

**EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA CINÉTICA DE REACCIONES ASOCIADAS A
PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS RTO PARA
UN CRUDO PESADO COLOMBIANO**

YOHAN HARLEY PABÓN ACEVEDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**EFEECTO DE LA PRESIÓN EN LA CINÉTICA DE REACCIONES ASOCIADAS A
PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS RTO PARA
UN CRUDO PESADO COLOMBIANO**

YOHAN HARLEY PABÓN ACEVEDO

Trabajo de grado presentado para optar por el título de Magister en Ingeniería de
Hidrocarburos

Director

SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector

JORGE MARIO PADILLA REYES

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirector

MARTA LILIANA TRUJILLO PORTILLO

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

“Tal vez la gratitud no sea la virtud más importante, pero sí es la madre de todas las demás”. ~ Marco Tulio Cicerón

Dedico esta tesis en primer lugar a Dios, artífice de todo lo bueno que ha ocurrido en mi vida.

A mi padre, a mi madre, ¡mi familia! Quienes durante todos estos años han sido el motor que impulsa la consecución de metas como la de este trabajo.

A los amigos y personas que a lo largo de los últimos años aportaron su granito de arena.

¡Gracias Totales!

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación recobro mejorado, y especialmente al profesor Samuel Muñoz, quien depositó su confianza en mí para la realización de este proyecto. Gracias por todos los consejos y permitirme ser parte de la familia GRM.

A los compañeros de Oficina del GRM Daniel, Jesús, María I, Mapa, Fernando, Xiomara, Janeth, Luis Carlos, Camilo.

A mis compañeros de Maestría Raúl, Ángel y Max. ¡Poco a poco lo vamos logrando muchachos!

A los codirectores Jorge Mario Padilla y Marta Trujillo quienes brindaron toda la asesoría necesaria para la realización de este proyecto.

A los integrantes del laboratorio de Inyección de Aire del ICP, a Carlos Álvarez, y Luis Carlos Herrera, por la disposición y el tiempo que dedicaron a la asesoría y realización de las pruebas de laboratorio.

A los evaluadores del proyecto, los doctores Eider Niz y Ramiro Martínez por las observaciones y consejos realizados para la realización final del proyecto.

A todo el personal de la coordinación de maestría en ingeniería de hidrocarburos, especialmente a Mónica y el profesor Emiliano por toda la entrega brindada al programa durante estos años.

A COLCIENCIAS y a la Universidad Industrial de Santander por brindar apoyo económico y académico a este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	19
1. ESTADO DEL ARTE	21
1.1. COMBUSTIÓN IN SITU Y CRUDOS PESADOS	21
1.2. CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN IN SITU.	22
1.3. EXPERIMENTOS CINÉTICOS	26
1.3.1. Prueba RTO.....	28
1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN CINÉTICA	29
1.4.1. Método convencional	30
1.4.2. Método isoconversional:	32
1.5. PRESIÓN Y COMBUSTIÓN IN SITU	37
1.6. SELECCIÓN DE UN ESQUEMA DE REACCIÓN.....	39
2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y PRUEBAS RTO	42
2.1. FUENTES DE VARIACIÓN Y DISEÑO EXPERIMENTAL	42
2.2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LAS PRUEBAS RTO.....	44
2.3. PRUEBA DE REPETIBILIDAD	46
2.4. CORRECCIÓN POR TIEMPO MUERTO.....	50
2.5. PRUEBAS RTO 400 PSI	52
2.6. PRUEBAS A 1000 PSI	58
2.7. PRUEBAS A 1500 PSI	63
2.8. EFECTO GENERAL DE LA PRESIÓN SOBRE LOS PERFILES DE CONSUMO DE OXÍGENO.....	68
2.9. EFECTO DE LA PRESIÓN TOTAL SOBRE EL COMPORTAMIENTO OXIDATIVO.....	76
3. ANÁLISIS ISOCONVERSIONAL APLICADO AL CRUDO PESADO COLOMBIANO	88
3.1. ANÁLISIS DE CONSISTENCIA DE LOS DATOS RTO OBTENIDOS.....	88

3.2. CONTRUCCIÓN DE LOS FINGERPRINT ISOCONVERSIONAL PARA EL CRUDO PESADO COLOMBIANO.....	92
3.3. PRESIÓN, ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA	94
4. AJUSTE NUMÉRICO PRUEBAS RTO Y RELACIÓN MATEMÁTICA.....	100
4.1. MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA	100
4.2. AJUSTE PRUEBAS A 400 PSI.....	107
4.3. AJUSTE PRUEBAS A 1000 PSI.....	111
4.4. AJUSTE PRUEBAS 1500 PSI	114
4.5. CONSTRUCCIÓN DE UNA RELACIÓN MATEMATICA ENTRE LA PRESIÓN Y EL FACTOR PREEXPONENCIAL PARA EL CRUDO PESADO COLOMBIANO	117
4.6. VALIDACIÓN DE LA RELACIÓN MATEMÁTICA EN EL MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA	121
5. CONCLUSIONES.....	125
6. RECOMENDACIONES	126
BIBLIOGRAFÍA	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cambios en los consumos de oxígeno y producción de óxidos de carbono producidos por los cambios de temperatura.	25
Figura 2. Determinación y validación de modelos cinéticos dentro del flujo de trabajo de escalamiento del proceso de combustión in situ.	26
Figura 3. Principales técnicas de caracterización cinética utilizadas en procesos de inyección de aire.	27
Figura 4. Componentes principales de un arreglo convencional de prueba RTO.	28
Figura 5. Resultados de producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno típicos obtenidos mediante experimentos RTO.	29
Figura 6. Linealización de la ecuación de Arrhenius utilizada en la técnica de análisis convencional.	30
Figura 7. Representación gráfica de la tasa conversión de oxígeno típica para un experimento de prueba RTO.	33
Figura 8. Efecto del cambio en la tasa de calentamiento para experimentos llevados a cabo bajo condiciones no isotérmicas. Para un mismo valor de conversión X es posible identificar cambios en la velocidad en función únicamente de la temperatura del sistema.	34
Figura 9. Determinación de los valores de energía de activación aparente a partir de la linealización de la ecuación (9).	35
Figura 10. Fingerprint isoconversional típico de un crudo sometido a inyección de aire.	36
Figura 11. Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción y su exotermicidad (Wilson 1963).	37
Figura 12. Efecto de las bajas presiones sobre un fingerprint isoconversional típico de un crudo turco (Anto-Darqwah 2016).	39
Figura 13. Reactor RTO ubicado en el laboratorio de inyección de aire del Instituto Colombiano del Petróleo.	45

Figura 14. Comportamiento oxidativo para la prueba experimental y su repetición llevada a cabo a 400 psi y 3°C/min de tasa de calentamiento.....	47
Figura 15. Efecto del tiempo muerto sobre el perfil de consumo de oxígeno para la prueba RTO llevada a cabo a una presión de 400 PSI y 2°C/min.	51
Figura 16. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 400 PSI.	52
Figura 17. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 400 PSI.....	53
Figura 18. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 400 PSI.	54
Figura 19. Comportamiento de la relación $O_2/ [CO]_{-2}$ y $CO/ [CO]_{-2}$ para la prueba llevada a cabo a 400 PSI y una rampa de calentamiento de 2°C/min.	55
Figura 20. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para las pruebas llevadas a cabo a 400 PSI.	56
Figura 21. Comportamiento de los consumos de oxígeno para las dos regiones de oxidación y total de las pruebas llevadas a cabo a una presión de 400 PSI.....	57
Figura 22. Comportamiento de la depositación de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 400 PSI.....	57
Figura 23. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 1000 PSI.	58
Figura 24. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 1000 PSI.....	59
Figura 25. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 1000 PSI.	60
Figura 26. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para la prueba llevada a cabo a 1000 PSI.	61
Figura 27. Comportamiento de los consumos de oxígeno total y para las dos regiones de oxidación en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1000 PSI.	62

Figura 28. Comportamiento de la depositación de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1000 PSI.....	62
Figura 29. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 1500 PSI.	63
Figura 30. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 1500 PSI.	64
Figura 31. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 1500 PSI.	65
Figura 32. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para las pruebas llevadas a cabo a 1500 PSI.	66
Figura 33. Comportamiento de los consumos de oxígeno total y para las dos regiones de oxidación en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1500 PSI.	67
Figura 34. Comportamiento de la depositación de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1500 PSI.....	68
Figura 35. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 2°C/min.	69
Figura 36. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 8°C/min.	71
Figura 37. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 20°C/min.	72
Figura 38. Relaciones O_2/CO_2 y CO/CO_2 para cada régimen de oxidación en función de la presión del sistema.....	74
Figura 39. Moles de oxígeno consumidas para cada rampa de temperatura y las tres presiones del sistema evaluadas.	75
Figura 40. Gramos de coque depositados en el régimen IT, para cada rampa de temperatura y las tres presiones del sistema evaluadas.	75
Figura 41. Cilindros de nitrógeno utilizados para la coinyección de gases en el arreglo experimental del equipo RTO.	77

Figura 42. Esquema general montado para la evaluación de la opción operacional de coinyección.	77
Figura 43. Comportamiento de la concentración de O_2 medida por el analizador de gases SERVOMEX® para la prueba 1.	78
Figura 44. Gráfica de gas inyectado acumulado en función del tiempo de la prueba, la regresión lineal igual a 1 asegura una tasa de inyección de gas constante durante la prueba.	79
Figura 45. Comportamiento de la concentración de O_2 medida por el analizador de gases SERVOMEX® para la prueba 2.	80
Figura 46. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 557.33 PSI y 400 PSI manteniendo una presión parcial constante de 84 PSI.	83
Figura 47. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 1393.33 PSI y 1000 PSI manteniendo una presión parcial constante de 209 PSI.	84
Figura 48. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 1672 PSI y 1200 PSI manteniendo una presión parcial constante de 250 PSI.	85
Figura 49. Moles de oxígeno consumidas para una concentración de 15% y 20.9% de oxígeno y las presiones parciales evaluadas.	87
Figura 50. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 400 PSI.	89
Figura 51. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 1000 PSI.	90
Figura 52. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 1000 PSI.	91
Figura 53. Gráfico de Energía de activación vs conversión para las dos presiones totales evaluadas mediante la técnica de análisis isoconversional.	93
Figura 54. Interfaz incluida en el simulador de yacimientos STARS para modelar la dependencia de la presión sobre el factor de frecuencia FREQFACP.	95

Figura 55. Gráfico de energía de activación y consumo de oxígeno vs conversión a una rampa de 2°C/min para la presión de 400 PSI seleccionada.....	97
Figura 56. Vista en tres dimensiones del modelo de simulación propuesto para la simulación del reactor RTO.	101
Figura 57. Ubicación del anillo de calentamiento externo en una vista IK del modelo de simulación numérica base.....	102
Figura 58. Coeficientes estequiométricos calculados para las cuatro reacciones seleccionadas para el modelamiento del reactor RTO en STARS.....	105
Figura 59. Curva de permeabilidad relativa para el sistema agua-aceite.....	106
Figura 60. Curva de permeabilidad relativa para el sistema gas-líquido.....	106
Figura 61. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado inicial).....	107
Figura 62. Temperatura de la muestra para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado).	108
Figura 63. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental, simulado no ajustado y ajustado).....	109
Figura 64. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2 a 8°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado ajustado).	110
Figura 65. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI, experimental y simulado inicial.....	112
Figura 66. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI, experimental, simulado inicial y simulado ajustado.	112

Figura 67. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2 a 8°C/Min y una presión de 1000 PSI (Experimental y ajustado).	113
Figura 68. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI (Experimental y simulado inicial).	115
Figura 69. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI experimental, simulado inicial y simulado ajustado.	116
Figura 70. Valores de regresión obtenidos para las doce expresiones propuestas en la tabla 13.	118
Figura 71. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción de adición.	119
Figura 72. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción CLTO.	119
Figura 73. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción de IT.	120
Figura 74. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción HTO..	120
Figura 75. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2°C/min y las tres presiones evaluados en los experimentos (Experimental y ajustado con la relación matemática).	123

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental planteado para la realización de pruebas RTO.	43
Tabla 2. Condiciones experimentales de los ensayos RTO, con muestras de afloramiento para el crudo pesado colombiano.	44
Tabla 3. Valores de estadístico p calculado para cada una de las 25 pruebas incluidas en el diseño experimental mediante el análisis de Kolmogorov-Smirnov.	49
Tabla 4. Valor de estadístico p (Sig. Asintótica bilateral) y estadístico Z para el análisis de contraste llevado a cabo mediante la prueba de Wilcoxon.	50
Tabla 5. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 2°C/Min.	70
Tabla 6. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 5 °C/Min.	71
Tabla 7. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 10 °C/Min.	73
Tabla 8. Condiciones operacionales generales de las pruebas RTO para la segunda fase de experimentación.	76
Tabla 9. Condiciones de presión total y respectiva presión parcial para las tres pruebas a realizar a una concentración de 15% de O ₂ y 3°C/min.	82
Tabla 10. Valor p obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 88 PSI de presión parcial.	84
Tabla 11. Valor p obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 209 PSI de presión parcial.	85
Tabla 12. Valor p obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 250 PSI de presión parcial.	86
Tabla 13. Rampas de temperatura seleccionadas para la aplicación de la técnica de análisis isoconversional en el crudo pesado colombiano.	92
Tabla 14. Valores de parámetros cinéticos y entalpía de reacción para las cuatro reacciones del esquema de reacción seleccionado para el modelamiento cinético.	98

Tabla 15. Especificaciones de los valores utilizados para la construcción del modelo estático de simulación.....	101
Tabla 16. Información relacionada con las propiedades del crudo muerto modelado.	103
Tabla 17. Pesos moleculares de los componentes involucrados en el modelamiento del proceso de combustión in situ.....	104
Tabla 18. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 400 PSI.....	111
Tabla 19. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 1000 PSI.....	114
Tabla 20. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 1500 PSI.....	116
Tabla 21. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones mediante ecuaciones lineales, polinómicas de grado dos y logarítmicas.	117
Tabla 22. Valores de tabulados de factor de frecuencia vs presión obtenidos tras aplicar las ecuaciones polinómicas de segundo grado.	122

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA CINÉTICA DE REACCIONES ASOCIADAS A PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU A PARTIR DE PRUEBAS RTO PARA UN CRUDO PESADO COLOMBIANO*

AUTOR: YOHAN HARLEY PABÓN ACEVEDO**

PALABRAS CLAVE: COMBUSTION IN SITU, CINÈTICA, PRESIÒN

El comportamiento oxidativo de un crudo pesado colombiano es estudiado para evaluar la viabilidad de un proceso de Combustión In Situ (CIS). Teniendo en cuenta que la presión del yacimiento ha cambiado considerablemente con el tiempo, es necesario evaluar el efecto que tiene la presión sobre las velocidades de reacción en el proceso de CIS. En este estudio, se llevan a cabo experimentos de RTO con análisis de gases efluentes. Para evaluar la influencia de la presión, se realizaron tres sets de pruebas a diferentes valores de presión, y cada conjunto se evaluó a diferentes rampas de temperatura. Una vez que se obtuvieron los datos experimentales, se aplicó el análisis de isoconversional, para obtener la huella digital o fingerprint del aceite en cada grupo de experimentos, lo que permitió identificar la influencia de la presión sobre la cinética de la reacción. Finalmente, el modelo cinético determinado es validado mediante una herramienta de simulación numérica.

