

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO A PARTIR DE ANÁLISIS
ISOCONVERSIONAL PARA DESCRIBIR UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN
SITU**

JORGE MARIO PADILLA REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2016

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO A PARTIR DE ANÁLISIS
ISOCONVERSIONAL PARA DESCRIBIR UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN
SITU**

JORGE MARIO PADILLA REYES

Autor

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de magister en
ingeniería de hidrocarburos**

M. Sc. SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

Director

M. Sc. EDWIN RODRÍGUEZ PAREDES

Codirector

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

A Dios, porque sin la potestad de él nada es posible.

A mi padre y mis dos madres; Luz Alba en el cielo y Janeth en la tierra, quienes me han acompañado en cada uno de los momentos importantes de mi vida y gracias a su apoyo incondicional he podido crecer como persona y profesional.

A mis hermanos, *Carolina, Jessyka, Jonathan, Jeana y Juan Diego* por su cariño y apoyo.

A mi novia *Lorena* por su indudable amor y comprensión.

A mi familia y amigos que de una u otra manera contribuyeron con la consecución de esta meta.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano del Petróleo y en particular al proyecto de inyección de aire, por suministrarme la información necesaria para la realización de este trabajo.

Al profesor Samuel Muñoz por su dirección, valiosos consejos y por permitirme hacer parte del Grupo de Investigación Recobro Mejorado.

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado y en especial a los ingenieros Xiomara, Fernando, Juan Camilo, Daniel, Jesús, María Paula, María Isabel a quienes considero mis amigos.

A mis amigos y colegas William Navarro, Andrés Ortiz, Raúl Martínez, Luis Carlos Monsalve, Aníbal Ordoñez de quienes aprendí mucho y con quienes compartí momentos agradables.

A mis compañeros de trabajo: Marta Trujillo, Claudia Delgadillo, Jorge Palma, Eider Niz, Edwin Rodríguez, Hernando Bottia, de quienes recibí apoyo y valiosos consejos para la culminación de mi trabajo de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. ESQUEMAS DE REACCIONES PARA MODELAR EL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU	19
1.1. Antecedentes.....	19
1.2. Principales esquemas de reacciones	24
2. PRUEBA DE OXIDACIÓN CON RAMPA DE TEMPERATURA.....	28
2.1. Generalidades	28
2.1.1. Variables involucradas	29
2.1.2. Factores más influyentes en el desarrollo de las pruebas ²	30
2.2. Interpretación de pruebas RTO	31
2.2.1. Modelado Cinético ⁵	31
3. ANÁLISIS DE PRUEBAS RTO	40
3.1. Condiciones Experimentales	40
3.2. Cálculo del Fingerprint.....	48
4. CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS	56
4.1. Procedimiento para el cálculo de factor de frecuencia y ordenes de reacción .	56
4.1.1. Definición de los órdenes de reacción	57
4.1.2. Definición del factor pre-exponencial	60
4.2. Parámetros cinéticos	60
4.2.1. Energía de Activación	61
4.2.2. Orden de reacción para el combustible.....	62

4.2.3.	Orden de reacción para el oxígeno	64
4.2.4.	Factor pre-exponencial.....	68
5.	AJUSTE NUMÉRICO DE LAS PRUEBAS RTO	69
6.	CONCLUSIONES	79
7.	RECOMENDACIONES	80
	BIBLIOGRAFÍA	81
	ANEXOS	85

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento experimental (Izquierda) vs numérico (Derecha) a partir del modelo de Belgrave et al. (1993)	24
Figura 2. Comportamiento experimental (Izquierda) vs numérico (Derecha) a partir del modelo de Crookston et al. (1979)	25
Figura 3. Comportamiento experimental vs numérico a partir del modelo planteado por Cinar (2011)	26
Figura 4. Comportamiento experimental vs numérico a partir del modelo planteado por Chen (2012)	26
Figura 5. Reactor RTO, Ecopetrol S.A.	29
Figura 6. Esquema Reactor RTO, Ecopetrol S.A. ⁴	29
Figura 7. Velocidad de reacción vs inverso de la temperatura.	34
Figura 8. Gráfico típico para la obtención de la energía de activación, a partir del principio isoconversional.	37
Figura 9. Representación gráfica del factor de conversión.	38
Figura 10. Gráfico típico de energía de activación vs conversión, para la interpretación de reacciones dominantes. (Modificado Cinar, 2011).	39
Figura 11. Verificación tasa de calentamiento, Ensayo con núcleo a 2.5 °C/min.	41
Figura 12. Desfase entre las curvas de producción de gases y temperatura por acción del volumen muerto.	42
Figura 13. Corrección de las curvas de producción de gas por volumen muerto.	43
Figura 14. Comportamiento consumo de O ₂ , Ensayos con Arena Ottawa.	43
Figura 15. Comportamiento consumo de O ₂ , Ensayos con núcleo.	44
Figura 16. Comportamiento consumo de O ₂ ensayos RTO para un yacimiento en Europa, Glatz (2012).	45
Figura 17. Comportamiento producción de CO ₂ ensayos con muestras de núcleo.	46
Figura 18. Temperatura contra tiempo ensayos con muestras de núcleo.	47
Figura 19. Consumo de O ₂ contra Temperatura ensayos con muestras de núcleo.	48
Figura 20. Temperatura vs Conversión, Ensayos RTO con arena Ottawa.	49
Figura 21. Temperatura vs Conversión, Ensayos RTO con núcleo.	50

Figura 22. Fingerprint en función del número de ensayos, pruebas RTO con núcleo. . .	51
Figura 23. Fingerprint en función del tipo de matriz.	52
Figura 24. Suavizado Fingerprint con núcleo.	52
Figura 25. Interpretación Fingerprint de Energía de Activación vs Conversión.	53
Figura 26. Fingerprint Energía de activación vs Temperatura promedio.	54
Figura 27. Fingerprint generado a partir de la producción de CO ₂	55
Figura 28. Proceso de reacción durante un ensayo RTO, Chen (2012).	57
Figura 29. Fingerprint para el crudo pesado colombiano estudiado.	62
Figura 30. Temperatura absoluta contra conversión, ensayos RTO @ 1200 psi.	63
Figura 31. Consumo de oxígeno contra conversión @ 1200 psi.	64
Figura 32. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 1.5 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.	65
Figura 33. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 1.7 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.	65
Figura 34. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 2.0 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.	66
Figura 35. Consumo de oxígeno contra conversión @ 600 psi.	67
Figura 36. Temperatura absoluta contra conversión, ensayos RTO @ 600 psi.	67
Figura 37. Dimensiones modelo de simulación.	69
Figura 38. Curvas de permeabilidad relativa sistema agua – aceite.	71
Figura 39. Curvas de permeabilidad relativa sistema gas – líquido.	71
Figura 40. Consumo de oxígeno y relación entre los gases producidos, ensayo RTO 2°C/min.	72
Figura 41. Consumo de oxígeno ensayo tasa 2°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.	75
Figura 42. Metodología para el ajuste numérico de los ensayos RTO.	75
Figura 43. Comportamiento experimental y numérico del consumo de oxígeno en los diferentes ensayos RTO.	77
Figura 44. Comportamiento experimental y numérico de la producción de dióxido de carbono en los diferentes ensayos RTO.	78

Figura 45. Comportamiento experimental y numérico de la producción de monóxido de carbono en los diferentes ensayos RTO.	78
Figura 46. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.5 °C/min y 1200 psi.	85
Figura 47. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.7 °C/min y 1200 psi.	85
Figura 48. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.0 °C/min y 1200 psi.	86
Figura 49. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.5 °C/min y 1200 psi.	86
Figura 50. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 3.0 °C/min y 1200 psi.	87
Figura 51. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.5 °C/min y 600 psi.	87
Figura 52. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.7 °C/min y 600 psi.	88
Figura 53. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.0 °C/min y 600 psi.	88
Figura 54. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 1.5 °C/min y 1200 psi.	89
Figura 55. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 2.25 °C/min y 1200 psi.	89
Figura 56. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 3.0 °C/min y 1200 psi.	90
Figura 57. Diseño de la Interfaz gráfica.	92
Figura 58. Formato archivo para la entrada de data experimental.	93
Figura 59. Formato archivo para la entrada de las tasas de calentamiento.	93

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Esquemas de reacciones propuestos por Belgrave et al. y Crookston et al.	24
Tabla 2. Esquemas de reacciones propuestos por Cinar y Chen et al.	25
Tabla 3. Parámetros y resultados influyentes en la prueba RTO.....	30
Tabla 4. Condiciones ensayos RTO, con muestras de núcleo del campo analizado. ...	40
Tabla 5. Condiciones ensayos RTO, con muestras de Arena Ottawa.	41
Tabla 6. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región LTO.	61
Tabla 7. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región MTO.	61
Tabla 8. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región HTO.	61
Tabla 9. Energía de activación para cada región de oxidación, interpretación del Fingerprint.	62
Tabla 10. Condiciones ensayos RTO adicionales para la estimación del orden de reacción del oxígeno.	64
Tabla 11. Propiedades del modelo de simulación.....	70
Tabla 12. Propiedades aceite muerto empleado en los estudios experimentales.	70
Tabla 13. Peso molecular componentes esquema de reacción empleado.....	73
Tabla 14. Esquema de reacciones caso base de simulación.	73
Tabla 15. Parámetros cinéticos calculados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO.	74
Tabla 16. Esquema de reacciones y parámetros cinéticos empleados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO.....	76
Tabla 17. Descripción funciones Interfaz gráfica.	91

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE PRODUCCIÓN DE GASES Y TEMPERATURA PARA CADA UNO DE LOS ENSAYOS RTO REALIZADOS.....85

ANEXO B. HERRAMIENTA SOFTWARE PARA EL PROCESAMIENTO DE LA DATA EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS RTO Y OBTENCIÓN DEL FINGERPRINT91

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO A PARTIR DE ANÁLISIS ISOCONVERSIONAL PARA DESCRIBIR UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU*

AUTOR: JORGE MARIO PADILLA REYES**

PALABRAS CLAVES: COMBUSTIÓN IN SITU, PRINCIPIO ISOCONVERSIONAL, CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE COMBUSTIÓN.

Una manera eficiente de incrementar la producción en yacimientos de crudo pesado es la implementación del proceso de Combustión In Situ (CIS). En el proceso parte del aceite es quemado en el yacimiento, reduciendo la viscosidad del aceite como producto de las altas temperaturas generadas. Adicionalmente, el aumento en la producción de aceite es asociado a la acción de múltiples mecanismos; tales como, desplazamiento inmisible, parcialmente miscible y/o inmiscible por gas, desplazamiento por vapor de agua, reducción de la viscosidad producto del hinchamiento del aceite y/o altas temperaturas, entre otros. Sin embargo, no todos los yacimientos reúnen las condiciones necesarias para la implementación del proceso de CIS; por lo tanto, previo a la implementación de un proyecto de CIS es necesario evaluar las características del yacimiento y la reactividad del petróleo.

El principio isoconversional es una técnica que permite evaluar las características oxidativas del crudo, a partir de la cinética de las reacciones de oxidación/combustión. Los métodos de análisis isoconversional obtiene la cinética de la información proveniente de diferentes pruebas de oxidación con rampa de temperatura (RTO – Ramped Temperature Oxidation), usualmente de entre tres a cinco ensayos. La técnica otorga información directa de la energía de activación efectiva. Adicionalmente, el análisis isoconversional puede ser empleado como herramienta de selección para la identificación de yacimientos candidatos a CIS y permite la identificación de grupos de reacciones dominantes para modelar el proceso en simuladores numéricos comerciales. En este documento, se presentan los resultados obtenidos tras aplicar el principio isoconversional en un crudo pesado Colombiano. Además, se propone un esquema de reacciones para modelar el proceso de oxidación del crudo analizado en un simulador numérico comercial.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: M.Sc. Edwin Rodríguez Paredes.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A KINETIC MODEL USING THE ISOCONVERSIONAL ANALYSIS TO DESCRIBE AN IN SITU COMBUSTION PROCESS*

AUTHOR: JORGE MARIO PADILLA REYES**

KEYWORDS: IN SITU COMBUSTION, ISOCONVERSIONAL PRINCIPLE, KINETIC OF THE COMBUSTION REACTIONS

An efficient way to increase oil production in heavy oil reservoirs is by the In Situ Combustion (ISC) process implementation. Part of the oil in place is oxidized, generating heat that increases mobility by reducing oil viscosity. The increase in oil production is associated with displacement mechanisms such as flue gas flooding, steam drive, viscosity reduction by oil swelling and temperature increase, among others. However, not all reservoirs are suitable for an ISC process. Therefore, prior to the implementation of an ISC project the reservoir properties and, reactive characteristics of oil should evaluate.

The isoconversional principle is a technique to obtain information about oil oxidation characteristics, using the kinetic of the oil oxidation/combustion reactions. The isoconversional methods obtain the kinetic from different Ramped Temperature Oxidation (RTO) tests, usually three to five. The technique provides direct information of the effective activation energy. In addition, the technique can be used as a screening tool to identify good candidates to an ISC process and, allow recognition of the number of dominant reactions to model the process in numerical simulators. This file present the results obtained after applying the isoconversional principle in a Colombian heavy oil. Furthermore, a reaction scheme to model the process in a commercial numerical simulator is proposed. The reaction scheme was validated matching the experimental results in a numerical thermal simulator.

* Graduate Project Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: M.Sc. Edwin Rodríguez Paredes.

INTRODUCCIÓN

Aunque es cierto que el mundo se encuentra ad portas de un cambio de paradigma, en cuanto a fuentes de energía se refiere, reflejo de ello es el creciente aumento en el consumo y desarrollo de fuentes de energía limpia durante los últimos años. Es claro que aún existe una fuerte dependencia en los combustibles fósiles; por lo tanto, mientras que se da la transición de una fuente energética a otra, es necesario desarrollar técnicas de producción más eficientes para los yacimientos de hidrocarburos. Considerando que dos terceras partes de las reservas mundiales de hidrocarburos corresponde a crudos pesados, para los que los métodos de explotación convencionales son ineficientes producto de las altas viscosidades del aceite, es necesario encontrar la manera de mejorar las técnicas de recobro térmico (inyección de vapor, agua caliente y aire), que son las más empleadas en este tipo de yacimientos.

La inyección de vapor continua requiere un suplemento constante de vapor con una calidad mínima de aproximadamente 70% para lograr desplazar el petróleo hacia los pozos productores. Entre sus limitantes están un espesor de formación mínimo de 20 pies para minimizar las pérdidas de calor, no puede ser aplicada en yacimientos carbonatados, ni en yacimientos altamente permeables con crudos altamente viscosos, además el yacimiento no debe estar a más de 3000 ft de profundidad. Como limitación adicional, se consume aproximadamente una tercera parte del petróleo recuperado en la generación del vapor, ocasionando un alto costo por barril incremental¹.

Por otra parte, la Combustión In Situ (CIS) es considerada el método más eficiente para incrementar la producción de petróleo en yacimientos de crudo, considerando que no está limitada por la profundidad del yacimiento, ni por el requerimiento energético; ya que, gran parte de la energía requerida es liberada en el yacimiento. Durante el proceso se oxida una parte del crudo presente en el yacimiento, liberando calor el cual aumenta la movilidad del petróleo reduciendo la viscosidad. El incremento en la producción de

¹ Eguono, A. *Numerical simulation of chemical reaction of in situ combustion using SARA fraction*. M.Sc Thesis, Delft University of Technology, 2010.

aceite es asociado a mecanismos de desplazamiento por gases de combustión, vapor, reducción de viscosidad por acción de la temperatura e hinchamiento del aceite, entre otros. Sin embargo, no todas las aplicaciones de la CIS a escala de campo han sido exitosas; principalmente por la mala planeación de la aplicación de la técnica y/o por la selección del yacimiento inadecuado. Es por ello, que previo a la implementación de un proceso de CIS se deben evaluar tanto las propiedades del yacimiento, como las características de reactividad del crudo; al igual que, realizar una planeación rigurosa de la implementación del proceso en campo buscando reducir al máximo la posibilidad de fracaso técnico.

Actualmente el principal desafío para predecir el rendimiento en campo de un proceso de inyección de aire es el limitado entendimiento del proceso de oxidación/combustión y la ausencia de un modelo cinético completo que permita predecir el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones. Es por esto que desde los años 70's hasta la actualidad, diferentes autores como Burger y Sahuquet (1972), Hayashitani et al. (1978), Fassihi (1981), Adegbesan et al. (1986), Belgrave (1993), Freitag et al. (2005 y 2006), Sequera (2007), Cinar (2011), Khansari (2013), Chen (2014), entre otros, han realizado estudios experimentales acompañados de simulación numérica para obtener un modelo cinético que logre reproducir el comportamiento experimental de la oxidación/combustión del petróleo. Estos estudios de cinética pueden clasificarse en dos grupos fundamentalmente, el primero se basa en el pre-establecimiento de un esquema de reacciones y de la derivación posterior de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Arrhenius y asumiendo los órdenes de reacción, a este método se le denomina *Método Convencional*. El segundo permite identificar si el crudo bajo estudio presenta buenas características para soportar un proceso de inyección de aire. Adicionalmente no requiere asumir a priori un esquema de reacciones, por el contrario, busca establecerlo a partir del análisis matemático de los resultados experimentales, este método se conoce como *Principio Isoconversional*.

Este documento consta de cinco capítulos; en el primero se presentan los antecedentes de los esquemas de reacciones propuestos en la literatura para representar el proceso

de oxidación/combustión del crudo. En el capítulo dos, se presenta una breve descripción del equipo empleado para realizar las pruebas de oxidación con rampa de temperatura (RTO – Ramped Temperature Oxidation) y las metodologías empleadas para la interpretación de la cinética a partir de ellas. En el tercer capítulo, se presenta el análisis de dos sets de ensayos RTO adelantados sobre muestras de un crudo pesado colombiano, el análisis de los resultados es realizado a partir del análisis isoconversional. En el cuarto capítulo, se muestran los resultados del cálculo de la cinética de las reacciones, asociadas a la oxidación/combustión del crudo analizado empleando el análisis isoconversional. En el quinto capítulo, se presenta el ajuste numérico de los ensayos RTO en el software STARS/CMG, empleando el esquema de reacciones propuesto en este documento y la interpretación cinética realizada en el cuarto capítulo.

1. ESQUEMAS DE REACCIONES PARA MODELAR EL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU

Como es sabido, el principal desafío para predecir el rendimiento en campo de un proceso de inyección de aire es el limitado entendimiento del proceso de oxidación/combustión y la ausencia de un modelo cinético completo que permita predecir el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones. Buscando solucionar este problema y en aras de reducir el nivel de incertidumbre asociado a los procesos de CIS, durante varios años diferentes autores han publicado sus avances en el entendimiento y modelado de este proceso.

1.1. ANTECEDENTES

A continuación se describen algunos de los estudios de la cinética de las reacciones de CIS más destacados (la revisión presentada es un complemento de la realizado por Cinar, 2011).

El primer esquema de reacciones apareció en la literatura durante los 70's. Burger y Sahuquet (1972) describieron la posible ocurrencia de reacciones de oxidación a bajas temperaturas (LTO – Low Temperature Oxidation); adicionalmente, propusieron reacciones de combustión y craqueo térmico. Luego Hayashitani et al (1978) propusieron un modelo de reacciones de craqueo, a partir de algunas pruebas realizadas; ellos definieron el petróleo a partir de tres componentes (asfáltenos, máltenos y gas hidrocarburo).

En un estudio de simulación numérica adelantado por Crookston et al (1979), se propone un esquema de cuatro reacciones en el cual se incluyen reacciones de craqueo térmico y oxidación. Este modelo se propone a partir de la observación de resultados experimentales y por intuición de los autores.

Fassihi (1981) planteó que durante CIS, ocurren un grupo de reacciones consecutivas: LTO, reacciones de oxidación a temperaturas intermedias (MTO – Middle Temperature Oxidation) y HTO. En la región de MTO es donde se forma el combustible (coque).

Basándose en su trabajo experimental, Adegbesan et al (1986) proponen un esquema de dos reacciones para modelar las reacciones en la región de LTO.

Belgrave et al (1993) publicaron el que hasta la fecha ha sido el modelo de reacciones más empleado para procesos de CIS, en el incorporaron los trabajos realizados previamente por Hayashitani et al. y Adegbesan et al.

Kok y Karacan (1997) estudiaron el comportamiento y el efecto que ejercen las fracciones SARA en los procesos de CIS. Encontrado que los saturados son quienes determinan el inicio del proceso de combustión, seguido de las resinas y los aromáticos; esto ocurre en la región LTO. Los asfáltenos son más resistentes e inician su proceso de oxidación en la región HTO.

Freitag y Verkoczy (2005) y Freitag y Exelby (2006) estudiaron las reacciones de craqueo térmico y LTO a partir de análisis SARA, proponiendo un modelo de reacciones. Resaltaron que cuando se estudia la cinética de las reacciones a partir de análisis SARA, se analiza cada fracción individualmente lo cual otorga información valiosa. Sin embargo, aclararon que aún no existe claridad en como generalizar esta información para caracterizar el comportamiento cinético de la muestra de aceite.

Dechelette et al (2006) realizaron diferentes pruebas con reactores de tipo RTO. Ellos emplearon un reactor adiabático de disco en el cual el esquema de calentamiento constaba de dos pasos. En la primera la temperatura se incrementaba en pasos de 10 K, hasta alcanzar el punto en el cual la temperatura aumenta por sí misma. Entonces se emplea un aumento lineal de la temperatura vs tiempo. En su trabajo ellos identificaron dos tipos de reacciones (oxidación y combustión).

Bagci (2006) realizó seis pruebas de tubo de combustión, de las cuales cinco fueron de combustión húmeda y una de combustión seca. Encontrando que en las pruebas de combustión seca el pico máximo de temperatura registrada es de aproximadamente 550

a 600°C y para combustión húmeda de 450 a 550°C. Concluyendo que el inyectar agua genera un efecto de enfriamiento el cual promueve las reacciones LTO.

Kok y Acar (2006) usaron análisis termo gravimétrico para identificar los rangos de temperatura en los que ocurren las reacciones de craqueo térmico, LTO y HTO. Adicionalmente aplicaron diferentes métodos para calcular la energía de activación y el orden de reacción para cada región de oxidación, logrando determinar que la energía de activación para la región LTO del fluido estudiado oscilaba entre 6.9 y 8.9 kJ/mol.

Sequera et al (2007) propusieron un modelo de reacciones, que mejora lo propuesto por Belgreve et al., para la región de LTO a partir del análisis SARA. Sin embargo, su estudio fue netamente numérico.

Yang y Gates (2008) emplearon simulación numérica para ajustar el comportamiento de una prueba de tubo de combustión, en su trabajo emplearon una modificación del esquema de reacciones propuesto por Belgrave et al. Entre otras cosas mencionan que el sostenimiento del régimen de reacción HTO depende directamente de la región LTO.

Eguono (2010) en su tesis de maestría comparó el modelo de reacciones propuesto por Yang & Gates contra un modelo de reacciones SARA, encontrando que este último representaba mejor el comportamiento de oxidación/combustión del bitumen Athabasca.

Mailybaev et al (2011) modelaron el proceso de CIS como la combustión de tres pseudo componentes: Asfáltenos, fracciones intermedia y liviana de aceite. Ellos asumieron que en la región LTO, la fracción intermedia de aceite alcanza el craqueo térmico y la fracción liviana se evapora. A partir de esto, en la región HTO, el asfálteno es convertido en coque el cual es consumido y genera calor.

Niu et al (2011) ellos aplicaron análisis SARA en muestras de crudo pesado y liviano, antes y después de ser sometido a un proceso de oxidación. Concluyendo que los

crudos pesados son más susceptibles a las reacciones LTO, producto de su baja reactividad. En su trabajo aclararon que aplicar análisis SARA a muestras de crudo antes y después del proceso de oxidación no es una técnica fiable para determinar los componentes que tienen mayor incidencia en el proceso de oxidación.

Cinar (2011) en su disertación realiza una descripción completa de la técnica isoconversional y describe los criterios para identificar yacimientos candidatos a procesos de CIS partiendo del análisis isoconversional. Él enfocó su investigación en el estudio de la cinética del proceso de CIS en el medio poroso, partiendo del análisis isoconversional. El principal aporte de su trabajo es el desarrollo de una metodología para el desarrollo de un esquema de reacciones a partir de los resultados del método isoconversional.

Glatz (2011) aplicó el principio isoconversional para analizar los resultados de unas pruebas RTO realizadas a muestras de crudo de un yacimiento Europeo en el cual se ha implementado exitosamente CIS por más de 40 años. El objeto de su trabajo fue el identificar las características en términos de energía de activación que han hecho exitoso el proceso en este yacimiento.

Chen (2012) fundamentó su disertación en cuatro tópicos. El primer paso fue investigar a escala experimental y de simulación numérica como llevar a cabo adecuadamente pruebas RTO para aplicar análisis isoconversional. El segundo paso fue el desarrollo de modelos de reacciones, combinando métodos convencionales de interpretación cinética y el principio isoconversional. El tercer paso fue el investigar a partir del análisis isoconversional el efecto del área superficial de la roca en los procesos de CIS, características de formación y comportamiento cinético del coque y selección de candidatos a CIS. Por último, diseñó un sistema de calentamiento microondas para reemplazar el sistema de calentamiento convencional del equipo RTO.

Nassar et al. (2013) determinaron la energía de activación para el craqueo térmico de bitumen Athabasca a partir de pruebas TG/DSC empleando diferentes métodos de

análisis isoconversional: Ozawa – Flynn – Wall (OFW), Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) y el método de integración no lineal de Vyazovkin. Con su investigación determinaron que el método de Vyazovkin es más preciso debido a que emplea intervalos de tiempo más pequeños.

Zhao et al. (2013) adelantaron estudios experimentales para evaluar el potencial de un proceso de CIS en un campo de la China. En su trabajo emplearon análisis isoconversional para determinar la energía de activación.

