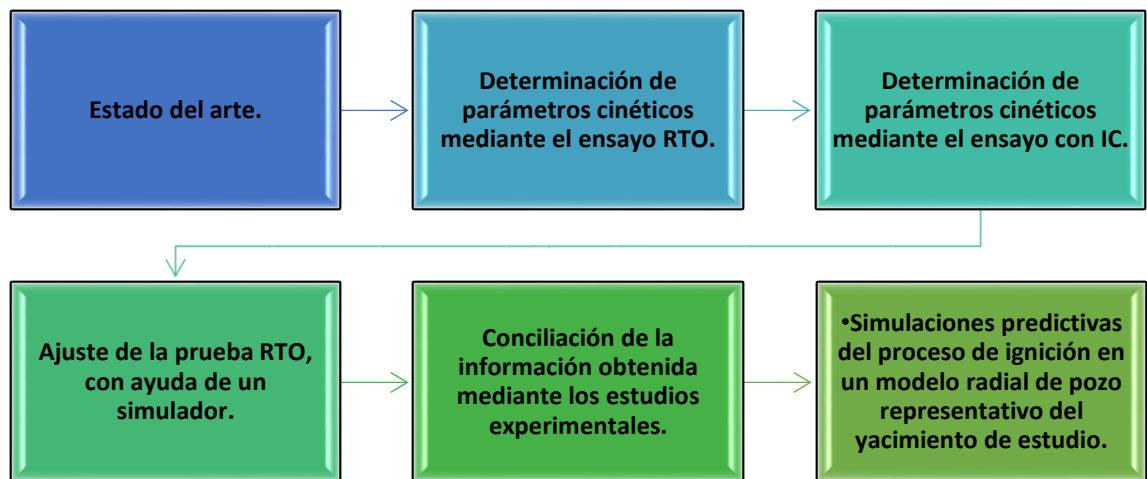
Este modelo de reacciones presenta reacciones de formación de dos especies de coque diferentes una para la región de adición de oxígeno (Coque 1) y otra para la de craqueo térmico (Coque 2).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DE ANÁLISIS CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN IN SITU.

En este capítulo se describen con más detalle los experimentos de oxidación en celda isotérmica (IC) y en reactor con rampa de temperatura (RTO). Adicionalmente, se detallan los métodos de análisis de información experimental para la determinación de los parámetros cinéticos para la ignición de un crudo colombiano. Estas dos metodologías han sido adoptadas y modificadas por el ICP

de Ecopetrol S.A. para dar apoyo a los pilotos de combustión in situ de la compañía.

Figura. 3 Metodología general para el estudio de la cinética de las pruebas experimentales



Como se puede apreciar en la figura anterior, para el estudio de la cinético se emplearon dos pruebas experimentales, las cuales son la fuente de información en la determinación de los parámetros cinéticos, finalmente, Se simularon las condiciones del yacimiento por medio de un software especializado a partir de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales, con el fin de determinar su comportamiento.

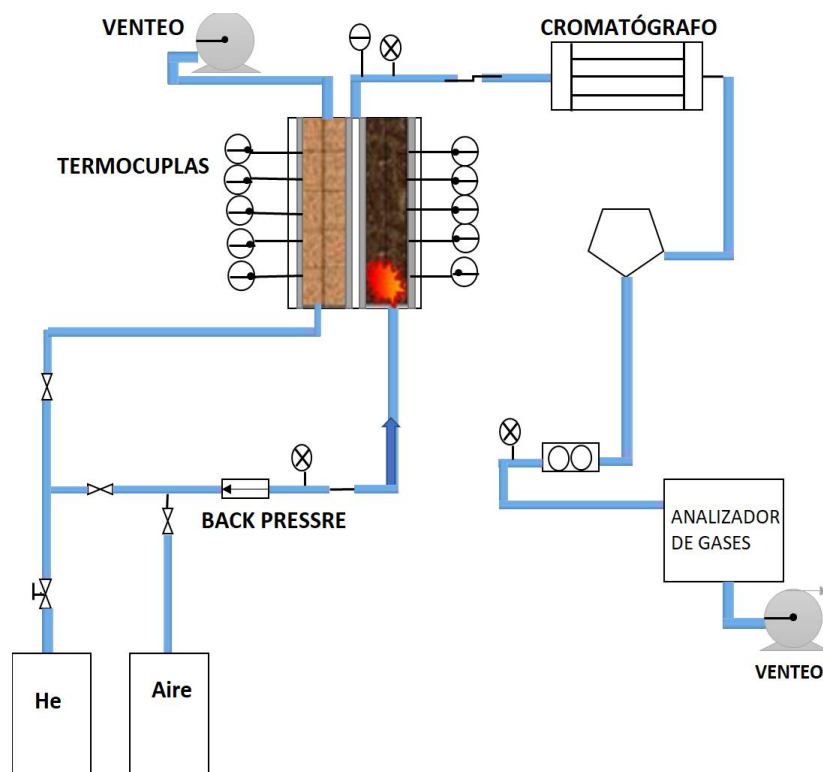
2.1 PRUEBA DE OXIDACIÓN CON RAMPA DE TEMPERATURA (RTO)

Los experimentos RTO permiten la identificación de los regímenes de oxidación característicos de un proceso de CIS. Para el correcto análisis cinético deben formularse como mínimo dos pseudo-reacciones, con el objetivo de que en una de ellas, el combustible se deposite, y en la otra, haga combustión. El análisis cuantitativo se realiza partiendo de la concentración de los efluentes producidos a lo largo de la prueba, particularmente la fracción de oxígeno (de lo cual se puede estimar su tasa de consumo) y de óxidos de carbono, así como su evolución a medida que la temperatura del sistema se incrementa y el combustible se deposita y se consume.

2.1.1 Parámetros Claves de la Prueba RTO. Un experimento RTO debe diseñarse para obtener información sobre los regímenes de reacción, a través de concentraciones medibles y confiables de los gases efluentes, que sean resultado de la cinética y que no se vean enmascaradas por otros factores como transferencia de calor o de masa excesivos. A continuación, se listan una serie de parámetros que deben considerarse en el diseño para maximizar la información útil de los experimentos.

2.1.2 Metodología Experimental Prueba RTO. En la Figura 4 se presenta el esquema general de un reactor RTO. Los resultados de la prueba constan fundamentalmente de: perfiles de temperatura, tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales.

Figura. 4. Esquema de la metodología experimental de la prueba RTO ⁴⁴



La celda cinética (reactor activo) consiste principalmente en un reactor unidimensional (flujo axial) tubular tipo PFR (Plug Flow Reactor) de lecho empacado, que opera a condiciones adiabáticas (aislado), en el cual se realiza un monitoreo de la temperatura a lo largo del reactor mediante termocuplas (en cinco puntos en el centro del núcleo). Además, usando cromatografía de gases se determinan los perfiles de concentración de los productos de la reacción. El calor se suministra por medio de calentadores (calentamiento controlado), los cuales se ubican de tal manera que se asegure la transferencia de calor uniforme a lo largo del reactor.⁴⁵

Los resultados de la prueba consisten principalmente en perfiles de temperatura y de producción de gas inerte como N₂ o He (en la fase inicial), tasas de consumo

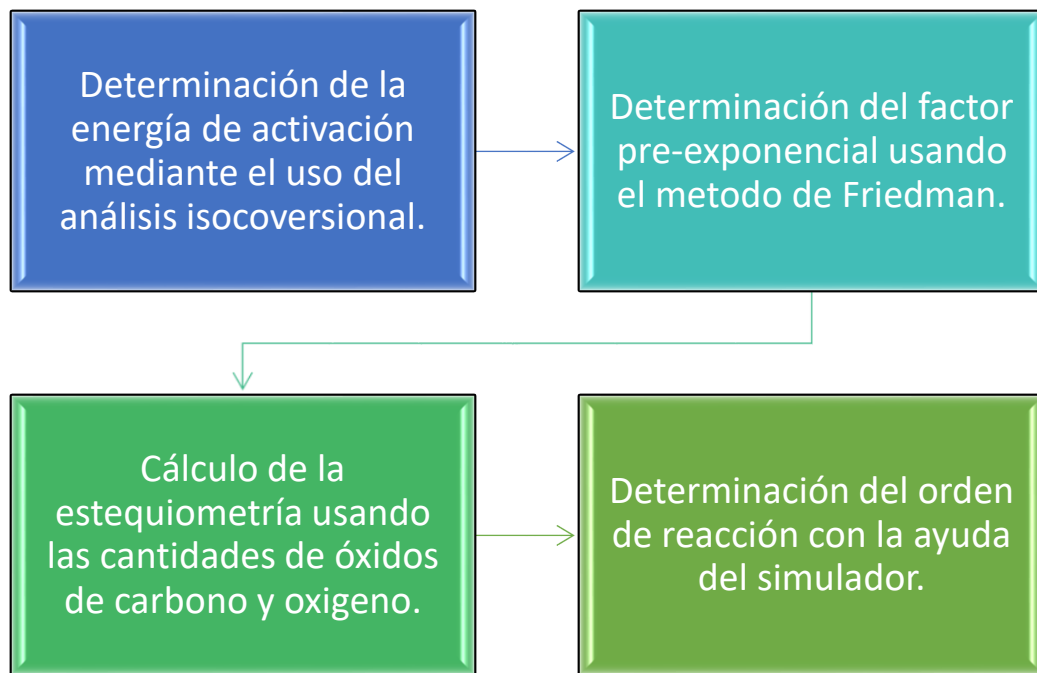
⁴⁴ RUIZ, María. *Op.Cit.* p. 39.

⁴⁵ MOORE, G., LAURSEN, C., BELGRAVE, J., URSENBACH, M. and METHA, R. *In situ Combustion: New Ideas for an Old Process*. Calgary: University of Calgary. Department of chemical & petroleum engineering, 1994, vol. 11, pp. 1-33.

de oxígeno, producción de dióxido de carbono y monóxido de carbono, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales.⁴⁶

2.1.3 Metodología Para la Determinación de Parámetros Cinéticos Prueba RTO. Para la obtención de cada uno de los parámetros cinéticos, se implementan diferentes teorías expuestas por diferentes autores. El orden en el que se determinaron se expone en la siguiente figura.

Figura. 5. Metodología Para la Determinación de Parámetros Cinéticos Prueba RTO .



Para el análisis de la cinética del proceso, se hace uso del principio isoconversional, el cual se explica a continuación.

2.1.3.1 Principio Isoconversional. Para la determinación de los parámetros cinéticos, a través de métodos convencionales, se requiere asumir a priori un esquema de reacciones y probar su validez en un solo ensayo RTO. Esto puede

⁴⁶ J.H.BAE. Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods. In: Society of Petroleum Engineers, no. 6173.

resultar en modelos ajustados con poca capacidad predictiva, particularmente cuando existen incertidumbres en los datos de la prueba, pero se toman como valores reales. Por esta razón se prefiere usar el método isoconversional, ya que permite determinar la energía de activación independiente del modelo de reacciones y de la tasa de calentamiento. Además, el principio isoconversional evita el uso de esquemas complejos realizando experimentos a diferentes tasas de calentamiento (de 3 a 5), permitiendo parametrizar la reacción, eliminando la dependencia de los órdenes de reacción.⁴⁷

El principio isoconversional, se basa en la teoría de Arrhenius, sobre la velocidad de reacción. El postulado indica que la velocidad de reacción se puede escribir en función de un factor de conversión. Este valor de conversión, indica la relación entre el consumo total de oxígeno a lo largo de la prueba RTO y el consumido en un tiempo determinado (Cinar)⁴⁸. De esta manera, la conversión es un valor que oscila entre 0 y 1⁴⁹.

Según la ecuación de Arrhenius, la velocidad de reacción puede ser expresada en función del factor de conversión según la siguiente ecuación

$$-\frac{dX}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} * f(X) \quad \text{Ecuación 5}$$

Extrayendo el logaritmo de la ecuación 4, se tiene:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln(A) + \ln[f(X)] - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 6}$$

El principio isoconversional afirma que, a un valor de conversión constante, la velocidad de reacción es sólo una función de la temperatura.

⁴⁷ VARGAS, Andrés. Implementación del método isoconversional como herramienta diagnóstica para un modelo cinético de reacción propuesto a un proceso de combustión in situ en un crudo colombiano. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2016, p. 13.

⁴⁸ CINAR, Murat. *Op.Cit.*

⁴⁹ *Ibid.*

La energía de activación se puede obtener a partir del principio isoconversional, graficando el logaritmo natural del factor de conversión versus el inverso de la temperatura, donde el intercepto es representado por la siguiente ecuación.

$$m = \ln(A) + \ln[f(X)] \quad \text{Ecuación 7}$$

X= conversión

E_x=Energía de activación a una conversión determinada

T_x= Temperatura absoluta a una conversión determinada

m= intercepto

Una vez obtenida la energía de activación, se deben graficar estos valores versus el factor de conversión o contra la temperatura promedio. La gráfica que se construye se denomina *fingerprint*, y es a partir de la cual se infieren las características de oxidación/combustión del fluido en estudio. Además, se logran identificar las zonas donde se encuentran las reacciones dominantes, reacción de adición de oxígeno, reacción de oxidación a bajas temperaturas, región de gradiente negativo y región de oxidación a temperaturas altas, como se puede apreciar en la figura 2 (capítulo 1, sección 1.3).

2.1.3.2 Metodología para la determinación del factor pre-exponencial⁵⁰. Para realizar el cálculo del factor pre-exponencial se utiliza el planteamiento de Friedman⁵¹. Este se basa en una corrección matemática de los resultados obtenidos experimentalmente, y se muestran en la tabla 2. Estos modelos de reacción representan unas correlaciones para la aproximación del modelo de reacciones (Vyazovkin)⁵².

⁵⁰ PADILLA, Jorge, TRUJILLO, Marta y NIZ, Eider. Aproximación del factor pre-exponencial empleando el principio isoconversional. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, y Ecopetrol S.A., 2016, A.A. 4185.

⁵¹ FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia (1964), 6 (1), 183 - 195.

⁵² VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Birmingham: Springer, 2015.

Tabla 2. Modelos de reacción para determinación del factor pre-exponencial

MODELO DE REACCION	Código	F(X)
Ley de Potencia	P4	$4X^{3/4}$
Ley de Potencia	P3	$3X^{2/3}$
Ley de Potencia	P2	$2X^{1/2}$
Ley de Potencia	P 2/3	$2/3X^{-1/2}$
Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{3/4}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{2/3}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{1/2}$
Difusión en una dimensión	D1	$1/2X^{-1}$
Difusión en dos dimensiones	D2	$[- \ln(1 - X)]^{-1}$
Difusión en tres dimensiones	D3	$3/2(1 - X)^{2/3} [1 - (1 - X)^{1/3}]^{-1}$

2.1.3.3 Metodología para la determinación de la estequiometría de reacciones . Considerando el esquema de reacciones a utilizarse (Cinar) ⁵³ para realizar el ajuste numérico de los ensayos RTO se requiere de balancear las reacciones presentes. Las dos reacciones de combustión y la de craqueo térmico fueron balanceadas a partir de las relaciones CO₂/O₂ y CO/CO₂ promedio, tomando como base la información de uno de los ensayos RTO. Por otra parte, para la reacción de adición se acude a la cantidad de oxígeno ingresado al reactor para lograr su equilibrio. A continuación, se llevará a cabo el balance genérico de las reacciones mencionadas anteriormente.

2.1.3.3.1 Balance estequiométrico general de las reacciones de combustión⁵⁴. Empleando la producción histórica de gases reportada en las pruebas RTO, se determinaron las relaciones $m = \frac{CO_2}{CO}$ y $n = \frac{O_2}{CO_2}$ promedio para las regiones de oxidación de bajas y altas temperaturas.

⁵³ CINAR, M. *Op.Cit.*, p. 201

⁵⁴ CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis. Stanford: Stanford University, 2011, p. 151.

La reacción que se presenta a continuación hace referencia a la región de baja temperatura o LTO, en donde una parte del combustible presente en el yacimiento reacciona con el oxígeno inyectado para formar monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, como se muestra en la siguiente reacción:



A cada componente de la reacción se le asignan las letras a, b, c, d, los cuales representan coeficientes a determinar con las siguientes relaciones:

$$m = \frac{CO_2}{CO} ; n = \frac{O_2}{CO_2} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$a = \frac{1}{(1+m)} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$b = \frac{m}{(1+m)} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$c = \frac{(2mn-1-2m)}{(1+m)} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$d = \frac{mn}{(1+m)} \quad \text{Ecuación 12}$$

Una vez realizados cada uno de los cálculos, se procede a construir la reacción estequiométrica para LTO. Este mismo procedimiento se realiza para balancear la ecuación estequiométrica HTO. Para balancear esta ecuación, se debe tener en cuenta, la selección de nuevos valores de m y n, los cuales deben estar en un rango de altas temperaturas.