El estudio presentado en este trabajo permite construir descripciones cinéticas con la capacidad de modelar el proceso de CIS bajo condiciones dinámicas de presión del yacimiento. Así mismo la metodología empleada en esta investigación, puede ser replicada para la evaluación de otros crudos bajo condiciones de yacimiento diferentes.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

Co-Director: M.Sc. Marta Liliana Trujillo.

Co-Director: M.Sc. Jorge Mario Padilla

ABSTRACT

TÍTULO: PRESSURE EFFECT OVER THE RECTIONS KINETICS OF AN IN-SITU COMBUSTION PROCESS FOR A COLOMBIAN HEAVY OIL FROM RTO TESTS*

AUTHOR: YOHAN HARLEY PABÓN ACEVEDO**

KEYWORDS: IN SITU COMBUSTION, KINETICS, PRESSURE

The oxidative behavior of a Colombian heavy crude is studied to evaluate the feasibility of a Combustion in Situ (CIS) process. Considering that reservoir pressure has changed considerably over time, it is necessary to evaluate the effect of pressure on reaction rates in the CIS process. In this study, RTO experiments with effluent gas analysis are carried out. To evaluate the influence of the pressure, three series of tests were performed at different pressure values, and each set was evaluated at different temperature ramps. Once the experimental data were obtained, the isoconversional analysis was applied to obtain the fingerprint or fingerprint of the oil for each set of experiments, which allowed to identify the influence of the pressure on the kinetics of the reaction. Finally, the determined kinetic model is validated using a numerical simulation tool.

The kinetics study presented in this work allows the construction of kinetics descriptions with the capacity to model the CIS process under dynamic conditions of reservoir pressure. Likewise, the methodology used in this investigation can be replicated for the evaluation of other crude oils under different reservoir conditions.

* Graduate Project Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School.

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro.

Co-Director: M.Sc. Marta Liliana Trujillo.

Co-Director: M.Sc. Jorge Mario Padilla

INTRODUCCIÓN

Han pasado más de cien años desde que el primer proyecto de Combustión In Situ (CIS) fuera aplicado en un campo de crudo pesado de manera accidental, desde entonces la técnica ha sido implementada alrededor del mundo en más de 270¹ proyectos cuyos resultados han sido exitosos en algunos casos y fallidos en otros. La combustión in situ tiene un gran potencial de aplicación en crudos pesados y extrapesados; sin embargo, su implementación se ha visto limitada por el alto grado de incertidumbre asociado a su ejecución a escala en campo². Para el proceso *CIS*, contrario a lo que sucede con otras técnicas EOR/IOR donde solo es necesaria la aplicación de un screening binario en la determinación de su viabilidad técnica; es necesaria la realización de estudios adicionales orientados a determinar el comportamiento oxidativo del sistema roca-fluido, que permita representar el proceso de combustión in situ mediante el modelamiento numérico y analítico.

Una de las características principales de la combustión in situ, es la formación de regiones de oxidación en el yacimiento como resultado de las variaciones en la temperatura. Este comportamiento es el resultado directo de las reacciones químicas exotérmicas que ocurren entre el aceite y el oxígeno inyectado. La trayectoria investigativa de la técnica ha dividido dichas reacciones en tres regímenes: Low Temperature Oxidation (LTO), Intermediate Temperature Reactions (IT) y High Temperature Oxidation (HTO). Las condiciones a las cuales se presentan cada uno de estos regímenes son diferentes, y se ven afectados por parámetros como la composición del crudo, el tipo de roca, la presencia de materiales metálicos, la presión entre otros. El régimen de temperatura afecta la

¹ SARATHI, Partha S. "In situ Combustion Handbook. Principles and Practices". Tulsa, Oklahoma: January 1999. (BDM Petroleum Technologies) NIPER/BDM-0374

² ISLAM, M. R., CHAKMA, A., FAROUQ ALI, S. M. "State-Of-Art of *In-Situ* Combustion Modeling and Operations". NOVA/Husky Research; University of Calgary; University of Alberta. SPE 18755. 1989. p 105-118

cantidad de combustible depositado (Coque) en el yacimiento, los requerimientos de aire de inyección y la eficiencia de desplazamiento del proceso³.

Históricamente, pruebas de tubo de combustión se realizan con muestra de roca y fluido de yacimiento para diseñar el proceso de combustión in situ, y determinar los parámetros de desempeño necesarios para que su implementación sea exitosa a escala de campo. El proceso experimental se combina con la simulación numérica de los fenómenos que ocurren en el medio poroso, a partir de sofisticados esquemas de reacción que modelan la depositación de coque y su respectiva oxidación con base en estudios cinéticos. Una de las pruebas más ampliamente utilizadas en el análisis de las reacciones del proceso de combustión in situ, es la RTO.

En una prueba RTO (Ramped Temperature Oxidation) una pequeña cantidad de aceite mezclada con arena y agua del yacimiento es oxidada a medida que la temperatura aumenta a una tasa de calentamiento establecida. Los resultados de composición de los gases efluentes y registros históricos de temperatura de la prueba son utilizados para determinar los parámetros cinéticos. Este trabajo presenta la evaluación del efecto que la presión del sistema roca/fluido, ejerce sobre el comportamiento oxidativo de un crudo pesado colombiano. La revisión del estado del arte muestra que la presión puede alterar la velocidad de la reacción, aumentando la misma y modificando los picos de temperatura en procesos llevados a cabo a nivel de laboratorio; sin embargo, no se ha realizado un estudio enfocado al efecto directo que tiene este valor sobre las reacciones existentes en las tres regiones de oxidación, para el crudo pesado analizado. El yacimiento objeto de esta investigación se encuentra a profundidades superiores a los 8000 pies y su condición de presión ha variado considerablemente en los últimos años, razón por la cual se hace necesario identificar y cuantificar el efecto que la presión ejerce sobre la cinética de las reacciones asociadas al proceso de combustión in situ.

³ PALMA B., Jorge. "Procedimiento para el ajuste de variables involucradas en procesos de combustión in situ". Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2011

1. ESTADO DEL ARTE

Este capítulo describe la técnica de combustión in situ y las principales reacciones asociadas a la aplicación de este método con base en revisión bibliográfica. De igual forma, se explica la teoría cinética empleada en el análisis de reacciones químicas, y las técnicas de caracterización cinética más utilizadas en el estado del arte para la evaluación del proceso de combustión in situ, haciendo énfasis en la técnica de análisis isoconversional.

1.1. COMBUSTIÓN IN SITU Y CRUDOS PESADOS

Generalmente para aumentar la temperatura del yacimiento, se inyectan fluidos calientes desde la superficie, como es el caso de la inyección de vapor. La inyección de vapor es la técnica de recuperación mejorada de petróleo más empleada y con mayores casos de éxito técnico y comercial, en yacimientos de crudo pesado. Sin embargo, se encuentra limitada a yacimientos de hasta 3000 pies de profundidad⁴ lo que representa un problema especialmente en los campos de crudo pesado colombianos ubicados a profundidades superiores a los 6000 pies.

La *combustión in situ* a diferencia de la inyección de vapor no necesita transportar energía al yacimiento desde la superficie, por el contrario, la libera dentro de este a partir de una serie de reacciones químicas exotérmicas⁵; esta liberación energética aumenta la temperatura y disminuye la viscosidad del crudo. La técnica se basa en la inyección de un gas oxidante con el objetivo de oxidar o “quemar” una porción del crudo presente en el medio poroso. Una de las características principales de la combustión in situ, es la formación de diferentes regiones de oxidación en el yacimiento como resultado de las variaciones en la temperatura, lo cual es un resultado directo de las reacciones químicas exotérmicas entre el aceite y el oxígeno (HTO, IT, LTO). Las condiciones a las cuales se presentan cada una de estas

⁴ BOBERG, Thomas. “Thermal Method of Oil Recovery”. WILEY, 1998. P. 266-267.

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

reacciones son diferentes y se ven afectadas por parámetros como la composición, el tipo de roca, la presión entre otros. El régimen de temperatura afecta la cantidad de combustible depositado (Coque) en el yacimiento, los requerimientos de aire de inyección y la eficiencia de desplazamiento del proceso entre otros⁶. El desconocimiento de las características oxidativas del crudo y de su reactividad, ha sido una de las principales causales del fracaso de varios proyectos de CIS en el pasado, por esta razón, es importante entender la cinética de las reacciones para un dado crudo y de esta forma conocer si este presenta las características para soportar un proceso de combustión in situ.

1.2. CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN IN SITU. ⁷

Para identificar un yacimiento candidato a un proceso CIS, adicional al uso de criterios de screening binario, se debe estudiar las características oxidativas del crudo del yacimiento. La cinética química hace referencia al estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante las cuales estas tienen lugar. La cinética introduce la variable tiempo en el estudio de las reacciones y evalúa el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos. Hacia el año de 1884 el químico sueco Svante Arrhenius propuso una expresión matemática que relaciona la velocidad en una reacción química con la temperatura y la concentración de los reactivos como se muestra en la ecuación (1):

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

Donde T es la temperatura absoluta del sistema, C es la concentración de los reactivos, $f(C)$ es el modelo de reacción que puede tomar un gran número de

⁶ FASSIHI M.R. William E. Brigham, Reaction Kinetics of In-Situ Combustion: Part 1-Observations, Stanford University, August 1984.

⁷ LÓPEZ, Ing I, and Ing L Borzacconi. 2009. "INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES 2009 Facultad de Ingeniería,"

formas matemáticas y $k(T)$ es la constante de velocidad de Arrhenius que está definida como se muestra en la ecuación (2).

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

Donde A es el factor preexponencial, Ea es la energía de activación y R es la constante universal de los gases. Para el caso del proceso de combustión in situ, el modelo de reacción es generalmente considerado como una función de la concentración de combustible C_f^b y la presión parcial del oxígeno en el sistema $P_{O_2}^a$ obteniéndose la ecuación (3):

$$f(C_f) = P_{O_2}^a C_f^b \quad (3)$$

En la ecuación (3) los valores de a y b hacen referencia a los órdenes de reacción de los reactivos oxígeno y combustible respectivamente. El resultado final de la ecuación de Arrhenius para la combustión del coque depositado en un proceso de inyección de aire se muestra en la ecuación (4):

$$-\frac{dC_f}{dt} = Ae^{-Ea/RT} * P_{O_2}^a C_f^b \quad (4)$$

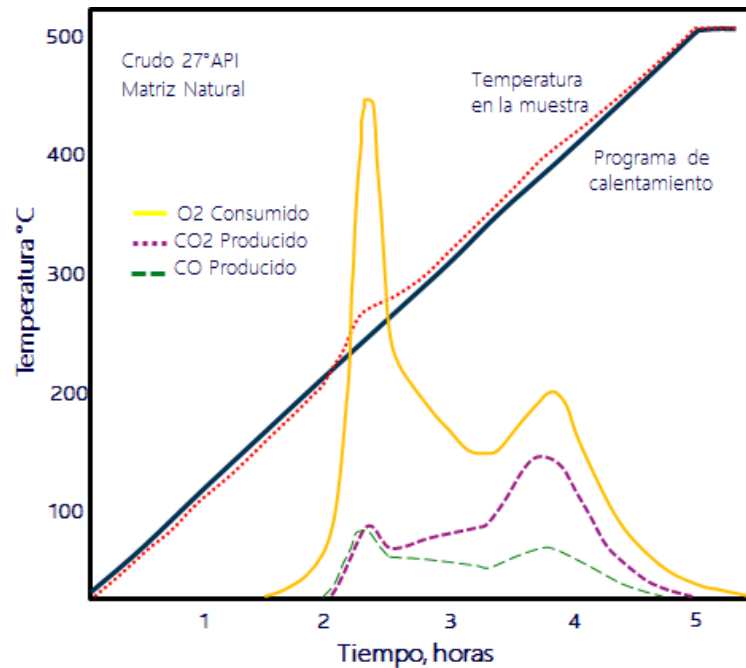
La cinética de las reacciones que ocurren en el medio poroso es compleja debido a varias razones. La primera es el carácter multicomponente del hidrocarburo; una mezcla de hidrocarburo puede contener cientos de componentes livianos y pesados. El compuesto hidrocarbonado más sencillo es el metano, y se requieren de alrededor de 37 especies químicas y más de 351 reacciones irreversibles para poder caracterizar de manera adecuada su comportamiento oxidativo⁸. Lo anterior, permite dimensionar el problema de caracterizar todas y cada una de las reacciones que ocurren en los procesos de combustión in situ, que incluyen no solo al metano sino a cientos componentes hidrocarbonados más, lo cual resulta prácticamente imposible. El segundo factor que agrega complejidad a esta caracterización es la

⁸ CHEN, Bo. "Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. A Dissertation." November. 2012.

presencia de una matriz de roca. La catálisis de materiales metálicos y el área superficial afectan de manera significativa el comportamiento de la combustión. Otro de los problemas es el carácter multifásico de la combustión. Las especies químicas pueden reaccionar de manera distinta cuando pasan de una fase a otra debido a los marcados cambios termodinámicos de un estado a otro. Y finalmente la naturaleza altamente exotérmica de las reacciones hace complicado determinar el comportamiento oxidativo de manera acertada haciendo uso de técnicas convencionales.