Kovscek et al (2013) realizaron un estudio experimental acompañado de simulación numérica para evaluar la probabilidad de éxito del proceso de CIS en muestras de crudo pesado. Determinaron que entre mayor sea la tasa de calentamiento, mayores son los picos de consumo de oxígeno en las regiones LTO y HTO. Por otra parte, presentaron un esquema de cuatro reacciones para modelar la CIS tres de ellas exotérmicas y una endotérmica.

Khansari (2014) estudió experimental y numéricamente la oxidación del petróleo en la región LTO, encontrando tres sub-zonas dentro de la región LTO cada una con un comportamiento de oxidación diferente. Como resultado de su investigación logró caracterizar los principales productos para cada uno de los sub-rangos de oxidación LTO y presentó la forma de realizar el modelado.

Chen et al (2014) desarrollaron un modelo cinético para describir el proceso de CIS en bitumen Athabasca. En su trabajo describieron el crudo en función de las fracciones SARA, incluyeron reacciones LTO, MTO y HTO.

Glatz (2015) presenta el ajuste numérico de unos ensayos RTO y una prueba de tubo de combustión a partir de un modelo de reacciones desarrollado a partir de análisis isoconversional. En su trabajo reportan haber calculado la energía de activación mediante la interpretación del fingerprint y los demás parámetros cinéticos los consideraron variables de ajuste.

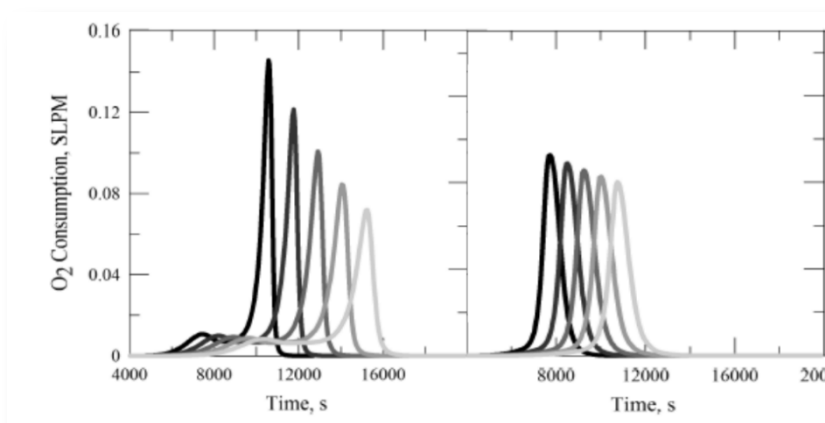
1.2. PRINCIPALES ESQUEMAS DE REACCIONES

Aunque han sido diversos los esquemas de reacciones planteados, indudablemente el más empleado desde su planteamiento ha sido el propuesto por Belgrave et al. (1993). Este modelo consta de seis reacciones distribuidas en tres de craqueo, dos de oxidación a bajas temperaturas y una de oxidación a altas temperaturas. El modelo es capaz de reproducir varios de los fenómenos que ocurren durante el proceso de inyección de aire; sin embargo, Cinar (2011) demostró que este esquema al igual que el propuesto por Crookston et al (1979) son incapaz de reproducir adecuadamente el comportamiento experimental de los ensayos RTO.

Tabla 1. Esquemas de reacciones propuestos por Belgrave et al. y Crookston et al.

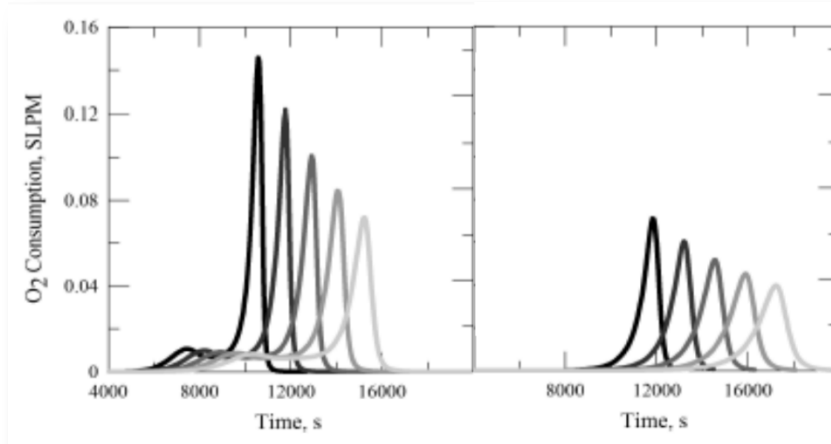
Esquema de Belgrave et al. (1993)	Esquema de Crookston et al. (1979)
$Maltenos \rightarrow Asfaltenos$ $Asfaltenos \rightarrow Coque$ $Asfaltenos \rightarrow Gas\ Hidrocarburo$ $Maltenos + O_2 \rightarrow Asfaltenos$ $Asfaltenos + O_2 \rightarrow Coque$ $Coque + O_2 \rightarrow CO_x + H_2O$	$Heavy\ Oil \rightarrow Coque + Light\ Oil$ $Light\ Oil + O_2 \rightarrow Gas\ Inerte + H_2O$ $Heavy\ Oil + O_2 \rightarrow Gas\ Inerte + H_2O$ $Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$

Figura 1. Comportamiento experimental (Izquierda) vs numérico (Derecha) a partir del modelo de Belgrave et al. (1993)



Fuente: Tomada de: CINAR, M. Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis, Stanford University, 2011.

Figura 2. Comportamiento experimental (Izquierda) vs numérico (Derecha) a partir del modelo de Crookston et al. (1979)



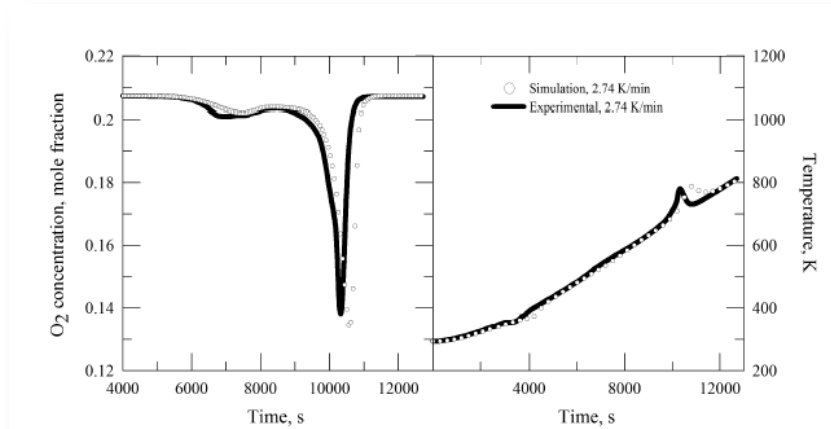
Fuente: Tomada de: CINAR, M. Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis, Stanford University, 2011.

Por otra parte, han sido propuestos dos esquemas de reacciones para el modelado numérico de la oxidación/combustión del crudo, partiendo de la información recolectada de la aplicación del análisis isoconversional. Estos modelos se caracterizan por el uso de dos reacciones de combustión, ello para lograr reproducir los picos de consumo de oxígeno de las regiones de oxidación a bajas y altas temperaturas. Estos modelos han sido validados tanto con el ajuste numérico de ensayos RTO, como de pruebas de tubo de combustión.

Tabla 2. Esquemas de reacciones propuestos por Cinar y Chen et al.

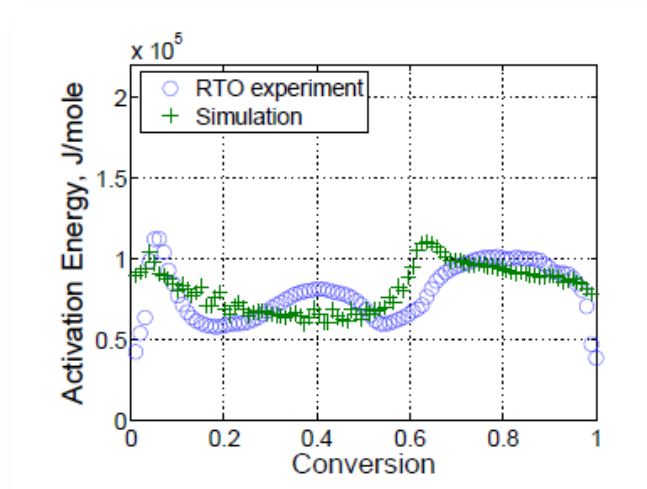
Esquema de Cinar	Esquema de Chen
$Oil + O_2 \rightarrow Coque1 + H_2O$ $Coque1 + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$ $Coque1 \rightarrow Coque2$ $Coque2 + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$	$Oil \rightarrow Oil^*$ $Oil^* + O_2 \rightarrow Coque + CO_2 + CO + H_2O + Gas$ $Coque + O_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$

Figura 3. Comportamiento experimental vs numérico a partir del modelo planteado por Cinar (2011)



Fuente: Tomada de: CINAR, M. Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis, Stanford University, 2011.

Figura 4. Comportamiento experimental vs numérico a partir del modelo planteado por Chen (2012)



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

Partiendo de la revisión de los principales esquemas de reacciones propuestos en la literatura para modelar el proceso de oxidación/combustión de crudos pesados, se encontró que cuando menos el esquema de reacciones debe incluir dos reacciones de combustión cuyos productos sean óxidos de carbono, esto con el objeto de reproducir adecuadamente los picos de consumo y producción de gases registrados durante los estudios experimentales; principalmente durante los ensayos de oxidación con rampa de temperatura (RTO – Ramped Temperature Oxidation). Basados en lo anterior, cuando se realice el análisis de los resultados experimentales de los ensayos RTO para el estudio de la cinética del crudo pesado colombiano y posteriormente en la etapa del ajuste numérico del comportamiento experimental, se empleará un esquema de reacciones que incorpore como mínimo dos reacciones de combustión.

2. PRUEBA DE OXIDACIÓN CON RAMPA DE TEMPERATURA

Una de las formas para investigar la cinética de las reacciones en los procesos de CIS es aplicar pruebas de Oxidación con Rampa de Temperatura conocida como RTO (del inglés: Ramped Temperature Oxidation).

2.1. GENERALIDADES²

Las pruebas RTO se basan en el análisis de los gases de combustión efluentes producidos por las reacciones de oxidación-combustión con los cuales se realizan los cálculos de la relación hidrógeno/carbono del combustible que sostiene el frente de combustión, la masa de carbono e hidrógeno quemado, la cantidad de combustible quemado por volumen de medio poroso; para ello, cuenta con un analizador de gases. El volumen total de gases producidos durante las pruebas se mide por medio de un gasómetro, este dato en conjunto con la composición de gases permiten estimar el volumen de cada gas efluente.

El propósito de esta prueba es estudiar el comportamiento oxidativo, bajo condiciones controladas y la estimación de parámetros cinéticos de las reacciones relevantes, con el objetivo final de proporcionar reacciones reales para ser utilizadas en simuladores térmicos de yacimiento, y de esta manera predecir el desempeño en campo³.

En las Figuras 5 y 6 se presenta el esquema general de un reactor RTO y una imagen del reactor empleado por el laboratorio de inyección de aire de Ecopetrol S.A. Los resultados de la prueba constan principalmente de: perfiles de temperatura, tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales.

² Denbigh, K. *Teoría del reactor químico*. Alhambra, 1968.

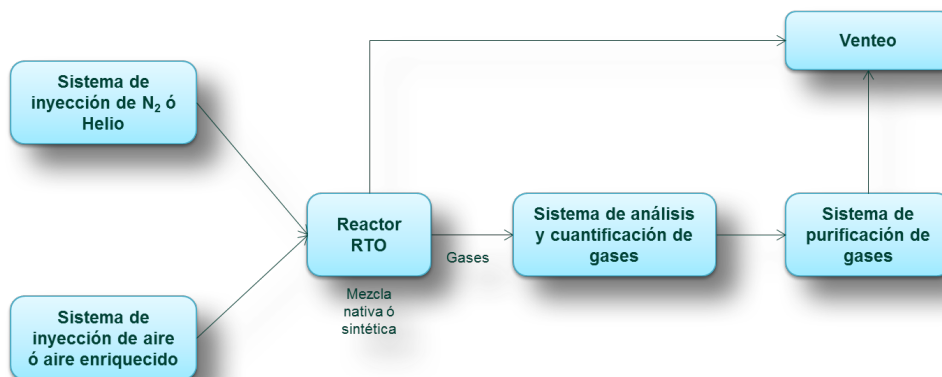
³ Ruiz Cañas, M. C. *Desarrollo de un modelo cinético para un proceso de Combustión In Situ a partir de pruebas de Ramped Temperature Oxidation (RTO)*. Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, 2013.

Figura 5. Reactor RTO, Ecopetrol S.A.



Fuente: Laboratorio de inyección de aire Instituto Colombiano del Petróleo.

Figura 6. Esquema Reactor RTO, Ecopetrol S.A.⁴



2.1.1. Variables involucradas

Las variables involucradas en la prueba son: parámetros cinéticos, órdenes de reacción, parámetros operacionales y de producción de fluidos. A su vez, es posible determinar un tipo de reacción según el comportamiento de estas variables y relacionarlas con otras de tipo técnico y operacional que permiten evaluar el

desempeño del proceso: requerimiento de aire, requerimiento de combustible, relación aire – combustible, relación aire – aceite y tasas de inyección².

2.1.2. Factores más influyentes en el desarrollo de las pruebas ^{2, 4}

En el desarrollo de pruebas RTO, existen diversos parámetros, que influyen directamente el estudio de la cinética en procesos de CIS. Los resultados de la prueba, permiten calcular los parámetros cinéticos de las reacciones más relevantes y la identificación de las principales regiones de oxidación. Con estos parámetros y la identificación de las sustancias producidas y consumidas durante la CIS, se puede desarrollar un modelo cinético para un crudo pesado. En la Tabla 1, se resumen los parámetros y resultados que más influyen en las pruebas RTO.

Tabla 3. Parámetros y resultados influyentes en la prueba RTO

Parámetros Claves	Tasa de calentamiento
	Máxima temperatura de calentamiento
	Saturación inicial de aceite o de salmuera
	Presión total
	Concentración de oxígeno
	Flujo del gas inyectado
	Arena de la matriz (área superficial, mineralogía)
	Composición del crudo
Resultados claves	Tasa de reacción vs tiempo a una tasa de calentamiento dada
	Tasa de consumo de oxígeno
	Tasa de generación de óxidos de carbono
	Comportamiento histórico de la relación aparente H/C
	Comportamiento histórico de la relación oxígeno/carbono

⁴ Evaluación de la influencia del sistema roca – fluidos sobre los regímenes de las reacciones químicas involucradas, mediante pruebas RTO. Presentación Ecopetrol S.A. 2013.

2.2. INTERPRETACIÓN DE PRUEBAS RTO

Como consecuencia de los múltiples componentes que conforman estructuralmente el petróleo crudo, se hace difícil describir detalladamente su comportamiento de oxidación y combustión. Una de las estrategias más empleadas parte del principio de que el comportamiento de fases del petróleo crudo está controlado por la información PVT (Presión, Volumen y Temperatura), en el método las reacciones en serie y paralelo para las diferentes fases son agrupadas teniendo en cuenta la información experimental. Los esquemas de reacción son construidos a partir de los perfiles de temperatura y el historial de producción de gases. En general, se establece que al menos deben ocurrir dos reacciones, una en la que se deposite el combustible y otra en la que se quemé⁵.

2.2.1. Modelado Cinético ⁵

El modelado cinético involucra la determinación de las velocidades de reacción. La velocidad de reacción se define como la velocidad de formación de una especie particular por unidad de volumen. Para la mayoría de las reacciones la velocidad de reacción es función tanto de la temperatura como de la concentración de los reactantes. De forma general, la tasa de reacción puede expresarse como el producto entre una constante de velocidad que es función de la temperatura y el modelo de reacción que es función de la concentración, *Ecuación 1*.

$$-\frac{dC}{dt} = k(T) * f(C) \quad \text{Ecuación 1}$$

$k(T)$: Constante de velocidad

$f(C)$: modelo de reacción

La constante de velocidad, es función de la temperatura y usualmente es determinada a partir de la Ecuación de Arrhenius, *Ecuación 2*.

⁵ Chen, B. *Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle*. Ph.D Thesis, Stanford University, 2012.

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, E es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases y A el factor pre-exponencial o factor de frecuencia. La energía de activación representa una barrera por sobre la cual las moléculas de una sustancia determinada se ordenan para permitir la ocurrencia de una reacción. El factor pre-exponencial puede ser definido como la frecuencia con la que las moléculas del reactante chocan, la probabilidad de colisión entre dichas moléculas está gobernada por la temperatura obtenida del término exponencial.

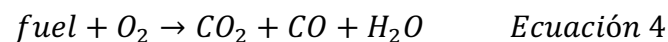
Como se mencionó anteriormente la velocidad de reacción también depende de la concentración de cada especie involucrada, esta dependencia se determina a partir de experimentos. La velocidad de reacción en función de la concentración puede expresarse así:

$$f(C) = C_i^a C_j^b \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde a y b representan el orden de reacción de cada especie.

- **Análisis convencional**

Convencionalmente se representa la combustión de crudo agrupando las especies combustibles y describiendo la cinética a partir de pseudo-reacciones individuales de un solo paso.



Como se mostró anteriormente, se asume que la velocidad de reacción está expresada en función de una constante de velocidad (Ecuación Arrhenius) y la concentración de los reactantes. Para el caso particular presentado en la *Ecuación 4*, la velocidad de reacción sería:

$$-\frac{dC_{fuel}}{dt} = Ae^{-E/RT} * P_{O_2}^a C_{fuel}^b \quad Ecuación 5$$

La *Ecuación 5* ha sido ampliamente empleada en estudios de cinética. El propósito de los estudios de cinética eventualmente es el de encontrar la velocidad de reacción. Uno de los primeros intentos fue realizado por Bousaid y Ramey (1968). Ellos realizaron varios experimentos isotérmicos y estimaron la tasa de reacción para el coque y las reacciones de formación de combustible. Basaron su estudio en la *Ecuación 5*, asumiendo que el orden de reacción respecto al oxígeno era 1. Los parámetros cinéticos fueron determinadas mediante la linealización de la *Ecuación 5*, como se presenta a continuación:

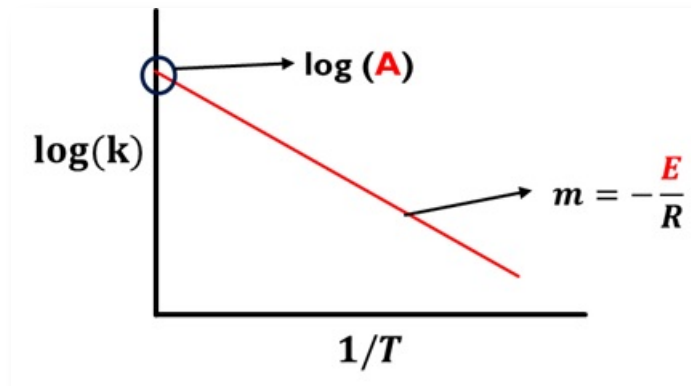
$$\log\left(\frac{-\frac{dC_{fuel}}{dt}}{P_{O_2}}\right) = b \log(C_{fuel}) + \log(k) \quad Ecuación 6$$

Graficando el lado izquierdo de la *Ecuación 6* versus la concentración de carbono, se obtiene una línea cuya pendiente es *b* (representa el orden de reacción respecto a la concentración de carbono) y el intercepto sería el logaritmo de la tasa constante.

$$\log(k) = \log(A) - \frac{E}{RT} \quad Ecuación 7$$

En la Figura 7 se presenta un gráfico de la velocidad de reacción contra el inverso de la temperatura, para esquematizar como se determina convencionalmente la energía de activación y el factor de frecuencia.

Figura 7. Velocidad de reacción vs inverso de la temperatura.



A partir de experimentos a diferentes temperaturas, se puede estimar la de velocidad y graficarla contra el inverso de la temperatura ($1/T$). Donde la pendiente representa la energía de activación y el intercepto sería el logaritmo de la constante de Arrhenius (factor pre-exponencial). Aunque el método de Bousaid y Ramey (1968) es directo, requiere de condiciones isotérmicas y asume una reacción de primer orden para el oxígeno. Las condiciones isotérmicas no son alcanzadas fácilmente en los experimentos cinéticos, debido a que las reacciones de combustión del crudo son principalmente exotérmicas. Adicionalmente durante la combustión surgen múltiples reacciones a diferentes temperaturas, por lo que no es conveniente analizarlas bajo condiciones isotérmicas.

Posteriormente Fassihi (1981) propuso un método para el análisis de la oxidación bajo condiciones no isotérmicas. En este análisis, se usa la relación entre las tasas de consumo de oxígeno y carbono para derivar el cambio en la contracción de oxígeno. El método requiere conocer el orden de reacción con respecto al carbono con anterioridad.

En la literatura para la ingeniería de petróleos, los parámetros cinéticos son determinados a partir de expresiones similares a la *Ecuación 5* y mediante el agrupamiento de reacciones/componentes. El factor pre-exponencial, las energías de activación y los exponentes a y b son calculados para diferentes grupos de reacciones mediante el ajuste entre la data experimental y el esquema de reacciones empleado.

Aunque todos los trabajos que emplean el método convencional se diferencian en las suposiciones, coinciden en que en todos ellos el esquema de reacciones es asumido y la cinética es calculada a partir de un único ensayo RTO.

- **Análisis isoconversional**^{5, 6}

Los métodos convencionales para la determinación de los parámetros cinéticos requieren conocer o asumir a priori el esquema de reacciones y centran sus cálculos de cinética en el análisis de un solo ensayo RTO. Esto suele ocasionar inconsistencias entre el comportamiento estimado y el comportamiento real; entre otras cosas porque la cinética estimada es dependiente de la tasa de calentamiento empleada para el ensayo RTO. Los métodos isoconversionales permiten estimar la energía de activación independiente del modelo de reacciones y la tasa de calentamiento. Esto debido a que las reacciones envueltas durante la oxidación de los hidrocarburos ocurren en cadena y cada nueva reacción es más difícil de representar en un modelo de reacciones. Por lo tanto, el comportamiento global de la reacción no es completamente representado por la *Ecuación 5*. El método Isoconversional evita el uso de esquemas de reacciones complejos. Para ello, se realizan diferentes experimentos empleando varias tasas de calentamiento (usualmente 3 - 5), permitiendo parametrizar la reacción.

El principio isoconversional dicta que la velocidad de reacción puede escribirse en función de un factor de conversión, que no es más que una relación entre el consumo total de oxígeno a lo largo de un ensayo RTO y el consumido a un tiempo determinado (Chen, 2012). Por lo tanto, el factor de conversión es un valor entre 0 y 1, eliminando la dependencia de los órdenes de reacción.

De forma general, la *Ecuación 5* puede expresarse en función del factor de conversión según la *Ecuación 8*:

⁶ Cinar, M. *Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods*. Ph.D Thesis, Stanford University, 2011.

$$-\frac{dX}{dt} = Ae^{-E/RT} * f(X) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde;

$\frac{dX}{dt}$ = Velocidad de reacción.

$f(X)$ = Modelo de reacción en función de la conversión.

La base fundamental del análisis isoconvensional dice que a una medida constante de conversión, la velocidad de reacción es solo función de la temperatura. Por lo tanto de un gráfico de $\ln \frac{dX}{dt}$ vs $\frac{1}{T}$ (ver *Figura 8*) se obtiene que la pendiente representa la energía de activación para cada valor de conversión, tal cual como se presenta en la *Ecuación 9*:

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right) = \ln(A) + \ln[f(X)] - \frac{E_x}{RT_x} \quad \text{Ecuación 9}$$

Siendo el intercepto representado por la *Ecuación 10*,

$$m = \ln(A) + \ln[f(X)] \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde;

X = Conversión

E_x = Energía de activación a una conversión determinada.

T_x = Temperatura absoluta a una conversión determinada.

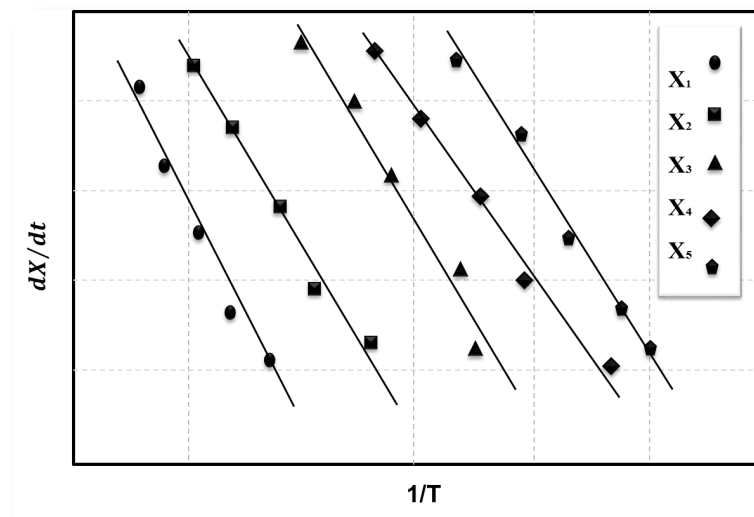
m = intercepto con el eje y.