Para realizar el balance de la reacción de adición de oxígeno, se hace uso de la cantidad de aceite que se introduce en el reactor y de las moles de O₂ presentes a bajas temperaturas (zona LTO) para la determinación de la cantidad de oxígeno

que reacciona y el Coque 1 producido. Una vez determinada la cantidad de oxígeno, se realiza el balance para el coque1, y para el agua.

Para finalizar, se realiza el balance de la ecuación de craqueo térmico, con el uso de los pesos moleculares de cada una de las especies

2.1.3.3.2 Metodología para un nuevo ajuste de la estequiometría⁵⁵

1. MODIFICACIÓN REACCIÓN LTO

Es imperativo recordar que los pesos moleculares de las especies Coque 1 y Coque 2, resultan del balance estequiométrico de las reacciones. Por lo tanto, variar los términos n y m conllevaría modificar los pesos moleculares de dichas especies. Por lo anterior, los cambios realizados en el balance estequiométrico de las reacciones de combustión se ejecutaron teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Conservar los pesos moleculares calculados inicialmente para las especies Coque1 y Coque 2, así como la relación $\frac{CO_2}{CO}$, ya que sobre esta existe menor incertidumbre
- Variar la relación $\frac{O_2}{CO_2}$, partiendo del hecho de que el O₂ participa tanto en reacciones de adición y combustión.
- Para que el balance cierre, se deben modificar las moles de H₂O.

2.2 PRUEBA DE OXIDACIÓN CON CELDA ISOTÉRMICA

Los análisis de oxidación en celda isotérmica permiten, entre otras cosas: identificar la reactividad del crudo, evaluar condiciones de ignición y determinar la cinética de las reacciones a emplear durante la simulación del proceso.⁵⁶ A continuación se presenta el desarrollo de la metodología experimental general para la ejecución de una prueba con celda de oxidación isotérmica.

⁵⁵ ECOPETROL. Opcit.

⁵⁶ PADILLA, Jorge. *Op.Cit.* p. 40.

2.2.1 Metodología Experimental Prueba Celda Isotérmica (IC) La siguiente tabla muestra de manera general cada uno de los pasos a seguir durante una prueba experimental con IC para llegar a la obtención de datos necesarios para el cálculo de parámetros cinéticos.

Tabla 3. Metodología de experimentación para la celda de oxidación isotérmica.⁵⁷

METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN	1. Montaje de la respectiva muestra para desarrollo de la prueba experimental	Preparación del sistema roca-crudo	
	2. Respectiva preparación del equipo experimental	Ajustes correspondiente de los equipos experimentales y de las respectivas pruebas de fugas	
	3. Establecimiento y aplicación del diseño experimental	Inicio del proceso experimental (oxidación del hidrocarburo) y toma de datos	
	4. Análisis de resultados	Tiempos	Determinación de parámetros cinéticos
	Temperaturas		
	Presiones		
	Estimación de moles		

2.2.2 Determinación de Parámetros Cinéticos Para Celda Isotérmica Las pruebas experimentales fueron llevadas a cabo por personal del ICP previo a la iniciación de este estudio. La ventana operativa del sistema que se implementó para este proyecto es la reportada por Dangon y Mora⁵⁸. Para las pruebas experimentales se trabajaron dos presiones: una a 1200 psi y otra a 3800 psi. Además, se variaron las tasas de calentamiento, y se fijó el tiempo de prueba en 24 horas.

La velocidad específica de reacción se puede determinar a través de parámetros conocidos en cada ensayo realizado, por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{p \cdot v \cdot [O_{2i} - O_{2f}]}{t} * \frac{1}{ZRT} * \frac{MO_2}{MOil} \quad \text{Ecuación 13}$$

⁵⁷ LIZCANO, Humberto. Determinación del mecanismo de ignición, del tiempo de retardo y de los efectos del aceite de linaza para la inyección de aire en el campo Chichimene. Bucaramanga: Ecopetrol, 2015. P 18.

⁵⁸ DANGON, Juan y MORA, Silvia. *Op.Cit.*

Donde:

K = velocidad específica de reacción

P = presión absoluta (bar)

V = volumen de la celda (cm³)

O_{2i} = Cantidad de oxígeno al inicio de la prueba, contenido en el aire cargado a la celda (0.209 en fracción molar).

O_{2f} = Cantidad de oxígeno al final del ensayo, contenido en el gas dentro de la celda (promedio de lecturas del analizador de gas).

t = Tiempo

Z = factor de compresibilidad

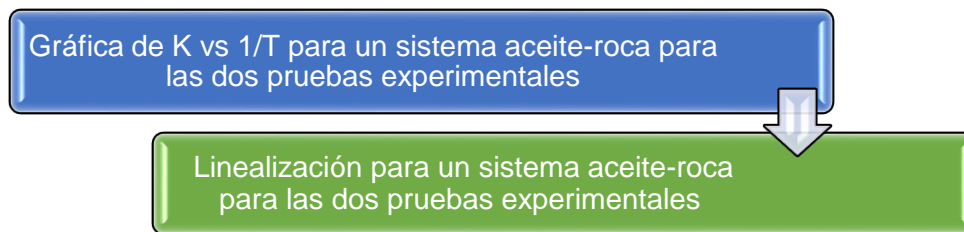
R = Constante de los gases

T = Temperatura en K

MO_2 = Masa molar del oxígeno (g/mol)

MO = Masa de aceite (g)

Figura. 6. Procedimiento gráfico para determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas IC.



Seguidamente se determinan mediante regresión las ecuaciones de cada una de las gráficas, de donde se extraen los valores de energía de activación y orden de reacción.

2.3 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DESVIACIÓN EN UN AJUSTE NUMÉRICO

El cálculo de los porcentajes de desviación, se basa en un porcentaje de error relativo cuadrático, calculado de la siguiente manera:

$$Error\ relativo = \sum \left[\frac{y-x}{y} \right]^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

y= Dato experimental

x=Dato calculado

La suma se realiza recorriendo todos los puntos de una curva en un intervalo de interés. Se utilizaron los valores de fracción molar del oxígeno producido, en función del tiempo para experimentos RTO.

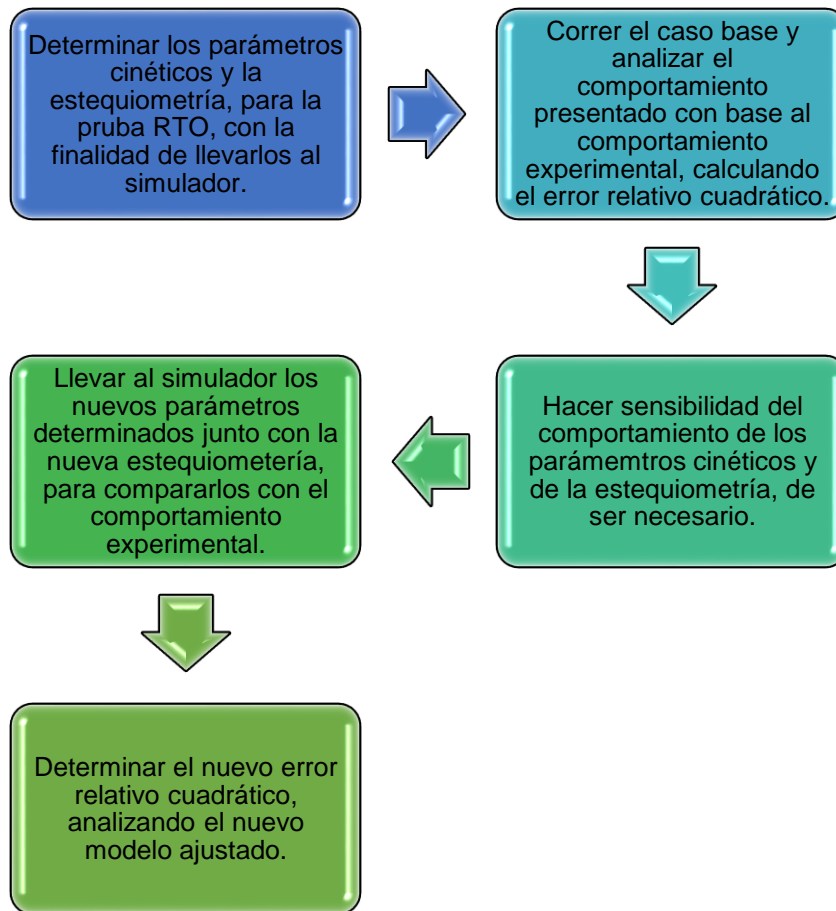
2.4 METODOLOGÍA PARA EL AJUSTE Y CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS IC y RTO POR MEDIO DE UN SIMULADOR TÉRMICO DE YACIMIENTOS.

Para poder lograr la conciliación de las pruebas de celda isotérmica y de reactor con rampa de temperatura, se emplea un simulador térmico de yacimientos. Como primera medida se presenta la metodología del ajuste de la prueba RTO, que consiste en la variación de parámetros cinéticos hasta alcanzar valores simulados más ajustados al experimento. Seguidamente se presenta la metodología de conciliación de ambas pruebas para la zona de ignición.

2.4.1 Metodología Para el Ajuste de la Prueba RTO . Para esto se seleccionaron como variables de ajuste la estequiometría del esquema de reacciones y el factor pre-exponencial. Lo anterior debido a que estas variables permiten ajustar el comportamiento de la curva de consumo de oxígeno, a la vez que se presenta alta incertidumbre. Por otra parte, se decide conservar los valores de energía de activación calculados mediante el *fingerprint* y manteniendo el orden de reacción

como 1.0 a lo largo de todas las variaciones realizadas. A continuación, en la siguiente figura, se presenta la metodología para lograr dicho ajuste

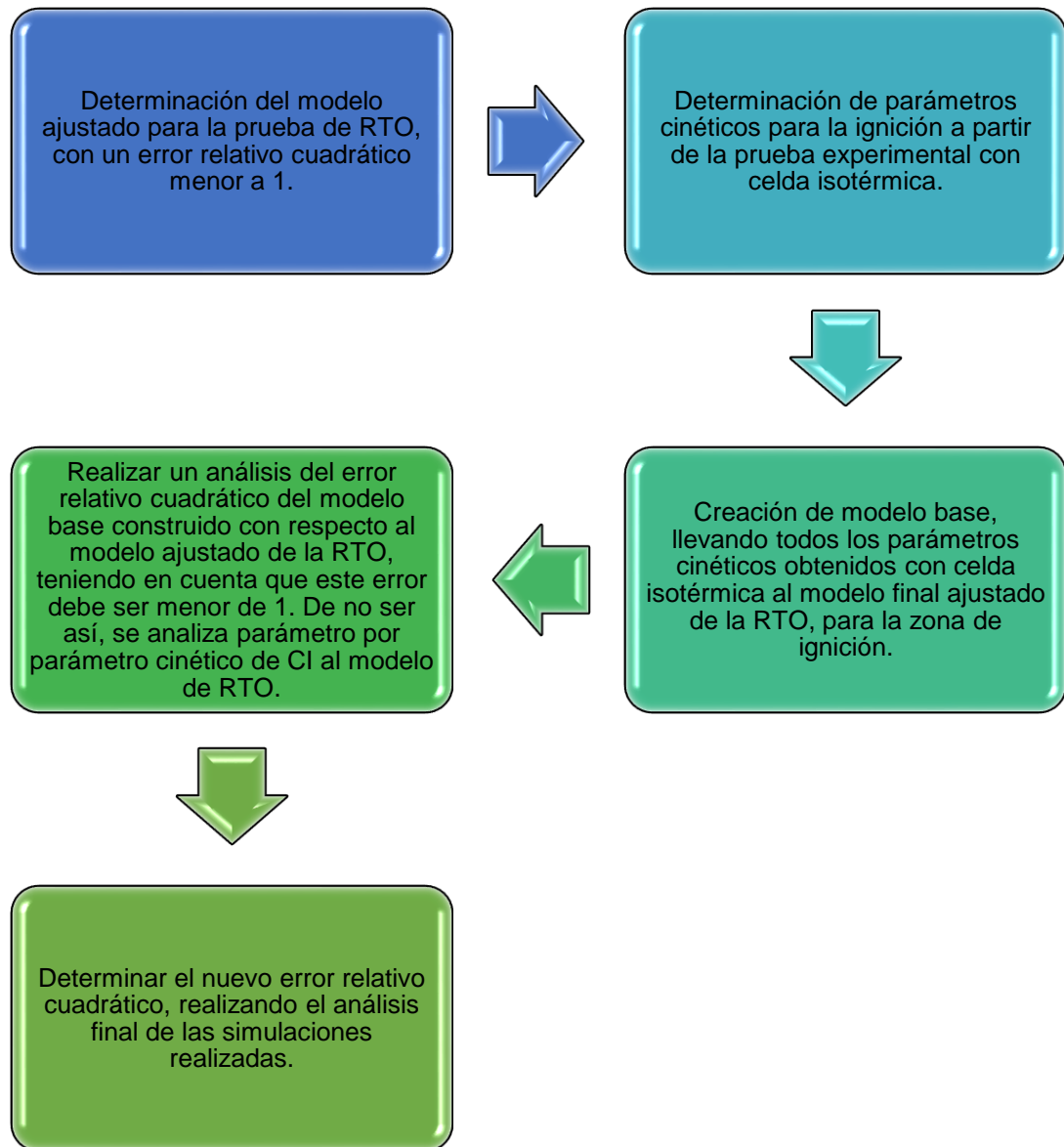
Figura. 7. Metodología para el ajuste numérico de los ensayos RTO



Este procedimiento se repite hasta alcanzar una aproximación de la curva de consumo de oxígeno de la prueba analizada con respecto de la experimental, tomando como criterio un valor de error relativo cuadrático menor a 1.

2.4.2 Metodología General Para la Conciliación de las Pruebas Experimentales Celda Isotérmica y RTO. Para realizar la conciliación de las pruebas experimentales, se plantea la siguiente metodología general:

Figura. 8. Metodología general Para la Conciliación de las Pruebas Experimentales Celda Isotérmica y RTO.



Se debe señalar, que el modelo encontrado durante el ajuste de estas dos pruebas experimentales es único para el caso analizado, ya que tiene en cuenta las características específicas del campo de estudio.

3. RESULTADOS DEL CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA PUEBAS IC Y RTO.

A continuación, se determinan los parámetros cinéticos calculados a partir de cada una de las pruebas experimentales realizadas, cuya metodología se encuentra detallada en el capítulo dos. Además, se presenta un nuevo procedimiento para el cálculo de la estequiometría y el factor pre-exponencial, los cuales se eligen variables de ajuste de la concentración de oxígeno de una prueba RTO. También se reportan los cálculos correspondientes al análisis de los ensayos IC.

3.1 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS CON BASE EN PRUEBAS RTO

Para determinar los regímenes de reacción que se forman en un proceso CIS se sigue la metodología explicada en el capítulo 2 (sección 2.1.3) El principio isoconversional decreta que la velocidad de reacción puede apuntar en función de un factor de conversión, el cual es una relación entre el consumo total de oxígeno a lo largo de un ensayo RTO y el consumido a un tiempo determinado (Chen, 2012)⁵⁹. Por lo tanto, el factor de conversión es un valor entre 0 y 1, eliminando la dependencia de los órdenes de reacción. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Los regímenes de reacción que se producen en un proceso de CIS se especifican en el capítulo 1. Estos regímenes se pueden observar en la figura 10 y son:

⁵⁹ CHEN, B. Investigation of In Situ Combustion Kinetics Using the Isoconversional Principle. Ph.D Thesis, Stanford University, 2012.

1) Reacciones de LTO. Se desarrollan a temperaturas bajas, obteniendo un valor de energía de activación igual a 120 kJ/mol. En esta reacción se obtiene un bajo consumo de oxígeno.

2) reacción es la de craqueo térmico o de formación del combustible (MTO), de donde se infiere un valor de energía de activación de 80 kJ/mol. A medida que se incrementa la temperatura, el hidrocarburo sufre de un proceso de pirólisis, en el cual ocurre la deposición del combustible.

3 Región de reacciones de temperaturas altas (HTO), de donde se deriva un valor de energía de activación de 140 kJ/mol. En estas reacciones se espera que todo el carbono reaccione para formar dióxido de carbono. La energía que se produce en forma de calor ayuda a sostener y propagar el frente de llama.

Figura. 9. Fingerprint determinado a partir de pruebas experimentales RTO.