Debido al carácter altamente complejo y en aras de simplificar el modelado cinético es necesario separar e identificar ciertas zonas características que se presentan como producto de la combustión del hidrocarburo dentro del medio poroso. Estudios enfocados al desarrollo de un modelo cinético que permita caracterizar las reacciones que ocurren en procesos de combustión in situ han sido desarrollados desde 1972 (Burguer et al. 1972). Burguer a partir de estudios realizados en pruebas de RTO, pudo demostrar que existen regímenes de reacción que en función de la temperatura presentan diferentes comportamientos y valores de parámetros cinéticos (Figura 1).

Figura 1. Cambios en los consumos de oxígeno y producción de óxidos de carbono producidos por los cambios de temperatura (Burguer 1972).



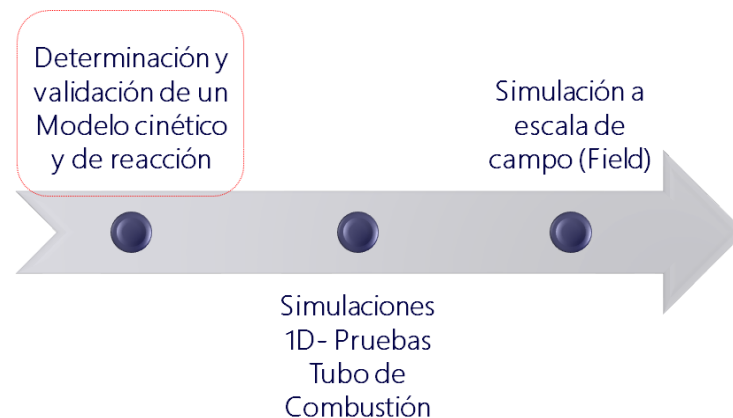
Fuente: BURGER, J.G., Chemical Aspects of In-Situ Combustion - Heat of Combustion and Kinetics. Institut Francais Du Petrole, SPE Journal, Volumen 12, Number 5, octubre 1972.

A partir de los datos de consumo de oxígeno y producción de óxidos de carbono es posible identificar tres zonas, la primera de ellas se caracteriza por un incremento en el consumo de oxígeno y producción de óxidos de carbono, así como de compuestos parcialmente oxigenados. Esta región se denominó región de oxidación a baja temperatura o por sus siglas en inglés **LTO** (Low Temperature Oxidation). Al aumentar la temperatura se observa una disminución en el consumo de oxígeno atribuido al predominio de reacciones de **pirolisis o IT**, es decir, reacciones químicas endotérmicas que se producen en ausencia de oxígeno. Estas son las responsables de la depositación del combustible que es consumido en la siguiente zona de oxidación a alta temperatura **HTO** (High Temperature Oxidation).

Diferentes autores han propuesto modelos cinéticos; Burguer & Sahuquet (1972), Hayashitani (1978), Fassihi (1981), Adegbesan (1986), Belgrave (1993), Freitag

(2005), Sequera (2007), Cinar (2011), Chen (2014), Padilla (2016) y en sus trabajos de investigación, los autores mediante pruebas de laboratorio proponen valores de parámetros cinéticos que son posteriormente validados mediante simulación numérica de yacimientos para posteriormente pasar del laboratorio a procesos de simulación a escala de campo (Figura 2).

Figura 2. Determinación y validación de modelos cinéticos dentro del flujo de trabajo de escalamiento del proceso de combustión in situ.



Fuente: Modificado de PADILLA, Jorge. "Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconvensional para describir un proceso de combustión in situ" Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2016.

1.3. EXPERIMENTOS CINÉTICOS

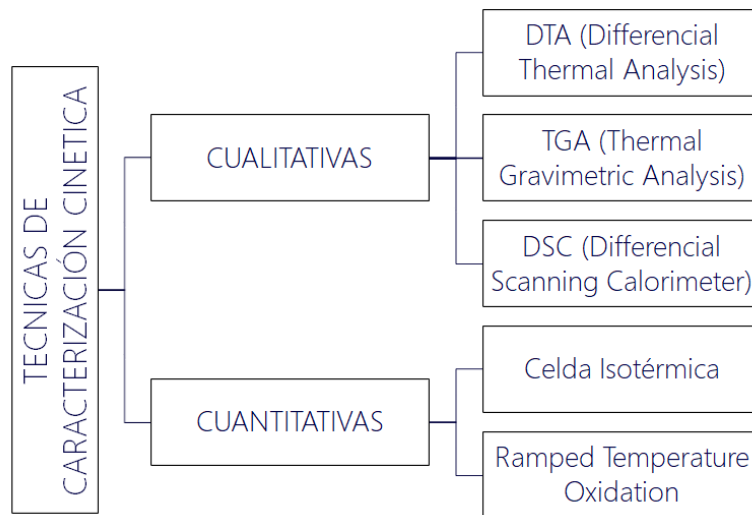
Estudiar la cinética de reacciones para un crudo candidato a un proceso de combustión in situ consta de dos pasos. El primero de ellos es proponer un **esquema de reacción** que represente de manera acertada el comportamiento oxidativo del crudo en el medio poroso, posteriormente se determina la tripleta cinética (Energía de activación, factor pre-exponencial y ordenes de reacción) para cada una de las reacciones consideradas a partir de la interpretación de datos de laboratorio y su tratamiento matemático⁹. La combinación de los experimentos

⁹ Bazargan, Mohammad, and Anthony R. Kavscek. 2017. "NonArrhenius Kinetics for Reactive Transport Simulations of in Situ Combustion." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 157 (September): 570–80. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.047>.

cinéticos y su correcto procesamiento es vital para representar de forma adecuada el comportamiento experimental en los modelos de simulación numérica¹⁰.

La figura 3, muestra una clasificación de los principales experimentos utilizados para la caracterización cinética de las reacciones asociadas a procesos de CIS. De manera general los arreglos pueden ser divididos en dos tipos, pruebas de caracterización cualitativa y cuantitativa. Las pruebas de caracterización cualitativa tales como el DTA (Differential Thermal Analysis), el TGA (Thermal Gravimetric Analyzer) y DSC (Differential Scanning Calorimeter), relacionan la velocidad con la que ocurre la reacción con propiedades tales como el peso, la entalpia y temperatura lo que resulta en una medición indirecta. Por su parte las pruebas cuantitativas como la RTO (Ramped Temperature Oxidation) y la celda isotérmica miden directamente las concentraciones de reactivos y productos; y los cambios que estos sufren con el tiempo; esta investigación centra su análisis en el análisis de las pruebas RTO.

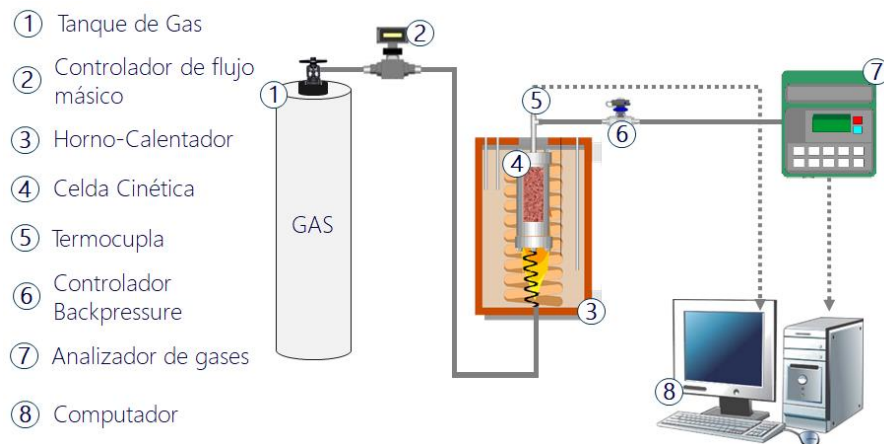
Figura 3. Principales técnicas de caracterización cinética utilizadas en procesos de inyección de aire.



¹⁰ Bazargan, Mohammad, and Anthony R. Kavscek. 2017. "NonArrhenius Kinetics for Reactive Transport Simulations of in Situ Combustion." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 157 (September): 570–80. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.047>.

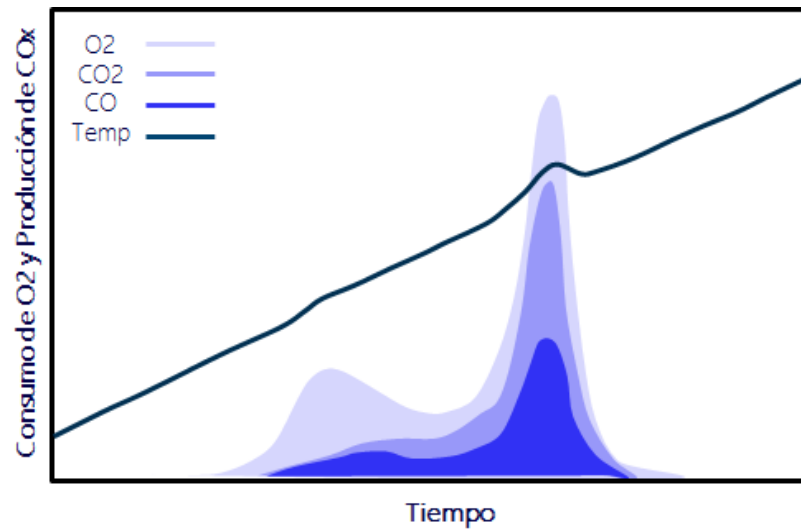
1.3.1. **Prueba RTO¹¹.** La prueba RTO por sus siglas en inglés (Ramped Temperature Oxidation), consiste en un reactor de flujo continuo cuyo objetivo es estudiar el comportamiento oxidativo de una mezcla de roca y fluido del yacimiento. La figura 4 presenta el diagrama general de una prueba convencional RTO, en ella un tanque de gas es conectado a una celda cinética en la que se encuentra una muestra de roca y fluidos representativos del yacimiento. El sistema es presurizado hasta el valor de presión de la prueba mediante un backpressure. Para dar inicio a la prueba, se fija un valor de rampa de temperatura para el horno calentador, a la vez que se establece un valor de inyección de gas oxidante constante mediante el controlador de flujo másico. A medida que aumenta la temperatura del reactor, la composición de los gases efluentes del reactor es registrada en un analizador y enviada a un equipo que almacena y procesa los datos. Los resultados de la prueba consisten básicamente en perfiles de temperatura y tasas de producción de oxígeno y óxidos de carbono con el tiempo (Figura 5).

Figura 4. Componentes principales de un arreglo convencional de prueba RTO.



¹¹ PID-13375-B2. Ecopetrol RTO Unit 2015

Figura 5. Resultados de producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno típicos obtenidos mediante experimentos RTO.



Fuente: Modificado de CINAR, Murat. "Effect of Pressure on the Isoconversional In Situ Combustion Kinetic Analysis of Bati Raman Crude Oil" February. 2016.

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN CINÉTICA¹²

El modelamiento cinético de reacciones en la combustión in situ se basa principalmente en la teoría de Arrhenius, y las técnicas de interpretación cinética utilizadas para el procesamiento de datos de laboratorio se derivan del tratamiento matemático de dicha expresión. Con base en las investigaciones orientadas a caracterizar cinéticamente las reacciones que ocurren en la combustión in situ, estas pueden ser clasificadas en dos enfoques principales que son el método convencional y método isoconversional.

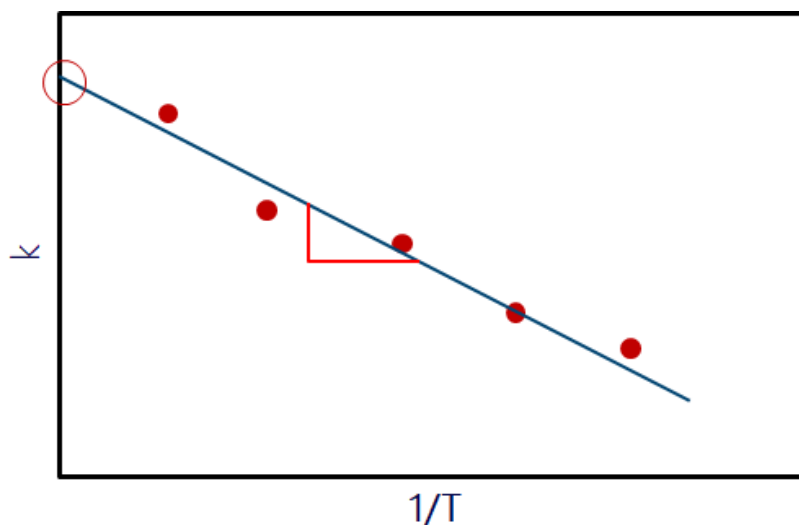
¹² VYAZOVKIN, S., Isoconversional kinetics in: The handbook of thermal analysis & calorimetry. Vol.5 Eds. M.E. Brown, P.K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam, 2008

1.4.1. Método convencional. Basado en la teoría de Arrhenius, el método de caracterización convencional necesita el conocimiento de un modelo de reacción, así como de los órdenes de reacción a y b (Ecuación 4). De esta forma la velocidad de reacción puede ser modelada como función de la temperatura, los valores de los parámetros cinéticos de energía de activación y el factor de frecuencia.