El factor de conversión se expresa matemáticamente a partir de la *Ecuación 11*. Donde, t representa un tiempo específico para el consumo de oxígeno y t_{∞} el tiempo total del ensayo RTO.

$$X = \frac{\int_0^t \Delta X_{O_2}(t) dt}{\int_0^{\infty} \Delta X_{O_2}(t) dt} \quad \text{Ecuación 11}$$

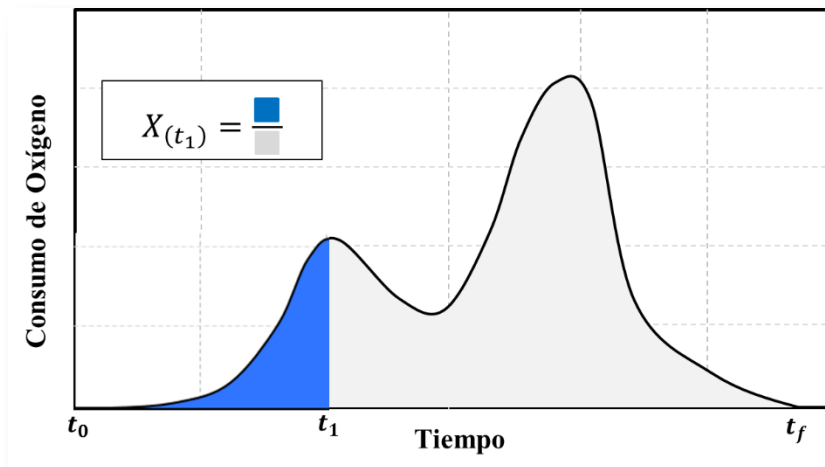
Adicionalmente, el factor de conversión puede ser representado gráficamente a partir de la *Figura 9*.

Figura 8. Gráfico típico para la obtención de la energía de activación, a partir del principio isoconversional.



Existen métodos numéricos de tipo diferencial, de integración lineal y no lineal para el cálculo de la energía de activación efectiva empleando el principio isoconversional; entre ellos, se destacan los de Friedman, Vyazovkin y Vyazovkin modificado, KAS (Kissinger, Akahira y Sunose), OFW (Ozawa, Flynn y Wall), entre otros. Sin embargo, los más recomendados y utilizados tanto para estudios de cinética de diferentes procesos químicos como para la cinética de las reacciones asociadas a la CIS, son el diferencial de Friedman y el integral de Vyazovkin modificado; por su alta exactitud.

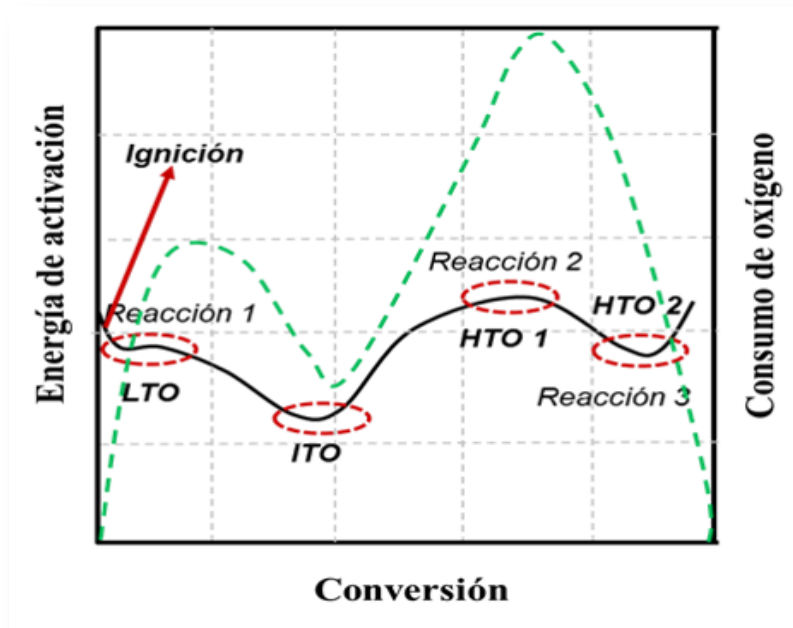
Figura 9. Representación gráfica del factor de conversión.



Después de determinar la energía de activación, esta debe ser graficada contra la conversión o contra la temperatura promedio registrada en los ensayos empleados; a este gráfico se le conoce como Fingerprint y es partir del cual se estudian las características de oxidación/combustión del fluido analizado, identificar buenos o malos candidatos para la implementación del proceso de CIS, determinar reacciones dominantes, entre otros (ver Figura 10).

El gráfico de energía de activación contra conversión o fingerprint es usado debido a que, se encontró que a diferentes niveles de conversión se estiman diferentes energías de activación; indicando que las reacciones dominantes cambian con la temperatura. Esto es consecuencia de que durante la oxidación del crudo ocurren múltiples reacciones. Adicionalmente, si se genera un gráfico de la energía de activación contra la temperatura promedio de la muestra en los ensayos, se observaría que dicha energía aumenta y disminuye con el cambio de la temperatura. Esto se produce porque las diferentes reacciones contribuyen a la tasa de forma simultánea; por ello, las energías de activación estimadas son efectivas.

Figura 10. Gráfico típico de energía de activación vs conversión, para la interpretación de reacciones dominantes. (Modificado Cinar, 2011).



Las reacciones dominantes son identificadas en el fingerprint como una región plana en la que la energía de activación no varía o varía muy poco frente a cambios de conversión y/o temperatura (en la Figura 10 se observan cuatro reacciones dominantes). Adicionalmente, superponiendo la curva de consumo de oxígeno para uno de los ensayos RTO sobre el gráfico de energía de activación, se puede asociar cada reacción dominante a un régimen de reacción específico.

3. ANÁLISIS DE PRUEBAS RTO

Previo a la evaluación del desempeño del proceso de CIS a escala experimental, mediante la ejecución de pruebas de tubo de combustión, es necesario estudiar la cinética del proceso de oxidación del crudo en el medio poroso. Esta clase de estudios permite entre otras cosas; identificar la reactividad del crudo, evaluar las condiciones de ignición, estimar la cantidad de combustible (coque) generado y determinar la cinética de las reacciones a emplear durante la simulación numérica del proceso.

3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES

En esta sección se describen las condiciones experimentales y los resultados de los diferentes sets de ensayos RTO realizados para evaluar la influencia de la matriz en la cinética de las reacciones y determinar la energía de activación a partir del principio isoconversional. Para la ejecución de los experimentos se empleó aceite muerto del campo Chichimente, formación T2. En las Tablas 4 y 5, se presentan las condiciones experimentales para cada uno de los sets de pruebas RTO realizados.

Tabla 4. Condiciones ensayos RTO, con muestras de núcleo del campo analizado.

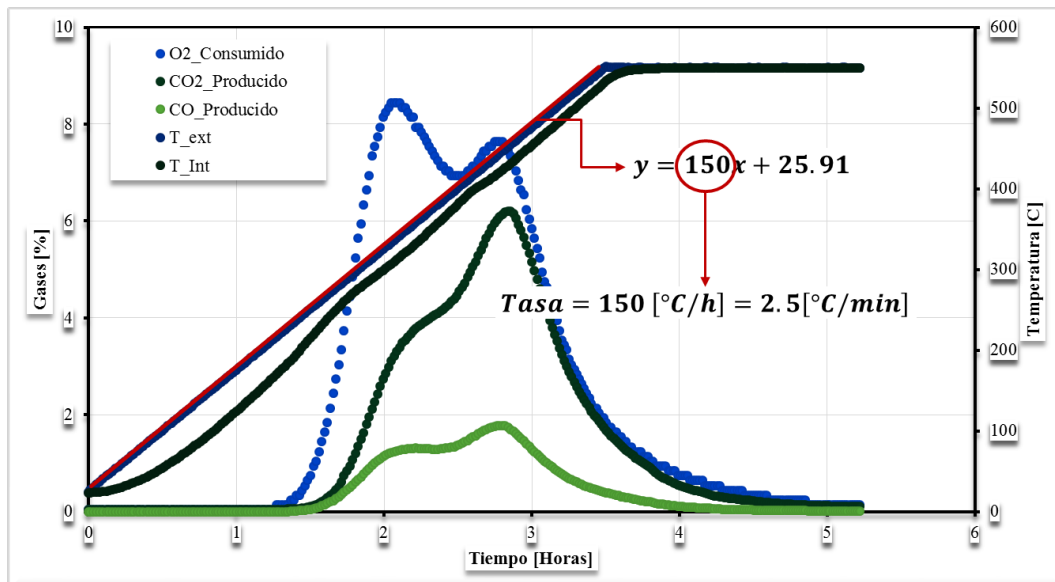
Masa de arena, g	50
Masa de aceite, g	0.5
Densidad del aceite @ 15°C, g/cc	1.011
Caudal de aire, L(S)/h	10
Tasa de Calentamiento, °C/min	1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0
Gas de inyección	Aire
Concentración de O₂, %	20.94
Presión de Operación, psi	1200
Matriz	Núcleo

Tabla 5. Condiciones ensayos RTO, con muestras de Arena Ottawa.

Masa de arena, g	50
Masa de aceite, g	0.5
Densidad del aceite @ 15°C, g/cc	1.011
Caudal de aire, L(S)/h	10
Tasa de Calentamiento, °C/min	1.5, 2.25, 3.0
Gas de inyección	Aire
Concentración de O2, %	20.94
Presión de Operación, psi	1200
Matriz	Arena Ottawa

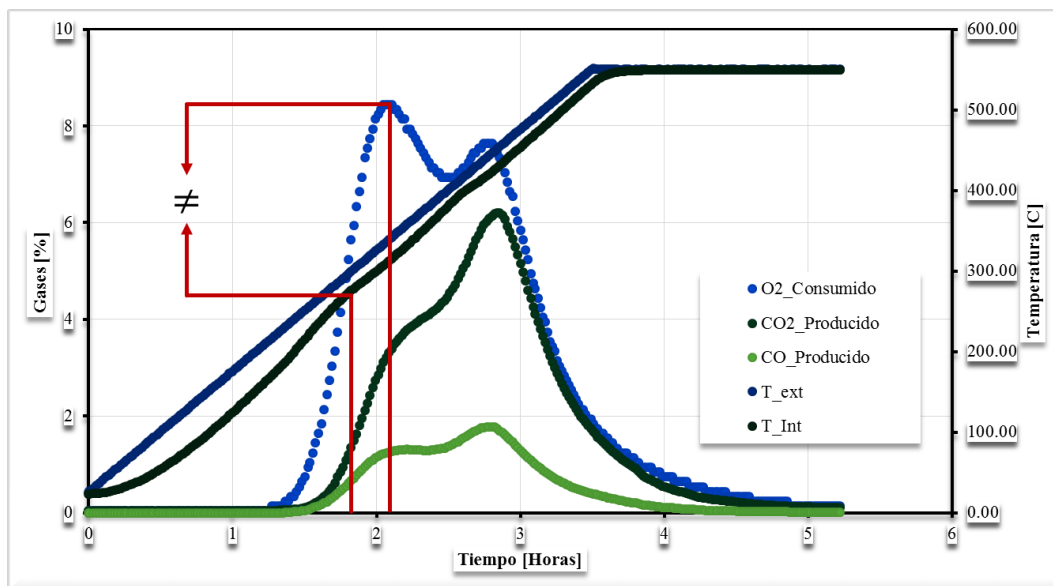
Como puede apreciarse en las Tablas 4 y 5, la única variación de un set de ensayos a otro es la matriz, las demás condiciones permanecen constantes. Una vez se obtuvo la información de cada uno de los ensayos se procedió a realizar el procesamiento de la información al igual que el análisis de la misma. El primer paso fue verificar que la tasa de calentamiento correspondiera a la reportada; para ello, se determinó la pendiente de la curva de temperatura externa, en la Figura 11 se presenta un ejemplo del cálculo de la tasa de calentamiento.

Figura 11. Verificación tasa de calentamiento, Ensayo con núcleo a 2.5 °C/min.



Posterior a la verificación de la tasa de calentamiento, se realizó la corrección de las curvas de consumo de oxígeno y producción de óxidos de carbono, producto del desfase entre los tiempos de registro de la temperatura y producción de gases (ver Figuras 12 y 13). Esta diferencia es producida por acción de que las temperaturas son registradas en tiempo real, mientras que, los gases una vez salen del reactor deben recorrer un volumen determinado a través de líneas de producción hasta llegar al gasómetro, este volumen es conocido como volumen muerto.

Figura 12. Desfase entre las curvas de producción de gases y temperatura por acción del volumen muerto.



Una vez corregidas las curvas de producción de gases, se procedió a verificar que las tendencias de las curvaturas fueran adecuadas; para ello, se graficó el consumo de oxígeno para cada uno de las pruebas en una misma gráfica (ver Figuras 14 y 15).

Figura 13. Corrección de las curvas de producción de gas por volumen muerto.

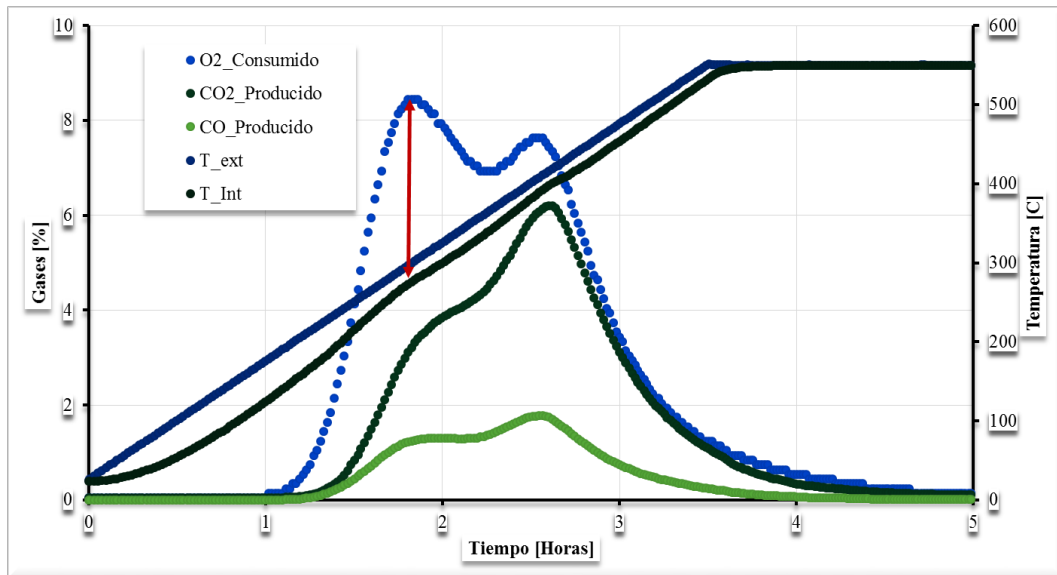


Figura 14. Comportamiento consumo de O₂, Ensayos con Arena Ottawa.

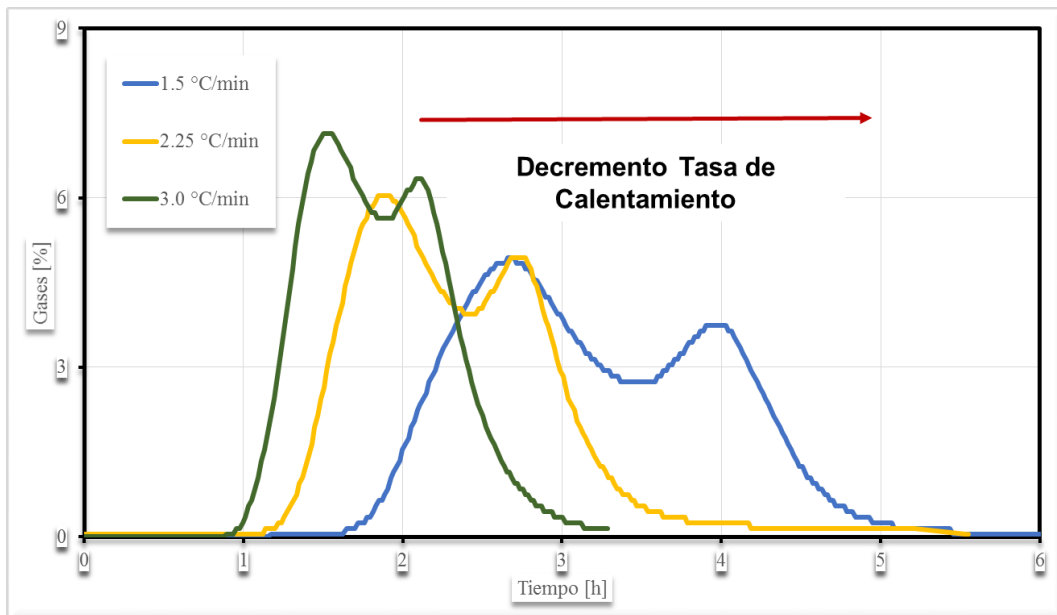
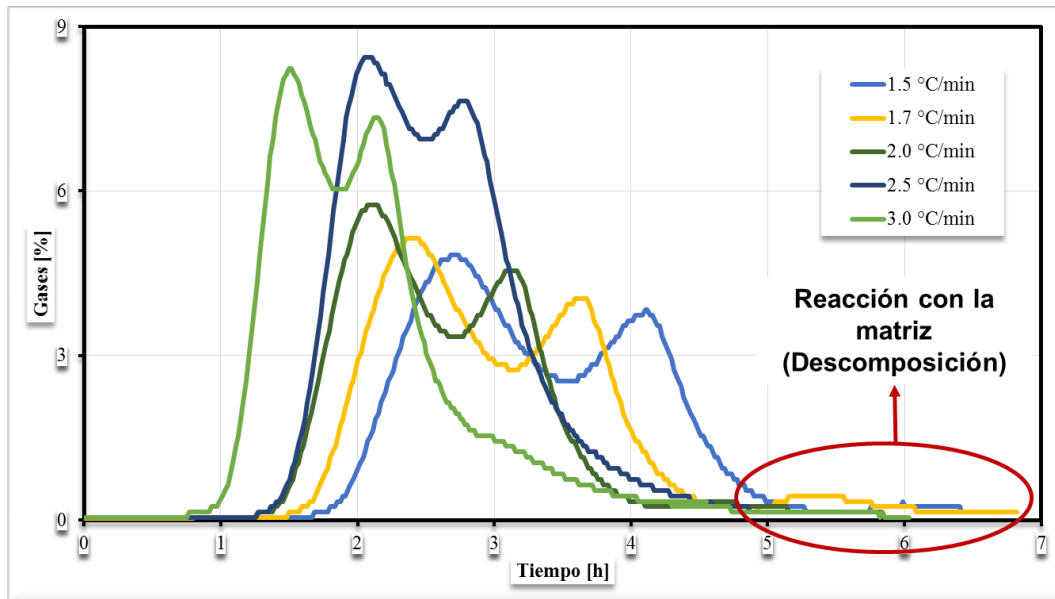


Figura 15. Comportamiento consumo de O₂, Ensayos con núcleo.

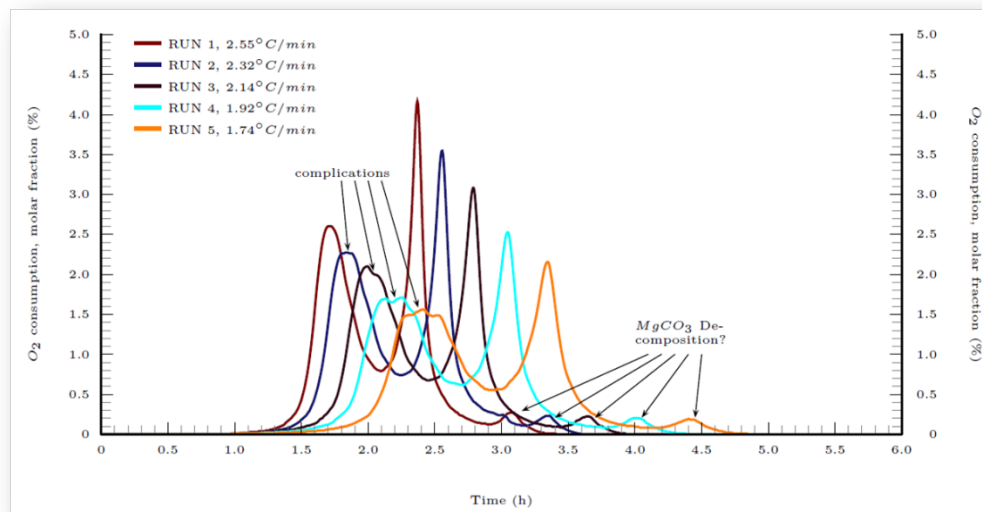


Como puede observarse en la Figura 14, a medida que se aumenta la tasa de calentamiento aumenta el pico de consumo de oxígeno; como consecuencia de que el aceite dispuesto dentro del reactor es consumido en un menor tiempo. Este es el comportamiento que se espera en los ensayos cuya única variable operacional es la tasa de calentamiento.

Contrario a lo observado en los ensayos realizados con arena Ottawa, los resultados de las pruebas con núcleo presentan un comportamiento anómalo en las curvas de consumo de oxígeno, en lo que respecta a los picos máximos de consumo de gas se aprecia claramente que el ensayo realizado con una tasa de calentamiento de 2.5 °C/min presenta un pico de consumo de oxígeno superior al registrado por el ensayo de 3.0 °C/min. Este comportamiento no es normal; ya que como se mencionó anteriormente mayores tasas de calentamiento representan picos más altos en el consumo de oxígeno. Por lo tanto, basados en los resultados obtenidos se podría suponer a priori que el ensayo realizado a 2.5°C/min no es representativo y debería ser descartado; sin embargo para hacer esto se debe aplicar la metodología descrita por Cinar (2011).

Por otra parte, en este mismo gráfico se aprecia la formación de un tercer pico el cual es asociado a la reacción del oxígeno con algún compuesto de la matriz al alcanzar el pico máximo de temperatura en el reactor. Este tipo de comportamiento, había sido reportado en trabajos anteriores como el desarrollado por Glatz (2012) quien para su caso de estudio en particular asoció dicho pico a la descomposición del Carbonato de Magnesio presente en la matriz (ver Figura 16).

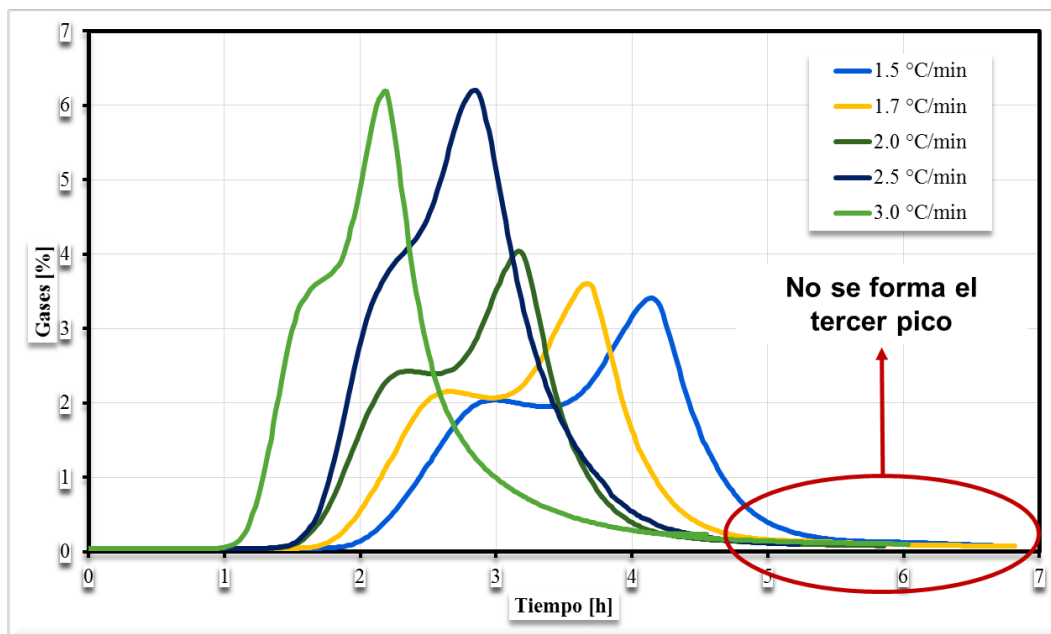
Figura 16. Comportamiento consumo de O_2 ensayos RTO para un yacimiento en Europa, Glatz (2012).



Fuente: Tomada de: GLATZ, G. Towards Field Scale In Situ Combustion Simulation. M. Sc. Thesis, Stanford University, 2012.

En el caso de los ensayos para el yacimiento bajo estudio, se descartó que el tercer pico fuera producto del quemado tardío de trazas de coque y/o aceite residual; como consecuencia de que este tercer pico no fue apreciado en la curva de producción de CO_2 .

Figura 17. Comportamiento producción de CO₂ ensayos con muestras de núcleo.



Por otra parte, en las Figuras 18 se muestra un gráfico de la temperatura con respecto al tiempo para los ensayos RTO realizados con núcleo. En ella se aprecia que cada curva se aleja del programa de calentamiento a dos temperaturas específicas. Estos puntos corresponden a las regiones de oxidación a bajas y altas temperaturas. Las cuales son identificadas con mayor claridad en la Figura 19, donde presenta un gráfico del consumo de oxígeno contra la temperatura interna para cada ensayo RTO realizado con muestras de núcleo. En esta figura pueden apreciarse claramente la formación de las principales zonas de oxidación descritas en la literatura⁷. La primera de ellas denominada región de oxidación a bajas temperaturas (LTO – Low Temperature Oxidation), que generalmente ocurren a temperaturas inferiores a 350 °C y que se caracteriza por la ocurrencia de reacciones de adición de oxígeno cuyos principales productos son compuestos parcialmente oxigenados. Posteriormente, se aprecia un

⁷ Burger, J. G., *Chemical Aspects of In Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics*. Institut Francais Du Petrole, SPE Journal, Volume 12, Number 5, October 1972.

segundo pico de consumo de oxígeno el cual es asociado a la región de oxidación a altas temperaturas (HTO – High Temperatura Oxidation), las reacciones que ocurren en dicha región son asociadas a reacciones de combustión y usualmente ocurren por encima de los 350 °C. Adicionalmente, existe una zona de transición entre las regiones LTO y HTO la cual es denominada como región de gradiente negativo, esta se caracteriza por la disminución en el consumo de oxígeno producto de la ocurrencia de reacciones de craqueo térmico o de oxidación a temperaturas intermedias (MTO – Middle Temperature Oxidation) en las que se produce el combustible que será consumido posteriormente en la región HTO. En particular en la Figura 19, se observa un alto consumo de oxígeno en la región LTO, incluso mayor al apreciado en la región HTO contrario a lo descrito por Gutierrez (2006) para crudos pesados. Este comportamiento es asociado a la alta reactividad del crudo bajo estudio, sin embargo esta hipótesis no puede ser confirmada hasta no realizar estudios experimentales adicionales, que están fuera del alcance del presente trabajo.