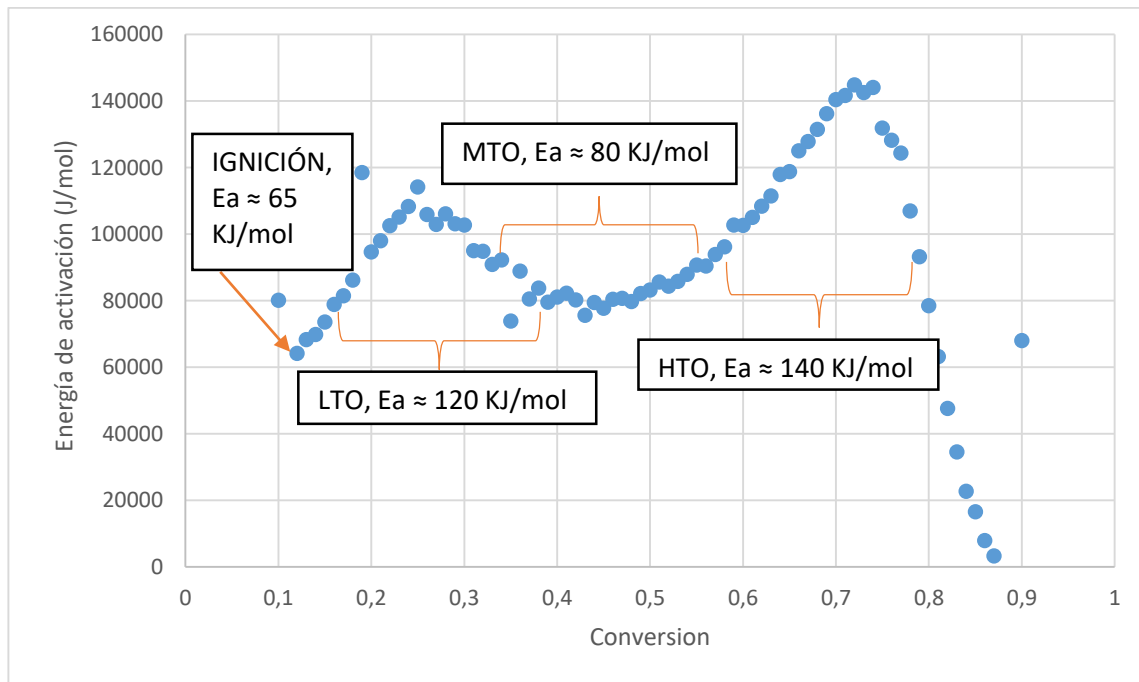


Tabla 4. Energía de activación para cada región de oxidación, interpretación del Fingerprint.

Reacción	Ignición	LTO	MTO	HTO
E_a , KJ/mol	65	120	80	140

Es importante resaltar que los valores tomados son una aproximación del promedio del área bajo la curva de cada una de las zonas predominantes durante el proceso de CIS.

3.1.1 Resultados de la Determinación del Factor Pre-Exponencial. A continuación, se presenta la tabla de resultados para la determinación del factor pre-exponencial. Estos datos son obtenidos al seguir la metodología propuesta en el capítulo 2 (sección 2.1.3.2).

Tabla 5. Resultados, modelos de reacción empleados para determinación del factor pre-exponencial.

Modelo de Reacción	Código	Factor Pre-exponencial, min^{-1}		
		Región LTO	Región MTO	Región HTO
Friedman	-	8.45E+10	5.45E+07	9.97E+12
Ley de Potencia	P4	3.65E+10	9.70E+07	1.26E+16
Ley de Potencia	P3	3.13E+10	6.63E+07	2.98E+16
Ley de Potencia	P2	2.55E+10	4.00E+07	4.54E+14
Ley de Potencia	P2/3	6.14E+10	1.86E+07	6.08E+11

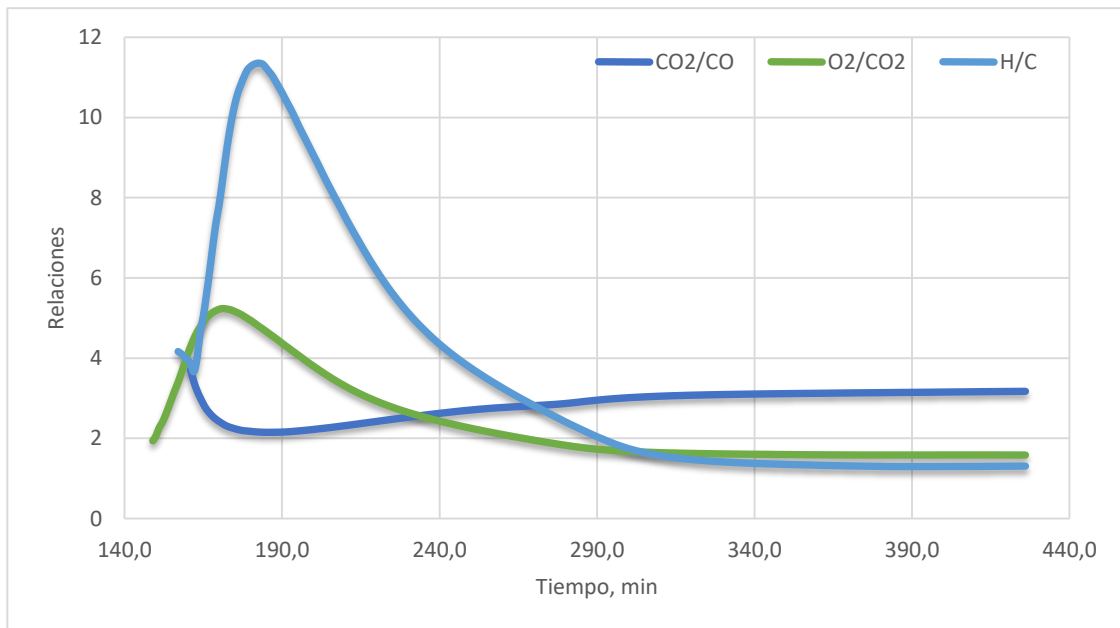
Una vez determinados los valores del factor pre-exponencial para cada uno de los regímenes de reacción, se procede a establecer el valor del orden de reacción. Para el caso del presente trabajo se asume el orden de reacción como 1, frecuentemente usado en la literatura para la oxidación de crudo pesado⁶⁰. Cada uno de los valores determinador para el factor pre-exponencial, están sometidos a futuras variaciones, de ser necesario, para realizar el respectivo modelo ajustado.

⁶⁰ LIZCANO, Humberto. *Op.Cit.*

3.1.2 Resultado del Cálculo de la Estequiometría de Reacciones Para RTO. El estudio del comportamiento de la estequiometría que conforma el esquema de las reacciones descritas anteriormente (reacción de adición, reacción de combustión a bajas temperaturas, reacción de craqueo térmico y reacción de combustión a altas temperaturas), las cuales están involucradas en el proceso de CIS, se deben tener en cuenta las relaciones $m = CO_2/O_2$ y $n = O_2/CO_2$ tanto para la zona de altas temperaturas como en zona de bajas temperaturas.

3.1.2.1 Determinación de la Reacción de Oxidación LTO. Se calcularon los parámetros descritos anteriormente para balancear la reacción de la siguiente manera:

Figura. 10. Representación gráfica de las relaciones H/C, CO₂/CO y O₂/CO₂.



La obtención de los valores para las relaciones $m = \frac{CO_2}{CO}$ y $n = \frac{O_2}{CO_2}$ se hace uso de la figura 10, hallando el valor promedio para cada relación tanto en la zona de

bajas como altas temperaturas. Además, se calculan los valores de los pesos moleculares de cada una de las especies:

Tabla 6. Valores pesos moleculares de cada especie

Componente	Peso Molecular, (g/mol)
Coque1	17.209
Coque2	13.7
O₂	32.0
CO₂	44.0
CO	28.0
H₂O	18.0
Oil	473.5

Para la determinación de la reacción estequiométrica para bajas temperaturas LTO, se inicia calculando cada uno de los parámetros m y n , con el fin de iniciar el balance



$$m = 2.66 ; n = 2.98$$

Posterior a esto, se determinan cada uno de los coeficientes estequiométricos, para cada especie:

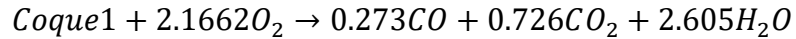
$$a = \frac{1}{(1 + m)} = 0.273$$

$$b = \frac{m}{(1 + m)} = 0.726$$

$$c = \frac{(2mn - 1 - 2m)}{(1 + m)} = 2.605$$

$$d = \frac{mn}{(1 + m)} = 2.166$$

Reemplazando cada uno de los valores determinados para la reacción estequiométrica de la región LTO, quedaría:



Posteriormente, se determina el valor para el peso molecular del coque 1. La relación hidrógeno-carbono en el coque se calcula de la siguiente manera:

$$x = \frac{2(2mn - 1 - 2m)}{(1 + m)} = 5.209$$

El valor para el peso molecular del coque 1 para la región de LTO es, entonces:

$$MW_{(\text{coque1})} = 17.209 \text{ g/mol}$$

Como se puede apreciar, el peso molecular para el coque 1 está por fuera de los rangos posibles para un hidrocarburo. En un coque real, la relación H/C debe ser de no más de 2, pues se supone que el coque es altamente deshidrogenado. Lo típico sería que fuera menor a 1 (entre carbono puro y carbón).

La alta relación H/C es algo normal en la zona LTO encontrado en la literatura, que aunque no tiene sentido físico desde el punto de vista de una combustión pura, dada la variedad de reacciones de distinto tipo, suele ser representativo de esta pseudo-reacción. Este comportamiento se puede evidenciar de igual manera en la tesis desarrollada por Padilla (2016).⁶¹

3.1.2.2 Determinación de la Reacción de Combustión HTO. Para el cálculo de la reacción de HTO, se sigue el mismo procedimiento que se implementó para LTO, teniendo en cuenta que los valores para m y n deben estar en un rango de temperatura mayor.



⁶¹ PADILLA. Jorge. *Op.Cit.*

$$m = 3.11 ; n = 1.71$$

Se calcula cada uno de los coeficientes estequiométricos, para cada especie:

$$a = \frac{1}{(1 + m)} = 0.24$$

$$b = \frac{m}{(1 + m)} = 0.76$$

$$c = \frac{(2mn - 1 - 2m)}{(1 + m)} = 0.83$$

$$d = \frac{mn}{(1 + m)} = 1.29$$

Reemplazando cada uno de los valores determinados para la reacción estequiométrica de la región HTO, quedaría:



$$x = \frac{2(2mn - 1 - 2m)}{(1 + m)} = 1.66$$

El valor para el peso molecular del coque 2 para la región de HTO es:

$$MW_{(\text{coque2})} = 13.7 \text{ g/mol}$$

3.1.2.3 Determinación de la Reacción de Adición . Para la determinación de la cantidad de oxígeno que reacciona y el Coque 1 producido, se hace uso de la cantidad de aceite que se introduce en el reactor y de las moles de O₂ presentes a bajas temperaturas (zona LTO).



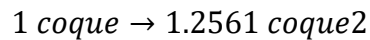
$$x = \frac{\text{moles de } O_2}{\text{masa de aceite (gr)} / M_{w_{oil}}} = 9.5$$

Una vez determinada la cantidad de oxígeno, se realiza el balance para el coque1, y para el agua, obteniendo como resultado la siguiente reacción estequiométrica:

Reacción de adición



3.1.2.4 Determinación de la Reacción de Craqueo Térmico. El balance de la ecuación de craqueo térmico se lleva a cabo simplemente con el uso de los pesos moleculares de cada una de las especies.



Estas reacciones determinadas se acogen a futuras modificaciones, para lograr un ajuste más cercano al experimental. Estas variaciones se realizan modificando las relaciones m y n, tanto para bajas como para altas temperaturas.

3.2 RESULTADO DE CÁLCULOS DE PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE PRUEBAS IC.

Aplicando la metodología descrita en el capítulo 2 (sección 2.2.2), se aplica la ecuación de velocidad específica de reacción para las dos pruebas trabajadas, que corresponden a una presión de 1200 psi y otra de 3800 psi.

La ventana operativa para la ejecución de la prueba experimental se presenta a continuación:

Tabla 7. Parámetros de operación para las pruebas celda de oxidación isotérmica a presión de 1200 psi para un sistema aceite - roca.⁶²

CONDICIÓN DE LA PRUEBA	CELDA
Gas inyectado	Aire
Temperaturas de los ensayos (°C)	100 – 120 - 140
Presión de Operación (Psig)	1200
Tiempo de la prueba (Horas en promedio)	24
Concentración de Oxígeno, % mol	20,94

Tabla 8. Parámetros de operación para las pruebas celda de oxidación isotérmica a presión de 3800 psi para un sistema aceite – roca⁶³.

CONDICIÓN DE LA PRUEBA	CELDA
Gas inyectado	Aire
Temperaturas de los ensayos (°C)	109,125,130, 150, 153
Presión de Operación (Psig)	3800
Tiempo de la prueba (Horas en promedio)	63,91 – 25,8 – 22,66 – 18,85 – 20,33
Concentración de Oxígeno, % mol	20,9

Estos ensayos fueron realizados al mismo sistema roca-fluido, por lo que deben poderse relacionar con el mismo modelo cinético. Los resultados correspondientes, se presentan en la tabla 9 y 10.

Tabla 9. Velocidades de reacción para el sistema aceite-roca de estudio a presión de 1200 psi

T° [K]	P [Psia]	DeltaO ₂ (fracción molar)	K (g O ₂ / g oil) s ⁻¹
372.32	1181.69	0.02288	1.1088E-06
390.52	1164.06	0.05338	2.4663E-06
410.93	1144.37	0.1041	4.5708E-06

⁶² DANGON MOLANO, Juan Camilo; MORA URIBE, Silvia Juliana. *Op.Cit.* p. 41.

⁶³ DANGON MOLANO, Juan Camilo; MORA URIBE, Silvia Juliana. *Op.Cit.* p. 41.

Tabla 10. Velocidades de reacción para el sistema aceite-roca de estudio a presión de 3800 psi

T° [K]	P[Psi]	DeltaO ₂ (fracción molar)	K
382.36	3918.19	0.0328	1.8673E-06

Teniendo los valores de velocidad específica de reacción, se procede a graficarlos contra el inverso de la temperatura (K). En las Figuras 11-13 se reportan las regresiones lineales, de donde es posible derivar los parámetros de la ecuación de Arrhenius para cada ensayo por separado.

Figura. 11. Gráfica de K vs 1/T para un sistema aceite-roca a 1200 psi

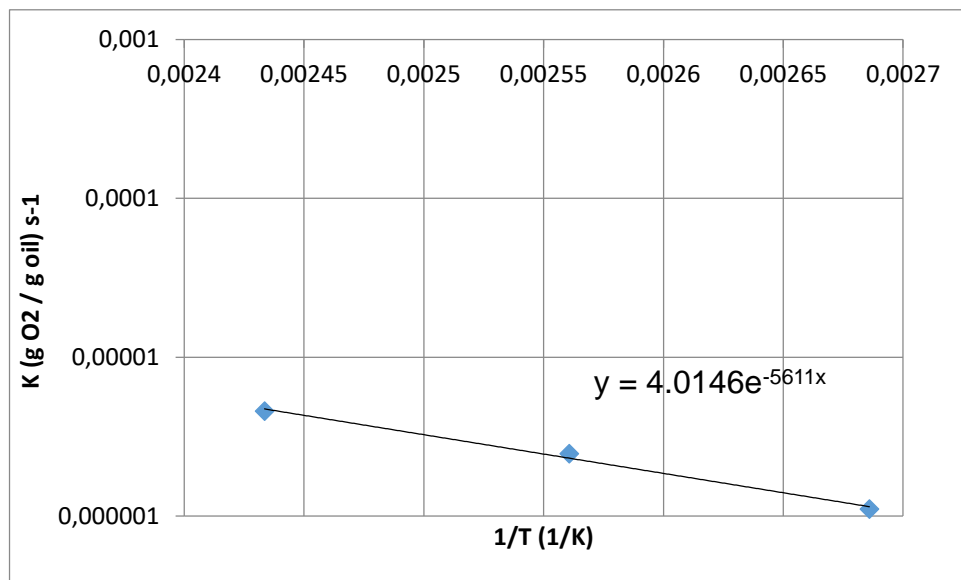
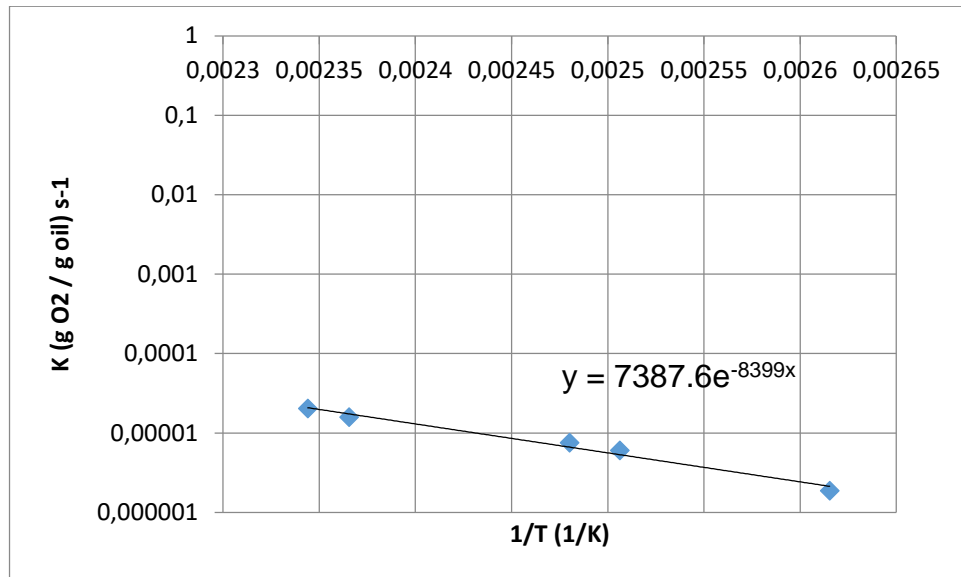
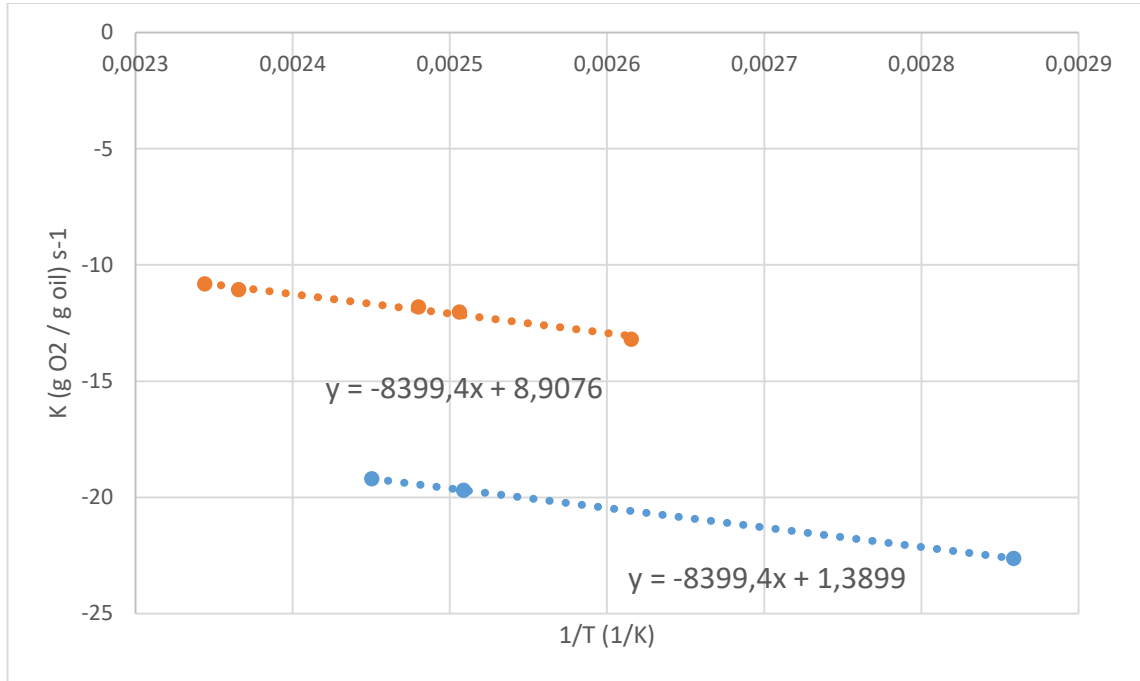