La ecuación 4 puede ser linealizada mediante la aplicación de logaritmos a ambos lados de la ecuación. El resultado es una expresión de la forma $y = mx + b$ en la que es posible calcular los valores de los parámetros cinéticos, donde la pendiente representa el valor de energía de activación y el corte con el eje “y” el logaritmo del factor preexponencial (Figura 6), así mismo, la ecuación (5) muestra la ecuación linealizada obtenida. El método convencional es la técnica más ampliamente utilizada para la caracterización cinética de reacciones de combustión (Bousaid. et al. (1968), Burguer & Sahuquet (1972), Fassihi et al. (1984)) debido a su practicidad y simplicidad a la hora de realizar el cálculo de los parámetros cinéticos

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Figura 6. Linealización de la ecuación de Arrhenius utilizada en la técnica de análisis convencional.



La naturaleza del fenómeno expuesto involucra reacciones que ocurren en serie y en paralelo y que conllevan a un complicado esquema de reacción que no se ajustaría a la anterior expresión. Por otra parte, la necesidad de asegurar la condición isotérmica en procesos altamente exotérmicos representa una limitación a la hora de realizar la interpretación de pruebas cinéticas. Otra de las desventajas de este método es que cuando es utilizado en el análisis de pruebas RTO, en el caso de Fassihi (1984), el análisis se realiza mediante una sola rampa de calentamiento. Cuando una sola rampa es utilizada, tanto la expresión $k(T)$ como la de $f(X)$ cambian de manera simultánea durante el experimento. En otras palabras, una rampa de calentamiento por si sola contiene información de la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y la concentración de los reactivos, información que normalmente podría ser encontrada de manera individual en experimentos llevados a cabo bajo condiciones isotérmicas. Esta idea inspiró el desarrollo de numerosos métodos que hacen uso de la ecuación de Arrhenius para determinar la tripleta cinética a partir de una sola rampa de calentamiento. Sin embargo, la evidencia empezó a mostrar que los métodos convencionales aplicados a una rampa de calentamiento única eran incapaces de producir tripletas cinéticas confiables que posteriormente eran consideradas inservibles para realizar posteriores predicciones cinéticas.

Los métodos convencionales fallan en producir tripletas cinéticas confiables, debido a que la separación de las dependencias a la temperatura y la conversión conlleva una gran incertidumbre, al hacer uso de una sola rampa de calentamiento. La separación se lleva a cabo seleccionando alguna forma de modelo de reacción $f(C)$ seguida por la determinación de la Energía de activación y el Factor de frecuencia, para que de esta forma el producto entre $f(C)$ y $k(T)$ se ajuste a la data experimental medida a la tasa de calentamiento evaluada. Debido a que bajo condiciones no isotérmicas la conversión depende de la temperatura, $f(C)$ y $k(T)$ son mutuamente dependientes. Por lo tanto, cualquier error en la selección de un modelo de reacción es compensado con un error en la determinación de la constante de velocidad como

se muestra en la ecuación (6). Como resultado de la descompensación mutua entre estos errores, siempre existirán múltiples combinaciones de $f(C)$ y $k(T)$ que se ajustarán a la misma de tasa de reacción:

$$\frac{dC}{dt} \approx k_1(T)f_1(C) \approx k_2(T)f_2(C) \approx k_3(T)f_3(C) \quad (6)$$

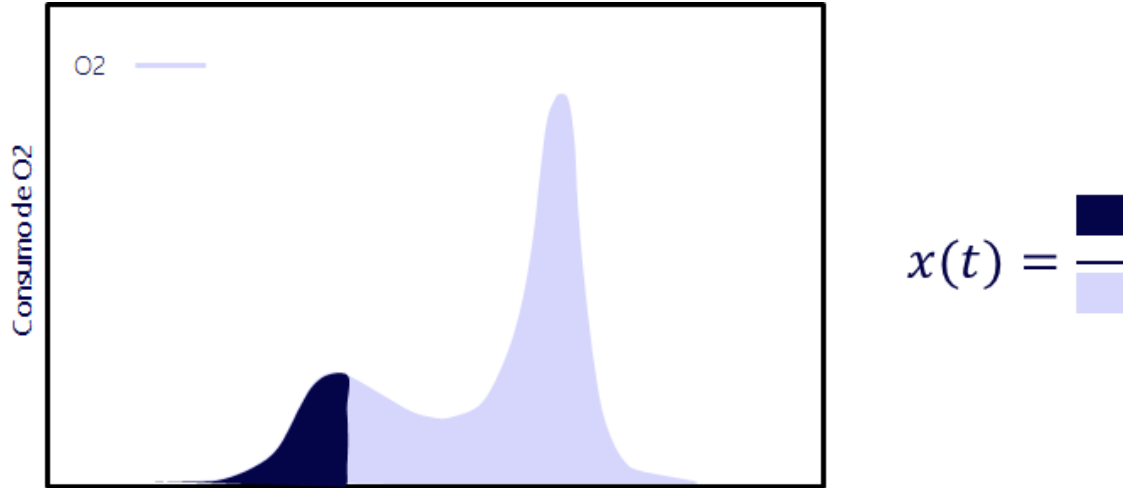
La compensación mutua de errores conlleva una enorme incertidumbre en los valores de energía de activación y factor preexponencial estimados con el método convencional. La incertidumbre derivada del método convencional usando una sola rampa de temperatura es especialmente llamativa cuando se compara con la prácticamente despreciable incertidumbre resultante de análisis similares con datos isotérmicos. En una corrida isotérmica, la separación de $f(C)$ y $k(T)$ se obtiene obteniendo datos de forma individual del modelo de reacción, teniendo en cuenta que, para una temperatura constante, la velocidad de reacción es directamente proporcional únicamente a $f(C)$.

1.4.2. Método isoconversional. Una idea similar a la expuesta para datos isotérmicos puede ser realizada bajo condiciones no isotérmicas. Uno puede separar la dependencia a $k(T)$ analizando los datos de consumo de la reacción química a valores de conversión constantes. La conversión hace referencia a la fracción de reactivo consumido a un tiempo t con respecto al consumo total al final de la reacción (Ecuación 7).

$$x(t) = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (7)$$

La figura 7 muestra gráficamente el concepto de conversión aplicado a un perfil típico de consumo de oxígeno para una prueba RTO.

Figura 7. Representación gráfica de la tasa conversión de oxígeno típica para un experimento de prueba RTO.



Fuente: Modificado de PADILLA, Jorge. “Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconvensional para describir un proceso de combustión in situ” Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2016.

Esto lleva al principio del análisis isoconvensional: cuando la conversión X es constante, la velocidad de reacción depende únicamente de $k(T)$. Matemáticamente, este principio se expresa como se muestra en la expresión (8).

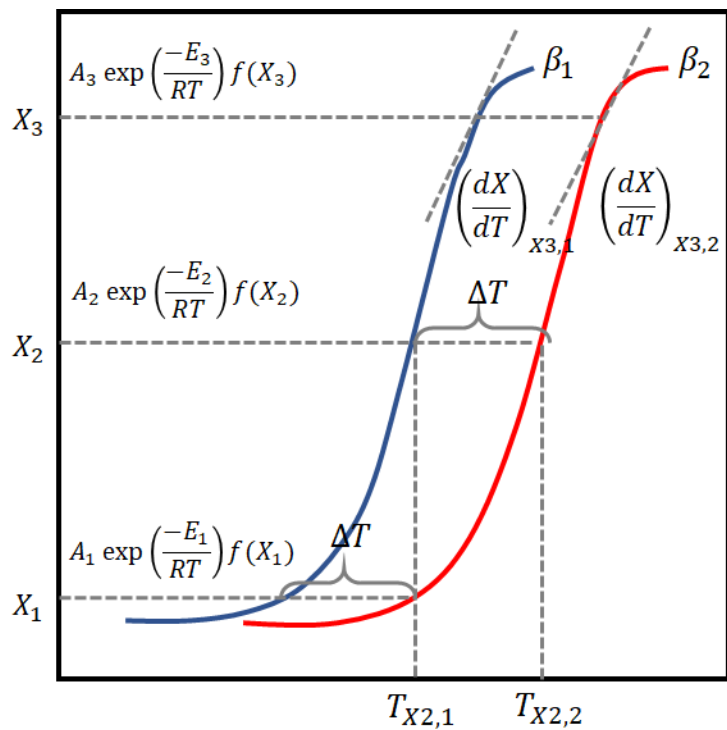
$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{dX}{dt} \right)}{dT^{-1}} \right]_X = \left[\frac{d \ln k(T)}{dT^{-1}} \right]_X + \left[\frac{d \ln f(X)}{dT^{-1}} \right]_X = -\frac{E_X}{R} \dots \dots \dots (8)$$

Donde el subíndice X denota valores relacionados con un valor de conversión constante. En la ecuación 8, el segundo sumando es cero debido a que $f(X)$ se asume que solo es función de la conversión. El valor de E_X se denomina “Energía de activación isoconvensional”.

El principio isoconvensional define la característica principal de todos los métodos isoconvensionales, la cual es el uso de múltiples tasas de calentamiento. El uso de varios experimentos es necesario para obtener la dependencia de la tasa isoconvensional (Parte izquierda de la ecuación 8) con la temperatura. Cuando se

utiliza una sola rampa de calentamiento, existe solamente un valor de temperatura relacionado a un determinado valor de conversión (Figura 8). Los primeros métodos isoconversionales orientados al análisis de datos no isotérmicos fueron propuestos por Friedman, Ozawa y Flynn y Wall.

Figura 8. Efecto del cambio en la tasa de calentamiento para experimentos llevados a cabo bajo condiciones no isotérmicas. Para un mismo valor de conversión X es posible identificar cambios en la velocidad en función únicamente de la temperatura del sistema.



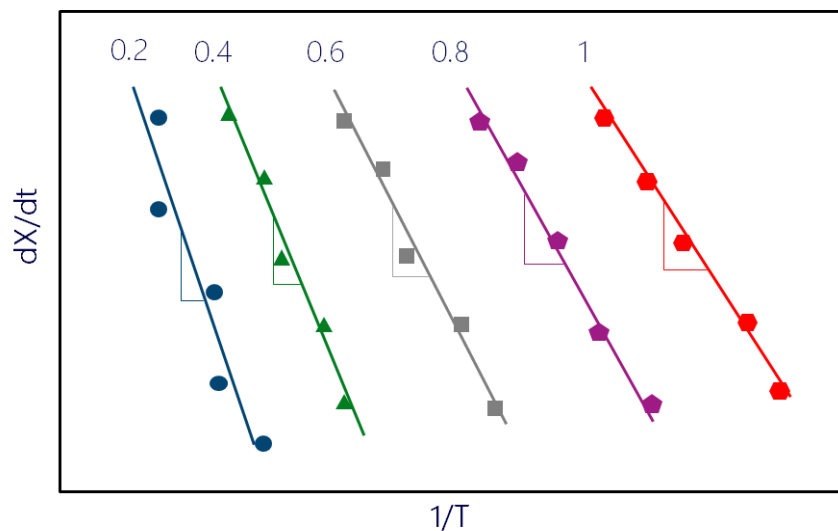
Fuente S. Vyazovkin Chapter 4: Modern isoconversional kinetics, pp. 131-132 in: "The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol.6, Enero 2018.

El método de Friedman es diferencial, por lo que se basa en los datos de consumo o producción de reactivos o productos vs la temperatura. La ecuación del método se obtiene a partir de la manipulación matemática de la ecuación 9 como sigue:

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = \ln [f(X)A_x] - \frac{E_x}{RT_{x,i}} \dots \dots \dots (9)$$

Donde el índice i identifica una tasa de calentamiento individual y $T_{x,i}$ es la temperatura a la cual la extensión de conversión X se alcanza bajo la tasa de calentamiento i . La anterior expresión permite determinar la energía de activación a partir de la pendiente de la gráfica entre el lado izquierdo de la ecuación y el inverso de la temperatura (Figura 9).

Figura 9. Determinación de los valores de energía de activación aparente a partir de la linealización de la ecuación (9).

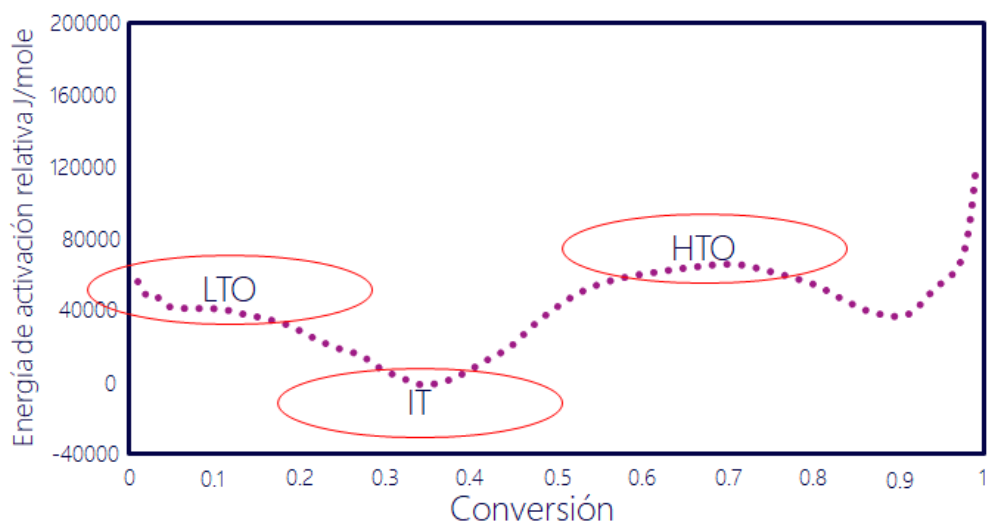


Fuente CINAR, Murat. "Assessing the Consistency of Measurements and Models for the Kinetics of In Situ Combustion", Istanbul Technical University, Istanbul, September 2015.

En la figura 9 se observa el cálculo de los valores de energía de activación para cada valor de conversión x , el valor numérico de esta pendiente puede ser graficado vs la tasa de conversión en lo que se denomina el *fingerprint isoconversional*. El valor estimado no requiere la selección de modelo de reacción. Debido a que la incertidumbre asociada con la selección del modelo de reacción es eliminada, la misma estimación del valor de energía de activación se reduce al nivel del inevitable error experimental. El resultado final del método es una gráfica de conversión versus energía de activación denominado *fingerprint isoconversional*.