Figura 18. Temperatura contra tiempo ensayos con muestras de núcleo.

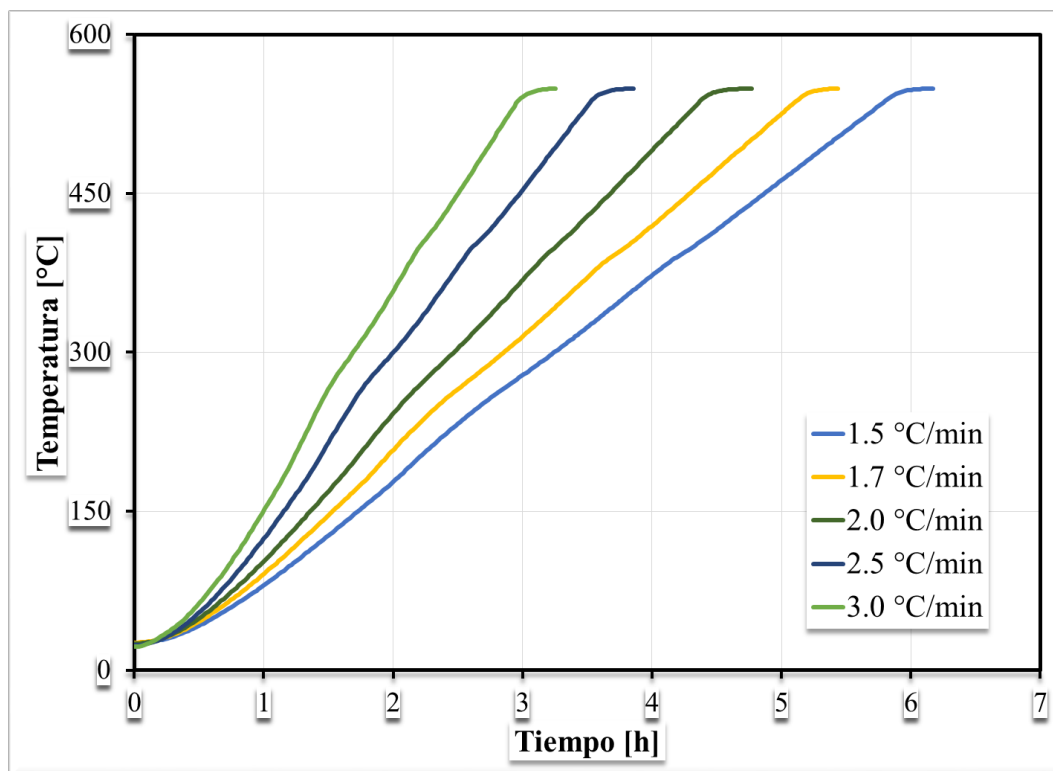
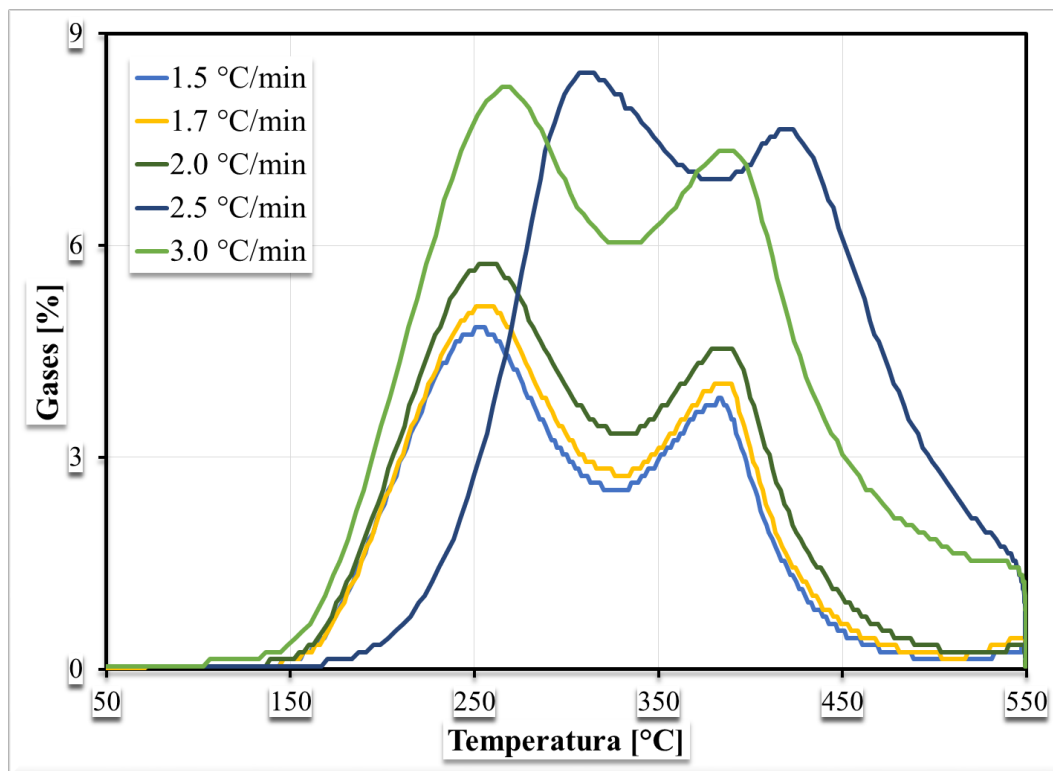


Figura 19. Consumo de O₂ contra Temperatura ensayos con muestras de núcleo.



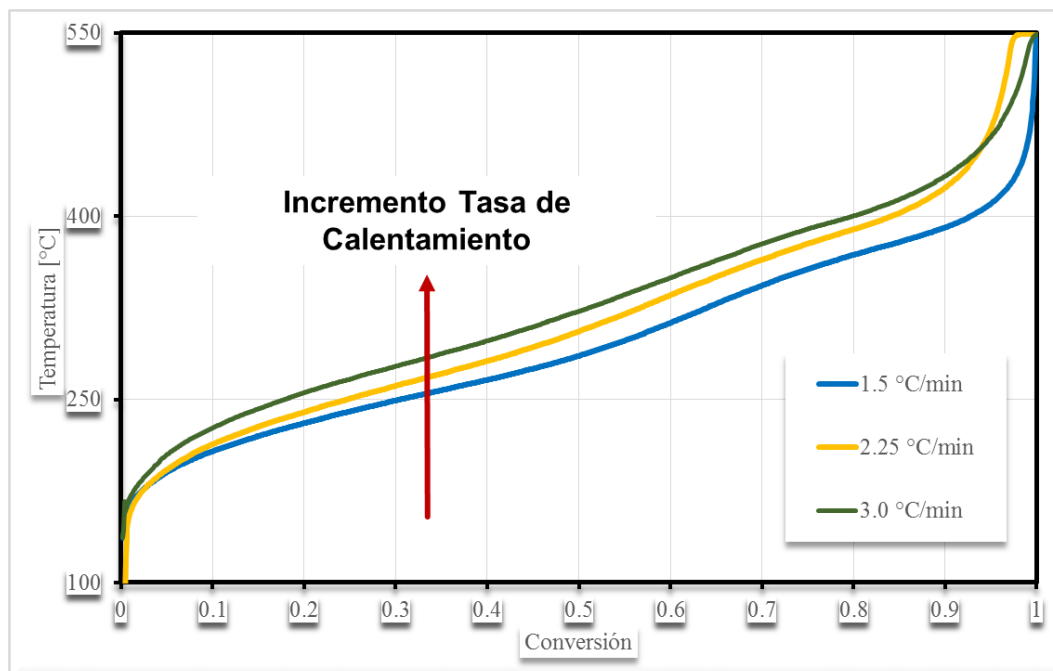
3.2. CÁLCULO DEL FINGERPRINT

Para la obtención del Fingerprint y el análisis de la data experimental, se desarrolló una aplicación en MATLAB. La cuál permite graficar el comportamiento del consumo de oxígeno contra temperatura, tiempo y/o conversión, adicionalmente permite el cálculo de la energía de activación en función de la conversión a partir del método numérico de Friedman. En el Anexo B, se presenta la descripción de esta aplicación software.

Previo al cálculo del fingerprint, se debe realizar un filtro de calidad para determinar cuáles pruebas pueden ser empleadas para aplicar el principio isoconversional. Este filtro se realiza graficando la temperatura contra el factor de conversión para cada ensayo realizado; los ensayos que estén por fuera de la tendencia general deben ser repetidos o descartados (ver Figuras 20 y 21). De lo contrario, generarían errores en la estimación de la energía de activación efectiva.

En general, un gráfico de temperatura contra conversión debe iniciar en 0 y terminar en 1 en el eje X y en el eje Y los aumentos se deberían ver conforme aumenta la tasa de calentamiento; adicionalmente, no deberían cortarse las curvas entre sí y deben seguir una tendencia similar entre ellas.

Figura 20. Temperatura vs Conversión, Ensayos RTO con arena Ottawa.



En la Figura 20 se observa que las curvas presentan un comportamiento aceptable; ya que, conservan una misma tendencia y en la parte superior se ubican las curvas correspondientes a los ensayos efectuados a mayores tasas de calentamiento. Por último, pese a que se cortan entre ellas cuando se alcanzan valores de conversión por encima de 0.94, no se consideró que el efecto sobre el Fingerprint fuera significativo y por lo tanto se considera que los tres ensayos son representativos para aplicar el principio isoconversional.

Por otra parte, en la Figura 21 se identifican claramente dos tendencias marcadas en los resultados experimentales. Por una parte, se aprecia que los ensayos realizados a tasas de 1.5, 1.7 y 2.0 °C/min presentan una curvatura similar y prácticamente se superponen; mientras que, los otros dos ensayos presentan tendencias diferentes entre sí y respecto a los demás. Por lo tanto, se consideró pertinente descartarlos y emplear la información de los ensayos realizados a tasas de calentamiento bajas para la aplicación del principio isoconversional, en vista de que tres ensayos son suficientes para obtener un Fingerprint representativo y que se identificó que emplear los cinco ensayos altera considerablemente los resultados (ver Figura 22).

Figura 21. Temperatura vs Conversión, Ensayos RTO con núcleo.

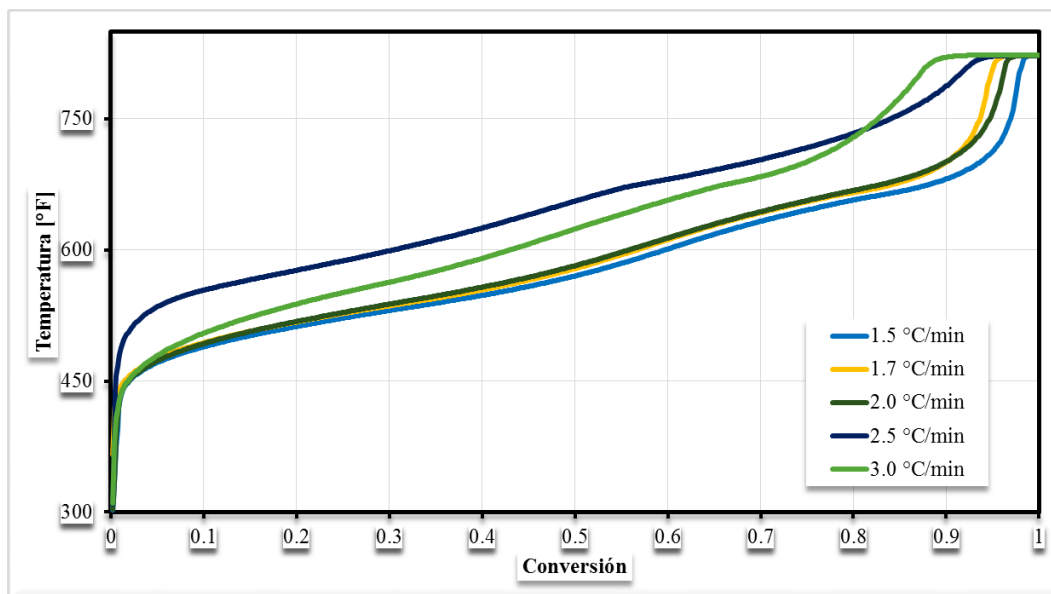
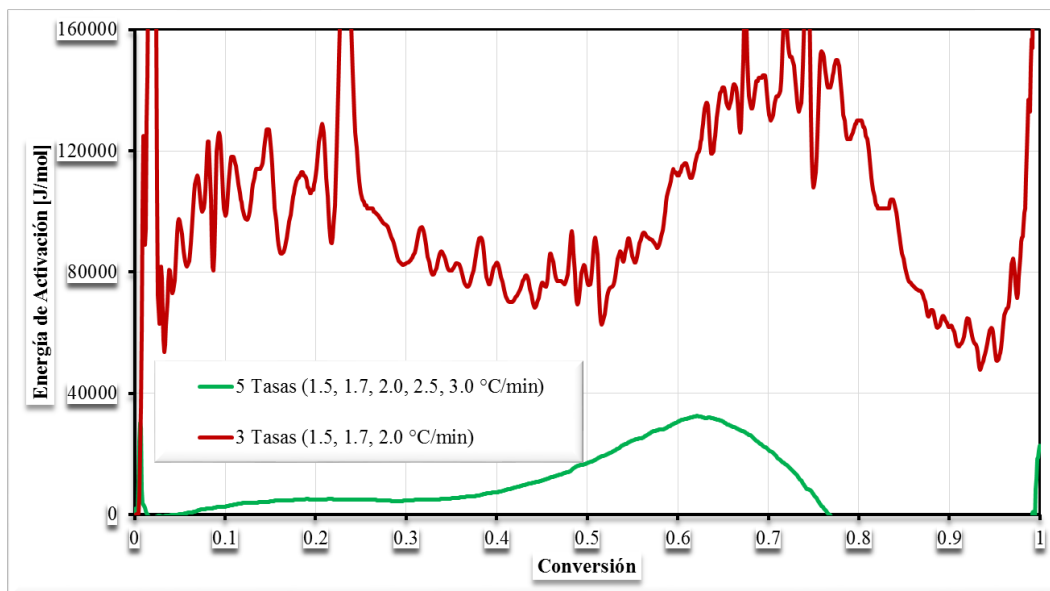


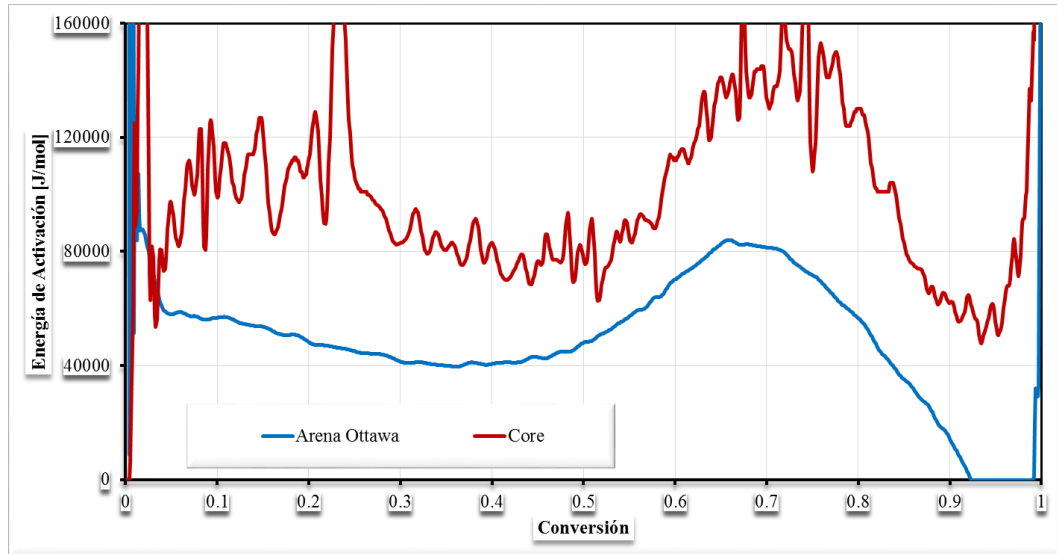
Figura 22. Fingerprint en función del número de ensayos, pruebas RTO con núcleo.



Para la obtención del fingerprint se emplearon los métodos numéricos propuestos por Friedman (1964) y Vyazovkin (2001), sin encontrar mayor diferencias entre los resultados arrojados por uno u otro método. Por lo tanto, los fingerprints presentados a continuación fueron generados empleando el método de Vyazovkin.

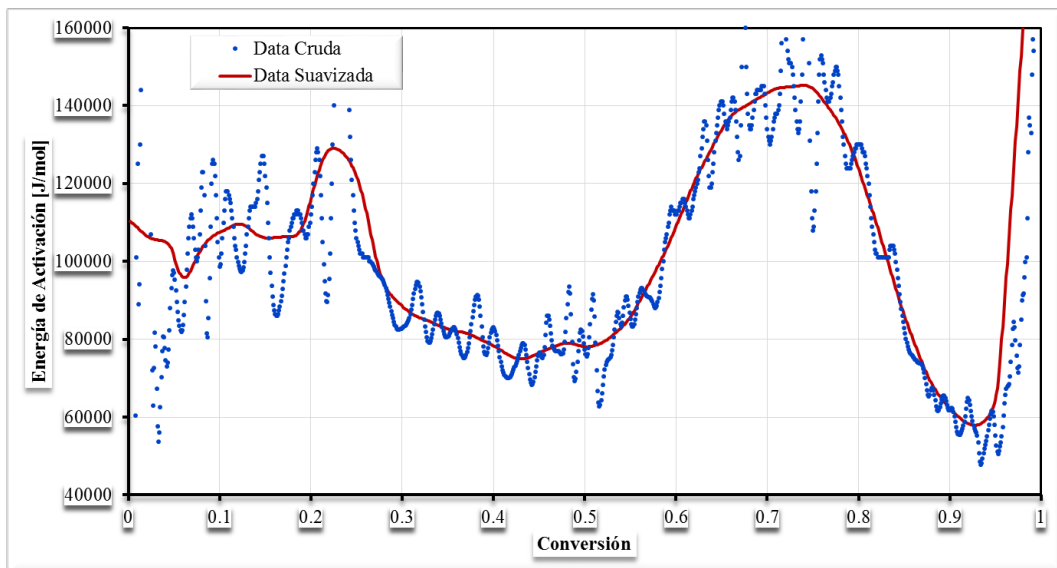
En la Figura 23 se aprecia una marcada diferencia entre la energía de activación estimada para los ensayos realizados con arena Ottawa y los realizados con núcleo. Esta diferencia es atribuida a los efectos de la matriz y en especial a tamaño de grano de cada medio poroso (área superficial); tal cual como lo menciona Glatz (2012), menores tamaños de grano evidencian energías de activación menores. De allí la importancia de emplear en esta clase de estudios muestras de roca del yacimiento; ya que, el uso arena sintética suele subestimar los valores de energía de activación, lo que puede llegar a sobreestimar el potencial de un yacimiento candidato a un proceso de CIS.

Figura 23. Fingerprint en función del tipo de matriz.



En las Figuras 22 y 23 se observa claramente un alto nivel de distorsión en el Fingerprint calculado con los ensayos RTO con núcleo; esto es producto de las múltiples reacciones que tienen lugar durante la oxidación/combustión del crudo. Con el ánimo de facilitar la interpretación del Fingerprint, es necesario realizar un suavizado de la curvatura (ver Figura 24).

Figura 24. Suavizado Fingerprint con núcleo.



Una vez suavizado el Fingerprint se procedió a realizar el análisis para la identificación de las reacciones dominantes (ver Figuras 25 y 26). Encontrando que el proceso está claramente dominado por cuatro reacciones, la primera de ellas es quien determina el inicio del proceso y es capturada claramente por el gráfico de Energía de activación contra temperatura promedio, esta reacción fue denominada ignición por Chen (2012) quien la asocia al inicio del consumo de oxígeno y requiere una Energía de activación de 65 kJ/mol. Posteriormente ocurre una reacción en la región LTO entre valores de conversión de 0.08 - 0.27 y temperaturas entre 170 y 260 °C, con una energía de activación aproximada de 120 kJ/mol. La tercera reacción corresponde a una reacción de tipo endotérmico, asociada a la región MTO y ocurre entre valores de conversión de 0.4 y 0.5 y temperaturas de 280 – 300 °C con una energía de activación aproximada de 80 kJ/mol. Por último, se identificó una reacción en el régimen HTO con una energía de activación de 140 kJ/mol aproximadamente y ocurre entre 350 y 400 °C. En la Figura 25 se observa un incremento en la energía de activación para valores de conversión superiores a 0.9, este comportamiento es producto de la ocurrencia del tercer pico en las curvas de producción de oxígeno.

Figura 25. Interpretación Fingerprint de Energía de Activación vs Conversión.

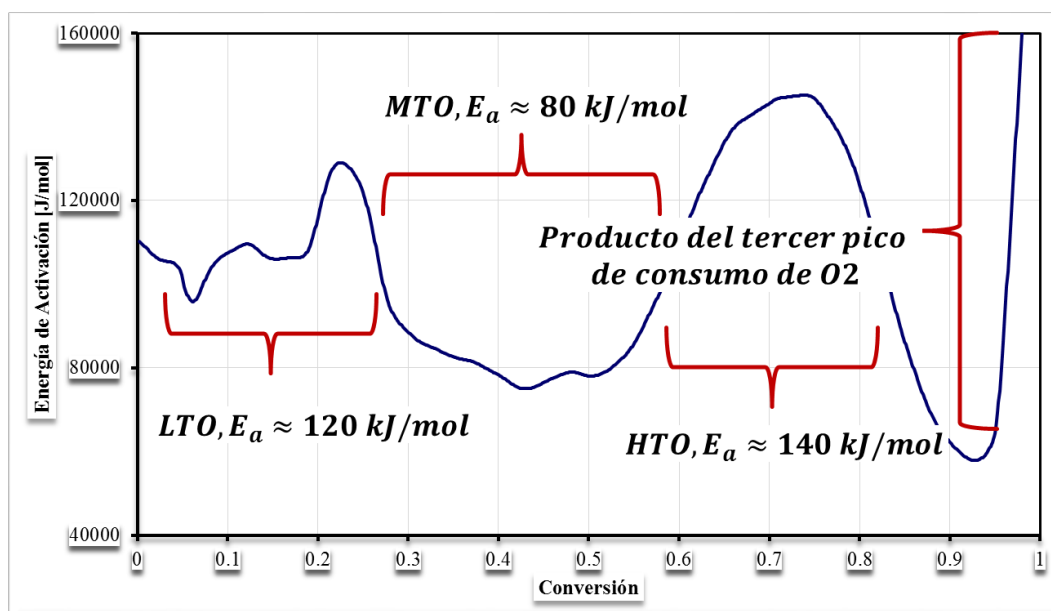
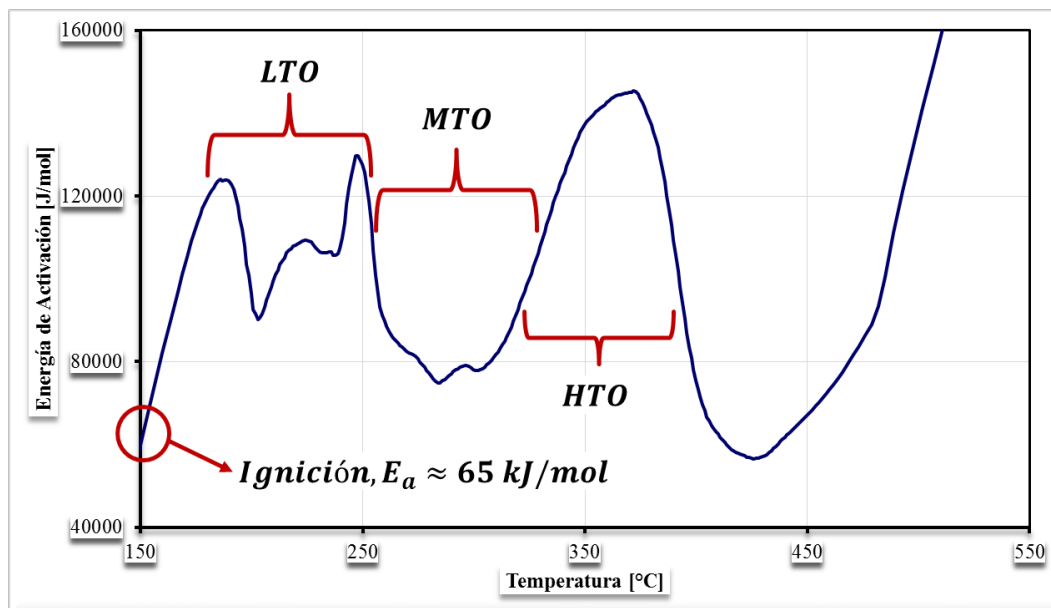
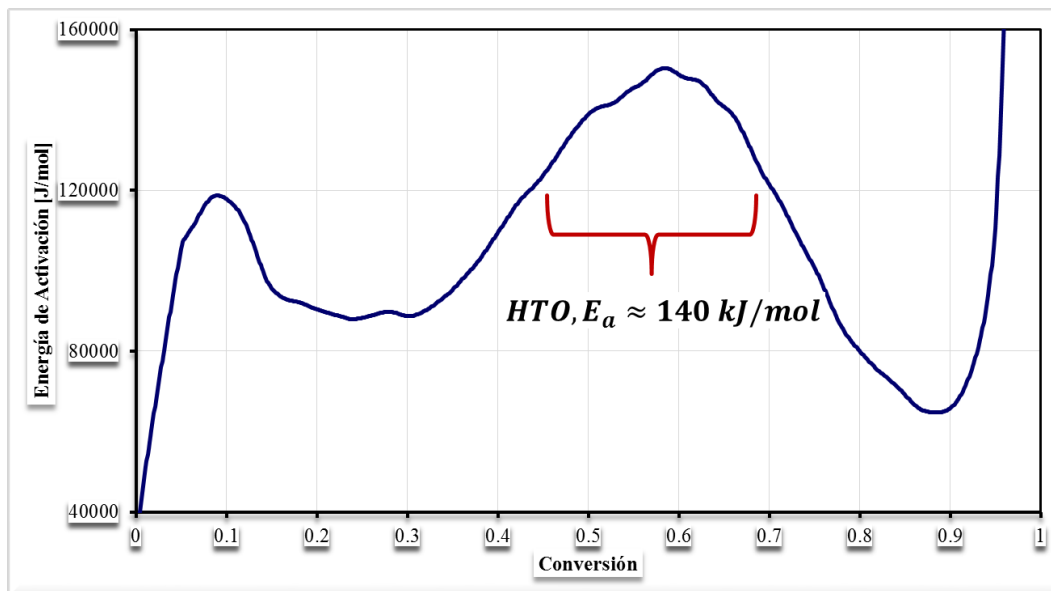


Figura 26. Fingerprint Energía de activación vs Temperatura promedio.