Figura. 12. Gráfica de K vs 1/T para un sistema aceite-roca a 3800 psi.



Para encontrar el modelo que represente la cinética de ambos niveles de presión, es necesario recordar que la energía de activación es independiente de la presión. En consecuencia, la misma pendiente debe trazarse para los datos de ambos experimentos. Esto implica una nueva regresión, cuyos resultados se muestran en la figura 13, y de la cual se puede obtener también el orden de reacción.

Figura. 13. Linealización para un sistema aceite-roca a 1200 psi y 3800 psi.



A partir de la figura 13 se obtienen los valores que corresponden al valor del factor pre-exponencial, la energía de activación y el orden de reacción, se reportan las siguientes tablas.

Tabla 11. Parámetros cinéticos del sistema a condiciones de 1200 psi.

Parámetro	Valor
$\ln [K_0 p_{O_2}^n]$	8.5309
$\frac{E}{R} [^\circ K]$	-8399.4
$K_{01} p_{1O_2}^n$ [gO2/ goil s]	5069.0

Tabla 12. Parámetros cinéticos del sistema a condiciones de 3800 psi.

Parámetro	Valor
$\ln [K_0 p_{O_2}^n]$	8.9076
$\frac{E}{R} [^\circ K]$	-8399.4
$K_{01} p_{1O_2}^n$ [gO2/ goil s]	7387.91

Los parámetros correspondientes serían:

Tabla 13. Parámetros cinéticos del sistema roca-fluido.

Parámetro	Valor
p_{1O_2} (psi)	1163.34
p_{2O_2} (psi)	3737.9
k_0	519.5586
n	0.3227
$\frac{E}{R}$ [°K]	-8399.4

Entonces la cinética completa para un sistema roca-aceite. es la siguiente:

$$K = 519.56 p_{O_2}^{0.3227} e^{\frac{-8399.4}{T}} \quad \text{Ecuación 15}$$

El crudo de estudio ha presentado un comportamiento dentro del rango encontrado en la literatura para los crudos pesado. El orden de reacción para aceites que se oxidan en el régimen LTO típicamente oscila entre cero y uno (0-1)⁶⁴, Para el caso de estudio se obtuvo un orden de reacción de 0,3227 al realizar el ajuste de la pendiente de los datos para el ensayo a 1200 psi.

4. AJUSTE Y CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS IC y RTO POR MEDIO DE UN SIMULADOR TÉRMICO DE YACIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE UN MODELO CINÉTICO

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos para los parámetros cinéticos de las pruebas de oxidación suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Además, se realiza una representación de estos valores por medio de un simulador térmico de yacimientos. Inicialmente se realiza un ajuste de la prueba RTO por medio de la metodología descrita (capítulo 2, sección 2.4.1), con el fin de alcanzar un modelo más representativo. Para este procedimiento fue utilizada la herramienta CMG/STARS.

⁶⁴ LIZCANO, Humberto. *Op.Cit.*

Inicialmente se muestra el comportamiento de la producción de oxígeno de la prueba de RTO simulada con los parámetros cinéticos que se obtuvieron en el capítulo 3 para dicho ensayo. Posteriormente se realiza un ajuste del desempeño experimental de dicha prueba. Seguidamente se usan los parámetros cinéticos obtenidos mediante la prueba de celda isotérmica (IC), para finalmente realizar una conciliación entre estos estudios experimentales para el rango de temperaturas en el que ocurre la ignición.

4.1 REPRESENTACIÓN DE CÁLCULOS DE PARÁMETROS CINÉTICOS PARA AJUSTE DE LA PRUEBA RTO CASO BASE

Para realizar el ajuste de los parámetros cinéticos para la RTO se siguió la metodología descrita en el capítulo 2. La descripción del enmallado, las propiedades petrofísicas del sistema, los parámetros de yacimiento y de pozos, así como las propiedades del aceite muerto se tomaron del modelo desarrollado por Padilla⁶⁵ para simular un experimento RTO.

Una vez especificado el modelo base de simulación, se continúa con la especificación del modelo de reacciones. Para este caso particular se empleó el esquema propuesto por Cinar⁶⁶ (Capítulo 1 sección 1.6). El modelo de reacciones escogido incluye cuatro reacciones (de adición, de baja temperatura, de craqueo térmico y de alta temperatura) y es el siguiente:

Tabla 14. Modelo de esquema de reacciones seleccionado.

RÉGIMEN DE REACCIÓN	REACCIONES
Reacción de adición	$Aceite\ muerto + O_2 \rightarrow Coque1 + H_2O$
Reacción de baja temperatura	$Coque1 + O_2 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$
Reacción de craqueo térmico	$Coque1 \rightarrow Coque2$

⁶⁵ PADILLA, Jorge. *Op.Cit.*

⁶⁶ CINAR, Murat. *Op.Cit.*

Reacción de combustión	$Coque2 + O_2 \rightarrow CO + CO_2$
------------------------	--------------------------------------

Luego de especificar el modelo de reacciones se realiza el cálculo de los pesos moleculares de los componentes Coque1 y Coque2, así como el valor de los coeficientes estequiométricos para las reacciones establecidas. Estos valores se presentan en la tabla 15.

Tabla 15. Peso molecular componentes esquema de reacción empleado.

Componente	Peso Molecular, (g/mol)
Coque1	17.209
Coque2	13.7
O₂	32.0
CO₂	44.0
CO	28.0
H₂O	18.0
Oil	473.48

Para permitir el balance de las reacciones de combustión para bajas y altas temperaturas, se requiere la implementación de las relaciones m y n, siguiendo la metodología presentada en el capítulo 2 (2.1.3.3.1), presentando los resultados en el capítulo 3, sección (3.1.2.1)

Para la energía de activación se utilizó el principio Isoconversional (capítulo 2, sección 2.1.3.1), mientras que el factor pre-exponencial fue calculado mediante el procedimiento descrito en la sección en el capítulo 2 (sección 2.1.3.2).

Tabla 16. Parámetros cinéticos empleados para realizar el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO. Modelo base.

Reacción de adición:

<i>Aceite muerto + 9.5O₂ → 20Coque1 + 24.0722H₂O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	1.0E+9
E _a [J/gmol]	6.5E+04
ΔH [J/gmol]	3.98E+06
Orden de reacción Oxígeno/ combustible	1/1
Reacción de Combustión LTO:	
<i>Coque1 + 2.166O₂ → 0.2737CO + 0.726 CO₂ + 2.605 H₂O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	8.45E+10
E _a [J/gmol]	1.2E+05
ΔH [J/gmol]	6.28E+05
Orden de reacción Oxígeno/ combustible	1/1
Reacción de craqueo térmico:	
<i>1Coque1 → 1.2561 Coque2</i>	
A [cm ³ /mol*min]	5.45E+07
E _a [J/gmol]	8.0E+04
ΔH[J/gmol]	0
Orden de reacción	1
Reacción de combustión HTO:	
<i>Coque2 + 1.29 O₂ → 0.2432CO + 0.7575CO₂ + 0.8259H₂O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	9.97E+12
E _a [J/gmol]	1.4E+05
ΔH [J/gmol]	2.72E+05
Orden de reacción Oxígeno/ combustible	1/1.08
A: Factor pre-exponencial E _a : Energía de activación ΔH: Entalpía	

Estos parámetros cinéticos, al ser llevados al simulador, muestran un comportamiento alejado del histórico de la prueba, como se puede apreciar en la figura 14.

Figura. 14. Consumo de oxígeno, ensayo con tasa de calentamiento de 1.5°C/min a 1200 psi: Simulación vs experimental.

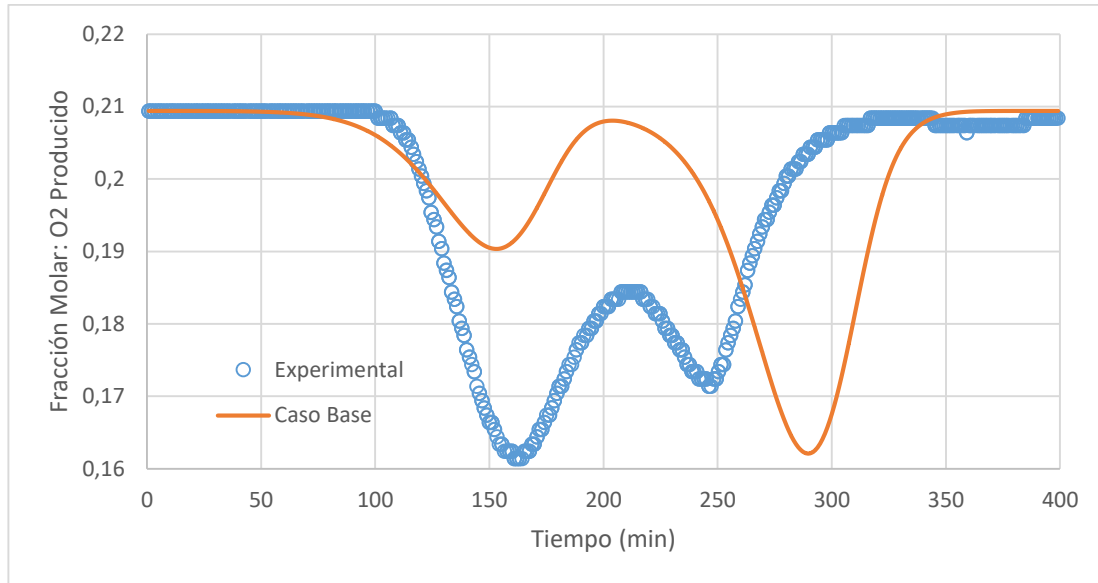


Tabla 17. Error relativo cuadrático para el caso base con respecto al histórico. Ajuste RTO.

Error relativo cuadrático	12,572
----------------------------------	---------------

Como se puede apreciar en la figura anterior, el comportamiento de la curva del caso base presenta dos picos de producción, sin embargo, en la zona de ignición, se inicia la reacción mucho antes de lo esperado. Este ajuste presenta un error relativo cuadrático del 12,572, lo cual indica que se puede seguir realizando modificaciones para poder reducir este error, por tanto, se realiza una sensibilidad de la estequiometría siguiendo la metodología descrita en el segundo capítulo (sección 2.4.1).

4.2 AJUSTE FINAL DE LA PRUEBA RTO

Empleando la metodología correspondiente (ver capítulo 2 sección 2.4.1), fue posible llegar a un óptimo nivel de ajuste numérico del comportamiento experimental examinado para el ensayo RTO con tasa de calentamiento de 1.5

°C/min. En la Tabla 16 se presentan los coeficientes estequiométricos finales y los parámetros cinéticos con los cuales se logró acercar más al comportamiento experimental; es importante mencionar que la energía de activación no fue variada, es decir, se mantuvieron los valores obtenidos mediante el *fingerprint*, a su vez, para estimar la entalpía de cada reacción se consideró que el calor liberado por el oxígeno consumido en cada reacción fue de 100 calorías por mol⁶⁷, por lo tanto, de ningún modo podría considerarse como una variable de ajuste. Sin embargo, esta variable está ligada a la cantidad de oxígeno presente en cada reacción.

Para realizar el ajuste numérico, se evaluaron como parámetros de adaptación, el factor de frecuencia, los coeficientes estequiométricos y el orden de reacción.

Tabla 18. Esquema de reacciones y parámetros cinéticos empleados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO. (Caso ajustado).

Reacción de adición:	
$Aceite\ muerto + 2O_2 \rightarrow 22Coque1 + 6.64H_2O$	
A[cm ³ /mol*min]	1E+9
E _a [J/gmol]	6.5E+04
ΔH[J/gmol]	8.37E+05
Orden de reacción Oxígeno/ combustible	1/1
Reacción de Combustión LTO:	
$Coque1 + 3O_2 \rightarrow 0.428CO + 1.2CO_2 + 2.787H_2O$	
A[cm ³ /mol*min]	9.2E+19
E _a [J/gmol]	1.2E+05
ΔH[J/gmol]	1.26E+06
Orden de reacción Oxígeno/ combustible (coque 1)	2.4/1.13
Reacción de craqueo térmico:	
$1Coque1 \rightarrow 1.355Coque2$	
A[cm ³ /mol*min]	4E+07
E _a [J/gmol]	8.0E+04
ΔH[J/gmol]	0
Orden de reacción	1.2

⁶⁷ PADILLA. Jorge. *Op.Cit.*

Reacción de combustión HTO: $\text{Coque}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 0.14\text{CO} + 0.4386\text{CO}_2 + 0.3762\text{H}_2\text{O}$	
A[cm ³ /mol*min]	2.21E+15
E _a [J/gmol]	1.4E+05
ΔH[J/gmol]	2.09E+05
Orden de reacción Oxígeno/ combustible (coque2)	1.33/1.08
A: Factor pre-exponencial E _a : Energía de activación ΔH: Entalpía	

Una vez definidos tanto la estequiometría como los parámetros cinéticos de cada una de las reacciones, se continúa con la validación de la información en el simulador obteniendo como resultado las figuras 15-17.