El análisis isoconvensional fue introducido como método de caracterización de reacciones involucradas en la combustión in situ por Murat Cinar en el año 2011. Cinar concluyó que el fingerprint isoconvensional es un indicativo de la reactividad del crudo para soportar el proceso de combustión¹³. La figura 10 muestra un fingerprint isoconvensional típico de un crudo pesado, donde es posible identificar los tres regímenes de temperatura anteriormente descritos.

Figura 10. Fingerprint isoconvensional típico de un crudo sometido a inyección de aire.



Fuente CINAR, Murat. "Assessing the Consistency of Measurements and Models for the Kinetics of In Situ Combustion", Istanbul Technical University, Istanbul, September 2015.

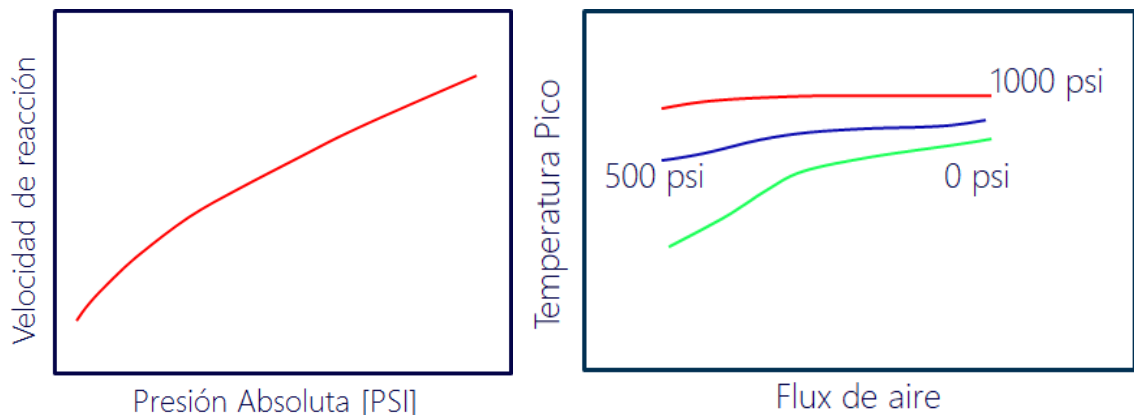
Las reacciones dominantes son identificadas en el fingerprint como regiones planas en las que los valores de energía de activación se estabilizan con los cambios en temperatura y/o conversión. La presente investigación, hace uso del análisis isoconvensional para la caracterización cinética de las reacciones involucradas en el proceso de combustión in situ a partir de pruebas experimentales RTO.

¹³ Cinar, Murat. 2011. "Kinetics of Crude-Oil Combustion in Porous Media Interpreted Using Isoconvensional Methods a Dissertation Submitted To the Department of Energy Resources Engineering and the Committee on Graduate Studies of Stanford University in Partial Fulfillment of Th," no. August.

1.5. PRESIÓN Y COMBUSTIÓN IN SITU

El efecto de la presión en la cinética de los procesos de combustión in situ ha sido estudiado desde hace casi 50 años (Wilson et al., 1963; Bousaid and Ramey, 1968). Las primeras pruebas lograron evidenciar que cambios en la presión de operación de los experimentos llevados a cabo en pruebas de tubo de combustión, afectan directamente la presión parcial del oxígeno. Por ejemplo, incrementar la presión total, también incrementa la presión parcial de oxígeno que a su vez incrementa la velocidad de oxidación. En diferentes trabajos de investigación se ha estudiado el efecto de la presión de operación sobre el desempeño de pruebas de tubo de combustión (Wilson et al., 1963; Moore et al., 1990; Greaves et al., 1990, Cazarez-Candia and Cruz-Hernandes, 2012). Wilson et. al. (1963) observó que incrementar la presión de operación de la prueba de tubo de combustión, incrementa la temperatura pico y la velocidad del frente de combustión a bajos flux de aire (Figura 11). Greaves et al. (1990) por su parte, concluyó que las estequiometrias de las reacciones son independientes de la presión de operación.

Figura 11. Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción y su exotermicidad (Wilson 1963).

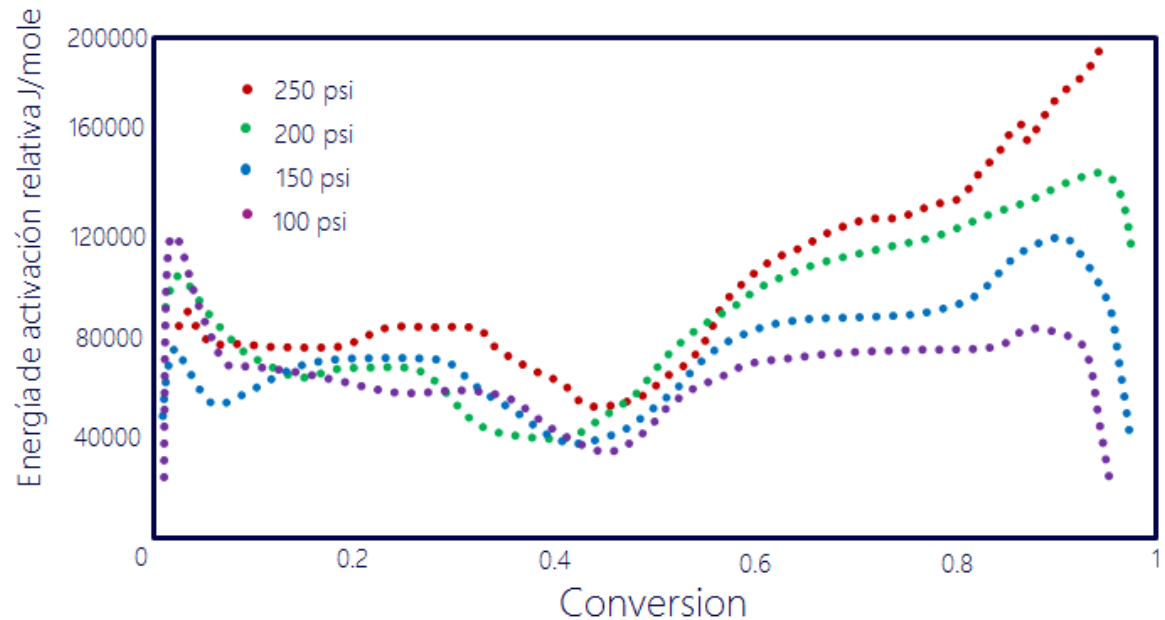


Fuente: WILSON Lawrence. "Some effects of pressure on forward and reverse combustion" Mayo 1963

De manera similar Wilson et al. (1963), Cazarez-Candia and Cruz-Hernandes (2012) observaron un incremento en los picos de temperatura y la velocidad del frente de combustión dentro del rango de presión usados en sus estudios. Yoshiki y Phillips (1985), investigaron la cinética del bitumen de Atabasca utilizando el análisis térmico diferencial (DTG). Los experimentos fueron llevados a cabo a presiones que variaban desde 14.7 PSI a 914 PSI. Los valores de energía de activación estimados para el régimen de LTO no mostraron dependencia alguna de la presión para un rango entre la presión atmosférica y los 314 PSI, sin embargo, no determinaron ningún valor de energía de activación para la región HTO. En cuanto al efecto de la presión en la cinética de combustión, Bagci (2005b) condujo experimentos RTO con siete muestras diferentes de crudo de Turquía con partículas de Limestone. Bagci observó que las relaciones CO_2/CO y energías de activación incrementaban con la presión y explicó que el incremento en la energía de activación se debía a un aumento en la actividad catalítica sin el uso de químicos in situ.

En el 2016 (Anto-Darkwah 2016) concluyó que un aumento en la presión del sistema representa un cambio significativo en el comportamiento oxidativo del crudo pesado, especialmente en el régimen de oxidación a alta temperatura HTO (Figura 12) que se traduce en un aumento para los valores de energía de activación. De igual forma el autor concluye que el comportamiento oxidativo en la región LTO no presenta cambios significativos cuando se altera la presión del sistema; sin embargo, los cambios en presión para los experimentos no superaron los 150 psi para el desarrollo de dichas pruebas, por lo que esta observación podría no ser concluyente. Considerando que para el caso del yacimiento colombiano las presiones a experimentar durante la implementación del proceso a escala de campo son mayores, se planteó esta investigación.

Figura 12. Efecto de las bajas presiones sobre un fingerprint isoconversional típico de un crudo turco (Anto-Darqwah 2016).



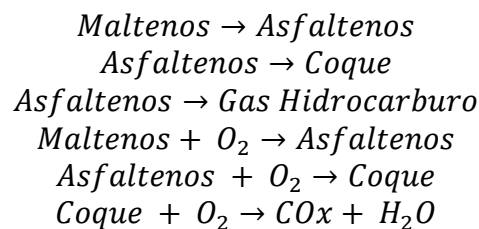
Fuente: ANTO-DARQWAH E. Effect of pressure on the isoconversional in situ combustion kinetic analysis of Bati Raman crude oil, Enero 2016.

1.6. SELECCIÓN DE UN ESQUEMA DE REACCIÓN

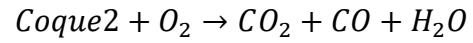
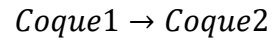
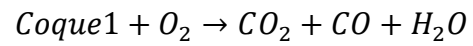
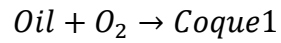
Como se mencionó anteriormente en este capítulo, el primer paso en la construcción de un modelo cinético es la selección de un esquema adecuado de reacción para el crudo analizado. Tres tipos de reacciones han sido las más utilizadas para la descripción del proceso de combustión in situ; sin embargo, a lo largo de la trayectoria investigativa de la técnica diversos enfoques han sido abordados para modelar de manera acertada las reacciones que ocurren en el medio poroso. Una muestra de esto, son el alrededor de 39 esquemas de reacción propuestos en la literatura desde el año 1978 hasta la fecha. Estos esquemas se encargan de simplificar el número de componentes existentes en las reacciones de combustión

con el objetivo de facilitar el modelamiento mediante herramientas de modelamiento numérico. Los primeros intentos consideraban el uso de los componentes individuales del hidrocarburo (Benham & Poettman (1958), Burguer & Sahuquet (1972)) para la descripción de las reacciones de oxidación y pirolisis. Sin embargo, el alto número de reacciones necesarias para describir el proceso limitó el uso de esta aproximación. Otra alternativa involucro la separación del crudo en fracciones livianas o pesadas que reaccionaban de manera individual para generar distintos componentes Crockstone (1979), Hayashitani (1978).

Por su parte Belgrave en 1993 propuso uno de los esquemas de reacción más utilizados en el modelamiento CIS en los últimos años. Belgrave propuso la utilización de los grupos funcionales SARA para la descripción del proceso oxidativo y planteó seis reacciones:



A pesar de ser un modelo ampliamente reconocido, y ser capaz de representar varios de los fenómenos que ocurren durante el proceso de inyección de aire, Cinar (2011) demostró que este esquema al igual que el propuesto por Crockston et al (1979) no reproducen de manera adecuada el comportamiento experimental de los ensayos realizados en las pruebas RTO. Por su parte Cinar (2011), propone un esquema sencillo de cuatro reacciones partiendo de la aplicación del análisis isoconversional. El esquema involucra la aparición de dos reacciones combustión en las regiones LTO y HTO, una reacción de adición y una de depositación de combustible.



El mencionado esquema ha sido evaluado por parte de Padilla (2016) logrando un ajuste adecuado de las pruebas RTO analizadas en su trabajo de investigación. El esquema mencionado será entonces, utilizado para el ajuste experimental de las pruebas RTO analizadas en este trabajo.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y PRUEBAS RTO

Este capítulo describe la metodología llevada a cabo para la realización de los experimentos a partir de las pruebas RTO. Contiene la proposición de un diseño experimental adecuado para la investigación a partir de las condiciones a las que se encuentra el yacimiento de crudo pesado colombiano. El objetivo principal de los experimentos realizados fue encontrar un modelo cinético cuyos parámetros se ajustarán al efecto que los cambios en la presión del sistema ejercieran sobre el comportamiento oxidativo del crudo pesado colombiano.

2.1. FUENTES DE VARIACIÓN Y DISEÑO EXPERIMENTAL

La variable de interés o factor de tratamiento de mayor importancia en el presente trabajo es la presión. Para evaluar su efecto fue necesario definir unos niveles o grados específicos de evaluación, que fueron utilizados a lo largo de la experimentación. Los factores de tratamiento pueden ser cualitativos o cuantitativos dependiendo del tipo de fuente de variación. La presión corresponde a un parámetro cuantitativo, y para efectos de esta investigación fue variada en tres niveles. Para definir los valores de presión a evaluar en el experimento, fue necesario tener en cuenta dos valores importantes, la presión del yacimiento y la máxima presión de operación del arreglo experimental. La presión actual del yacimiento de crudo pesado colombiano es de aproximadamente de 1000 psi, por su parte, la presión máxima de operación del arreglo experimental es de 4500 psi. Se propuso, por lo tanto, que el punto medio de experimentación se encontrara ubicado en los 1000 psi de presión inicial del yacimiento, y que los valores de presión superior e inferior se encontraran a alrededor de 600 psi del valor medio de experimentación.

Así mismo, se planteó la evaluación del efecto que la presión total del sistema ejerce sobre el proceso; para esto fue necesario variar la concentración de oxígeno en la corriente de aire manteniendo constante la presión parcial de oxígeno mediante la

alteración del correspondiente valor de presión total. El diseño experimental planteado se muestra a continuación (Tabla 1):

Tabla 1. Diseño experimental planteado para la realización de pruebas RTO.