Con el objeto de soportar los resultados obtenidos por el Fingerprint construido a partir de la información del consumo de oxígeno para los tres ensayos RTO identificados como representativos; se decidió, generar un Fingerprint basado en la información de producción de CO₂. Para ello, se siguió un procedimiento similar al aplicado para la obtención del Fingerprint partiendo del consumo de oxígeno. Sin embargo, es importante resaltar que para este nuevo caso solo es representativa la energía de activación efectiva de la región HTO; como consecuencia, que las reacciones dominantes en la región LTO son las de adición de oxígeno y la producción de dióxido de carbono es baja comparada con el producido en HTO (ver Figura 17). En este nuevo Fingerprint se ratifica que el valor de la energía de activación para la región HTO es de 140 kJ/mol. La concordancia entre los resultados obtenidos a partir del oxígeno consumido y la producción de CO₂, es producto de que los picos de consumo de oxígeno y producción de CO₂ para la región HTO prácticamente se superponen (Observar Anexo A).

Figura 27. Fingerprint generado a partir de la producción de CO₂.



En general, los resultados obtenidos de la aplicación del principio isoconvensional a los ensayos RTO realizados con roca nativa del campo, indican que el crudo presenta buenas condiciones para la aplicación del proceso de CIS. Debido a que, la forma del Fingerprint es similar al reportado por Cinar (2011). La región LTO es seguida por un valor mínimo de energía de activación (MTO) y la región MTO es seguida por una energía de activación máxima. Adicionalmente, al final de la región HTO se presenta un decremento en la energía de activación efectiva, lo que indica que el crudo no presenta resistencia a la combustión. Los valores de energía de activación efectiva, se encuentran en la parte alta de los rangos presentados en la literatura por Cinar (2011), Chen (2012), Glatz et al. (2012, 2015) y Zhao et al. (2013) para yacimientos exitosos. Tras analizar el Fingerprint, se identificó que el proceso está claramente dominado por cuatro grupos de reacciones; por lo tanto, se debe emplear igual número de reacciones como mínimo para lograr el ajuste numérico del comportamiento experimental.

4. CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Como se mencionó anteriormente el método isoconvensional solo provee información directa sobre la energía de activación efectiva del proceso de oxidación/combustión del crudo, a partir del análisis del oxígeno consumido en una serie de ensayos RTO bajo diferentes tasas de calentamiento. Para la derivación de los demás parámetros cinéticos a partir de la información obtenida del principio isoconvensional se debe regresar a la ecuación de Arrhenius y aplicar la metodología descrita por Chen (2012).

4.1. PROCEDIMIENTO PARA EL CÁLCULO DE FACTOR DE FRECUENCIA Y ORDENES DE REACCIÓN

Recordando que en términos generales, la velocidad de reacción para procesos de combustión es descrita a partir de la *Ecuación 5* y considerando que en un ensayo RTO la concentración de oxígeno puede expresarse con la *Ecuación 12*,

$$C_{O_2} = \frac{\frac{x_{O_2} P_{Total} V}{T_0}}{V} = \frac{x_{O_2} P_{Total}}{T_0} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde T_0 representa el producto de la constante de los gases y la temperatura a condiciones standard. En términos de la fracción molar de oxígeno, x_{O_2} , la *Ecuación 5* puede expresarse así:

$$-\frac{dx_{O_2}}{dt} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * x_{O_2}^a C_{fuel}^b \quad \text{Ecuación 13}$$

Para aplicar la *Ecuación 13* para el cálculo de los parámetros cinéticos, Chen (2012) introdujo un parámetro de tiempo relacionado con la tasa volumétrica para el flujo de gas. Para ellos esquematizó el proceso de un reactor RTO como se presenta en la Figura 32. El parámetro de tiempo incorporado, es denominado tiempo residual (*Ecuación 14*) y representa un delta de tiempo lo suficientemente pequeño en el reactor

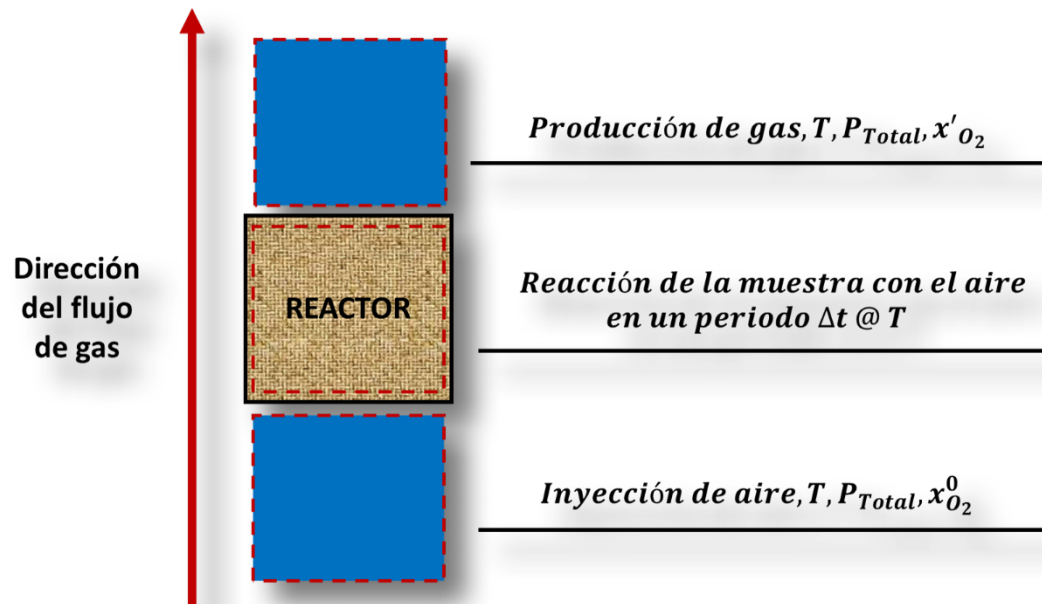
para que no exista un cambio considerable de temperatura, T . Esta condición puede ser alcanzada con incrementos bajos en la temperatura durante la ejecución de los ensayos RTO y con altas tasas de inyección.

$$\Delta t = \frac{\text{Volumen muerto dentro del reactor}}{\text{Tasa de flujo volumétrico}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Combinando las Ecuaciones 13 y 14 se tiene;

$$\frac{\Delta x_{O_2}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2}^0)^a C_{fuel}^b \quad \text{Ecuación 15}$$

Figura 28. Proceso de reacción durante un ensayo RTO, Chen (2012).



4.1.1. Definición de los órdenes de reacción

Una vez la energía de activación ha sido interpretada empleando el Fingerprint, se puede determinar el orden de reacción para el combustible. Para ello, Chen (2012)

define que la conversión de combustible es proporcional a la conversión de oxígeno, por lo tanto;

$$C_{fuel,X}^b = \left((1 - X)C_{fuel}^0 \right)^b \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde C_{fuel}^0 representa la concentración inicial de combustible. Considerando la *Ecuación 15* para una de los ensayos RTO a dos valores de conversión en una reacción específica, se tiene:

$$\frac{\Delta x_{O_2,X_1}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2}^0)^a C_{fuel,X_1}^b \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\frac{\Delta x_{O_2,X_2}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2}^0)^a C_{fuel,X_2}^b \quad \text{Ecuación 18}$$

Reemplazando C_{fuel,X_1}^b y C_{fuel,X_2}^b en la *Ecuación 16* y combinando las *Ecuaciones 17* y *18* se tiene:

$$\frac{\Delta x_{O_2,X_1}}{\Delta x_{O_2,X_2}} = e^{\left(\frac{E}{RT_{X_2}} - \frac{E}{RT_{X_1}} \right)} \left(\frac{1 - X_1}{1 - X_2} \right)^b \quad \text{Ecuación 19}$$

Resolviendo la *Ecuación 19* se obtiene el orden de reacción para el combustible, b .

De acuerdo con las *Ecuaciones 8* y *15*, si los mecanismos de reacción están bien definidos, se tiene que la reacción es independiente de la presión parcial del oxígeno. Para soportar dicho argumento, se pueden realizar sets de ensayos RTO variando la concentración de oxígeno (procedimiento seguido por Chen, 2012) o la presión total del sistema (procedimiento propuesto en este trabajo).

- **Procedimiento variando la concentración de oxígeno**

Considerando dos ensayos RTO con diferentes concentraciones de oxígeno, $\Delta x_{O_2,1}^0$ y $\Delta x_{O_2,2}^0$, donde '0' representa la condición inicial, la *Ecuación 15* puede ser escrita para diferentes ensayos RTO a un mismo valor de conversión así:

$$\frac{\Delta x_{O_2,1}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2,1}^0)^a C_{fuel,1}^b \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\frac{\Delta x_{O_2,2}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2,2}^0)^a C_{fuel,2}^b \quad \text{Ecuación 21}$$

A un mismo valor de conversión,

$$C_{fuel,1}^b = C_{fuel,2}^b \quad \text{Ecuación 22}$$

Por lo tanto, combinando las *Ecuaciones 20* y *21*, se tiene

$$\frac{\Delta x_{O_2,1}}{\Delta x_{O_2,2}} = e^{\left(\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1}\right)} \left(\frac{x_{O_2,1}^0}{x_{O_2,2}^0}\right)^a \quad \text{Ecuación 23}$$

Resolviendo la *Ecuación 24* se encuentra el valor numérico del orden de reacción del oxígeno, *a*.

- **Procedimiento variando la presión total**

Considerando dos ensayos RTO a diferentes presiones, $P_{Total,1}$ y $P_{Total,2}$, la *Ecuación 15* puede ser escrita para diferentes ensayos RTO a un mismo valor de conversión así:

$$\frac{\Delta x_{O_2,1}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total,1}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2}^0)^a C_{fuel}^b \quad \text{Ecuación 24}$$

$$\frac{\Delta x_{O_2,2}}{\Delta t} = (AT_0 P_{Total,2}^{a-1}) e^{-E/RT} * (x_{O_2}^0)^a C_{fuel}^b \quad \text{Ecuación 25}$$

Considerando lo descrito anteriormente por la *Ecuación 22*, y dividiendo la *Ecuación 24* entre la *Ecuación 25*, se obtiene

$$\frac{\Delta x_{O_2,1}}{\Delta x_{O_2,2}} = \left(\frac{P_{Total,1}}{P_{Total,2}} \right)^{a-1} e^{\left(\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1} \right)} \quad \text{Ecuación 26}$$

Resolviendo la *Ecuación 26* se encuentra el valor numérico del orden de reacción del oxígeno, a .

4.1.2. Definición del factor pre-exponencial

Luego de conocer la energía de activación y definir los órdenes de reacción, para una reacción en particular, el factor pre-exponencial o frecuencia de reacción puede determinarse empleando la *Ecuación 15*.

$$A = \frac{\Delta x_{O_2,X}}{(T_0 P_{Total}^{a-1}) e^{-E/RT_X} * (x_{O_2}^0)^a \left((1-X) C_{fuel}^0 \right)^b \Delta t} \quad \text{Ecuación 27}$$

El factor pre-exponencial también puede ser expresado en función de la concentración de oxígeno a partir de la *Ecuación 28*.

$$A = \frac{\Delta C_{O_2,X}}{e^{-E/RT_X} * (C_{O_2}^0)^a \left((1-X) C_{fuel}^0 \right)^b \Delta t} \quad \text{Ecuación 28}$$

4.2. PARÁMETROS CINÉTICOS

En esta sección se presenta el cálculo de los diferentes parámetros cinéticos para cada una de las reacciones identificadas como dominantes, luego de interpretar el Fingerprint.

4.2.1. Energía de Activación

Antes de presentar los valores de energía de activación determinados tras la interpretación del Fingerprint, se aplicó la metodología propuesta por Fassihi⁸ asumiendo órdenes de reacción de uno para el combustible y el oxígeno. En las Tablas 6 – 8, se presentan los valores de energía de activación para cada uno de los cinco ensayos RTO realizados con muestra de núcleo y cada una de las tres regiones de oxidación.

Tabla 6. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región LTO.

Ensayo	1.5 °C/min	1.7 °C/min	2.0 °C/min	2.5 °C/min	3.0 °C/min
Pendiente	-10016.2	-9285.7	-8365	-10219.4	-7172.7
Ea, kJ/mol	83.28	77.21	69.55	84.97	59.64

Tabla 7. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región MTO.

Ensayo	1.5 °C/min	1.7 °C/min	2.0 °C/min	2.5 °C/min	3.0 °C/min
Pendiente	-9551	-9062	-8947	-8897	-11395
Ea, kJ/mol	79.41	75.35	74.39	73.97	94.74

Tabla 8. Energía de activación para cada ensayo realizado con muestras de núcleo, región HTO.

Ensayo	1.5 °C/min	1.7 °C/min	2.0 °C/min	2.5 °C/min	3.0 °C/min
Pendiente	-13615.3	-14382.1	-7998.2	-8126	-4858.8
Ea, kJ/mol	113.20	119.58	66.50	67.56	40.39

Tal y como se presentó en la sección 3.2, confrontando el Fingerprint (ver Figura 29) para el crudo estudiado, se identificaron en total cuatro reacciones dominantes, dos en la región LTO, una en MTO y otra más en HTO. En la Tabla 8 se presenta el valor de la energía de activación efectiva para cada una de las reacciones identificadas, la

⁸ Fassihi, M. R. *Analysis of Fuel Oxidation in In Situ Combustion Oil Recovery*, Ph.D Thesis, Stanford University, 1981.

reacción denominada *Ignición* se refiere a la energía necesaria para que inicie el proceso de oxidación del crudo.

Figura 29. Fingerprint para el crudo pesado colombiano estudiado.

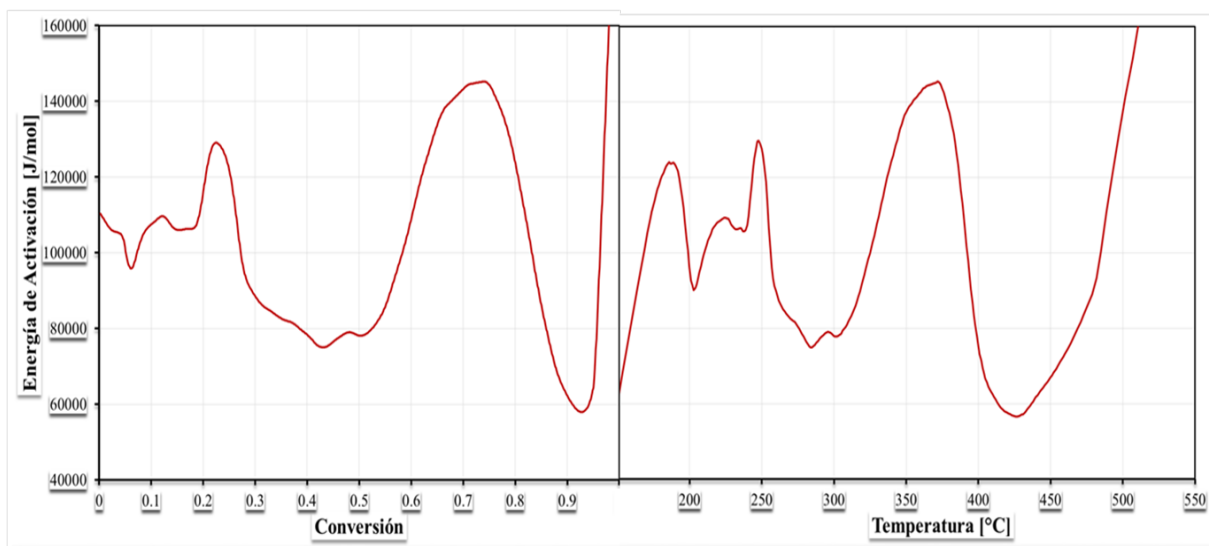


Tabla 9. Energía de activación para cada región de oxidación, interpretación del Fingerprint.

Reacción	Ignición	LTO	MTO	HTO
Ea, kJ/mol	65	120	80	140

Observando los resultados registrados en las Tablas 7 – 9, se ratifica que empleando métodos de análisis convencional de la cinética de las reacciones asociadas a procesos de oxidación/combustión del petróleo, se obtienen valores de energía de activación dependientes de la tasa de calentamiento. Contrario a lo arrojado por el principio isoconversional, quien permite parametrizar las reacciones dominantes obteniendo un único valor de energía de activación independiente de la tasa de calentamiento.

4.2.2. Orden de reacción para el combustible

Una vez ha sido estimada la energía de activación para cada uno de las reacciones identificadas, se procede a realizar el cálculo del orden de reacción para el combustible empleando la *Ecuación 19*. Para aplicar esta ecuación, es necesario contar con los

gráficos de *Temperatura absoluta contra Conversión* y *Consumo de Oxígeno contra Conversión* (Figuras 30 y 31) para los ensayos seleccionados como representativos. El orden de reacción fue determinado para la reacción LTO y HTO, no se determinó para la reacción MTO debido a que en esta región predominan las reacciones de craqueo térmico; por lo tanto, no sería correcto estimar el orden de reacción basado en el análisis de curvas de consumo de oxígeno. Para esta región se consideró un orden de reacción de 1, basándose en la revisión de antecedentes.

Con el objeto de estimar los órdenes de reacción para las regiones LTO y HTO, se tomó la información del ensayo RTO realizado con tasa de $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En el caso de la región LTO, se realizó la lectura de temperatura absoluta y consumo de oxígeno para valores de conversión de 0.21 y 0.23, obteniendo $T_{X1} = 513\text{ K}$, $T_{X2} = 514\text{ K}$, $\Delta x_{O_2, X1} = 4.62$ y $\Delta x_{O_2, X2} = 4.74$ y un orden de reacción de 1.1345. En el caso de la región HTO se realizó la lectura de las curvas a valores de conversión de 0.67 y 0.69, $T_{X1} = 624\text{ K}$, $T_{X2} = 627\text{ K}$, $\Delta x_{O_2, X1} = 2.84$ y $\Delta x_{O_2, X2} = 3.02$ y un orden de reacción de 1.0822.

Figura 30. Temperatura absoluta contra conversión, ensayos RTO @ 1200 psi.

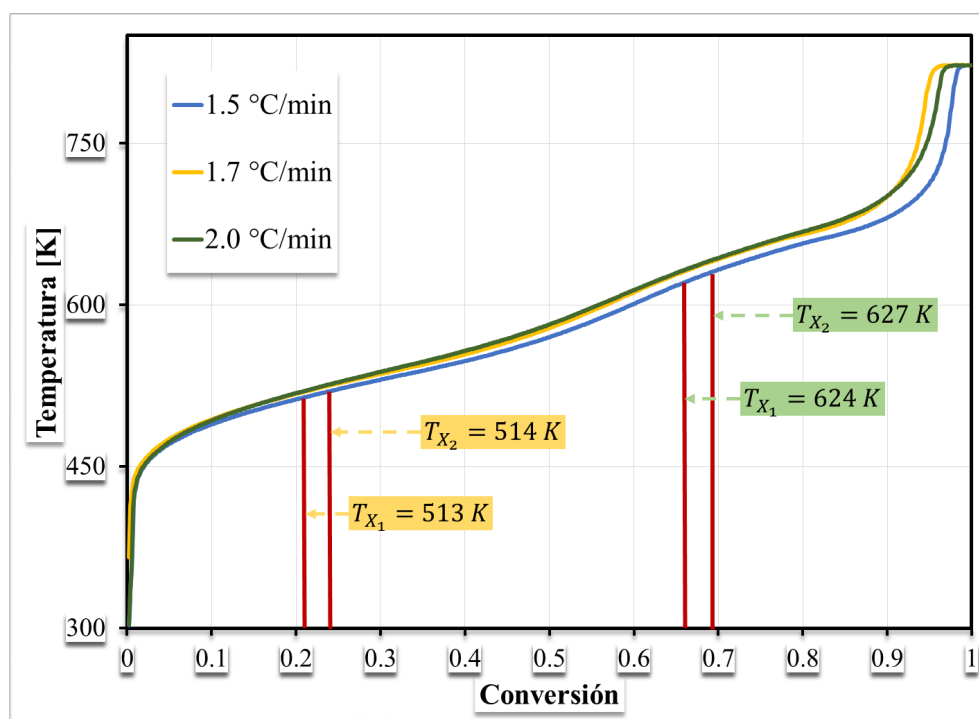
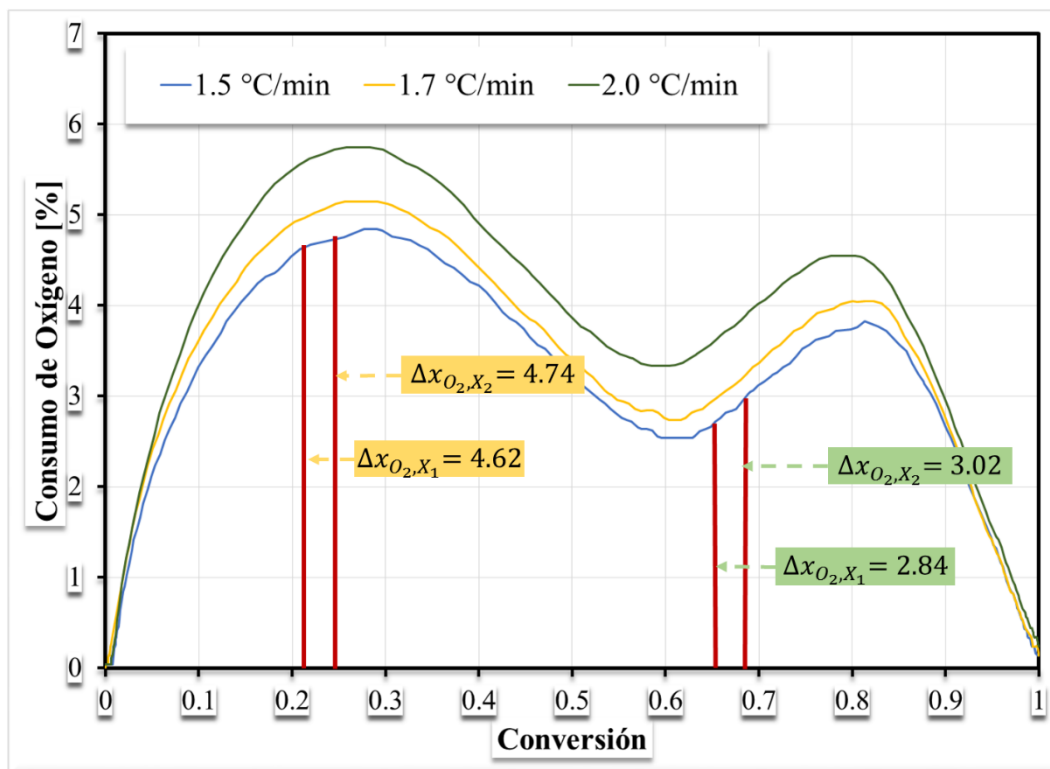


Figura 31. Consumo de oxígeno contra conversión @ 1200 psi.



4.2.3. Orden de reacción para el oxígeno

Como se presentó anteriormente, el orden de reacción para el oxígeno puede ser calculado de dos formas. En este caso, se decidió realizar tres ensayos RTO adicionales variando la tasa de calentamiento y a una presión de operación de 600 psi (ver Tabla 10).

Tabla 10. Condiciones ensayos RTO adicionales para la estimación del orden de reacción del oxígeno.

Masa de arena, g	50
Masa de aceite, g	0.5
Densidad del aceite @ 15°C, g/cc	1.011
Caudal de aire, L(S)/h	10
Tasa de Calentamiento, °C/min	1.5, 1.7, 2.0
Gas de inyección	Aire
Concentración de O ₂ , %	20.94
Presión de Operación, psi	600
Matriz	Núcleo

Figura 32. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 1.5 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.