Figura. 15. Consumo de oxígeno ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

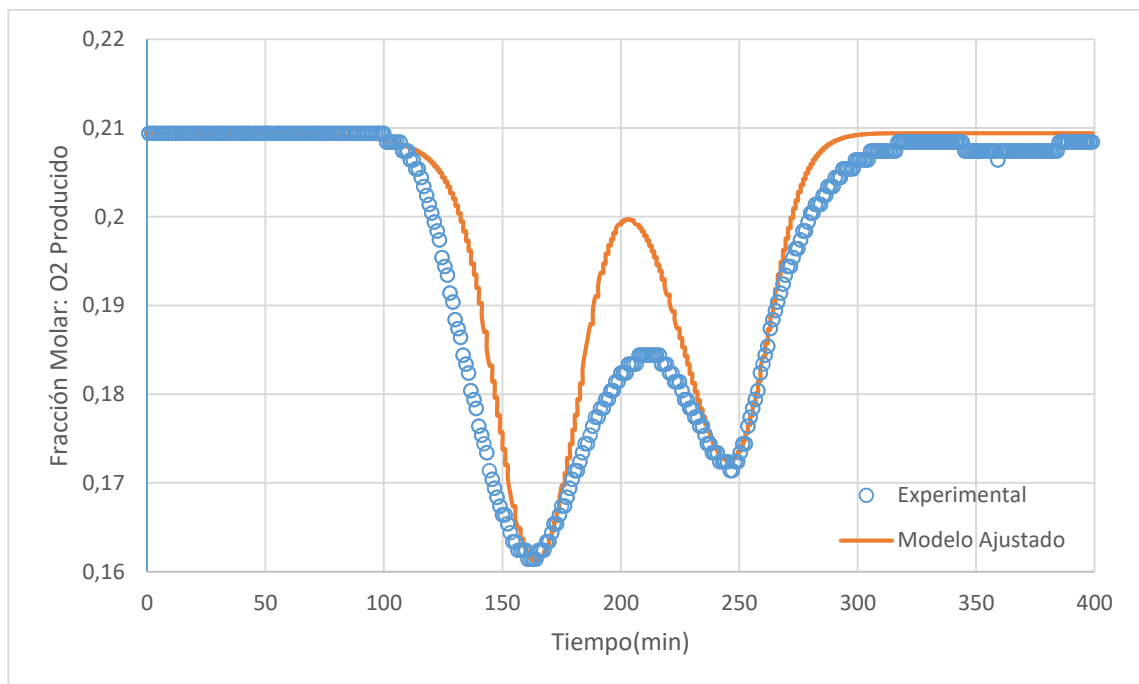


Tabla 19. Error relativo cuadrático para consumo de oxígeno ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

Error relativo cuadrático	0,635
Curva ajustada con respecto al comportamiento experimental	MODELO AJUSTADO

Como se puede evidenciar en las gráficas de producción de oxígeno tanto del modelo base como para el modelo ajustado se puede inferir que se logró una aproximación en el comportamiento del oxígeno consumido esto se puede evidenciar de manera más precisa con los porcentajes de error relativo cuadrático, siendo para el modelo base del 12.572% (ver tabla 17) y para el modelo ajustado 0.635 (ver tabla 19) por lo cual se concluye que la metodología planteada para el ajuste del ensayo RTO es la más cercana a implementar.

Asimismo, se presentan las gráficas de producción de óxidos de carbono (figuras 16-17) para el modelo ajustado:

Figura. 16. Producción de dióxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

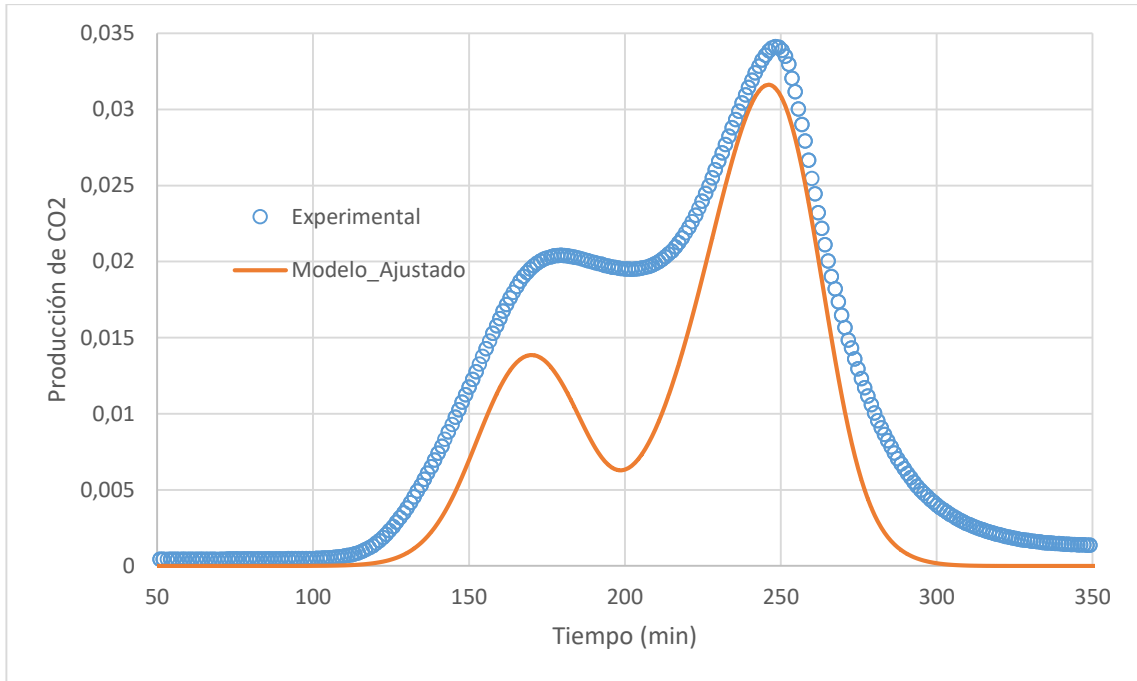


Tabla 20. Error relativo cuadrático para producción de dióxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

Error relativo cuadrático con respecto al comportamiento experimental	469,351
--	----------------

Figura. 17. Producción de monóxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

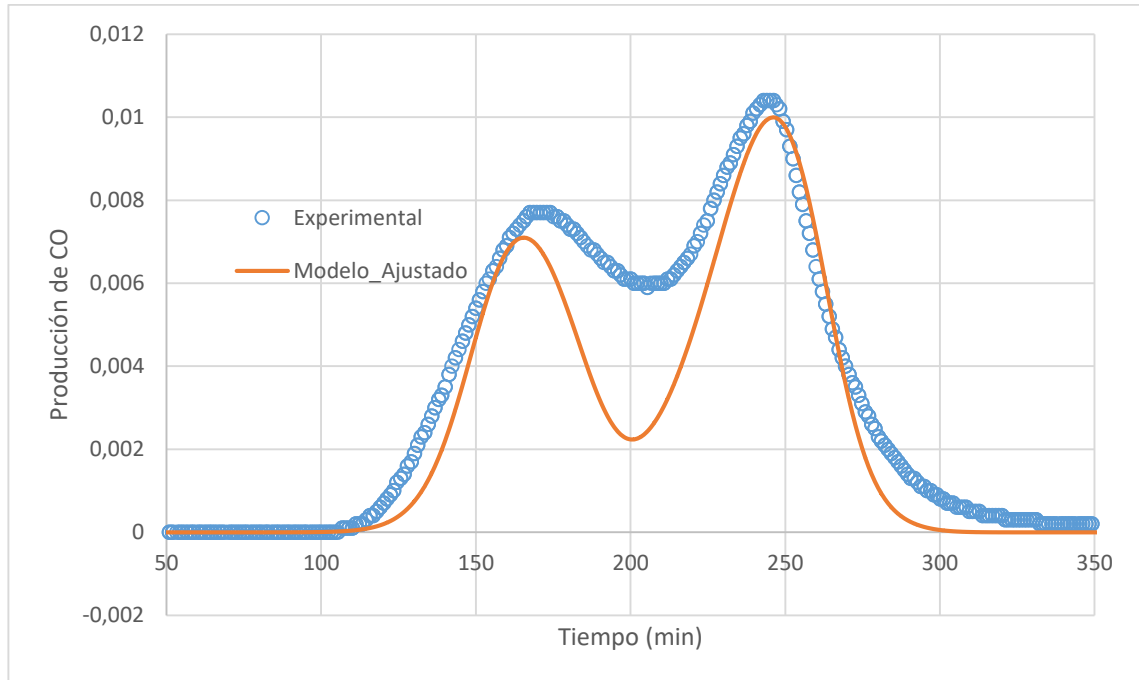


Tabla 21. Error relativo cuadrático para producción de monóxido de carbono ensayo tasa 1.5°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

Error relativo cuadrático con respecto al comportamiento experimental	255,843
--	----------------

En las Figuras 15 – 17, se presentan los resultados del ajuste numérico de los datos experimentales empleando el esquema de reacciones y los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 18. Como puede apreciarse en las gráficas (ver figuras 15-17), empleando un mismo esquema de reacciones se logró reproducir la ocurrencia de los dos picos de consumo de oxígeno y producción de óxidos de carbono de manera aceptable; al igual que, los tiempos de ocurrencia de cada región de oxidación para los tres ensayos RTO seleccionados como representativos.

4.3 CONCILIACIÓN DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES CELDA ISOTÉRMICA Y RTO.

Con el objetivo de realizar la conciliación entre la prueba de celda isotérmica y el ensayo RTO, se siguió la metodología descrita en el capítulo 2 (sección 2.4.2). Efectuando la conciliación de estas dos pruebas en la zona de baja temperaturas ya que, esta es la única zona que estos dos estudios experimentales comparten. Para ello se implementan los parámetros cinéticos de las dos pruebas que conforman la de adición.

A fin de definir el rango de tiempo en el cual se va a llevar a cabo la concertación de las pruebas es imperativo detallar el punto en el que se lleva a cabo la ignición, la cual inicia cuando empieza la producción de óxidos de carbono. De la misma manera se define el rango de temperatura en el cual se ejecutará la conciliación de los estudios experimentales.

Por otra parte, se deduce que la ignición se genera en el instante en que la curva de consumo de oxígeno donde empieza el segundo pico de consumo de oxígeno, deduciendo que, si empieza a consumirse oxígeno luego del régimen IT, se debe a que comenzó el consumo del material depositado producto de la pirólisis y que se conoce como “coque”, lo cual concuerda con la generación del frente de combustión.

Tabla 22. Parámetros cinéticos calculados mediante celda isotérmica y RTO para la zona de ignición.

Parámetro	Celda isotérmica	RTO
E_a [J/gmol]	6.98E+04	6.5E+04
A	7.39E+03	1E+9
n	0.3227	1

Teniendo en cuenta los datos presentados en la tabla 22 se inicia con la conciliación de las dos pruebas.

Figura. 18. Conciliación entre la celda isotérmica y RTO. Variando la energía de activación.

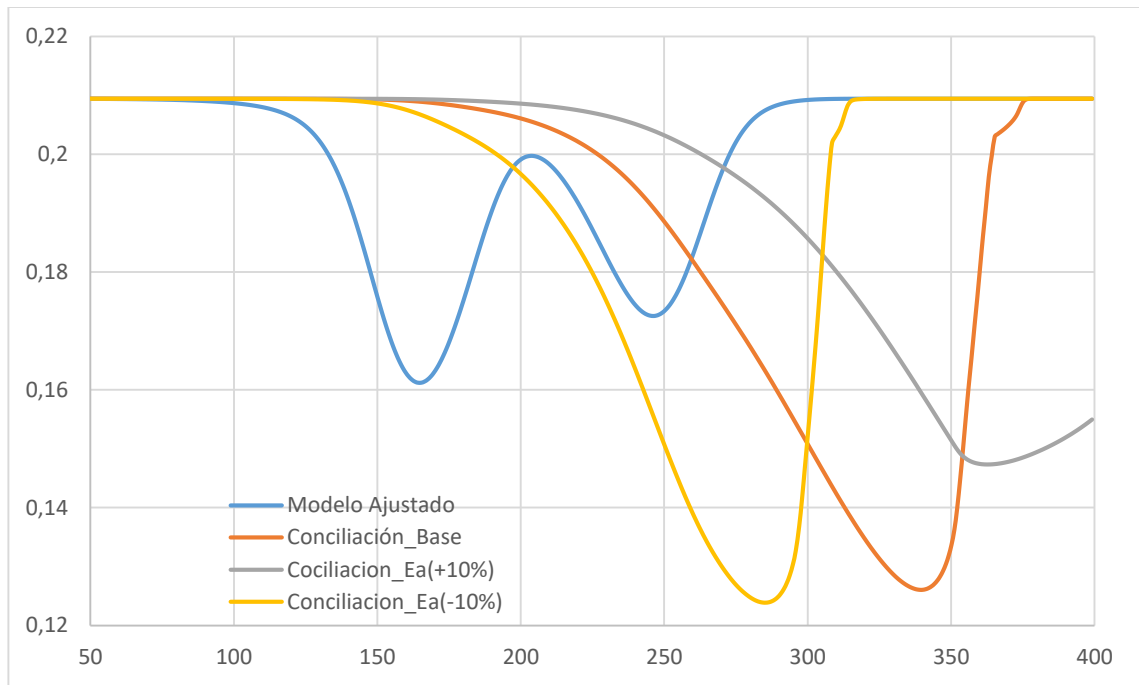
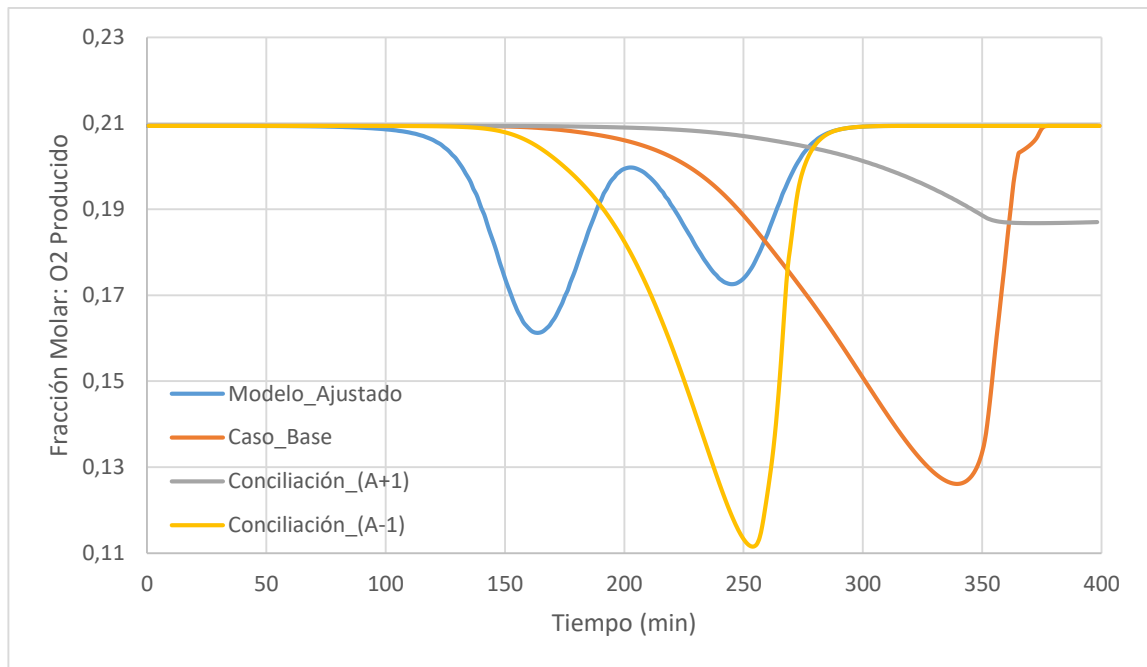


Figura. 19. Conciliación entre la celda isotérmica y RTO. Variando el factor-pre-exponencial.



Los valores del factor pre-exponencial determinados se modificaron con la finalidad de reproducir el comportamiento de consumo de oxígeno, ya que los valores iniciales presentaban comportamientos muy lejanos al experimental. El factor pre-exponencial, hace referencia a la frecuencia con la que se llevan a cabo las colisiones y la orientación de las partículas reaccionantes, por lo cual al presentar valores demasiado bajos no se presentan los picos de la curva de producción de oxígeno, ya que llevaría mucho tiempo antes de que las reacciones se lleven a cabo, o se puede presentar el caso de que no ocurran. Por lo contrario, si es demasiado alto, todo el aceite se consumirá en la primera reacción, lo cual solo dará un gran pico en la gráfica de oxígeno producido, sin dar paso a la formación de coques y como consecuencia las demás reacciones no se presentarán.

Como se puede apreciar en las anteriores figuras la implementación de los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ensayo con celda isotérmica ocasiona un cambio abrupto sobre la gráfica de oxígeno producido, alejando la misma del comportamiento experimental, ya que, los mecanismos de reacción de cada experimento son totalmente diferentes al igual que el principio físico que define cada uno de estos estudios experimentales.

Finalmente, se logró establecer que los parámetros cinéticos estimados a partir de la prueba de celda isotérmica, para la reacción de ignición, no son cercanos a los estimados a partir de la interpretación de las pruebas RTO mediante el método isoconversional. Lo anterior es consecuencia del rango de temperatura dominante en cada uno de los ensayos experimentales ejecutados; teniendo en cuenta que hasta 220 °C se maneja en la celda isotérmica, y los resultados de este experimento son 100% confiables en ese rango de temperatura.

5. SIMULACIONES PREDICTIVAS DEL PROCESO DE IGNICIÓN EN UN MODELO RADIAL DE POZO REPRESENTATIVO DEL YACIMIENTO DE ESTUDIO.

Para llevar a cabo la construcción del modelo radial de pozo representativo del yacimiento de estudio, se implementaron las propiedades de yacimiento y la tasa de inyección de aire presentados por Fajardo⁶⁸, mientras que las propiedades térmicas de la roca y los fluidos junto con los end points, fueron tomados de Padilla⁶⁹, así mismo, el esquema de reacciones empleado, junto con los parámetros cinéticos fueron los presentados en la figura 15 (modelo ajustado) del presente trabajo.