Comp. O \ P Parcial	83.6 PSI	209 PSI	250.8 PSI
0.15	X	X	X
0.21	X	X	X

Para la evaluación del efecto de la presión total y parcial en el sistema, se hizo uso del método isoconversional revisado en el capítulo uno, por esta razón se utilizaron 7 rampas de calentamiento en cada una de las observaciones a diferentes valores de presión parcial de oxígeno. Los valores de las tasas de calentamiento utilizadas fueron determinadas a partir de la evidencia experimental; valores típicos tasas de calentamiento en pruebas de tubo de combustión alcanzan los 20°C/Min, sin embargo, la literatura ha mostrado que bajas tasas del orden de los 2°C /Min también son comunes en el medio poroso. En total se planteó la realización de **25** pruebas RTO con una misma muestra de crudo pesado colombiano. Una vez el número de experimentos fue definido, las condiciones de ensayo fueron establecidas. Los valores utilizados fueron fijados a partir protocolos experimentales existentes en el laboratorio de inyección de aire de Ecopetrol. En la Tabla 2 se presentan las condiciones utilizadas en la realización de las pruebas.

Tabla 2. Condiciones experimentales de los ensayos RTO, con muestras de afloramiento para el crudo pesado colombiano.

<i>Masa de Afloramiento, g</i>	15
<i>Masa de aceite, g</i>	0.15
<i>Densidad del aceite @ 15°C, g/cc</i>	1.011
<i>Caudal de aire, L(S)/h</i>	12.83
<i>Tasa de Calentamiento, °C/min</i>	2-3-5-8-10-15-20
<i>Gas de inyección</i>	Aire-Aire/N2
<i>Concentración de O2, %</i>	20.94-15
<i>Presión de Operación, psi</i>	400-1000-1500
<i>Matriz</i>	Afloramiento

2.2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LAS PRUEBA RTO

Los experimentos llevados a cabo en el laboratorio de inyección de aire fueron del tipo HPRTO (High Pressure Ramped Temperature Oxidation) o pruebas RTO de alta presión. Una imagen del reactor RTO que se encuentra en el laboratorio de inyección de aire de Instituto Colombiano del petróleo se muestra en la figura 13. La prueba RTO se realiza en un núcleo reconstituido que consta del crudo, material afloramiento del yacimiento y salmuera con características de los fluidos de formación. Uno de los parámetros clave en la construcción de muestras es la determinación de la cantidad mínima o máxima de crudo necesaria para obtener datos de salida confiables. La cantidad de muestra cargada en el reactor no debe ser ni tanta para que la exotermicidad de las reacciones de oxidación atenúe el comportamiento lineal de la rampa de temperatura, ni poca para para que la cantidad de gases efluentes sea insignificante para la caracterización cinética de la prueba. La literatura menciona que para la determinación de la relación aceite/arena adecuada para la realización de la prueba es necesario un procedimiento de prueba y error, es decir, utilizar varias mezclas con diferentes cantidades de crudo y aceite y analizar el comportamiento de la rampa de temperatura y la cantidad de gas efluente en la salida del reactor. A lo largo de la trayectoria del laboratorio de inyección del aire del ICP, y mediante el análisis de pruebas realizadas en la

universidad de Stanford, la relación arena/aceite seleccionada fue de 1 gramo de aceite por cada 100 gramos de roca. Un análisis de los fenómenos mencionados y con la ayuda de expertos de la Universidad de Stanford se determinó que una cantidad de 0.15 gramos de crudo es suficiente para producir las cantidades de gases efluentes necesarias en el análisis sin alterar los programas de calentamiento de las pruebas. Así mismo, una tasa de inyección de 12.83 SLPH (Standard Liters Per Hour) de aire se definió como adecuada para la realización de las pruebas.

Figura 13. Reactor RTO ubicado en el laboratorio de inyección de aire del Instituto Colombiano del Petróleo.



En cuanto al tipo de roca utilizado para la construcción de la muestra, se hizo uso de una muestra de afloramiento que había sido previamente quemada dentro del tubo de combustión ubicado en el laboratorio de inyección de aire. Quemar la muestra garantiza que cualquier reacción de la matriz de la roca por efecto del calentamiento de esta sea descartada en el análisis de la prueba RTO. El afloramiento es tamizado para posteriormente mezclarse con la cantidad de crudo necesaria para la realización de las pruebas.

Debido a la alta viscosidad del crudo, es necesario realizar la mezcla del petróleo y la arena sobre una plancha de calentamiento a una temperatura de 50° Celsius. Lo anterior, permite la elaboración de una mezcla más homogénea gracias a la disminución en la viscosidad del hidrocarburo.

Siguiendo el planteamiento del diseño experimental, fue necesaria la adición de 0.30 gramos de agua en cada una de las pruebas. Este procedimiento se realizó antes de cada uno de los experimentos para evitar la evaporación de la cantidad de agua cargada. Manteniendo la relación crudo/roca establecida, se añadió la masa de agua para cada prueba y se estableció un valor de 15.15 gramos como la cantidad de muestra a cargar en el reactor. La relación agua/crudo/afloramiento final, se utilizó en la totalidad de las pruebas planteadas en el presente trabajo de investigación. Una vez definida la cantidad de masa reaccionante a cargar, fue necesario asegurar que la termocupla interna del reactor midiera efectivamente los cambios en la temperatura de la muestra. Para lograrlo se ubicó la muestra en la mitad del reactor mediante la adición de lana metálica y arenas de relleno, estas además de ubicar la muestra en posición, permiten distribuir de manera homogénea la inyección de gas reaccionante antes de contactar el hidrocarburo.

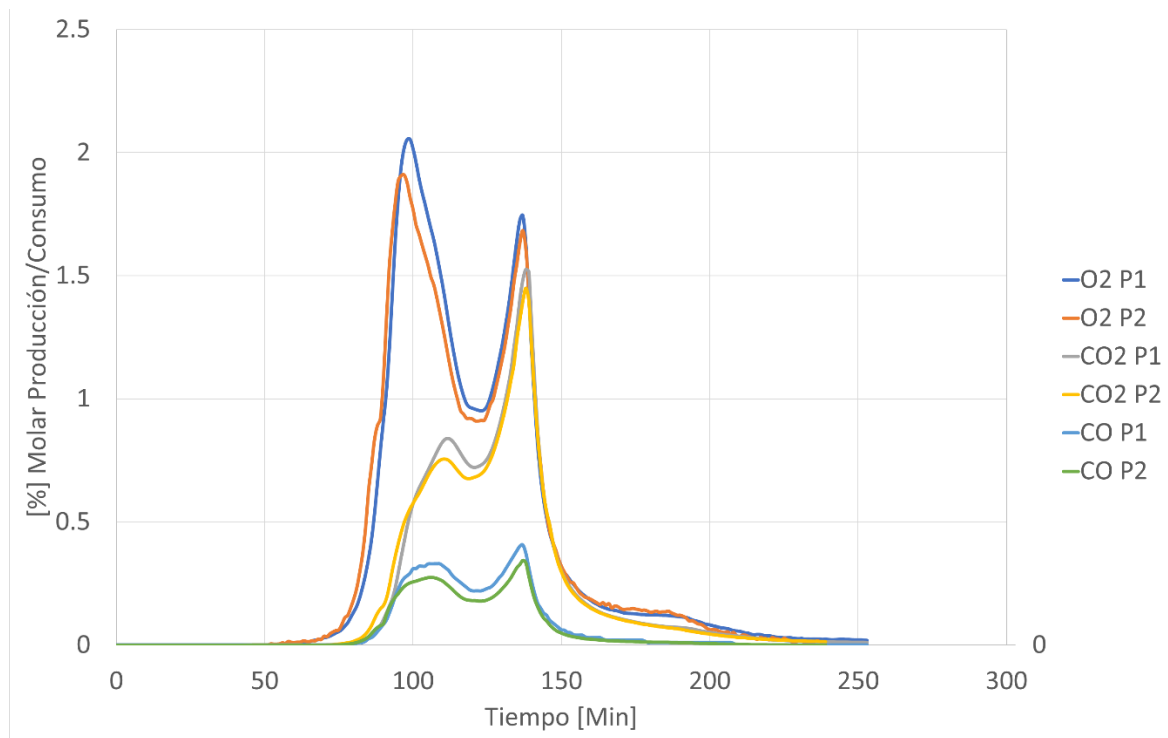
Una vez montado el reactor en posición, se realizó la correspondiente prueba de fugas y calibración de los sensores para la medición de oxígeno, monóxido y dióxido de carbono. Es importante mencionar que se realizó un par de pruebas adicionales para la evaluación de la repetibilidad de las pruebas RTO. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

2.3. PRUEBA DE REPETIBILIDAD

Una prueba de repetibilidad fue llevada a cabo para una presión de 400 PSI. Las condiciones experimentales fueron las mismas definidas con anterioridad a una tasa de calentamiento de 3°C/Min. La **prueba 1** hace referencia a la prueba experimental

obtenida a la presión de 400 PSI, la **prueba 2** por su parte, alude a la repetición de la prueba 1 al mismo valor de presión, masa cargada y rampa de calentamiento. La figura 14 muestra la comparación entre la curva experimental (P1) y repetida (P2) para el ensayo.

Figura 14. Comportamiento oxidativo para la prueba experimental y su repetición llevada a cabo a 400 psi y 3°C/min de tasa de calentamiento.



En el análisis cualitativo de las tres curvas principales de consumo de O_2 , y producción de CO_2 y CO , se observa que las curvas presentan valores ligeramente más altos para la prueba **P1** que para la prueba **P2**, sin embargo, se mantienen tendencias similares para los dos experimentos. Las reacciones LTO, IT y HTO se dan para los mismos intervalos de temperatura y tiempo, ya que las temperaturas de inicio y final de cada uno de los regímenes mencionados coincide en ambos experimentos realizados, sin embargo, un análisis estadístico más profundo debió ser realizado para comprobar la condición de repetibilidad de estas pruebas. Una prueba de hipótesis es una regla que especifica si se puede aceptar o rechazar una

afirmación acerca de una población dependiendo de la evidencia proporcionada por una muestra de datos. Una prueba de hipótesis examina dos hipótesis opuestas sobre una población: la hipótesis nula y la hipótesis alternativa. La hipótesis nula es el enunciado que se probará. Por lo general, la hipótesis nula es un enunciado de que "no hay efecto" o "no hay diferencia". La hipótesis alternativa es el enunciado que se desea poder concluir que es verdadero de acuerdo con la evidencia proporcionada por los datos de la muestra. Con base en los datos de muestra, la prueba determina si se puede rechazar la hipótesis nula. Usted utiliza el valor p para tomar esa decisión. Si el valor p es menor que el nivel de significancia (denotado como α o alfa), entonces puede rechazar la hipótesis nula. Para la prueba de repetibilidad, la hipótesis nula H_0 , establece que *no existen diferencias significativas en los valores de consumo de oxígeno si se mantienen idénticas las condiciones operacionales de dos pruebas RTO*. Por su parte la hipótesis alternativa o del investigador H_1 , postula *que existen diferencias significativas en los valores de consumo de oxígeno, aunque se mantengan idénticas las condiciones operacionales de dos pruebas RTO*.

Una vez propuestas las hipótesis, fue necesario establecer un valor de significancia estadística de las pruebas. El nivel de significación de una prueba estadística es un concepto estadístico asociado a la verificación de una hipótesis. En pocas palabras, se define como la probabilidad de tomar la decisión de rechazar la hipótesis nula cuando ésta es verdadera (decisión conocida como error de tipo I, o "falso positivo"). La decisión se toma a menudo utilizando el valor p (o p-valor): si el valor p es inferior al nivel de significación, entonces la hipótesis nula es rechazada. Cuanto menor sea el valor p, más significativo será el resultado. El valor de significación o alfa utilizado para el análisis se estableció en un 5% o 0.05 en valor fraccional. Es importante antes de realizar un tratamiento estadístico de los datos determinar si los conjuntos de datos se ajustan o no a una distribución normal, ya que dependiendo de esta será necesario escoger una prueba de hipótesis paramétrica o no paramétrica. Para comprobar la condición de normalidad, se empleó la prueba de contraste numérica

de Kolmogorov-Smirnov. Este test es básicamente una prueba de contraste de hipótesis en la que para un conjunto de datos se determina un valor p . Si este valor es inferior a la significancia asignada de 0.05 entonces el conjunto de datos no se ajusta a la distribución normal y por lo tanto será necesaria la utilización de pruebas no paramétricas. Si, por el contrario, el valor obtenido es superior a la significancia, el conjunto efectivamente se ajusta al comportamiento normal por lo que pueden ser utilizadas pruebas paramétricas. La tabla 3 muestra los valores p obtenidos para

Tabla 3. Valores de estadístico p calculado para cada una de las 25 pruebas incluidas en el diseño experimental mediante el análisis de Kolmogorov-Smirnov.

Prueba	Valor P- Kolmogorov-Smirnov	Dist Normal
1	0.00555	NO
2	0.01421	NO
3	0.00700	NO
4	0.00590	NO
5	0.00315	NO
6	0.01623	NO
7	0.01887	NO
8	0.01913	NO
9	0.01766	NO
10	0.00226	NO
11	0.01973	NO
12	0.01764	NO
13	0.00203	NO
14	0.01712	NO
15	0.01990	NO
16	0.01736	NO
17	0.01528	NO
18	0.00980	NO
19	0.00659	NO
20	0.00037	NO
21	0.00469	NO
22	0.01989	NO
23	0.00341	NO
24	0.00418	NO
25	0.00502	NO
26	0.00931	NO

Ninguna de las pruebas realizadas se ajusta el comportamiento normal, por esta razón la prueba de contraste de hipótesis seleccionada fue la prueba “*signos de los rangos de Wilcoxon*”. Los resultados obtenidos al aplicar la anterior prueba se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Valor de estadístico p (Sig. Asintótica bilateral) y estadístico Z para el análisis de contraste llevado a cabo mediante la prueba de Wilcoxon.

400 PSI P2 - 400 PSI P1	
Z	-1,598 ^b
Sig. asintótica(bilateral)	0.110

El valor p obtenido para el análisis de repetibilidad es de 0.110, este valor es bastante mayor a la significación estadística alfa establecida en 0.05, por lo que hipótesis nula H_0 no es rechazada y se confirma que efectivamente “*No existen diferencias significativas en los valores de consumo de oxígeno si se mantienen idénticas las condiciones operacionales de dos pruebas RTO*”.