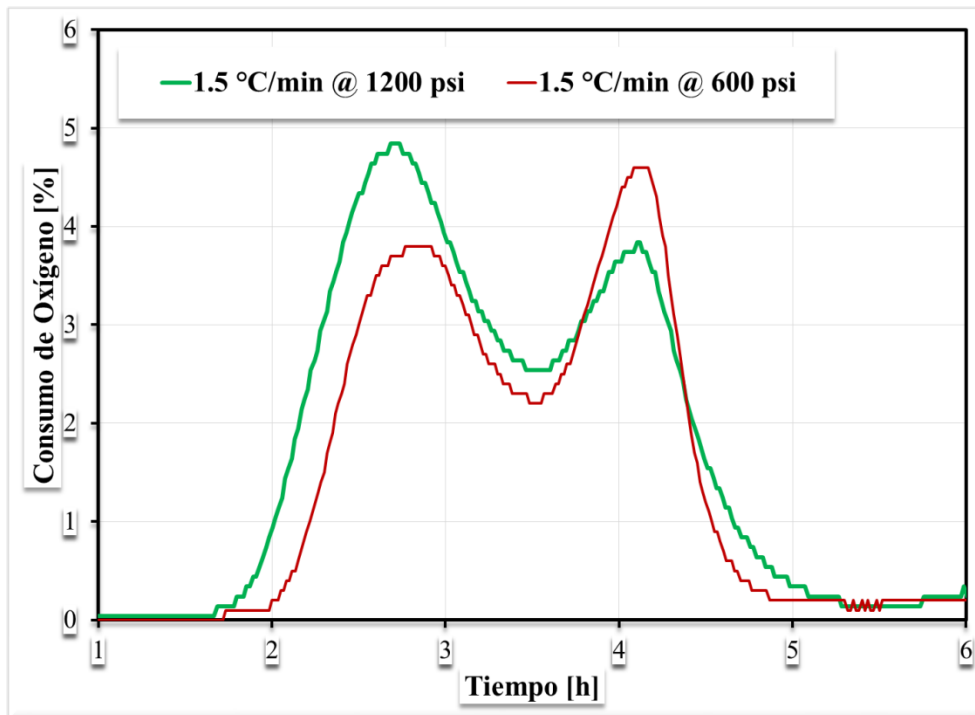


Figura 33. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 1.7 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.

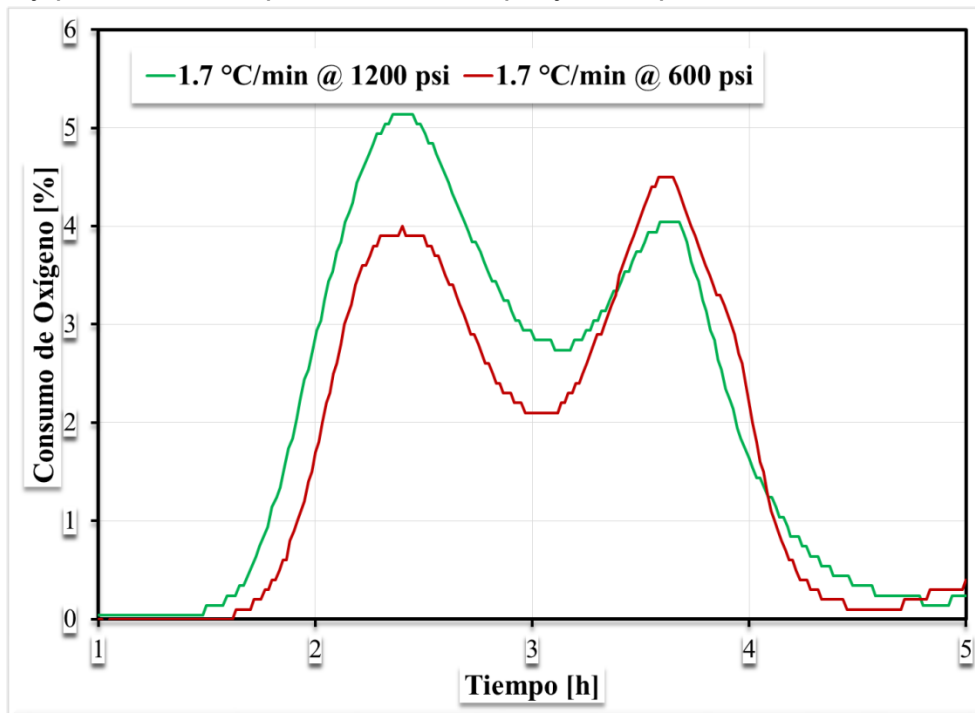
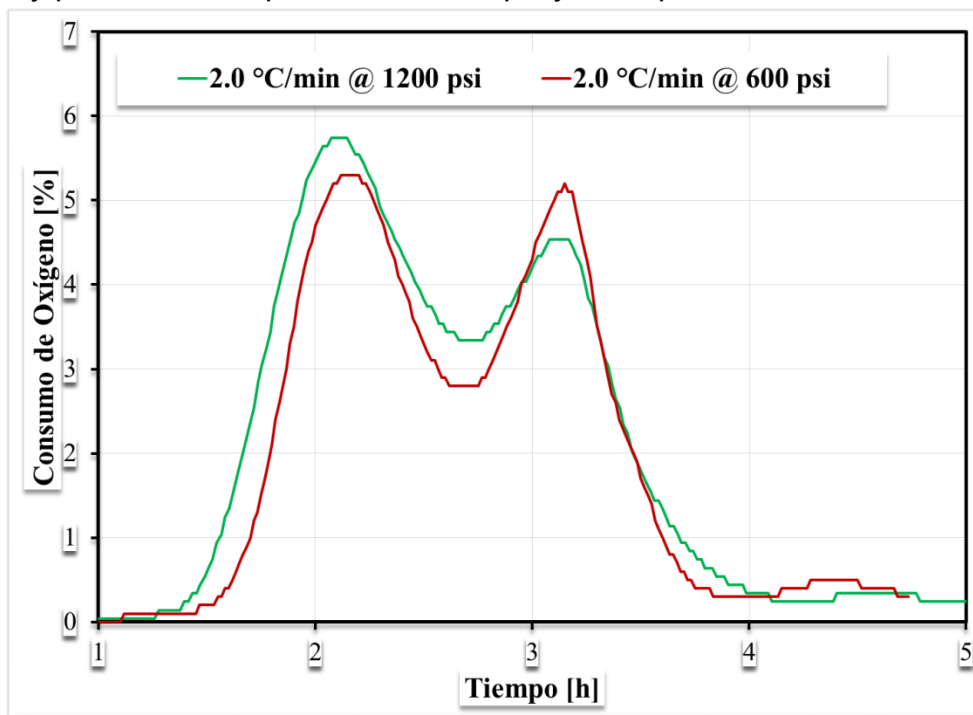


Figura 34. Comparación consumo de oxígeno ensayos RTO con tasa de calentamiento 2.0 °C/min y presiones de operación de 600 psi y 1200 psi.



En las Figuras 32 – 34 se presenta el comportamiento del consumo de oxígeno para los tres ensayos realizados bajo las condiciones descritas en la Tabla 10 y se compara con el comportamiento obtenido en los ensayos hechos a 1200 psi. En ellas se aprecia claramente que el tiempo de ocurrencia de cada pico de oxidación se encuentra bajo un mismo rango; sin embargo, el valor máximo de cada pico no coincide mostrando claramente la influencia de la presión en la tasa de oxidación del crudo.

Al igual que con el orden de reacción del combustible, el orden de reacción del oxígeno solo fue determinado para las reacciones LTO y HTO; tomando como referencia los ensayos con tasa de calentamiento de 1.5 °C/min adelantados a las presiones de 600 y 1200 psi. Tras aplicar la *Ecuación 26*, se determinaron los valores de 2.39 y 1.33 para el orden de reacción del oxígeno en las reacciones LTO y HTO, respectivamente.

Figura 35. Consumo de oxígeno contra conversión @ 600 psi.

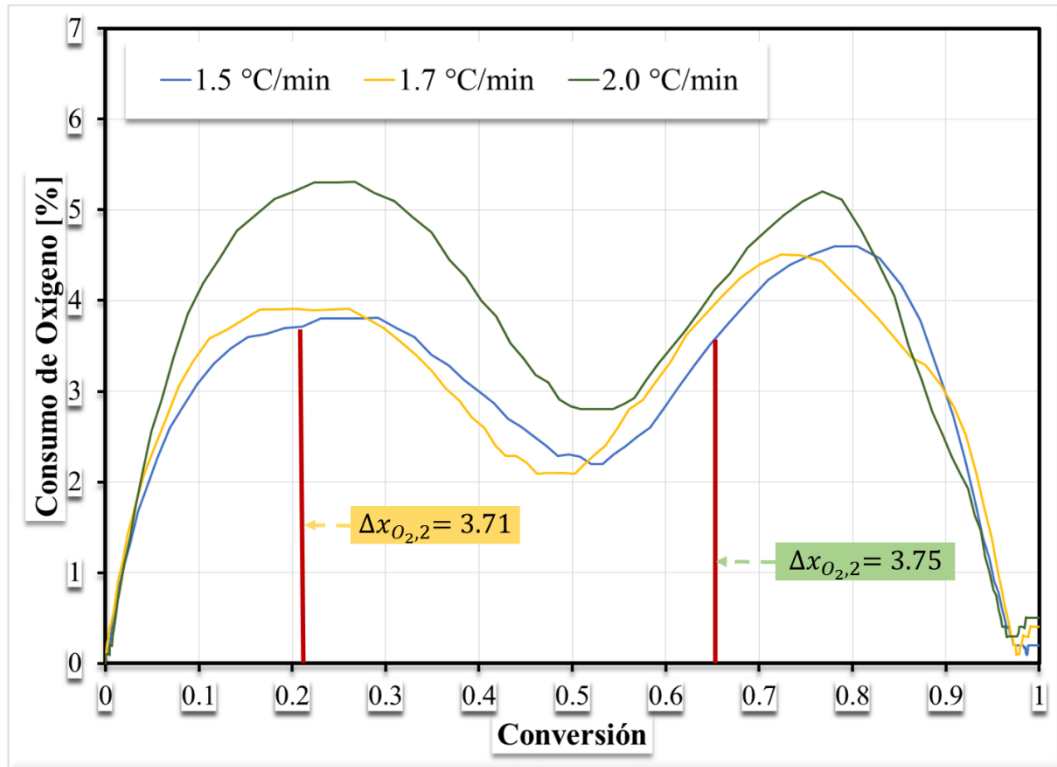
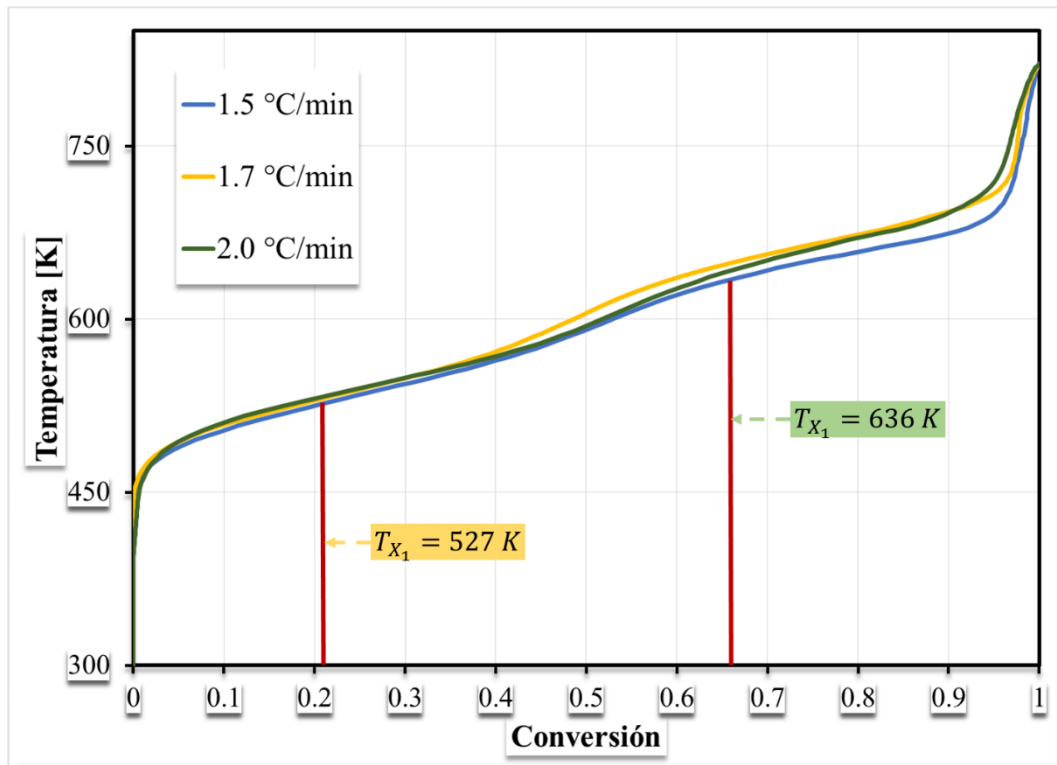


Figura 36. Temperatura absoluta contra conversión, ensayos RTO @ 600 psi.



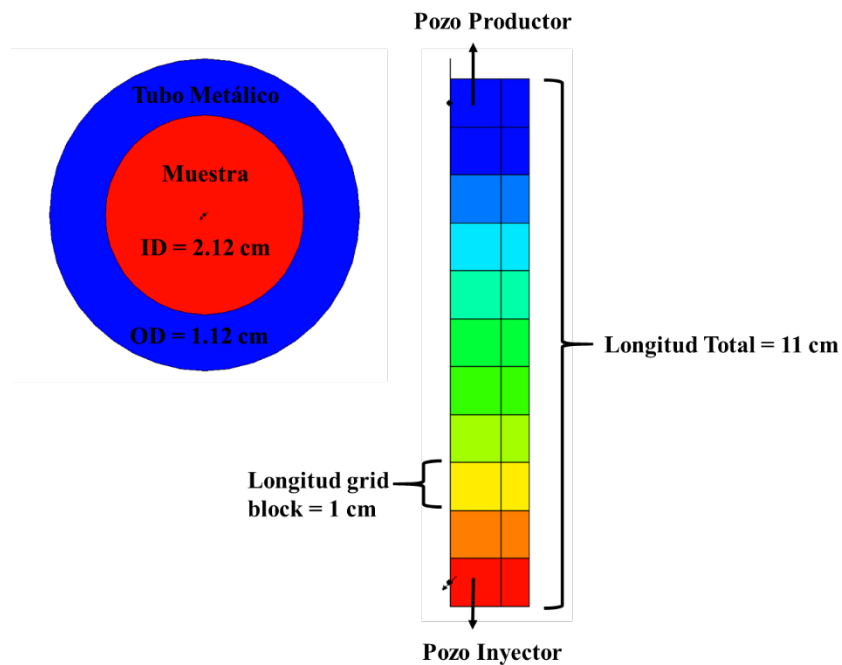
4.2.4. Factor pre-exponencial

La obtención del factor pre-exponencial se basó en la *Ecuación 28* y en los demás parámetros determinados anteriormente. Además, fue necesario determinar el tiempo de residencia para el cual se estimó un valor de 0.078 minutos, la concentración inicial de combustible fue de $1.31\text{E-}05 \text{ mol/cm}^3$; considerando un peso molecular del aceite empleado de aproximadamente 473 g/gmol. Partiendo de esta información, se estimó que el factor pre-exponencial para las reacciones LTO y HTO es aproximadamente $9.21\text{E+}24$ y $2.21\text{E+}19 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$, respectivamente.

5. AJUSTE NUMÉRICO DE LAS PRUEBAS RTO

Para realizar el ajuste numérico de los ensayos RTO realizados con muestras de núcleo, se empleó una grilla radial con 11 celdas en la dirección de flujo y dos grid blocks en dirección radial. La longitud de cada grid block fue de 1 cm, para una longitud total de 11 cm; los cuales, corresponden a la zona del reactor que contiene la mezcla arena – aceite. Los dos bloques en dirección radial representan la zona de mezcla (ID del reactor 2.12 cm) y el revestimiento metálico (OD de 1.12 cm). La porosidad de la muestra es de 40%, permeabilidad horizontal y vertical 30 Darcy y una presión interna de 1200 psi. Las condiciones presentadas anteriormente son resumidas en la Tabla 11 y representan las condiciones experimentales para cada ensayo.

Figura 37. Dimensiones modelo de simulación.



En el modelo de simulación se ubicaron los calentadores en el anillo externo, se asignó la misma rampa de calentamiento que se empleó experimentalmente.

Tabla 11. Propiedades del modelo de simulación.

Propiedad	Valor
Porosidad, %	0.0/40 (Pared metálica/muestra)
Permeabilidad i, j, k, mD	0.0/30000 (Pared metálica/muestra)
Saturación de gas, %	0.0/96.9 (Pared metálica/muestra)
Saturación de aceite, %	0.0/3.1 (Pared metálica/muestra)
Masa de aceite, g	0.0/0.5 (Pared metálica/muestra)
Temperatura inicial, °F	77
Presión del sistema, psi	1200
Tasa de inyección de aire, L/h	10
Concentración de oxígeno en la corriente de inyección, %	20.96

Como se mencionó en una sección anterior, para la realización de los estudios experimentales se tomaron muestras de aceite muerto del campo de crudo pesado bajo estudio. Por lo tanto, el modelo de fluidos empleado fue construido con base en la información recolectada del fluido bajo estudio, en la Tabla 12 se presenta la información relevante del fluido.

Tabla 12. Propiedades aceite muerto empleado en los estudios experimentales.

Propiedad	Valor
API	8.8
Densidad @ 15°C, kg/m³	1011.5
Viscosidad @ 80°C, cp	2084
Viscosidad @ 100°C, cp	580.8
Peso Molecular, g/mol	473

Aunque en un ensayo RTO no existe desplazamiento del aceite en el medio poroso, como consecuencia de que la cantidad de aceite depositada en el reactor es muy mínima. Para reproducir el comportamiento experimental en CMG - STARS. Es necesario cargar las curvas de permeabilidad relativa, en este caso se emplearon las mismas que se usan en el modelo de simulación del campo bajo estudio (ver Figuras 38 y 39)

Figura 38. Curvas de permeabilidad relativa sistema agua – aceite.

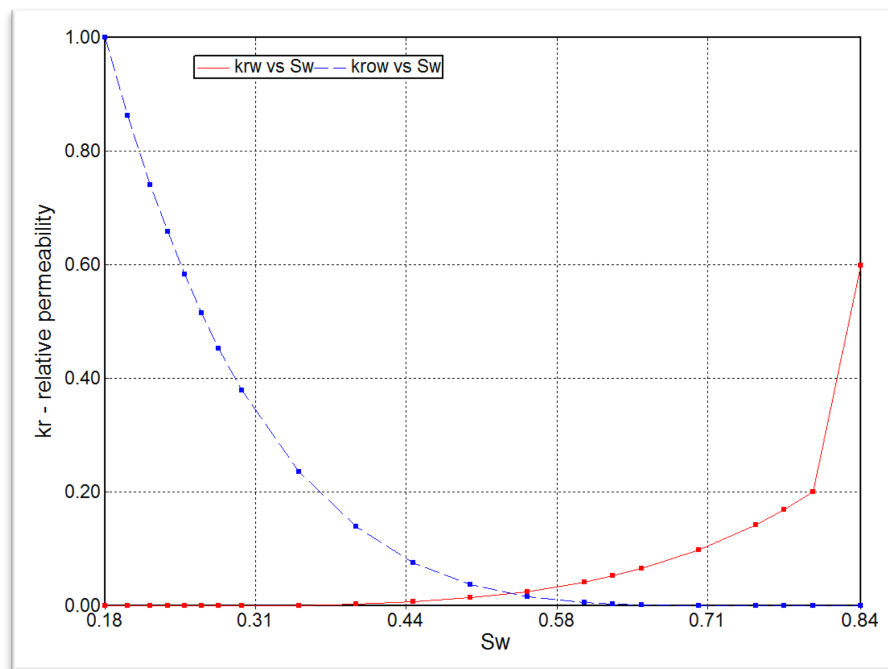
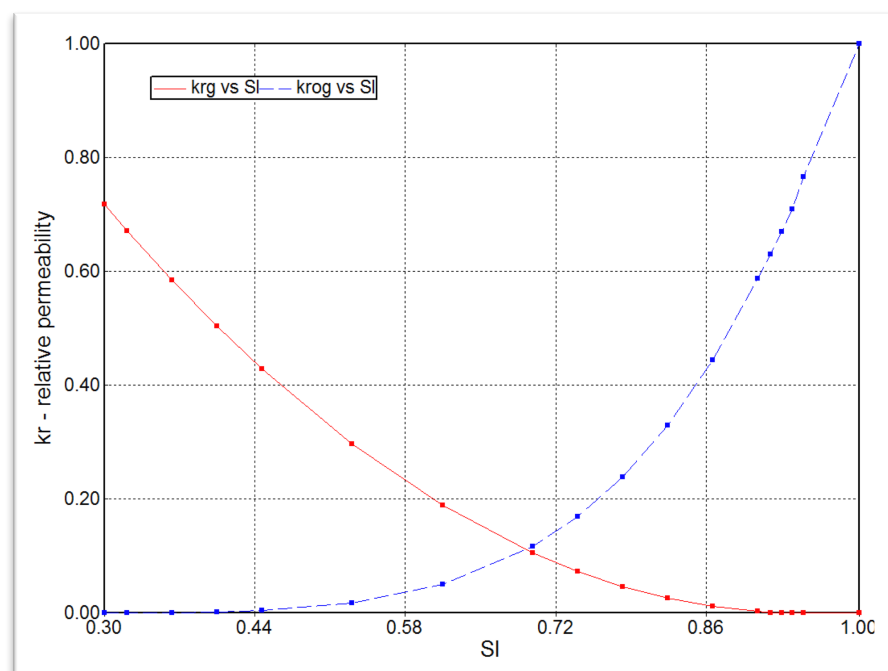


Figura 39. Curvas de permeabilidad relativa sistema gas – líquido.



Según lo identificado durante la revisión de los principales modelos de reacción propuestos en la literatura y de acuerdo con lo observado durante el análisis del Fingerprint, para realizar el ajuste numérico de los ensayos RTO se decidió emplear un esquema de cuatro reacciones el cual incluye dos reacciones de combustión, una para la región LTO y otro en HTO. Dicho esquema es similar al propuesto por Cinar (2011).

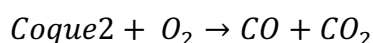
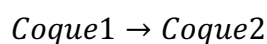
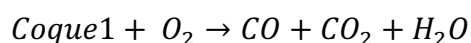
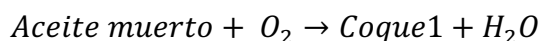
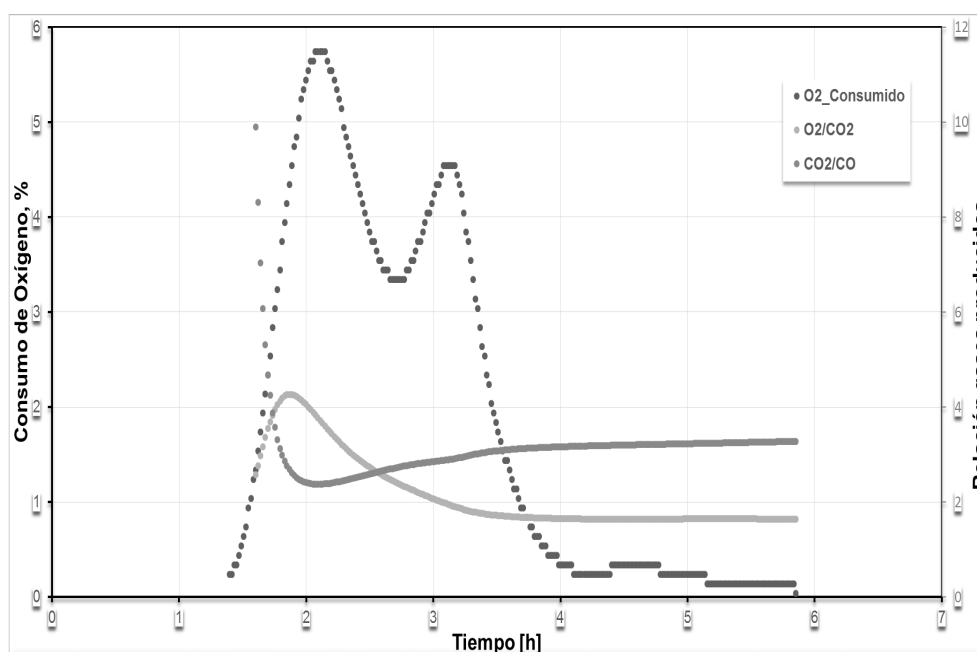


Figura 40. Consumo de oxígeno y relación entre los gases producidos, ensayo RTO 2°C/min.



El peso molecular de los componentes *Coque 1* y *Coque 2* fue determinado a partir de las relaciones promedio CO_2/O_2 y CO_2/CO para las regiones LTO y HTO del ensayo realizado con una tasa de calentamiento de 2 °C/min, en la Figura 40 se muestra el comportamiento de la relación de gases producidos contra tiempo y en la Tabla 13 se

presenta el peso molecular de cada uno de los componentes considerados en las reacciones consideradas.

Tabla 13. Peso molecular componentes esquema de reacción empleado.

Componente	Peso Molecular, g/mol
Aceite muerto	473
Coque 1	19
Coque 2	14
O ₂	32
CO ₂	44
CO	28
H ₂ O	18

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 del ensayo RTO realizado con tasa de calentamiento de 2°C/min. Por otra parte, para la reacción de adición se asumieron los coeficientes estequiométricos (ver Tabla 14).

Tabla 14. Esquema de reacciones caso base de simulación.

<p>Reacción de Craqueo térmico: $Coque1 \rightarrow 1.355 Coque2$</p>
<p>Reacción de Adición: $Oil + 1 O_2 \rightarrow 20 Coque1 + 6.97 H_2O$</p>
<p>Reacción de Combustión 1: $Coque1 + 2.47 O_2 \rightarrow 0.276 CO + 0.724 CO_2 + 3.213 H_2O$</p>
<p>Reacción de Combustión 2: $Coque2 + 1.112 O_2 \rightarrow 0.199 CO + 0.614 CO_2$</p>

Luego de balancear las reacciones y conociendo los parámetros cinéticos para cada una de las reacciones, según lo presentado en la sección anterior (ver Tabla 15). Se procedió a correr el caso base para compararlo con el comportamiento experimental. Como puede apreciarse en la Figura 41, no se logró reproducir el comportamiento experimental adecuadamente; por lo tanto, se planteó una metodología para lograr el ajuste del comportamiento experimental (ver Figura 42).