5.1 DIMENSIONAMIENTO DEL MODELO.

El presente modelo busca simular los fenómenos que ocurren en la proximidad a la cara del pozo inyector, lugar donde se da la ignición. Por esta razón se seleccionó una geometría cilíndrica con un refinamiento logarítmico en dirección radial para poder observar claramente el cambio de temperatura, presiones y tasas de inyección en esta zona del yacimiento.

El modelo cuenta con un radio de alrededor de 300 *ft*, esto con el fin de representar condiciones reales en presencia de pozos productores, generalmente presentes a esa distancia. Vale la pena resaltar el hecho que el área de estudio para la ignición se concentra en los 35 *ft* – 45 *ft* más cercanos al pozo. Partiendo

⁶⁸ FAJARDO, Jair. Determinación del mecanismo de ignición en procesos de combustión in situ mediante análisis de variables termodinámicas en sistemas roca-fluido. Trabajo de grado de maestría en ingeniería de hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad industrial de Santander, 2016, p. 31-32.

⁶⁹ PADILLA, Jorge. *Op.Cit.* p.69.

del hecho que el modelo que se plantea para este estudio es homogéneo debido a que no se pudo encontrar una data representativa del yacimiento de estudio. Además, se toma como base una tasa de inyección de 600.000 ft³/día, la cual fue determinada mediante la realización de simulaciones previas, pero posteriormente, esta tasa fue sensibilizada y optimizada.

En la obtención de las propiedades de yacimiento básicas, se tomó la información de un campo candidato al proceso de combustión in situ en Colombia.

El tamaño de las celdas fue tomado de tal manera que en las cercanías a la cara del pozo tuviera un mejor refinamiento con el fin de observar de una mejor manera el proceso de ignición en el modelo, las caídas de presión, los cambios de energía que se produjeron para la determinación del punto de ignición.

Figura 20. Dimensiones del modelo de simulación.

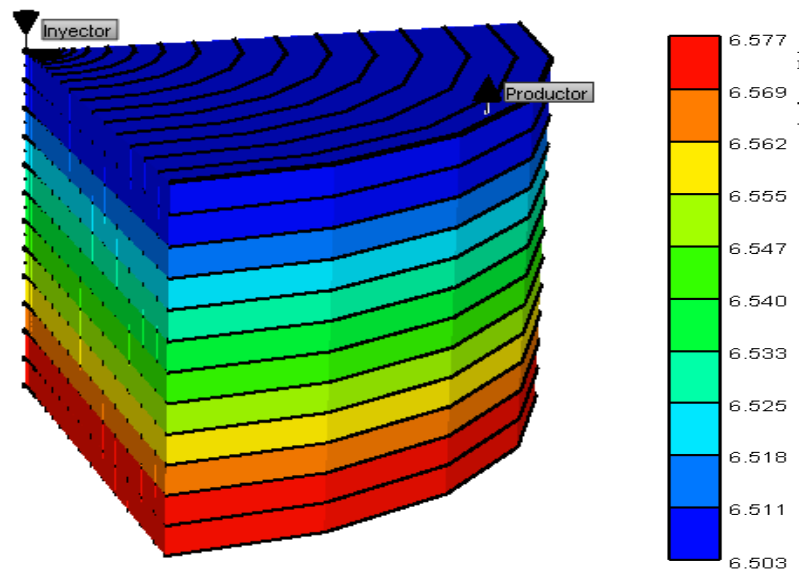


Tabla 23. Propiedades Básicas Modelo Base Ignición Espontanea.

Propiedad	Valor	Unidades
Temperatura	185	F
Saturación de aceite	0,67	
Saturación de gas	0,14	
Permeabilidad	1600	md
Porosidad	0,18	%
Grid tickness	6,66	ft
Grid top	6500	ft

5.2. MODELO DE REACCIONES

El modelo de reacciones es crucial para dar lugar al frente de combustión. Dicho esquema fue determinado en el capítulo anterior con datos provenientes de la prueba con RTO, con cual se logró simular a escala de laboratorio de manera eficiente el proceso de CIS.

Tabla 24. Modelo de reacciones

Reacción de adición:	
<i>Aceite muerto + 2O₂ → 22Coque1 + 6.64H₂O</i>	
A min ⁻¹	8.8E+09
E _a [Btu/lbmol]	32244.2
ΔH[Btu/lbmol]	1.8013E+06
Orden de reacción Oxígeno/ combustible	1/1
Reacción de Combustión LTO:	
<i>Coque1 + 3O₂ → 0.428CO + 1.2CO₂ + 2.787H₂O</i>	
A	9.2E+19
E _a [Btu/lbmol]	51590.7
ΔH[J/gmol]	541702
Orden de reacción Oxígeno/ combustible (coque 1)	2.4/1.13

Reacción de craqueo térmico:	
$1\text{Coque1} \rightarrow 1.355\text{Coque2}$	
A	4E+07
E _a [Btu/lbmol]	34393.8
ΔH[Btu/lbmol]	0
Orden de reacción	1.2
Reacción de combustión HTO:	
$\text{Coque2} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 0.14\text{CO} + 0.4386\text{CO}_2 + 0.3762\text{H}_2\text{O}$	
A	2.21E+15
E _a [Btu/lbmol]	89853.8
ΔH[Btu/lbmol]	60189.2
Orden de reacción Oxígeno/ combustible (coque2)	1.33/1.08
A: Factor pre-exponencial E _a : Energía de activación ΔH: Entalpía	

5.3 CONDICIONES PVT DEL CAMPO DE ESTUDIO

Para la construcción del modelo radial de pozo, se implementaron los componentes mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 25. Componentes PVT. Modelo radial de pozo.

	Componentes	% Molar	% Peso		Componentes	% Molar	% Peso
CO2	Dióxido de Carbono	6.26	0.68	C12	Duodecano	1.10	0.44
N2	Nitrógeno	0.99	0.07	C13	Tridecano	2.09	0.91
C1	Metano	11.68	0.46	C14	Tetradecano	2.38	1.12
C2	Etano	1.05	0.08	C15	Pentadecano	1.86	0.95
C3	Propano	1.04	0.11	C16	Hexadecano	3.24	1.79
I-C4	Propano	0.57	0.08	C17	Heptadecano	2.77	1.63
Nc4	n-Butano	1.06	0.15	C18	Octadecano	2.62	1.63

	Componentes	% Molar	% Peso		Componentes	% Molar	% Peso
c5	Neo-Pentano	0.10	0.02	C19	Nonadecano	2.79	1.82
i-C5	i-Pentano	0.69	0.12	C20	Eicosano	2.42	1.65
n-C5	n-Pentano	0.68	0.12	C21	Heneicosano	2.20	1.59
C6	Hexano	0.39	0.08	C22	Docosano	2.20	1.66
	metil-ciclopentano	0.17	0.03	C23	Tricosano	2.29	1.80
	Benceno	0.04	0.01	C24	Tetracosano	1.67	1.37
	ciclo hexano	0.21	0.04	C25	Pentacosano	1.75	1.50
C7	Heptanos	0.58	0.14	C26	Hexacosano	1.56	1.39
	metil-ciclohexano	0.26	0.06	C27	Heptacosano	1.44	1.33
	Tolueno	0.10	0.02	C28	Octacosano	1.61	1.55
C8	Octano	0.71	0.20	C29	Nonacosano	1.52	1.52
	etil-benceno	0.06	0.02	C30	Triacotanos	1.46	1.51
	M/P- xileno	0.08	0.02	C31	Hentriacotanos	1.24	1.33
	o-xileno	0.10	0.03	C32	Dotriacotanos	1.35	1.48
C9	Nonanos	0.57	0.18	C33	Tritiacotanos	1.12	1.27
	trimetil-benceno	0.11	0.03	C34	Tetratracotanos	1.14	1.34
C10	Decano	1.17	0.41	C35	Pentatracotanos	1.08	1.31
C11	Undecano	1.51	0.55	C36+	hexatracotanos plus	24.92	62.40

Para el desarrollo del proyecto, y la construcción del modelo radial de pozo, se crearon tres pseudocomponentes, aceite, N2 y CO2. Mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 26. Pseudo-componentes PVT. Modelo radial de pozo.

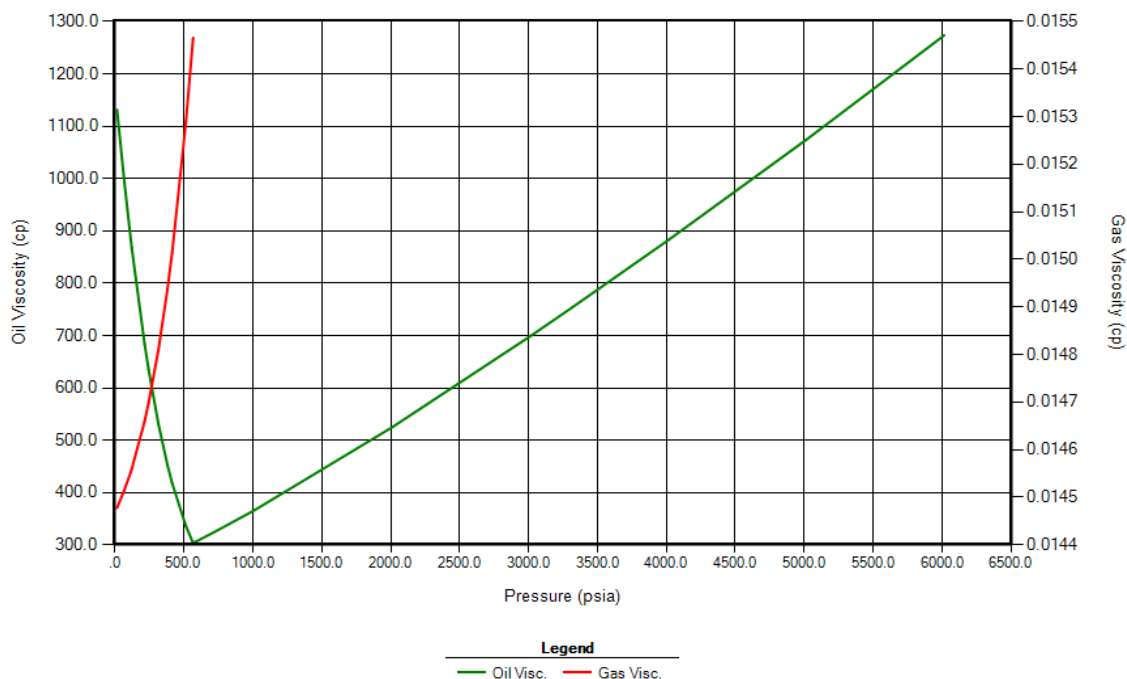
	Componentes	% Molar	% Peso		Componentes	% Molar	% Peso	Pseudo- componentes
CO2	Dióxido de Carbono	6.26	0.68	C12	Duodecano	1.10	0.44	1
N2	Nitrógeno	0.99	0.07	C13	Tridecano	2.09	0.91	2
C1	Metano	11.68	0.46	C14	Tetradecano	2.38	1.12	3

	Componentes	% Molar	% Peso		Componentes	% Molar	% Peso	Pseudo- componentes
C2	Etano	1.05	0.08	C15	Pentadecano	1.86	0.95	
C3	Propano	1.04	0.11	C16	Hexadecano	3.24	1.79	
I-C4	Propano	0.57	0.08	C17	Heptadecano	2.77	1.63	
Nc4	n-Butano	1.06	0.15	C18	Octadecano	2.62	1.63	
c5	Neo-Pentano	0.10	0.02	C19	Nonadecano	2.79	1.82	
i-C5	i-Pentano	0.69	0.12	C20	Eicosano	2.42	1.65	
n-C5	n-Pentano	0.68	0.12	C21	Heneicosano	2.20	1.59	
C6	Hexano	0.39	0.08	C22	Docosano	2.20	1.66	
	metil- ciclopentano	0.17	0.03	C23	Tricosano	2.29	1.80	
	Benceno	0.04	0.01	C24	Tetracosano	1.67	1.37	
	ciclo hexano	0.21	0.04	C25	Pentacosano	1.75	1.50	
C7	Heptanos	0.58	0.14	C26	Hexacosano	1.56	1.39	
	metil-ciclohexano	0.26	0.06	C27	Heptacosano	1.44	1.33	
	Tolueno	0.10	0.02	C28	Octacosano	1.61	1.55	
C8	Octano	0.71	0.20	C29	Nonacosano	1.52	1.52	
	etil-benceno	0.06	0.02	C30	Triacotanos	1.46	1.51	
	M/P- xileno	0.08	0.02	C31	Hentriacotanos	1.24	1.33	
	o-xileno	0.10	0.03	C32	Dotriacotanos	1.35	1.48	
C9	Nonanos	0.57	0.18	C33	Tritriacotanos	1.12	1.27	
	trimetil-benceno	0.11	0.03	C34	Tetratriacotanos	1.14	1.34	
C10	Decano	1.17	0.41	C35	Pentatriacotanos	1.08	1.31	
C11	Undecano	1.51	0.55	C36+	Hexatriacotanos plus	24.92	62.40	

Para el PVT implementado se realizan pruebas de expansión constantes (CCE), las cuales consisten en pruebas de laboratorio que se realizan a temperatura constante, con la finalidad de estudiar que tanto cambian las propiedades del crudo. Se contó con una sola prueba de Viscosidad a 184°F, de la cual se obtuvo la siguiente gráfica de viscosidad del aceite y densidad del gas.

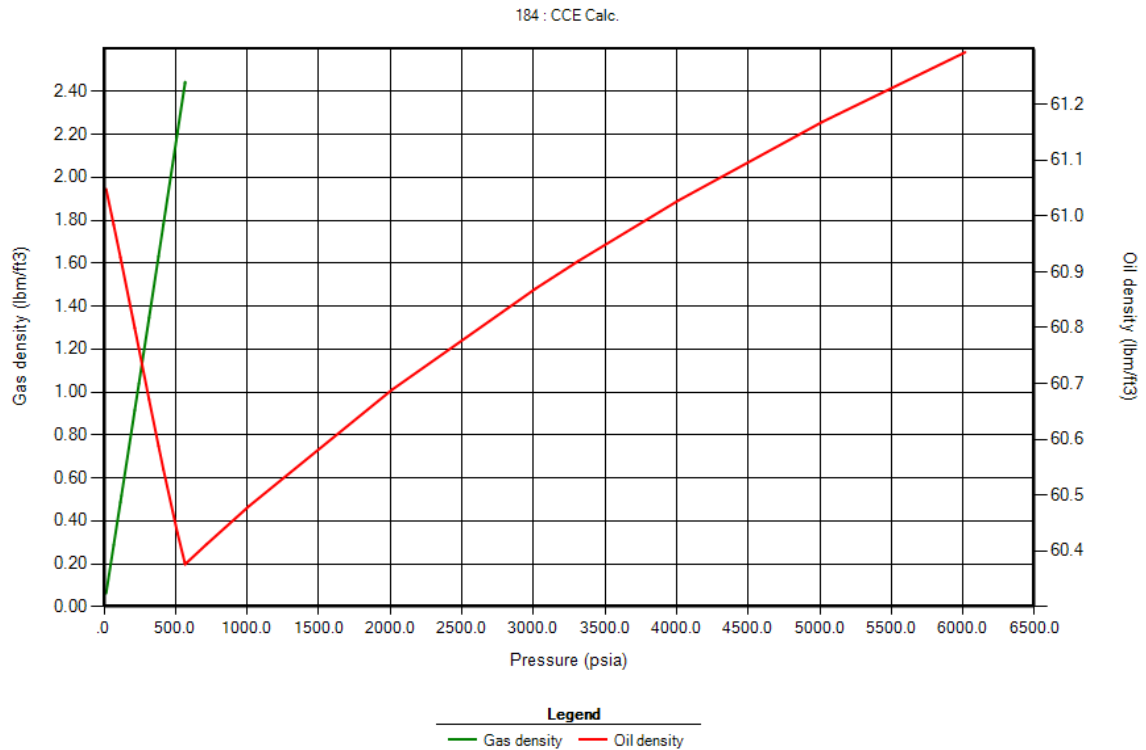
Figura 21. Viscosidad del gas y del aceite a medida que disminuye la presión

184 : CCE Calc.