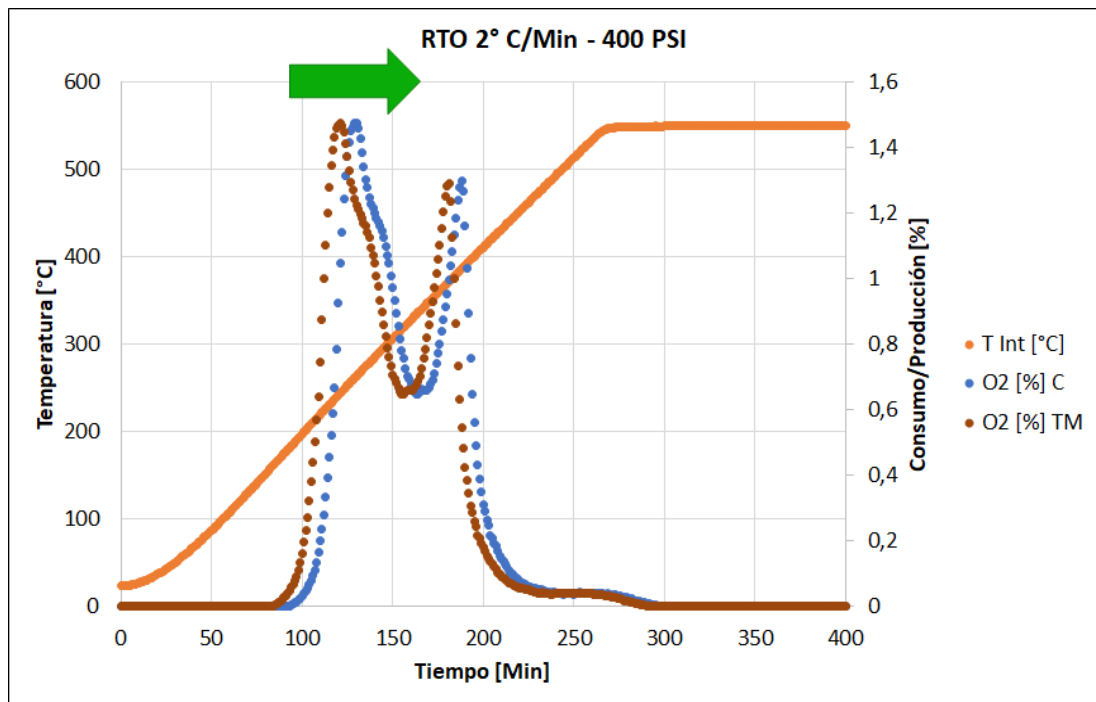
2.4. CORRECCIÓN POR TIEMPO MUERTO

La prueba RTO se encarga de relacionar valores de temperatura de la muestra, con el consumo y producción de oxígeno y óxidos de carbono respectivamente. La medición de temperatura se realiza de manera directa a partir de una termocupla dentro del reactor, sin embargo, la medición de gases no se realiza dentro de la celda cinética, sino en un medidor SERVOMEX® ubicado aguas abajo del arreglo experimental. Lo anterior implica que la medición a un tiempo t , obtenida del analizador de gases efluentes realmente sea una medida de los productos de una reacción que ocurrió minutos atrás dentro del reactor tubular. Este tiempo que le toma a los gases producidos para llegar al analizador es denominado “tiempo

muerto” y es necesaria su determinación para el correcto análisis de las pruebas. El tiempo muerto depende de factores tales como, la tasa de inyección de aire, el volumen muerto aguas abajo del reactor y la temperatura de operación.

El tiempo muerto se calcula a partir de un volumen muerto fijo para el arreglo experimental, y uno valores de tasa de inyección de gases corregidos a las condiciones de presión y temperatura de la prueba. La figura 15 permite evidenciar el efecto del tiempo muerto sobre el perfil de consumo de oxígeno. Básicamente este tiempo hace que el perfil se mueva hacia la izquierda, afectando el tiempo de inicio de las reacciones de adición. El procedimiento de ajuste de los perfiles se realizó para todas las pruebas analizadas en este trabajo de investigación

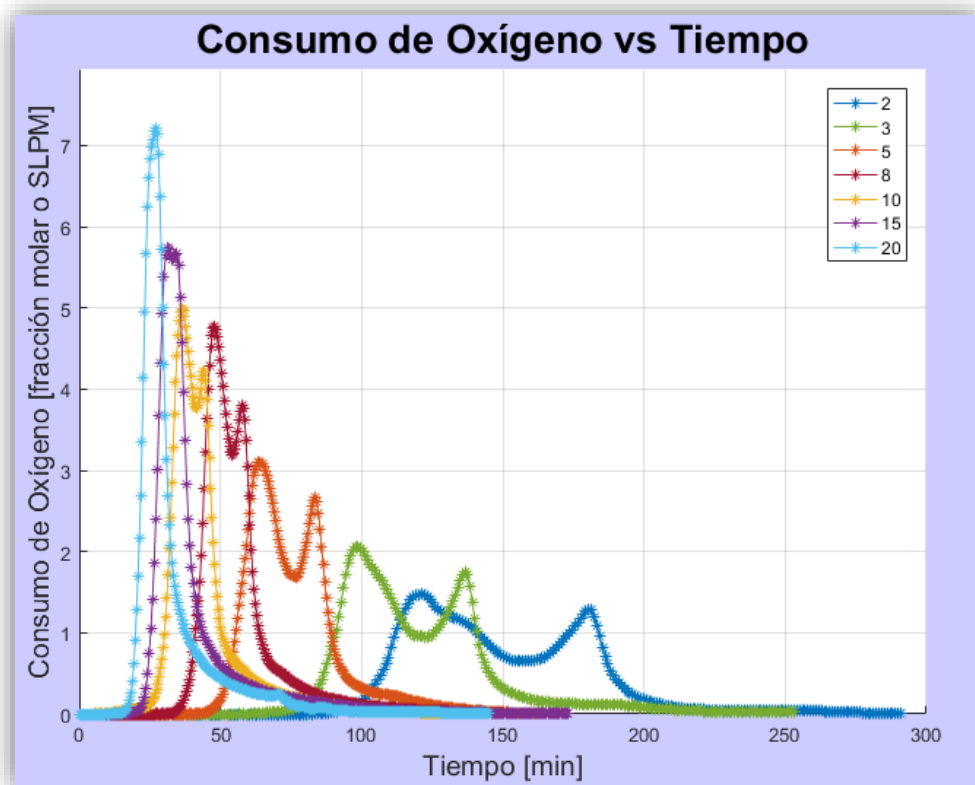
Figura 15. Efecto del tiempo muerto sobre el perfil de consumo de oxígeno para la prueba RTO llevada a cabo a una presión de 400 PSI y 2°C/min.



2.5. PRUEBAS RTO 400 PSI

Las primeras pruebas RTO realizadas fueron conducidas a una presión de 400 PSI. Para la visualización de los resultados, la herramienta software del grupo de investigación recobro mejorado “Calculadora Cinética ®” fue utilizada. La figura 16 muestra el perfil de consumo de oxígeno vs el tiempo para las 7 rampas de calentamiento evaluadas.

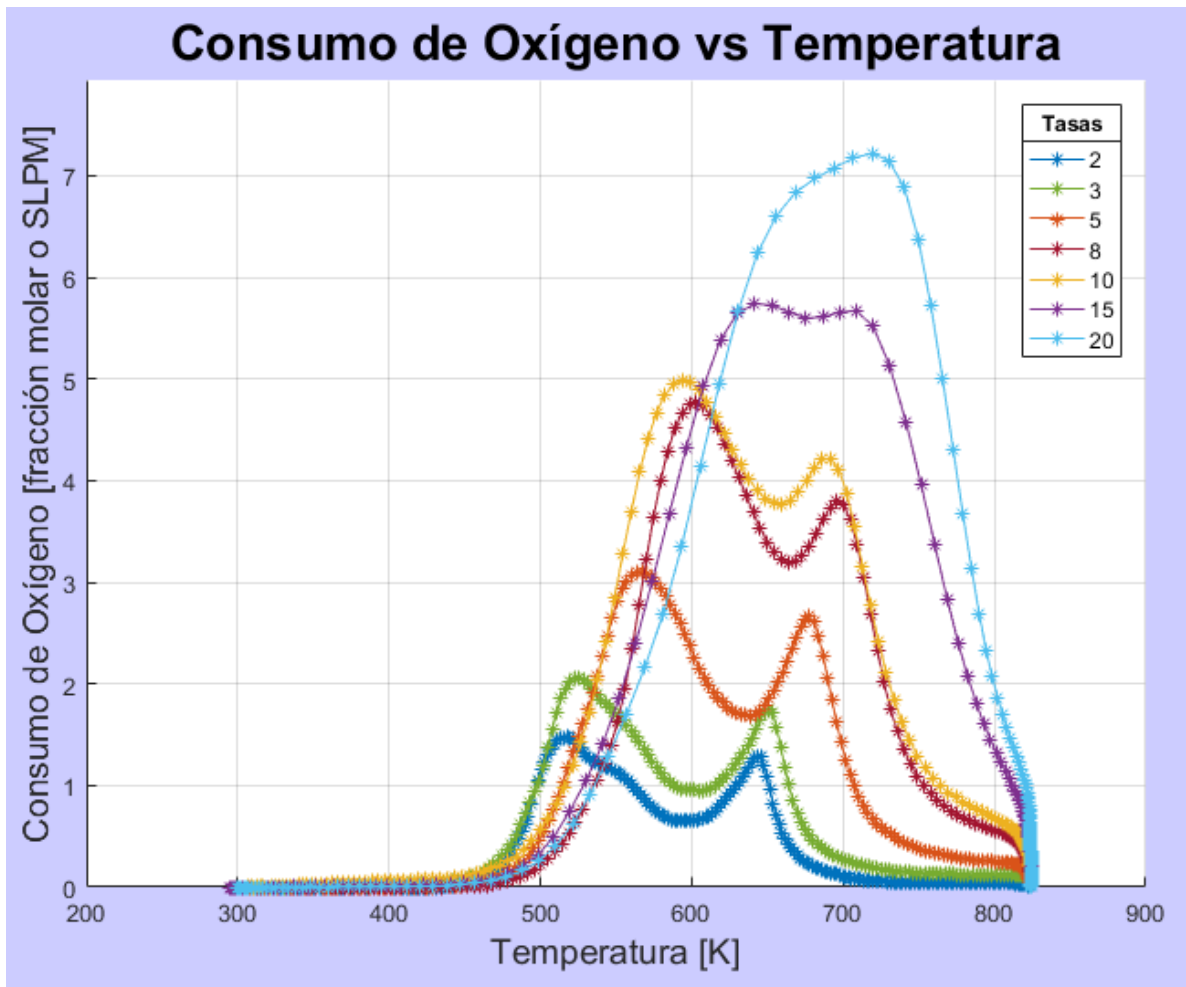
Figura 16. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 400 PSI.



Es posible identificar los dos picos característicos de consumo de oxígeno para todas las pruebas excepto aquellas realizadas a tasas de calentamiento superiores a los 10°C/Min. El aumento acelerado de la temperatura dificulta la distinción entre el consumo de oxígeno asociado al régimen de oxidación a baja temperatura LTO y

el régimen de oxidación a alta temperatura HTO. El comportamiento mencionado se hace más evidente al graficar el perfil de consumo de oxígeno vs la temperatura (Figura 17). La aparición de este pico individual de consumo hace difícil caracterizar individualmente los regímenes de temperatura para las pruebas realizadas al las tasas de calentamiento.

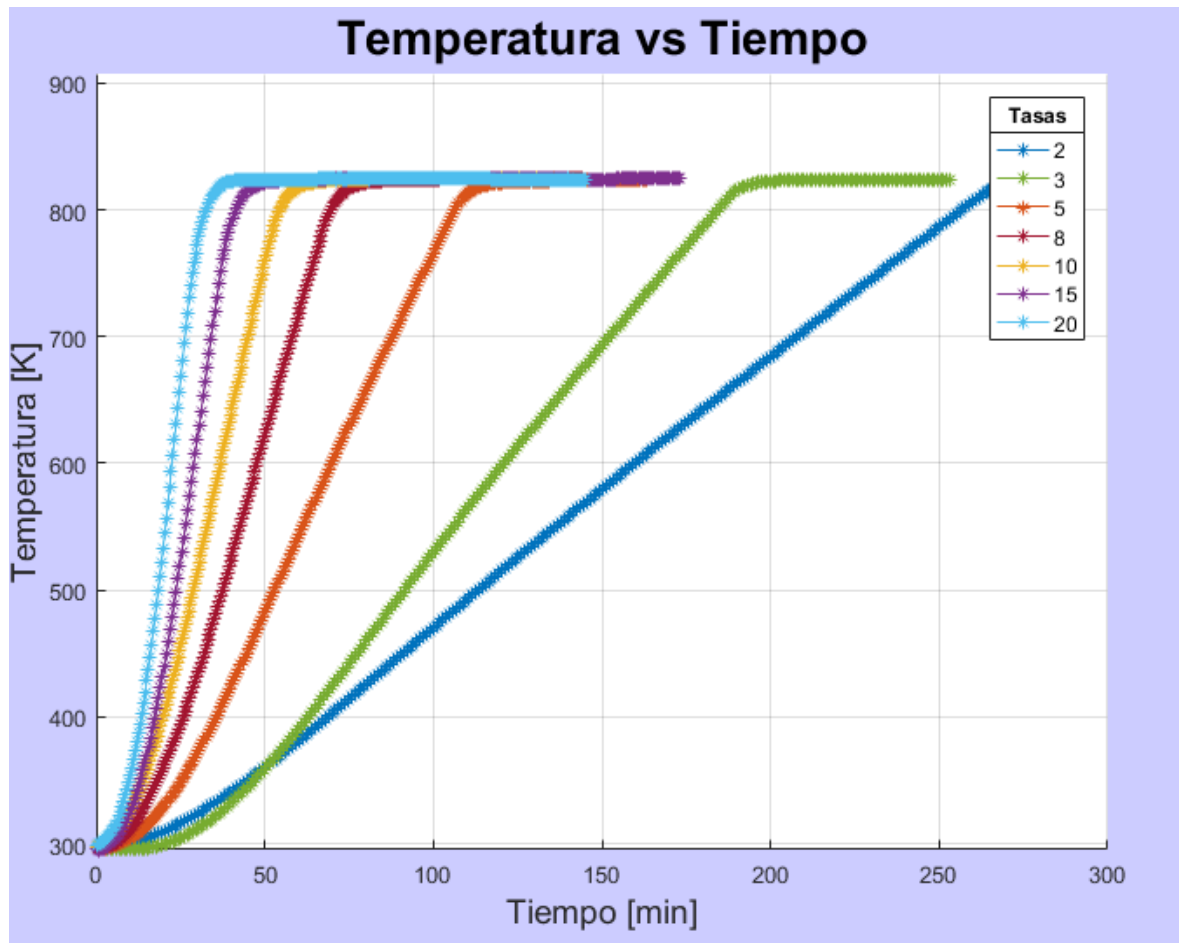
Figura 17. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 400 PSI



Por otra parte, la figura 18 muestra el comportamiento de las tasas de calentamiento evaluadas para la presión de 400 PSI. En todos los casos puede considerarse un comportamiento lineal acorde a los programas de calentamiento definidos. Es

importante notar que para ninguna de las gráficas se observa una distorsión del comportamiento lineal ideal esperado; esto quiere decir que la cantidad de aceite cargada dentro del reactor fue la adecuada para asegurar que las reacciones altamente exotérmicas que se dan lugar dentro del reactor tubular pudieran afectar el comportamiento lineal de la rampa para todos los casos evaluados.