Tabla 15. Parámetros cinéticos calculados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO.

Reacción de craqueo térmico:	
A [cm ³ /mol*min]	1.00E+07
Ea [kJ/mol]	8.00 E+04
ΔH [kJ/mol]	0
Orden de reacción combustible	1
Reacción de adición:	
A [cm ³ /mol*min]	1.00 E+09
Ea [kJ/mol]	6.50 E+04
ΔH [kJ/mol]	4.18E+05
Orden de reacción oxígeno/ combustible	1.0/1.0
Reacción de combustión LTO:	
A [cm ³ /mol*min]	9.20E+24
Ea [kJ/mol]	1.20 E+05
ΔH [kJ/mol]	1.12E+06
Orden de reacción oxígeno/ combustible	2.40/1.13
Reacción de combustión HTO:	
A [cm ³ /mol*min]	2.21E+19
Ea [kJ/mol]	1.40 E+05
ΔH [kJ/mol]	4.71E+05
Orden de reacción oxígeno/ combustible	1.33/1.08
A: Factor pre-exponencial	
Ea: Energía de activación	
ΔH: Entalpía	

Figura 41. Consumo de oxígeno ensayo tasa 2°C/min @ 1200 psi, Simulación vs Experimental.

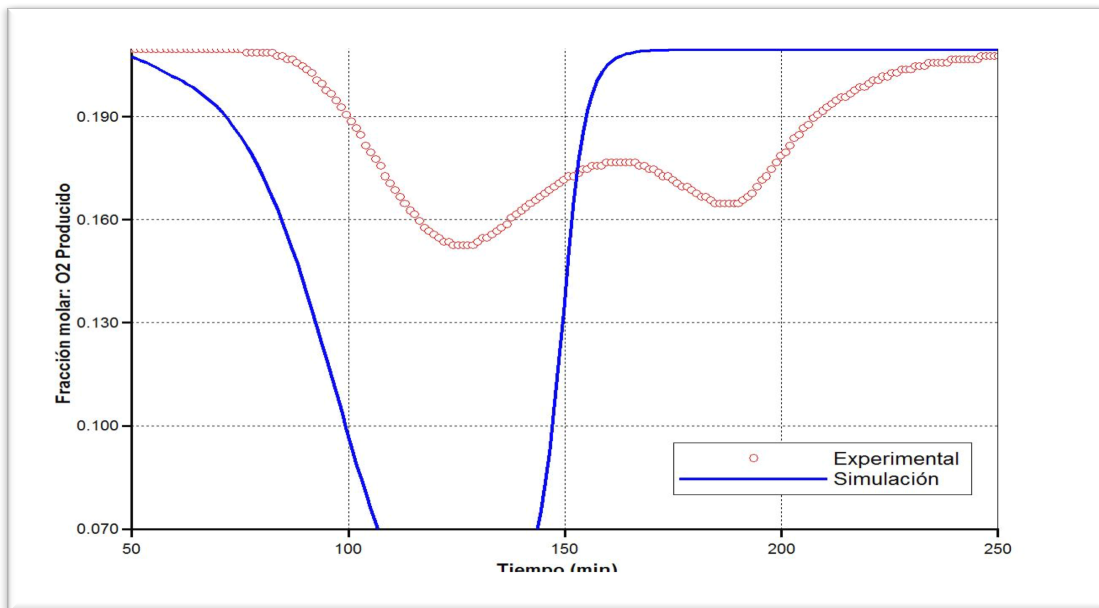
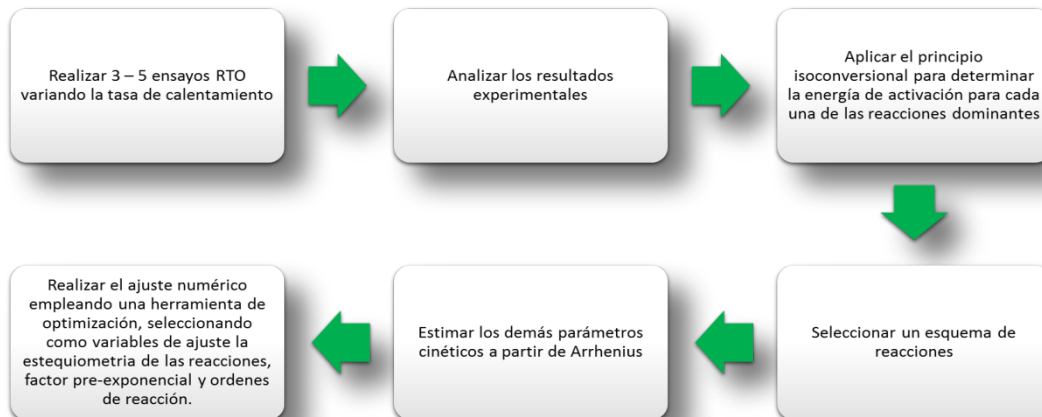


Figura 42. Metodología para el ajuste numérico de los ensayos RTO.



Aplicando esta metodología, fue posible lograr un buen nivel de ajuste numérico del comportamiento experimental observado para el ensayo RTO con tasa de calentamiento de 2 °C/min. En la Tabla 16 se presentan los coeficientes estequiométricos finales y los parámetros cinéticos con los cuales se logró reproducir el comportamiento experimental; es necesario resaltar que la energía de activación no fue variada y 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 mol, este valor ha sido cuantificado y referenciado por diversos autores; por lo tanto, de ningún modo podría considerarse como una variable de ajuste. Para el ajuste numérico se consideraron como parámetros de ajuste el factor de frecuencia y los coeficientes estequiométricos.

Tabla 16. Esquema de reacciones y parámetros cinéticos empleados para el ajuste numérico del comportamiento experimental de los ensayos RTO.

Reacción de craqueo térmico:	
<i>Coque1</i> → 1.355 <i>Coque2</i>	
A [cm ³ /mol*min]	4.00E+07
Ea [kJ/mol]	8.00 E+04
ΔH [kJ/mol]	0
Orden de reacción combustible	1.2
Reacción de adición:	
<i>Acite muerto</i> + 2 <i>O</i>₂ → 22 <i>Coque1</i> + 6.64 <i>H</i>₂<i>O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	1.00 E+09
Ea [kJ/mol]	6.50 E+04
ΔH [kJ/mol]	8.37E+05
Orden de reacción oxígeno/ combustible	1.0/1.0
Reacción de combustión LTO:	
<i>Coque1</i> + 3 <i>O</i>₂ → 0.43 <i>CO</i> + 1.2 <i>CO</i>₂ + 2.79 <i>H</i>₂<i>O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	9.20E+19
Ea [kJ/mol]	1.20 E+05
ΔH [kJ/mol]	1.26E+06
Orden de reacción oxígeno/ combustible	2.4/1.13
Reacción de combustión HTO:	
<i>Coque2</i> + 0.5 <i>O</i>₂ → 0.14 <i>CO</i> + 0.44 <i>CO</i>₂ + 0.38 <i>H</i>₂<i>O</i>	
A [cm ³ /mol*min]	2.21E+15
Ea [kJ/mol]	1.40 E+05
ΔH [kJ/mol]	4.19E+05
Orden de reacción oxígeno/ combustible	1.33/1.08
A: Factor pre-exponencial	
Ea: Energía de activación	
ΔH: Entalpía	

En las Figuras 43 – 45, se presentan los resultados del ajuste numérico de los datos experimentales empleando el esquema de reacciones y los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 16. Como puede apreciarse en las gráficas, 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. Adicionalmente, es necesario destacar que los parámetros cinéticos empleados en las reacciones de combustión fueron los calculados experimentalmente, exceptuando el factor pre-exponencial quien fue considerado como parámetro de ajuste. Con el esquema de reacciones empleado

Figura 43. Comportamiento experimental y numérico del consumo de oxígeno en los diferentes ensayos RTO.

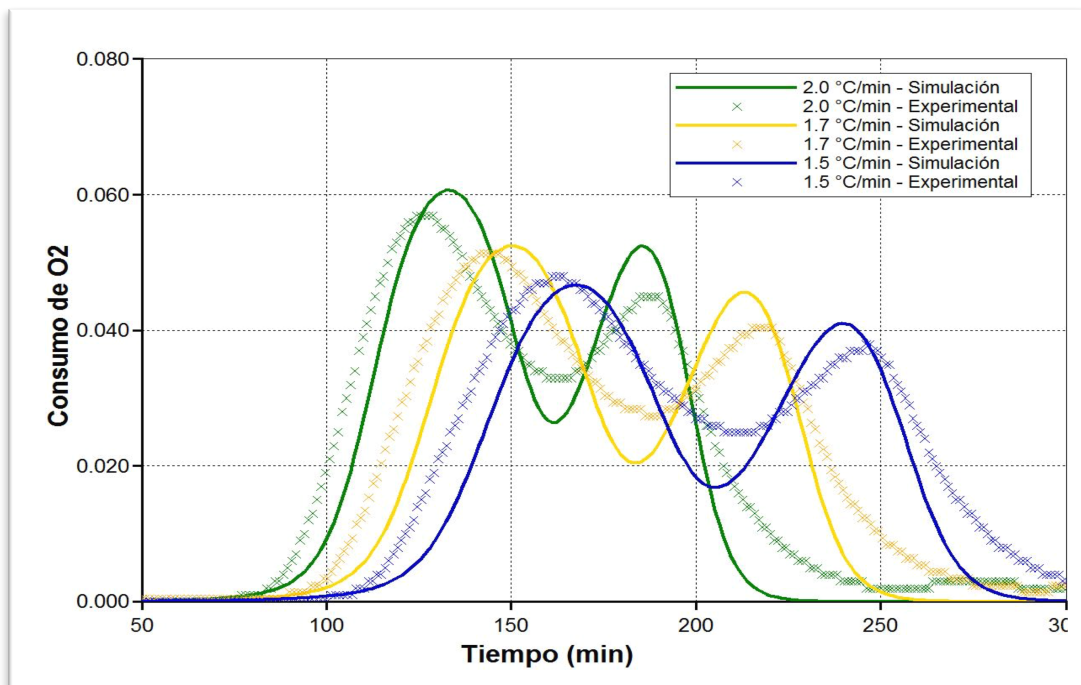


Figura 44. Comportamiento experimental y numérico de la producción de dióxido de carbono en los diferentes ensayos RTO.

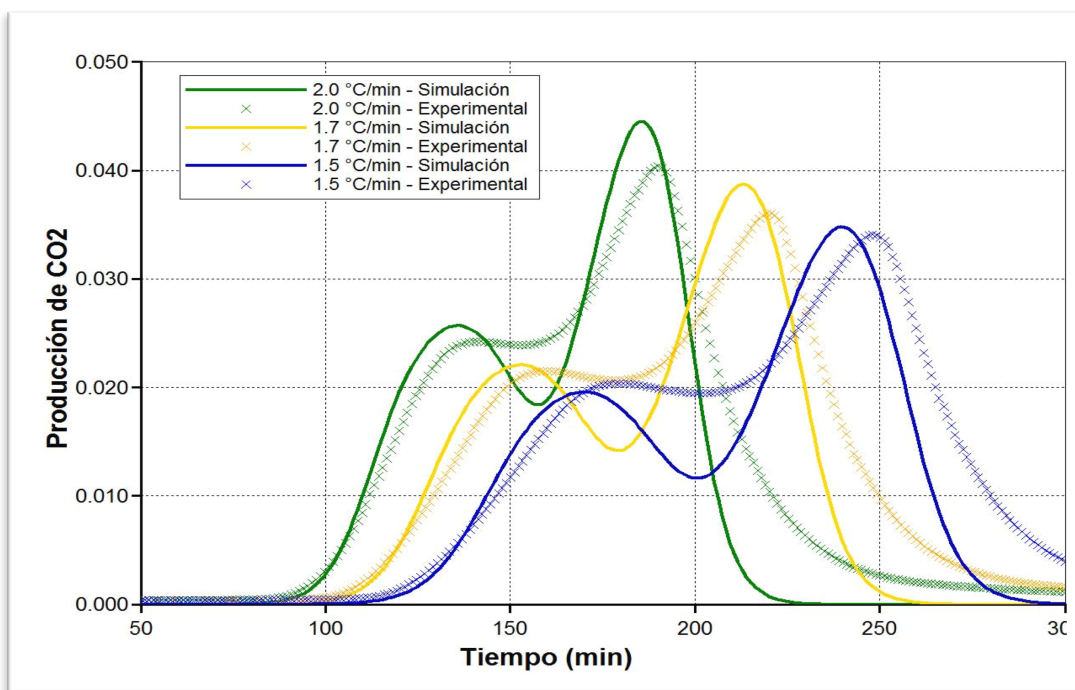
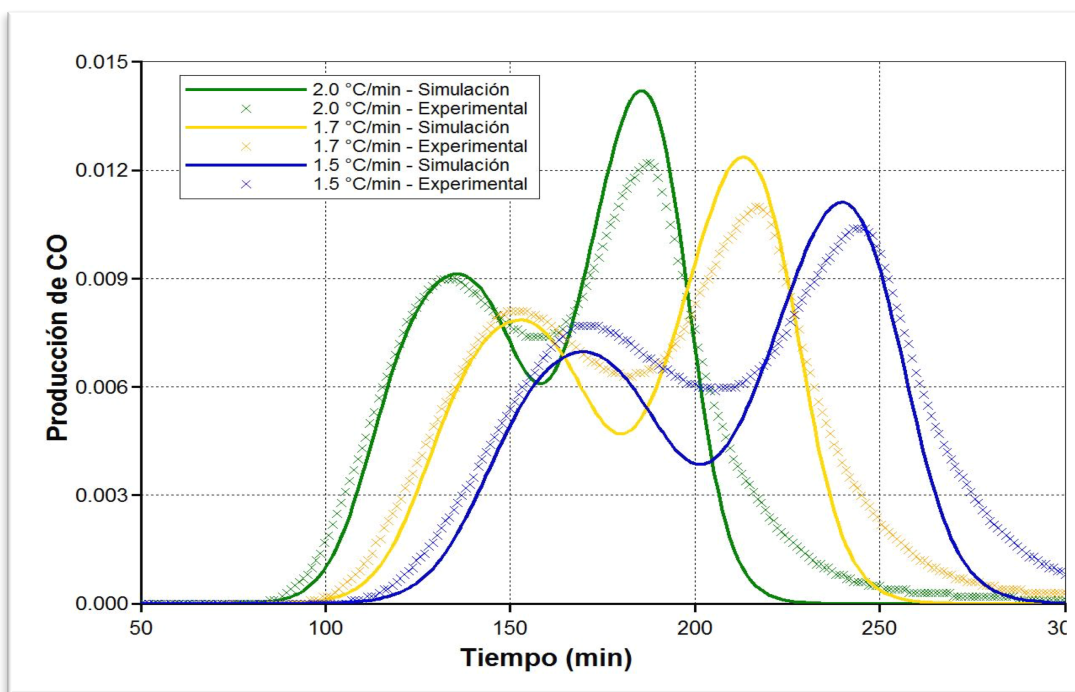


Figura 45. Comportamiento experimental y numérico de la producción de monóxido de carbono en los diferentes ensayos RTO.



6. CONCLUSIONES

- Con la aplicación del principio isoconvensional a dos sets de pruebas con muestras del fluido colombiano y variando únicamente la composición de la matriz en los ensayos, se evidenció la importancia de emplear en los estudios de cinética muestras de roca nativa del yacimiento. Debido a que, el uso arena sintética suele subestimar los valores de energía de activación, lo que puede llegar a sobreestimar el potencial de un yacimiento candidato a un proceso de CIS.
- Los resultados obtenidos de la aplicación del principio isoconvensional en muestras de crudo de un yacimiento colombiano, indican que el crudo presenta buenas condiciones para la aplicación del proceso de CIS. Considerando que, el fingerprint obtenido al igual que los valores de energía de activación calculados están en el rango de valores presentados en la literatura para yacimientos exitosos.
- Con el procedimiento presentado se demostró que con el principio isoconvensional es posible determinar valores de energía de activación para cada una de las principales regiones de oxidación; además combinando los resultados del análisis isoconvensional con métodos de análisis convencional de la cinética se pueden determinar los demás parámetros cinéticos requeridos para modelar la oxidación/combustión del crudo en un simulador numérico comercial.
- Con el modelo cinético propuesto se logró reproducir de manera adecuada el comportamiento oxidativo de un crudo colombiano. Adicionalmente, los parámetros cinéticos empleados para modelar el proceso en el módulo STARS/CMG fueron los determinados experimentalmente, a excepción del factor de frecuencia quien fue tomado como una variable de ajuste.

7. RECOMENDACIONES

- Considerando que con el modelo cinético empleado en este trabajo fue posible reproducir de manera aceptable el comportamiento experimental de los ensayos RTO, se recomienda validar el modelo mediante el ajuste numérico de una prueba de tubo de combustión.
- Debido a que los valores de energía de activación determinados para cada una de las regiones de oxidación son altos, se aconseja adelantar un set de ensayos RTO a las mismas condiciones de presión y con las mismas rampas de calentamiento empleadas en este trabajo; pero adicionando un catalizador. Con el objeto de evaluar el efecto del catalizador en los valores de energía de activación observados en el Fingerprint.
- Se recomienda realizar un estudio orientado hacia la evaluación del efecto de la presión sobre la cinética de las reacciones asociadas a proceso de Combustión In Situ, esta necesidad surge tras observar que en los ensayos realizados para este trabajo se apreció que el comportamiento de la curva de consumo de oxígeno difiere entre sets de pruebas donde la única variable operacional es la presión del sistema.

BIBLIOGRAFÍA

ADEGBESAN, K. O.; DONNELLY, J. K.; MOORE, R. G.; BENION, D. W. Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for in situ combustion numerical simulators. En AIChE J. 1986, 32 (8), 1242 – 1252.

BAGCI, S.; KOK, M. V. In situ combustion laboratory studies of Turkish heavy oil reservoirs. En Fuel Processing Technology 2001.

BELGRAVE, J. D.; MOORE, R. G.; URSENBACH, M. G.; BENNION, D. W. A comprehensive approach to in situ combustion modeling. En SPE Adv. Technol. Ser. 1993, 1 (1), 98 – 107.

BOUSAID, I.; RAMEY, H. J. Oxidation of crude oil in porous media. En SPE J. 1968, pp. 137-148.

BURGER, J. G., Chemical Aspects of In Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics. Institut Francais Du Petrole, SPE Journal, Volume 12, Number 5, October 1972.

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

CHEN, X.; CHEN, Z.; MOORE, R. G.; MEHTA, S. A.; URSENBACH, M. G. Kinetic Modeling of the In Situ Combustion Process for Athabasca Oil Sands. En SPE 170150, 2014.

CINAR, M. Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Ph.D Thesis, Stanford University, 2011.

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

DABBOUS, M. K.; FULTON, P. F. Low temperature oxidation kinetics and effects on the in situ combustion process. En SPE 4143 (1972).

DECHELETTE, B.; HEUGAS, O.; QUENAULT, G.; BOTHUA, J.; CHRISTENSEN, J. R. Air Injection Improved Determination of the Reaction Scheme with Ramped Temperature Experiment and Numerical Simulation. En JCPT 2006.

EGUONO, A. Numerical simulation of chemical reaction of in situ combustion using SARA fraction. M.Sc Thesis, Delft University of Technology, 2010.

FASSIHI, M. R. Analysis of fuel oxidation in In Situ Combustion oil recovery. Ph.D Thesis, Stanford University, Stanford, CA, 1981.

FREITAG, N. P.; EXELBY, D. R. A SARA based model for simulating the pyrolysis reactions that occur in high temperature EOR processes. En JCPT 2006, 45 (3), 38 – 44.

FREITAG, N. P.; VERKOCZY, B. Low temperature oxidation of oils in terms of SARA fractions: Why simple reaction models don't work. En JCPT 2005, 44 (3), 54 – 61.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. En Journal of Polymer Science: Part C, Vol. 06, 1964.

GLATZ, G. Towards Field Scale In Situ Combustion Simulation. M. Sc. Thesis, Standford University, 2012.

GUTIERREZ, D. High Pressure Air Injection and Waterflood Performance Comparison of Two Adjacent Units in Buffalo Field. M. Sc. Thesis, University of Calgary, 2006.

HAYASHITANI, M.; BENNION, D. W.; DONNELLY, J. K.; MOORE, R. G. Thermal cracking models for Athabasca oil sands. En SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition Proceedings, Houston, Texas, October 1 – 3, 1978.

KHANSARI, Z. Low temperatura oxidation of heavy crude oil: Experimental study and reaction modeling. Ph.D Thesis, University of Calgary, 2014.

KOK, M. V.; ACAR, C. Kinetics of crude oil combustion. En Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2006.

KOK, M. V.; KARACAN, C. O. Behavior and Effect of SARA fractions of oil during combustion. En SPE 37559, 1997.

KOVSCHEK, A. R.; CASTANIER L. M.; GERRITSEN, M. G. Improved Predictability of In Situ Combustion Enhanced Oil Recovery. En SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 2013.

LIU, Z. Optimization of in situ combustion: Maximizing production and reducing CO2 footprint. Ph.D Thesis, University of Southern California 2011.

MAILYBAEV, A. A.; BRUINING, J. MARCHESIN, D. Analysis of in situ combustion of oil with pyrolysis and vaporization. En Combustion and Flame 2011.

NASSAR, N.; HASSAN, A.; LUNA, G.; PEREIRA, P. Comparative study on thermal cracking of Athabasca bitumen: Evaluation of the activation energy and prediction of the isothermal conversion by different isoconversional methods. En Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2013.

NIU, B.; REN, S.; LIU, Y.; WANG, D.; TANG, L.; CHEN, B. Low temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery. En Energy and Fuels 2011.

SARATHI, P. In Situ Combustion Handbook – Principles and Practices, En Reporte: DOE/PC91008-0374, OSTI_ID: 3174, National Petroleum Technology Office, U.S. D.O.E., Tulsa, OK, 1999.

SBIRRAZZUOLI, N.; VINCENT, L.; MIJA, A.; GUIGO, N. Integral, Differential and Advanced Isoconversional Methods Complex Mechanisms and Isothermal predicted Conversion Time Curves. En Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009.

SEQUERA, B.; MOORE, R. G.; MEHTA, S. A.; URSENBACH, M. G. Numerical simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. En SPE, June 12 -14, 2007.

SIMON, P. Isoconversional Methods –Fundamentals, meaning and application. En Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 76, 2004.

VYAZOVKIN, S. Modification of the Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. Journal of Computational Chemistry, Vol. 22 No 2, 2001.

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

ZHAO, R. B.; CHEN, Y. X.; HUANG, R. P.; CASTANIER, L. M.; KOVSCEK, A. R. An Experimental Investigation of the In Situ Combustion Behavior of Karamay Crude Oil. En SPE 165337.

ANEXOS

ANEXO A. COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE PRODUCCIÓN DE GASES Y TEMPERATURA PARA CADA UNO DE LOS ENSAYOS RTO REALIZADOS

Figura 46. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.5 °C/min y 1200 psi.

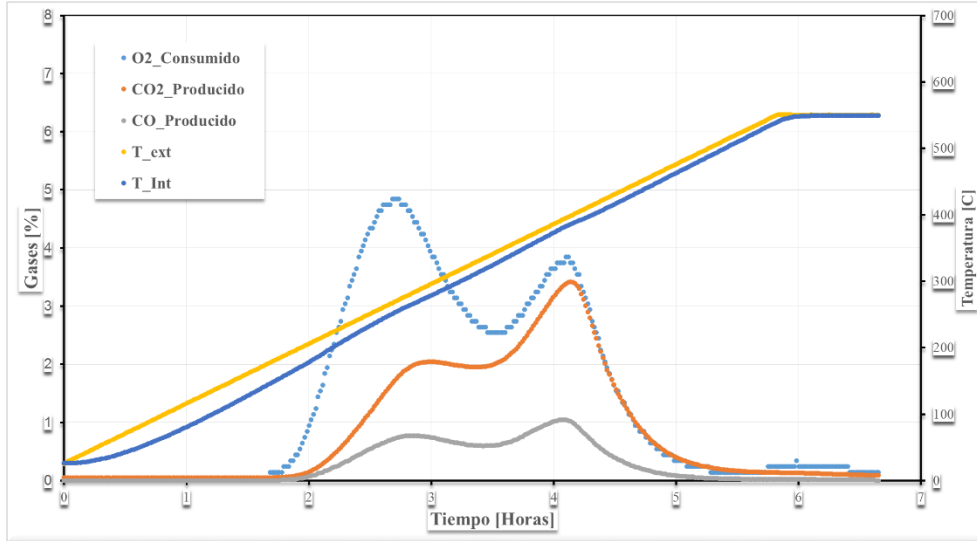


Figura 47. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.7 °C/min y 1200 psi.

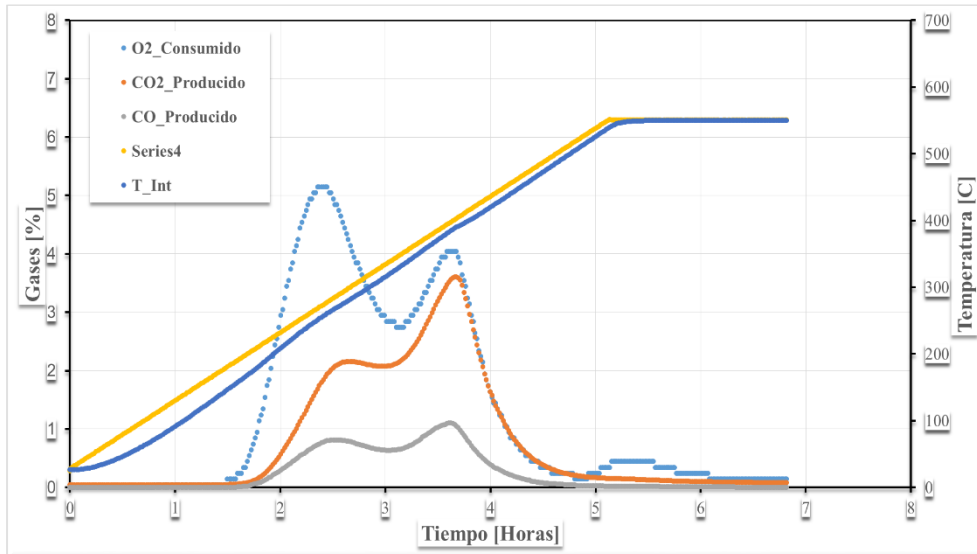


Figura 48. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.0 °C/min y 1200 psi.