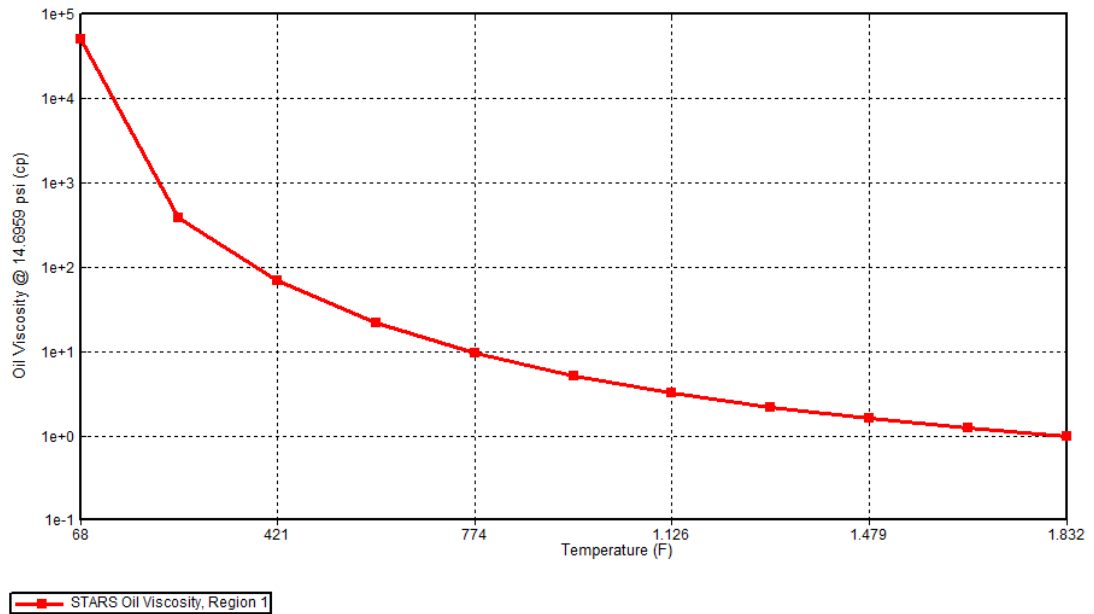
En la gráfica anterior se puede observar que, para la zona del yacimiento donde se encuentra subsaturado, es decir donde el gas se encuentra en solución con el aceite, la viscosidad del fluido desciende proporcionalmente con el descenso de la presión, hasta llegar a su punto de burbuja donde se inicia la liberación de gas. En este punto la viscosidad incrementa a medida que se libera el gas, hasta llegar a una presión de 0 Psia. A continuación se presenta la gráfica del comportamiento de la densidad al variar la presión.

Figura 22. Comportamiento de densidad del gas y aceite con la temperatura.



La anterior gráfica, representa el comportamiento de la densidad del aceite y del gas a medida que la presión disminuye. A partir de las condiciones iniciales y hasta el punto de burbuja, se puede observar que el yacimiento se encuentra en estado subsaturado, lo que indica la presencia de gas disuelto en el hidrocarburo. Una vez pasado el punto de burbuja, la viscosidad empieza a incrementar a medida que se va liberando gas, hasta llegar a una presión de cero. Esto concluye que tanto la densidad como la viscosidad, presentan comportamientos similares entre sí, al disminuir la presión. A continuación se presenta el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura.

Figura 23. Comportamiento de la viscosidad del aceite versus la temperatura



El comportamiento que presenta la viscosidad corresponde al de un crudo pesado, el cual va disminuyendo su viscosidad a medida que la temperatura se incrementa permitiendo una mayor movilidad del fluido, con el fin de hacerlo llegar al pozo productor para su correspondiente producción.

5.4 INTERACCIÓN DEL MODELO RADIAL DE POZO ROCA/FLUIDO

A partir de la siguiente tabla de propiedades, se construye el modelo de pozo radial, con el fin de obtener la gráfica para la permeabilidad relativa. Estos datos se presentan a continuación.

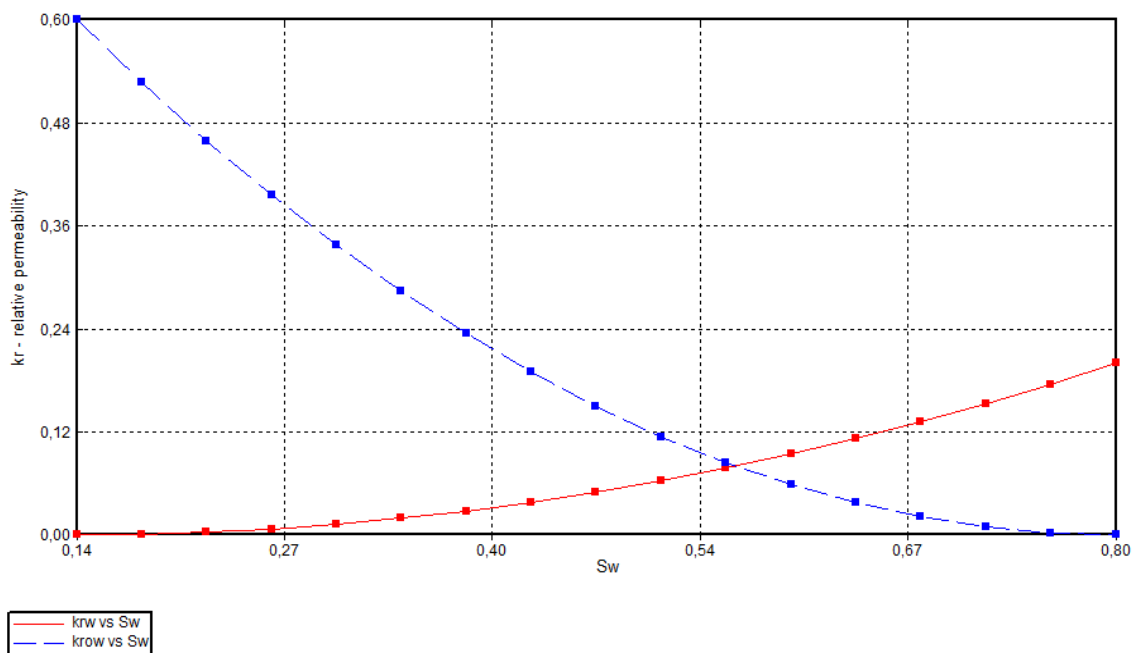
Tabla 27. Propiedades para la construcción de curvas de permeabilidad.

PROPIEDAD	VALOR
Saturación Agua Connata (SWCON)	0,14
Saturación Agua Crítica (SWCRIT)	0,14
Saturación Aceite Irreducible (SOIRW) (Agua-Aceite)	0,2

PROPIEDAD	VALOR
Saturación Aceite Residual (SORW) (Agua –Aceite)	0,2
Saturación Aceite Irreducible (SOIRG) (Gas – Líquido)	0,15
Saturación Aceite Residual (SORG) (Gas – Líquido)	0,15
Saturación de Gas Connato (SGCON)	0,05
Saturación de Gas Crítica (SGCRIT)	0,05
Permeabilidad Relativa de Aceite en Agua Connata (KROCW)	0,6
Permeabilidad Relativa al Agua en Aceite Irreducible (KRWIRO)	0,2
Permeabilidad relativa al Gas en Líquido Connato (KRGCL)	0,2
Coeficientes de Cálculo para Correlación Generalizada	2

Estas propiedades arrojan como resultado la siguiente gráfica correspondiente al comportamiento de la permeabilidad relativa, mostrando una roca mojada preferiblemente por agua.

Figura 24. Permeabilidad relativa modelo radial de pozo



5.5 CALENDARIO DE EVALUACIÓN DEL MODELO

Vale la pena resaltar que el caso se evaluó durante 120 días, sin embargo, el modelo se estudiaba todos los días con el fin de estudiar a detalle los sucesos de los primeros espacios de tiempo en el modelo.

Durante los primeros 30 días el modelo fue evaluado cada día, finalmente los dos siguientes meses, fueron evaluados a un espaciamiento de cada semana, permitiendo tener un amplio control de los eventos que ocurren durante el proceso de ignición destacando los primeros días del proceso.

Tabla 28. Calendario de Evaluación

Días totales del modelo	Tiempo de Vigilancia	Discretización
120 días	30 días	Evaluado cada día
	60 días	Evaluado semanalmente
	90 días	

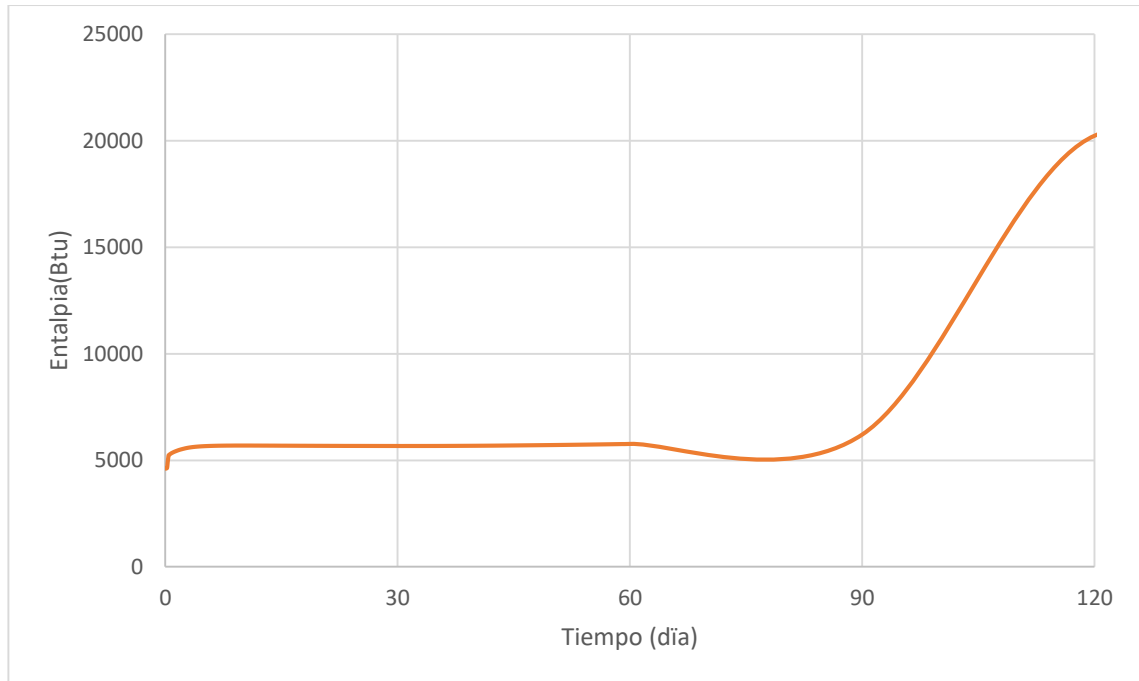
5.6 CALCULO DEL TIEMPO DE IGNICIÓN

Considerando las condiciones actuales de presión y temperatura del pozo modelo construido e ingresando los valores de las propiedades del sistema roca-fluido y los parámetros cinéticos, se obtuvieron los perfiles de temperatura y entalpia en función del tiempo.

Tabla 29. Cálculo del tiempo de ignición

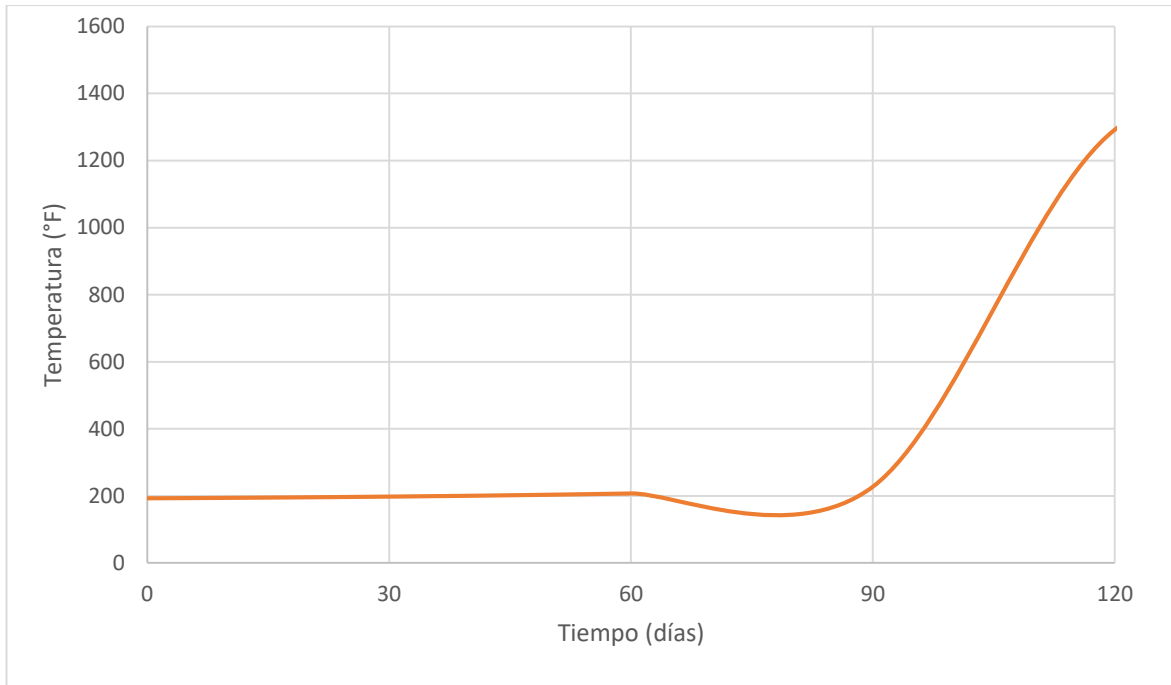
Número de días	Entalpia (Btu)	Temperatura (F)	P. Inyección (psi)
90	5764	200	950

Figura 25. Comportamiento Entalpía En Sitio Cercanía Pozo.



Inicialmente se modeló la zona de estudio en su totalidad, es decir los 300 ft que se estipularon de distancia entre el pozo inyector a su límite. En el análisis de resultados, se observó la primera celda en variar su entalpía a través del tiempo de estudio, y con ella se evaluó el cambio que hay en la temperatura, determinando que después de los 60 días asociada la llegada del aire inyectado a una temperatura de 90 F, ocurre una disminución de temperatura. Posteriormente se observó que después de los 90 días, las pérdidas de calor son menores que las generadas por las reacciones, ocasionando un incremento de la temperatura por la generación del frente de combustión.

Figura 26. Comportamiento de la temperatura en Sitio Cercanía Pozo.



Teniendo en cuenta las gráficas anteriores, junto con los balances de masa y energía suministrados por el simulador, se encontró, que el tiempo para el cual se presenta la ignición en el modelo de simulación es de 90 días, lo cual difiere con lo encontrado en la literatura⁷⁰. Para un campo de crudo de similares condiciones el tiempo de ignición es aproximadamente 2 días, la diferencia entre el modelo construido con lo encontrado en la literatura se explica en el modelo de reacciones seleccionado junto con los parámetros cinéticos calculados, estas dos variables son solo un punto de partida para simular de manera eficiente el proceso de (CIS).

⁷⁰ RAO, N. S., et al. Results of spontaneous ignition test in Balol heavy oil field. En *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 1997. p.435 - 441

5.7 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARA LA VARIACIÓN DE TASA DE INYECCIÓN

Inicialmente se realizaron sensibilidades de la tasa de inyección de aire a la formación, con la finalidad de observar el comportamiento del tiempo de ignición, partiendo del volumen de aire inyectado, tomando como referencia en primer lugar la entalpía, y a partir de esta la temperatura en la celda donde se observe su primera variación. La variación del caudal de inyección, presenta dos efectos significativos que son necesarios tener en cuenta cuando se está evaluando la ignición. El primero de ellos es al aumentar la tasa de inyección de aire, que, al reaccionar con el crudo, presenta una elevación abrupta de la entalpía de la zona de interés permitiendo llevar a cabo la ignición en un menor tiempo.

En su contra parte una baja tasa de inyección de aire, resulta en un aumento en el tiempo de ignición o en el peor de los escenarios dificulta la formación de la chispa que da inicio al proceso de combustión. A continuación, se presenta la gráfica que representa los dos efectos.

Figura 27. Entalpía en sitio para diferentes tasas de inyección.

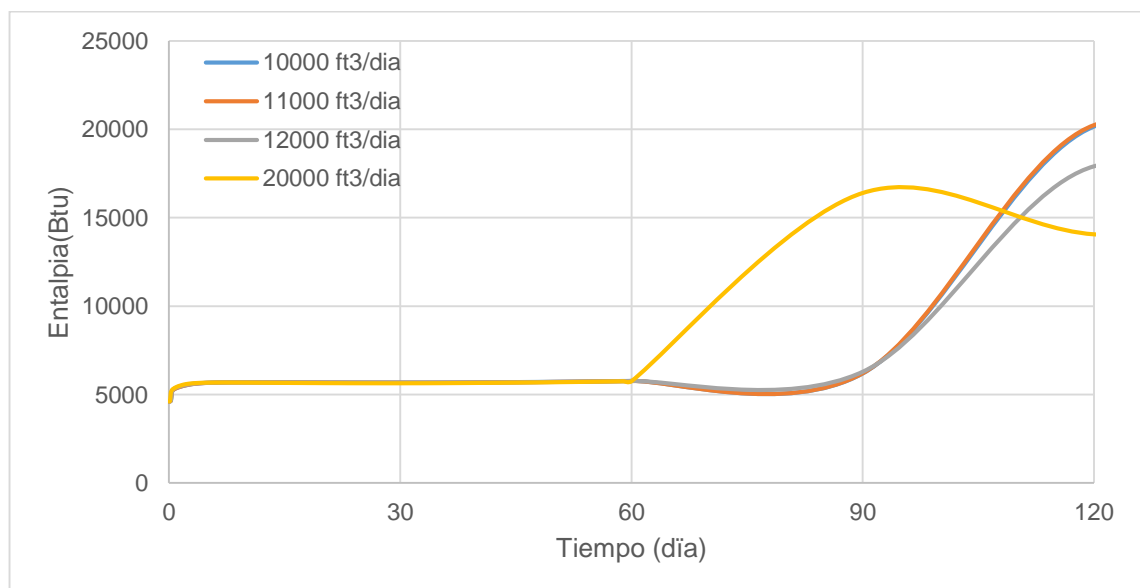
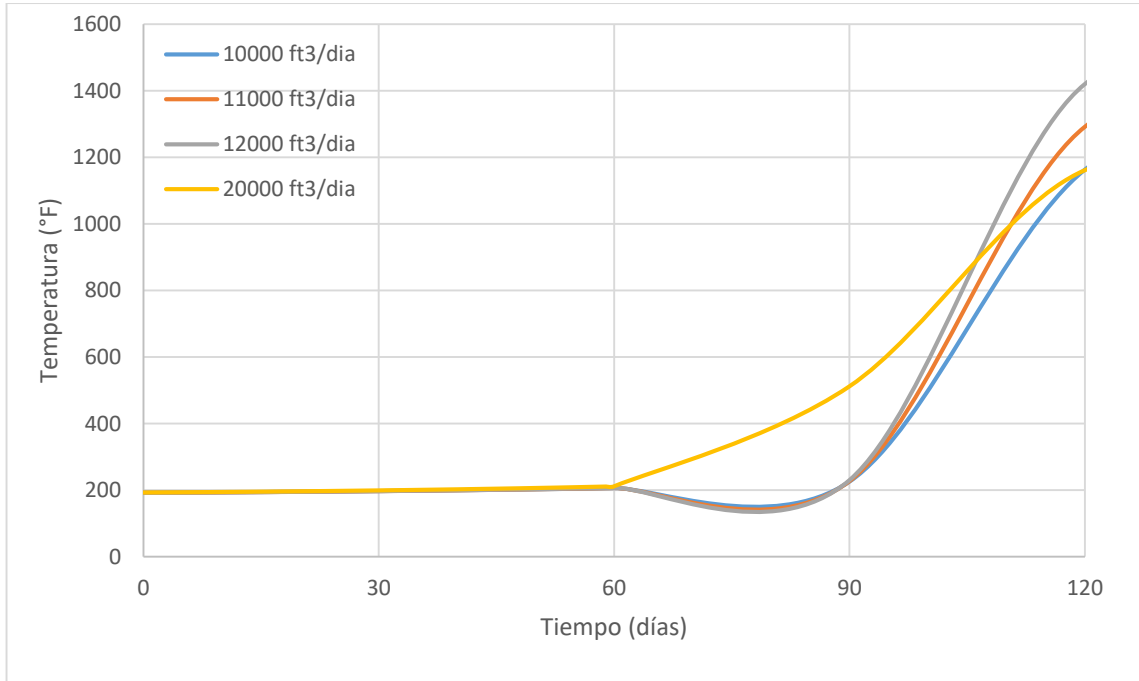


Figura 28. Temperatura para diferentes tasas de inyección.



En la siguiente tabla se presenta una comparación para los escenarios que fueron materia de estudio.

Tabla 30. Información de ignición caso modelo radial de pozo

Número de días	Entalpia (Btu)	Temperatura (F)	Modelo Caudal	P.inyección
90	5764	200	10000 ft³/días	900
90	5764	201	11000 ft³/días	950
90	5764	202	12000 ft³/días	1000
60	5764	201	20000 ft³/días	1400

Para la determinación de los diferentes escenarios, se tuvo en cuenta la presión del yacimiento, ya que al estipular nuevos caudales de inyección, esta presión se incrementaba o por lo contrario disminuía, debido a que estos parámetros son directamente proporcionales. Por esta razón, se varía el caudal de inyección, respetando un draw-down de 200 psi por encima de la presión del yacimiento, con la finalidad de evitar fracturas. Según los resultados obtenidos, el escenario más favorable es el de 20000ft³/día, ya que a este caudal, aún no se supera la presión de fractura, reduciendo el tiempo en el cual se produce la ignición, el cual es de 60 días.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Una forma de realizar una comparación de estas pruebas experimentales con un modelo de simulación a nivel de pozo es mediante el cálculo del tiempo de retardo. Para las dos pruebas experimentales (RTO e IC) este tiempo, se determinó numéricamente haciendo uso de la ecuación de Tadema y Weijdema.⁷¹

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 31. Tiempos de retardo para las pruebas experimentales y en un modelo de pozo radial.

	Pruebas Experimentales		Pozo
	IC	RTO	
Tiempo de Ignición (horas)	26,213	1,172	968,16

Como se puede observar en la tabla anterior los tiempos de ignición calculados experimentalmente y obtenidos a nivel de pozo difieren totalmente, de esta se puede inferir que la cinética obtenida junto con el esquema de reacciones, simplemente son un punto de partida en la simulación a nivel de pozo ya que los resultados en cuanto al tiempo de ignición difieren abruptamente.

⁷¹ TADEMA, H. J. y WIJEDMA, J. Spontaneous Ignition of Oil Sands. The Oil and Gas Journal. 1970.

7. CONCLUSIONES

Se logró establecer que las pruebas experimentales de RTO y IC no pueden ser conciliadas debido a sus diferencias fisicoquímicas, dando como resultado, que los parámetros cinéticos obtenidos para ambas pruebas presentaron variaciones significativas.

Los tiempos de ignición obtenidos por RTO (10.33 horas), IC (26.213 horas) y en modelo de pozo (1440 horas), difieren en más del 100% de sus magnitudes, señalando la importancia de considerar los efectos de transferencia de calor por convección y conducción al momento de evaluar la etapa de ignición, ya que se puede sobreestimar la reactividad de un sistema roca-fluido en condiciones específicas.

El modelo de pozo representativo del yacimiento presentado en esta investigación, no fue el mas adecuado para simular las condiciones de ignición, debido a que no se contaba con la información suficiente para construir un modelo mas robusto cercano al yacimiento de estudio, además el esquema de reacciones implementado y parámetros cinéticos no fueron adecuados, por tanto, este modelo solo da un punto de partida para seguir investigando.

8. RECOMENDACIONES

- En futuros trabajos es interesante suministrar el modelo de pozo propuesto en este trabajo de investigación, información más detallada de las propiedades del yacimiento, con el fin de lograr un modelo más representativo del yacimiento de estudio.
- Se recomienda utilizar un esquema de reacciones diferente al usado durante el presente trabajo con el fin de encontrar un esquema de reacciones que modele aún mejor el comportamiento oxidación/combustión presente durante el proceso de combustión.

BIBLIOGRAFÍA

AGUILLON, María. Análisis de la etapa de ignición en la combustión in situ de crudo pesado. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2016.

BAE, J. H., et al. Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods. Society of Petroleum Engineers Journal, 1977, vol. 17, no 03, p. 211-218.

BAZARGAN, et al. A Combined Experimental and Simulation Workflow to Improve Predictability of In Situ Combustion. In: Society of Petroleum Engineers, 2011, no. 144599.

BELGRAVE, J., MOORE, G., URSENBACH, M. and BENNION, W. A Comprehensive approach in situ combustion modeling. En: Society of Petroleum Engineers, 1993, no. 20250.

BOTTIA, Hernando, et al. Estudio de los efectos de variables operacionales y del sistema en estudio sobre el desempeño de la combustión in situ y la cinética del proceso evaluadas en el aérea experimental de inyección de aire con enfoque en el piloto del campo Chichimene. Bucaramanga: Ecopetrol, 2016.

BOTTIA, Hernando, et al. Ignition evaluation of the in-situ combustion process in the Chichimene field. Bucaramanga: Ecopetrol, 2016. pp. 2-3.

BURGER. Jacques. Spontaneous Ignition in Oil Reservoir. En: Society of Petroleum Engineers Journal, 1976, vol. 16, no. 2, pp. 73-81.

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

CHEN, B. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Ph.D Thesis. Standford: Standford University, 2012.

CHEN, X., CHEN, Z., MOORE, R., MEHTA, S. and URSENBACH, M. Kinetic Modeling of the In Situ Combustion Process for Athabasca Oil Sands. In: Society of Petroleum Engineers, 2014, no. 170150.

CHICUTA, A. TREVINSON, O. Experimental Study on In-situ Combustion of Brazilian Heavy Oil. UNICAMP-SPE 122036. 2009.

CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis. Stanford: Stanford University, 2011, p. 66.

CROOKSTON, R. B.; CULHAM, W. E.; CHEN, W. H. A numerical Simulation for Thermal Recovery Processes. En SPE J. 1979, 37 – 58.

DANGON, Juan, y MORA, Silvia. Evaluación del efecto de la saturación de agua durante la ignición de un proceso de combustión in situ en un yacimiento de crudo pesado. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2017, p. 22.

FAJARDO, Jair, y YATTE Andrés. Criterios de selección para un reactor a escala de laboratorio para el estudio de un proceso de combustión in situ como método de recobro de crudos pesados. Trabajo de grado en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2013, p. 28.

FASSIHI, Mohammad. Analysis of Fuel Oxidation In-Situ Combustion Oil Recovery. Stanford: Stanford University, 1981.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 183 - 195.

GARTHOFFNER, Egon H. Combustion Front and Burned Zone Growth in Successful California ISC Projects. Bakersfield: Society of Petroleum Engineers, 1998.

GREEN, Don & WILLHITE, G Paul; "Enhanced Oil Recovery, Libro Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2003.

HAYASHITANI, M., BENNION, D., DONNELLY, J. and MOORE, R. Thermal cracking models for Athabasca oil sands. Annual Fall Technical Conference and Exhibition Proceedings. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1978, pp. 1–3.

HERNÁNDEZ, Néstor. Evaluación experimental del proceso de combustión in situ empleando crudo de la faja petrolífera del Orinoco. Trabajo de grado de Especialización en Gerencia Integrada de Yacimientos de Hidrocarburos. Caracas: Universidad Central de Venezuela, 2003, p. 19.

KARIMI, Ghafoor and SAMINI, Arvin. In-Situ Combustion Process, One of IOR Methods Livening the Reservoirs. En: NIOC-Research Institute of Petroleum Industry, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 139-147.

KLEIN, Frederick A.; DEAN, Maurice R. Igniting a carbonaceous stratum for in situ combustion. U.S. Patent No 3,400,763, 10 Sept. 1968.

LIZCANO, Humberto. Determinación del mecanismo de ignición, del tiempo de retardo y de los efectos del aceite de linaza para la inyección de aire en el campo Chichimene. Bucaramanga: Ecopetrol, 2015.

MACÍAS, Nadia y PINZÓN, Alberto. Evaluación de la relación de inyección agua-aire crítica para un proceso de combustión IN SITU húmeda a partir de pruebas de tubo de combustión. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2015, p. 28.

MAMORA, D. and BRIGHAM, W. The effect of low temperature oxidation on the fuel and produced oil during in situ combustion of heavy oil. In: Marcel Decker, 1995, vol. 19, pp. 341-366.

MENDOZA, Clara. Desarrollo de un modelo cinético para la predicción del comportamiento oxidativo de un crudo colombiano en el proceso de combustión IN SITU como método de recobro de crudos pesados. Trabajo de grado en ingeniería de petróleo. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2014, p. 59.

MOORE, G., LAURSEN, C., BELGRAVE, J., URSENBACH, M. and METHA, R. In situ Combustion: New Ideas for an Old Process. Calgary: University of Calgary. Department of chemical & petroleum engineering, 1994, vol. 11, pp. 1-33.

MUÑOZ, Diego y GIRALDO, Fernando. Análisis cualitativo del proceso de combustión In Situ aplicado a un crudo colombiano a partir de pruebas ARC (Calorimetría de ritmo acelerado). Trabajo de grado en Ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2011, p. 17.

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.

OCHOA, Adriana y ORDOÑEZ, Andrea. Evaluación de los efectos del enmallado en el modelamiento numérico del proceso de combustión in situ. Trabajo de grado de ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2011.

PADILLA, Jorge, TRUJILLO, Marta y NIZ, Eider. Aproximación del factor pre-exponencial empleando el principio isoconversional. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, y Ecopetrol S.A., 2016, A.A. 4185.

PADILLA, Jorge. Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconversional para describir un proceso de combustión in situ. Trabajo de grado de maestría en ingeniería de hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad industrial de Santander, 2016, p. 30.

PALACIO, Carlos. Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías. Tesis de pregrado en ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2005.

PALMA, Jorge. Procedimiento para el ajuste de variables involucradas en procesos de combustión in situ. Universidad Industrial de Santander. 2011.

RUIZ, María, BOTTIA, Hernando y MUÑOZ, Samuel. Cinética de procesos de combustión in situ: Una discusión de los modelos cinéticos. En: Universidad Industrial de Santander, 2014, vol. 12, no. 1, p. 3.

RUIZ, María, Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de combustión in situ a partir de pruebas Ramped Temperature Oxidation (RTO). Trabajo de grado en maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2013, p. 26.

SARARHI, Partha. In Situ Combustion Handbook: Principles and practices. Tulsa: National Petroleum Technology Office. Department of Energy, 1999.

SHALLCROSS D. and KISLER J. An improved model for the oxidation process of light crude oil. In: Trans IChemE, 1997, vol. 75, pp. 392-402.

SHALLCROSS, David. Devices and methods for in-situ combustion ignition. Petroleum engineering degree work. Stanford: Stanford University. Petroleum research institute. Department of energy, 1989.

TADEMA, H. J. y WIJEDMA, J. Spontaneous Ignition of Oil Sands. The Oil and Gas Journal. 1970.

TURTA, A.T. & SINGHAL, A. K. *Reservoir Engineering Aspects of Light Oil Recovery by Air Injection*. Canada, SPE 72503, 2001.

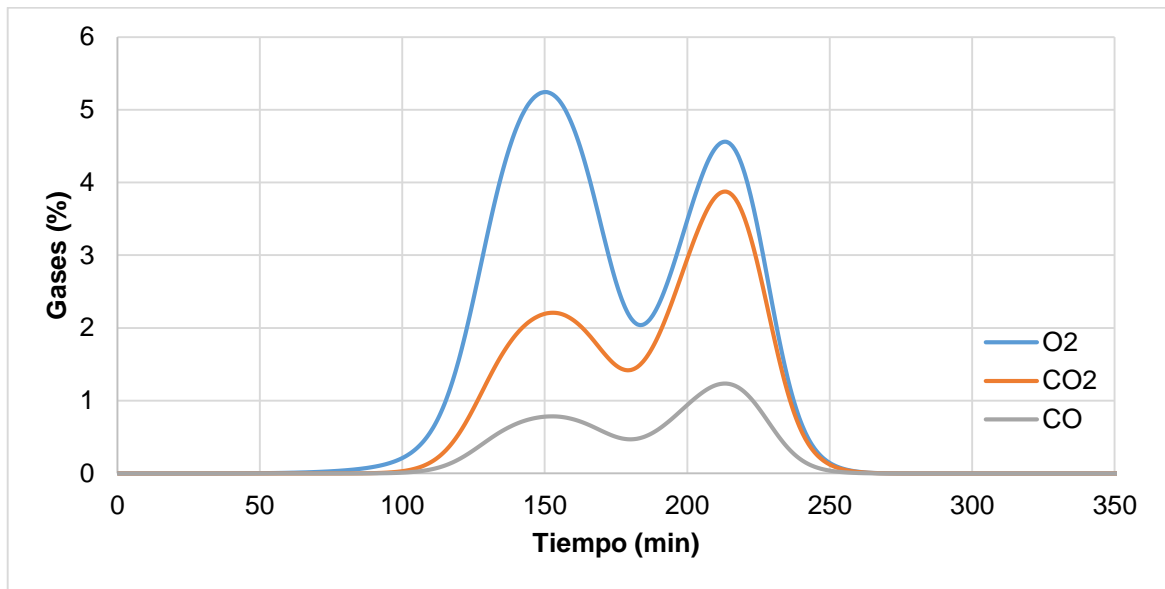
VARGAS, Andrés. Implementación del método isoconversional como herramienta diagnóstico para un modelo cinético de reacción propuesto a un proceso de combustión in situ en un crudo colombiano. Trabajo de grado en Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2016, p. 18.

VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Birmingham: Springer, 2015.

ANEXOS

ANEXO A. COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE PRODUCCIÓN DE GASES.

Producción de gases realizado con núcleo @ 1.7 °C/min y 1200 psi.



Producción de gases realizado con núcleo @ 2.0 °C/min y 1200 psi.