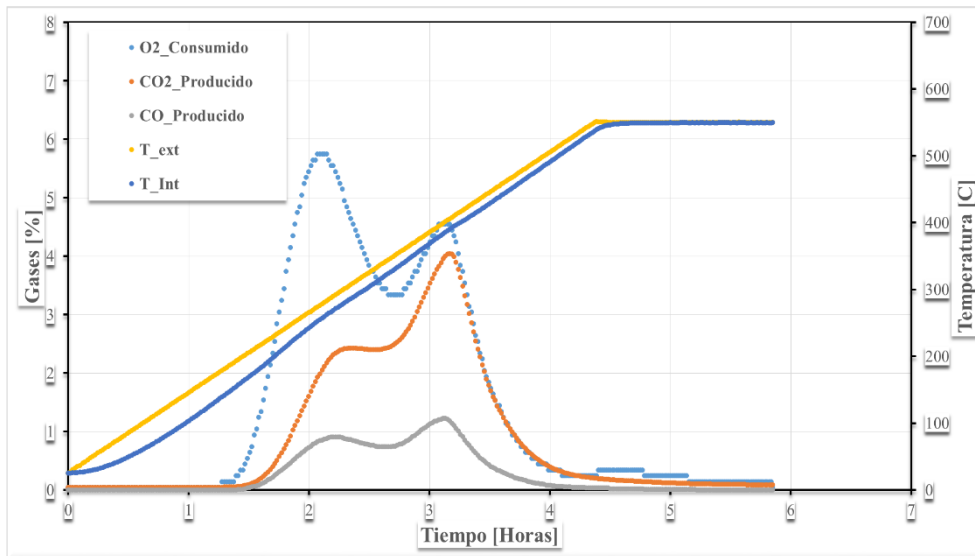


Figura 49. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.5 °C/min y 1200 psi.

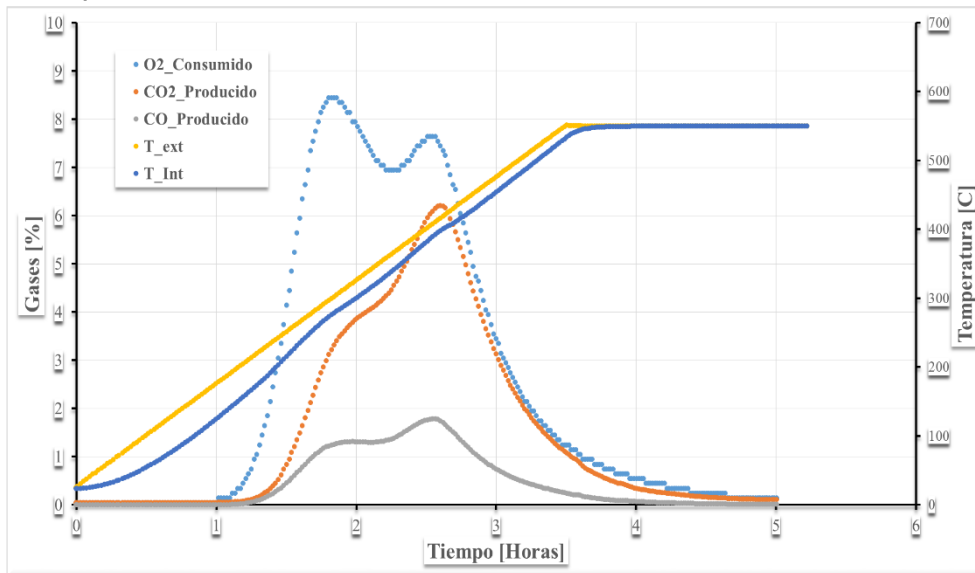


Figura 50. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 3.0 °C/min y 1200 psi.

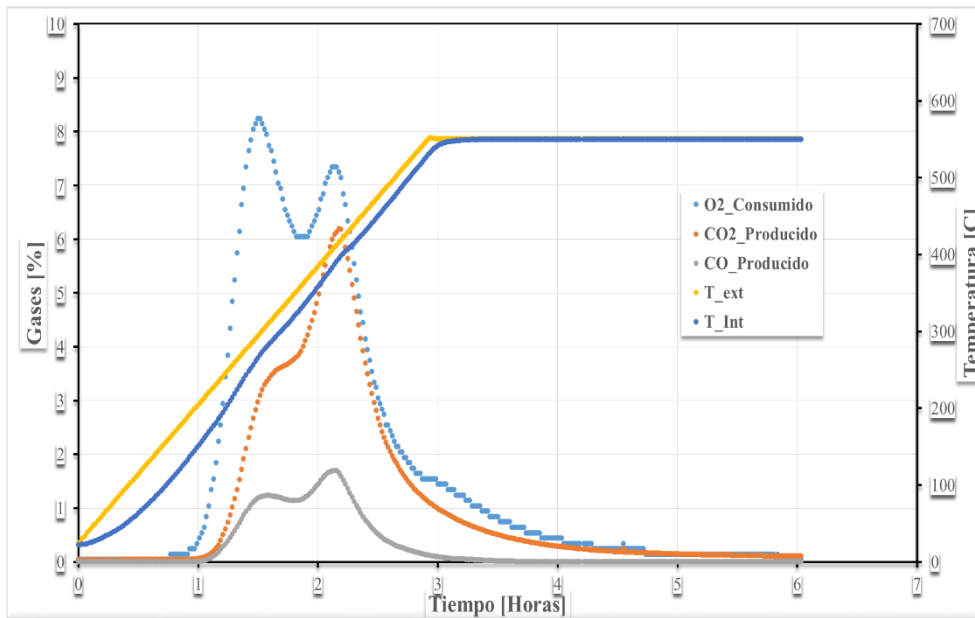


Figura 51. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.5 °C/min y 600 psi.

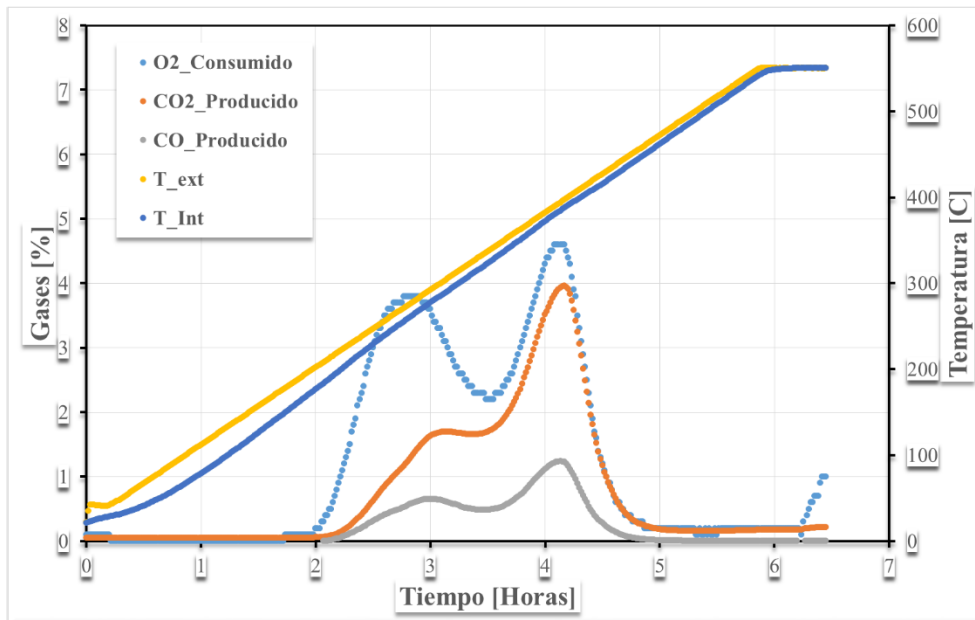


Figura 52. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 1.7 °C/min y 600 psi.

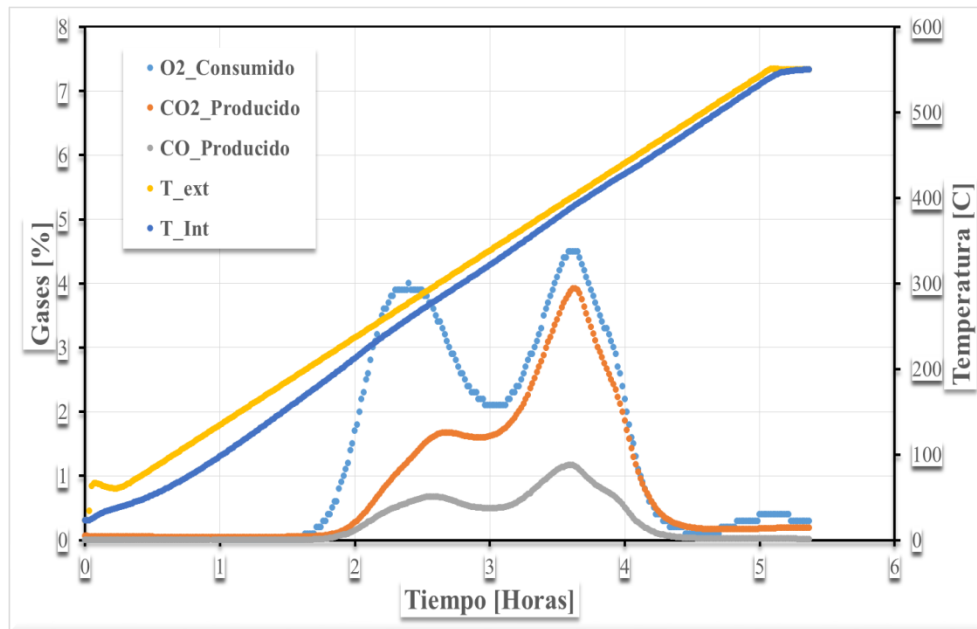


Figura 53. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con núcleo @ 2.0 °C/min y 600 psi.

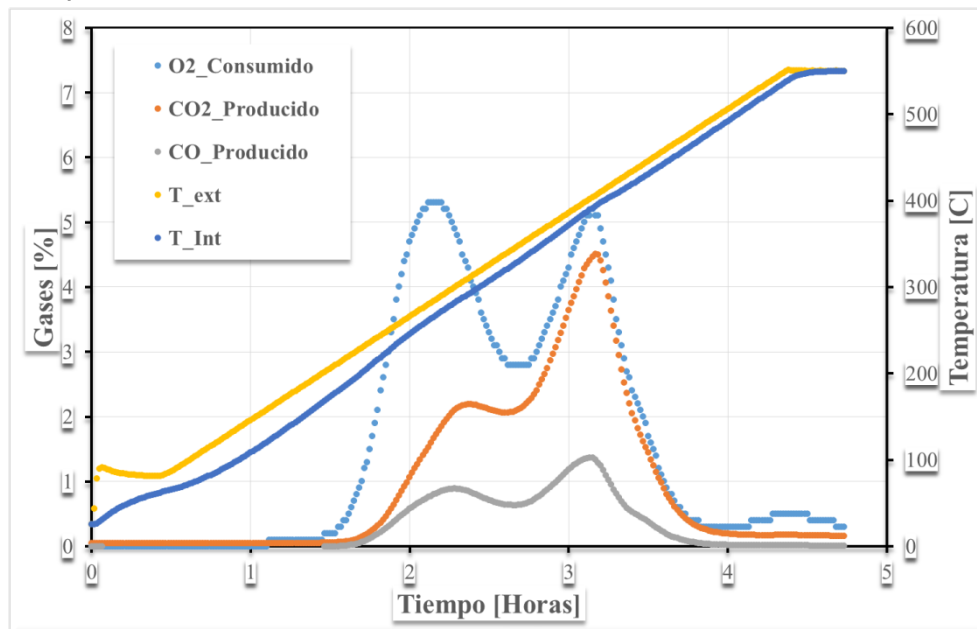


Figura 54. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 1.5 °C/min y 1200 psi.

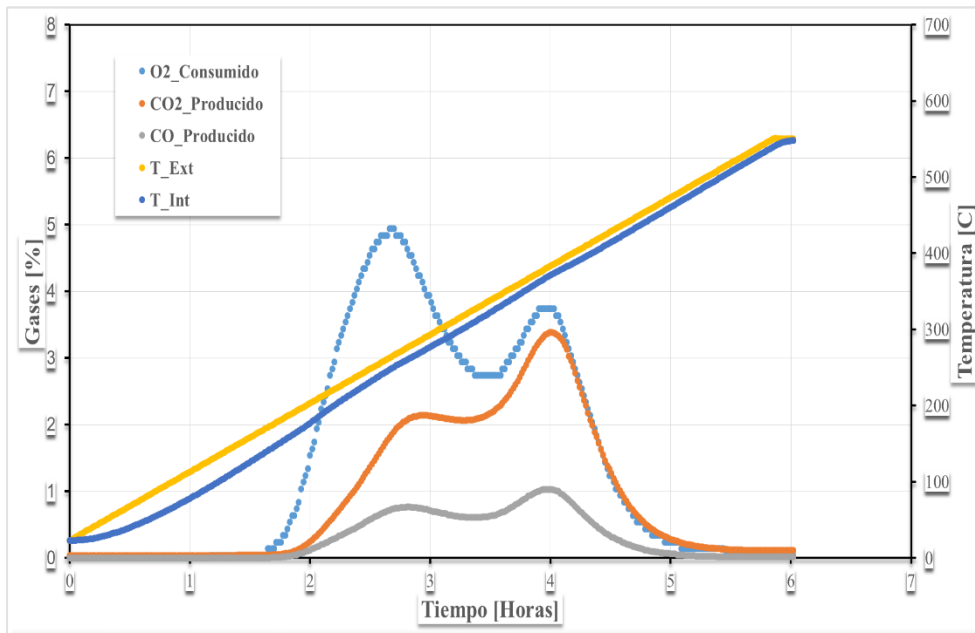


Figura 55. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 2.25 °C/min y 1200 psi.

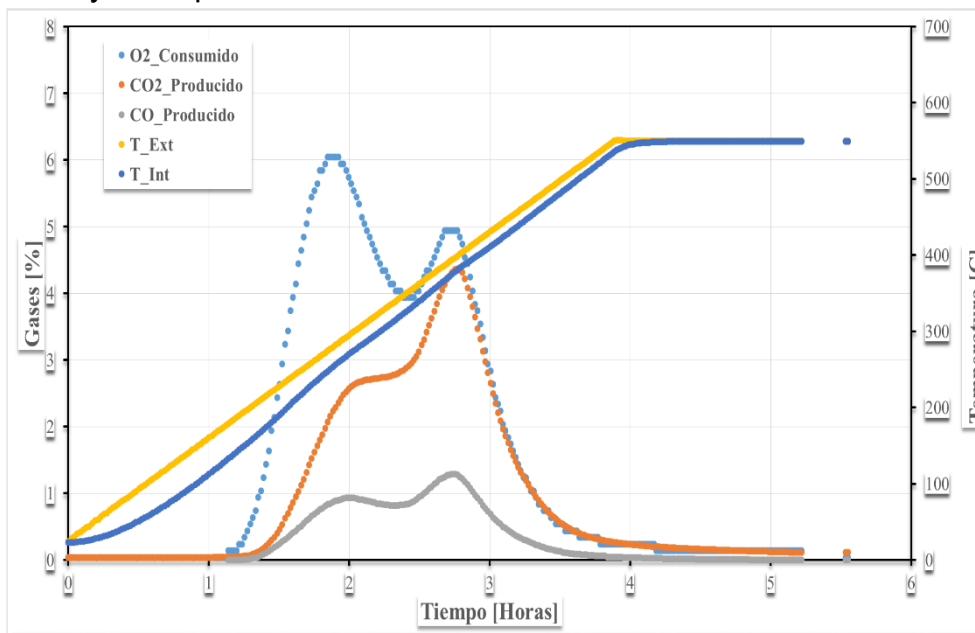
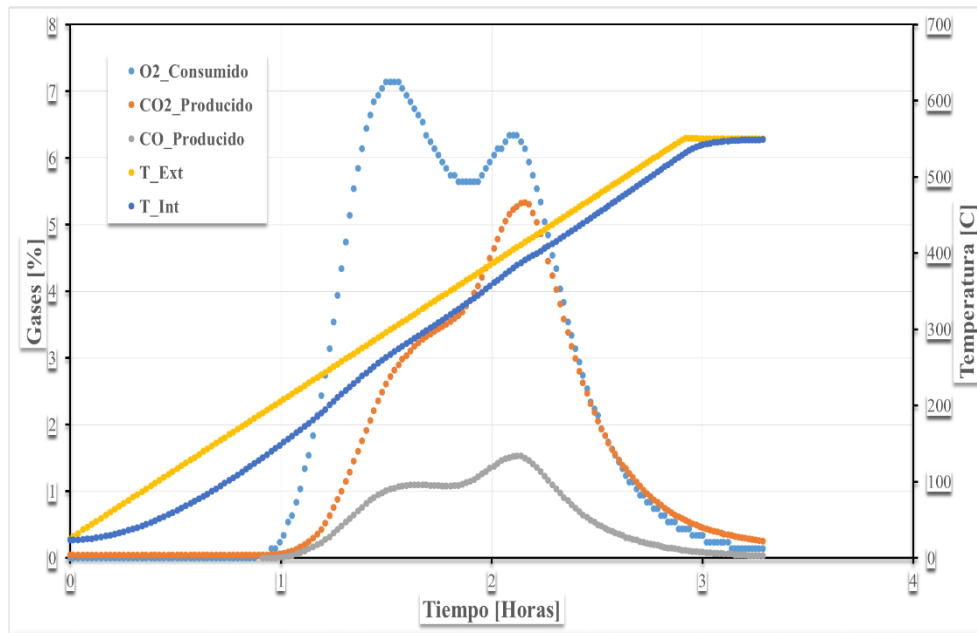


Figura 56. Producción de gases y temperatura ensayo RTO realizado con arena ottawa @ 3.0 °C/min y 1200 psi.



ANEXO B. HERRAMIENTA SOFTWARE PARA EL PROCESAMIENTO DE LA DATA EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS RTO Y OBTENCIÓN DEL FINGERPRINT

El algoritmo empleado para la obtención de la energía de activación a partir del principio isoconversional, se encuentra programado en MATLAB, y es una adaptación del algoritmo de la celda cinética virtual presentada por Chen (2012) en su disertación doctoral.

El algoritmo se divide en dos partes. La primera parte es un interpolador el cual permite obtener un mismo número de datos de tiempo, temperatura y consumo o producción de gas para el número de ensayos RTO realizados; su objetivo es organizar la información de entrada para que pueda ser empleada por la rutina de análisis isoconversional. La segunda rutina, corresponde al método diferencial de Friedman (1968) que permite la obtención del Fingerprint para la interpretación de la energía de activación.

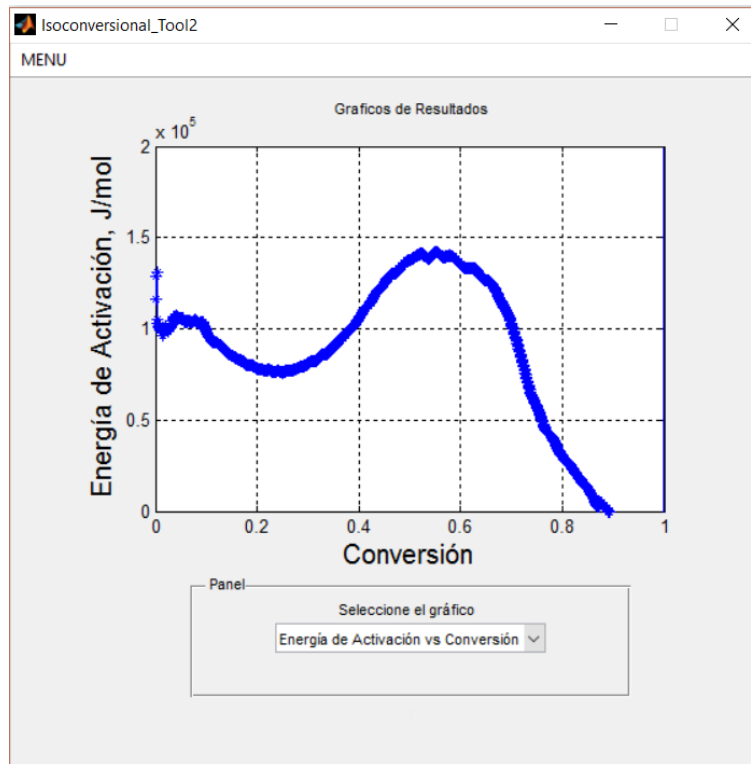
Interfaz de la aplicación

Con el fin de construir un entorno agradable para el usuario, se generó una interfaz gráfica, con la opción guide, que es un entorno de programación incluido en Matlab. En la Tabla 17 gráfica se presenta una descripción de las funciones encontradas en la aplicación y en la Figura 57 se muestra el diseño de la interfaz.

Tabla 17. Descripción funciones Interfaz gráfica.

Función	Descripción
MENÚ	Al oprimirlo, se despliega un menú de opciones que permite cargar los archivos de entrada.
Selección de gráfico	Permite desplegar una serie de opciones de gráficos para generar con la información experimental cargada.
Gráficos de Resultados	Muestra la gráfica correspondiente a la opción de gráfico seleccionada.
Click derecho sobre gráfico	Permite abrir el grafico en una ventana independiente y guardarla como imagen.

Figura 57. Diseño de la Interfaz gráfica.



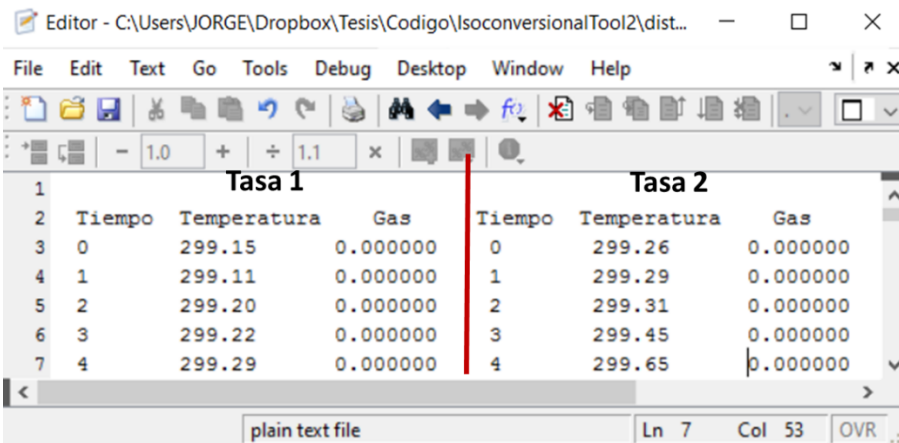
Datos de Entrada

Como información de entrada, el algoritmo requiere para su operación es:

- Tiempo de reporte de datos durante la ejecución de los ensayos RTO, este debe ser ingresado en minutos.
- Temperatura absoluta registrada en la termocupla interna del reactor, las unidades de ingreso para esta variable son grados Kelvin.
- Consumo de Oxígeno o Producción de gases de combustión esta información puede ser ingresada en fracción molar o en litros standard por minuto (SLPM).
- Tasa de calentamiento esta información corresponde a la tasa de calentamiento empleada para cada uno de los ensayos RTO realizados.

La información mencionada anteriormente se carga en dos archivos .txt independientes, tal como es presentado en la Figuras 58 y 59.

Figura 58. Formato archivo para la entrada de data experimental.

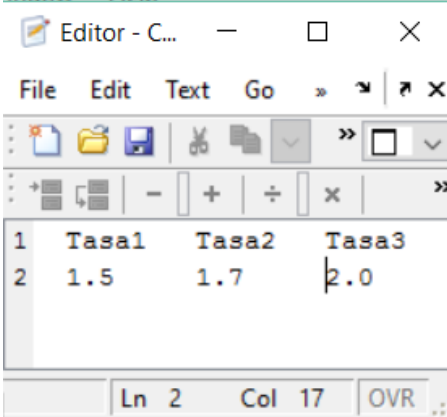


The screenshot shows a text editor window with a menu bar (File, Edit, Text, Go, Tools, Debug, Desktop, Window, Help) and a toolbar. The main text area contains two columns of data, 'Tasa 1' and 'Tasa 2', separated by a vertical red line. The data is organized as follows:

	Tasa 1			Tasa 2		
	Tiempo	Temperatura	Gas	Tiempo	Temperatura	Gas
1						
2	0	299.15	0.000000	0	299.26	0.000000
3	1	299.11	0.000000	1	299.29	0.000000
4	2	299.20	0.000000	2	299.31	0.000000
5	3	299.22	0.000000	3	299.45	0.000000
6	4	299.29	0.000000	4	299.65	0.000000
7						

The status bar at the bottom indicates 'plain text file', 'Ln 7 Col 53', and 'OVR'.

Figura 59. Formato archivo para la entrada de las tasas de calentamiento.



The screenshot shows a text editor window with a menu bar (File, Edit, Text, Go) and a toolbar. The main text area contains a table with heating rates:

	Tasa1	Tasa2	Tasa3
1			
2	1.5	1.7	2.0

The status bar at the bottom indicates 'Ln 2 Col 17' and 'OVR'.