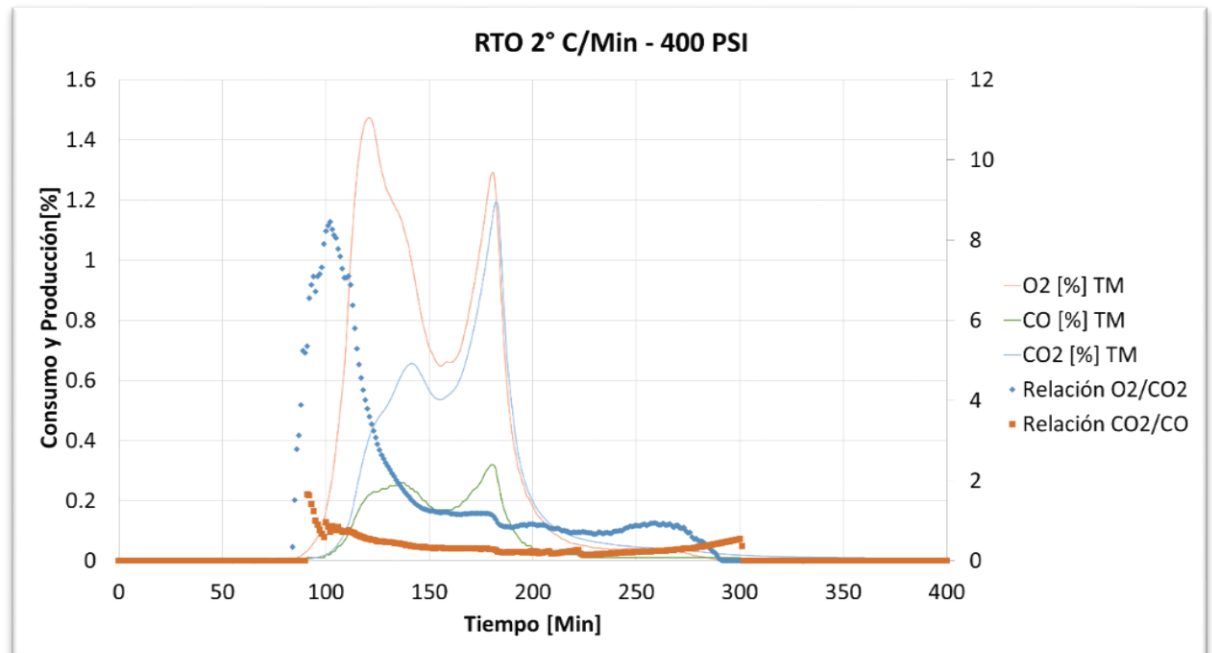
Figura 18. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 400 PSI.



Una vez se tuvieron los datos experimentales de producción y consumo de gases junto a los respectivos perfiles de temperatura, se procedió a calcular las relaciones O_2/CO_2 y CO/CO_2 para cada uno de los regímenes de oxidación. Estas relaciones gobiernan la estequiometría de los esquemas de reacciones propuestos, por lo que

poseen una gran importancia a la hora de modelar matemáticamente el proceso físico y ajustar un determinado modelo cinético. Un ejemplo de la determinación de estas relaciones se muestra en la figura 19.

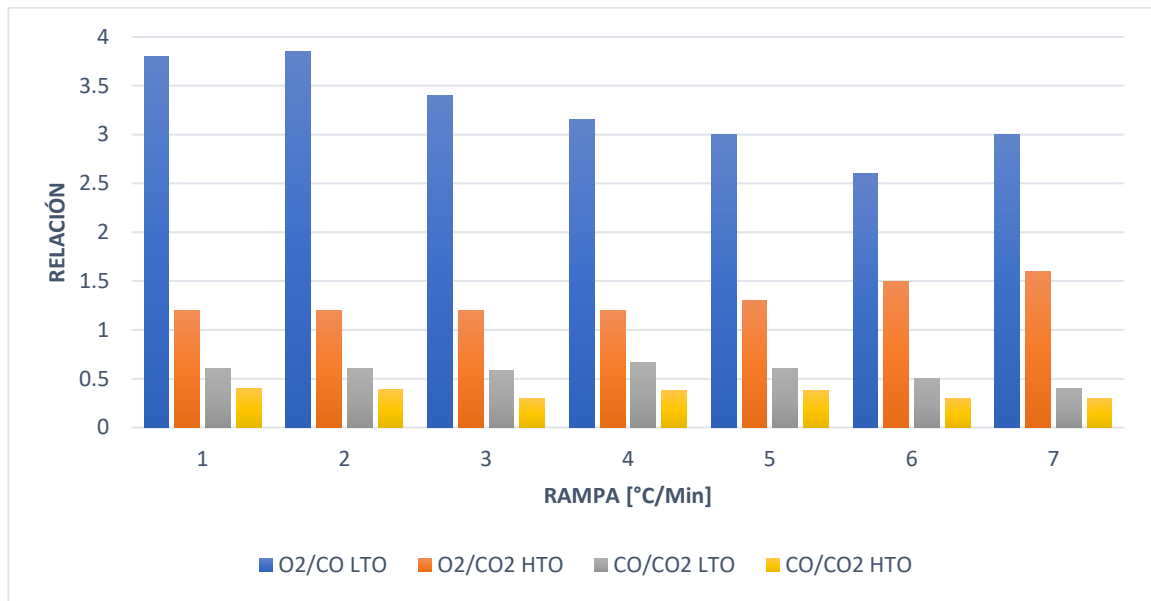
Figura 19. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para la prueba llevada a cabo a 400 PSI y una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.



En cada una de las regiones de oxidación delimitadas por los dos picos de consumo oxígeno y producción de óxidos de carbono, se toma un valor promedio para cada relación. El procedimiento se repitió para cada una de las tasas de calentamiento utilizadas, los resultados se muestran en la figura 20. Un análisis de la gráfica permite evidenciar que los cambios en la relación CO/CO_2 son despreciables al cambiar la rampa de calentamiento, sin embargo, para la relación O_2/CO_2 en la región LTO este valor varía desde los 3.8 hasta los 2.6. Las diferencias evidenciadas pueden ser atribuidas a la dificultad de determinar los valores de la relación a medida que el valor de la tasa de calentamiento evaluada aumenta. Debido a lo anterior se determina que únicamente las relaciones estequiométricas evaluadas

entre los 2 y 5 °C/Min deben ser tenidas en cuenta para el análisis estequiométrico de las reacciones.

Figura 20. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para las pruebas llevadas a cabo a 400 PSI.



Por otra parte, se evaluó el consumo de oxígeno obtenido cada una de las pruebas en los regímenes LTO, HTO y el correspondiente valor de consumo total de las pruebas. El consumo total de oxígeno no varió considerablemente al cambiar la tasa de calentamiento, esto puede evidenciarse en la figura 21 y en las gráficas de la figura 16, donde si bien los aumentos en la tasa de calentamiento aumentan los valores de los picos en los consumos de oxígeno, el tiempo que a la muestra le toma reaccionar en presencia de aire es mayor a bajas tasas de calentamiento. Así mismo para el régimen LTO, el consumo oxígeno tiende a disminuir al aumentar la rampa mientras el consumo en HTO aumenta.

De manera similar que con el consumo de oxígeno se graficó la cantidad de combustible depositado para cada una de las pruebas (Figura 22). No se observaron comportamientos anómalos en ninguna de las tasas de calentamiento evaluadas,

se concluye que la cantidad de combustible depositado es independiente de la rampa de calentamiento utilizada para la presión de 400 PSI.

Figura 21. Comportamiento de los consumos de oxígeno para las dos regiones de oxidación y total de las pruebas llevadas a cabo a una presión de 400 PSI.

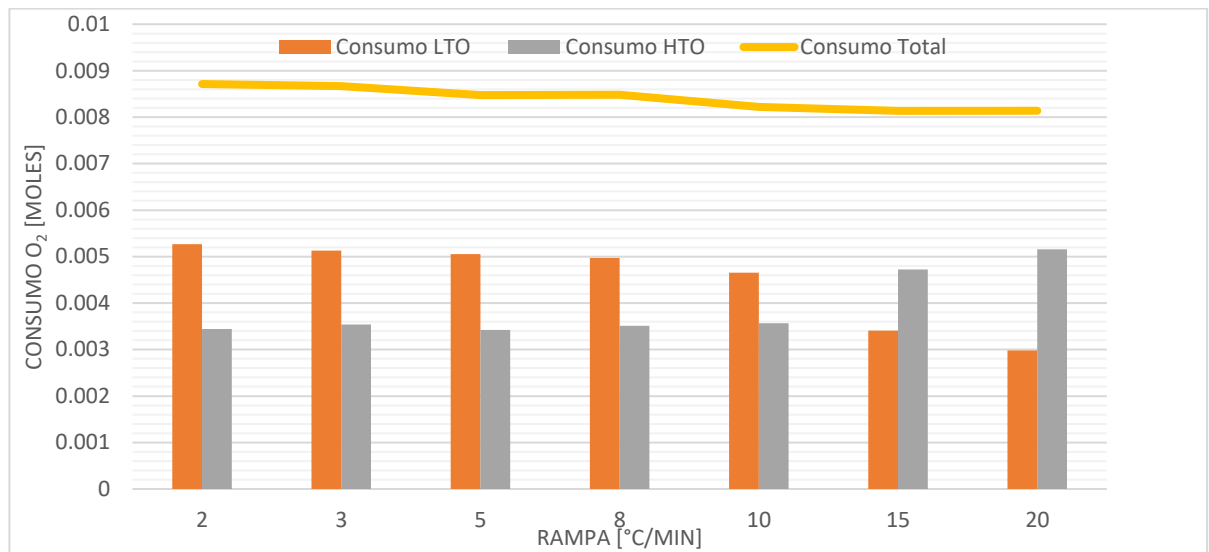
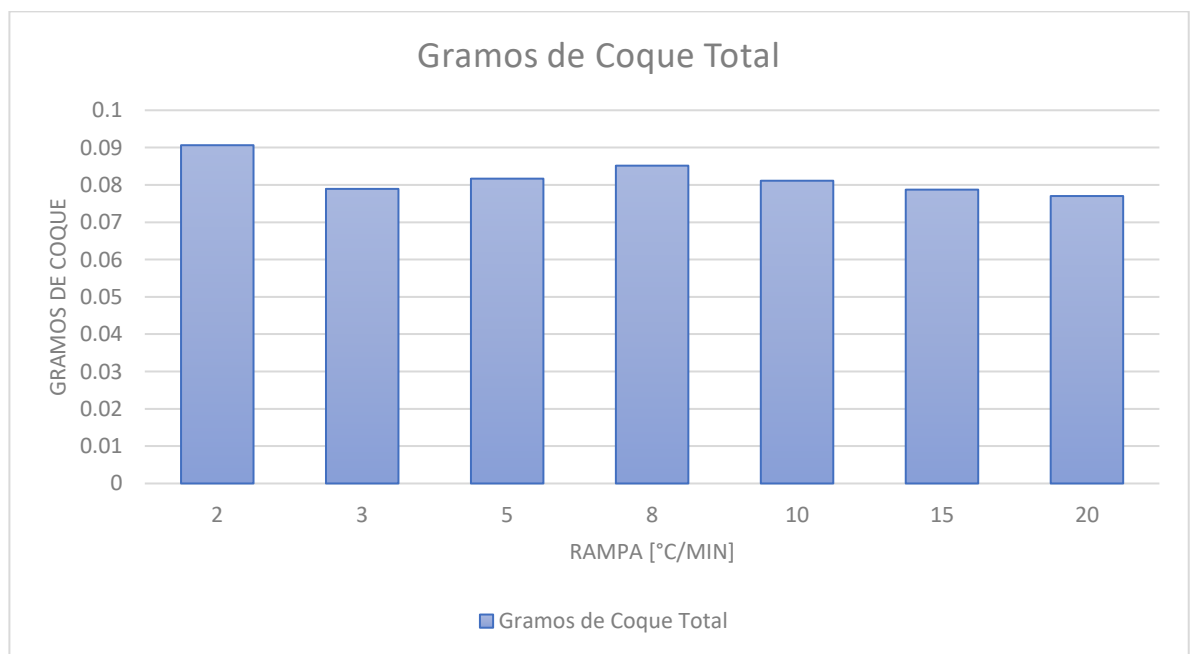


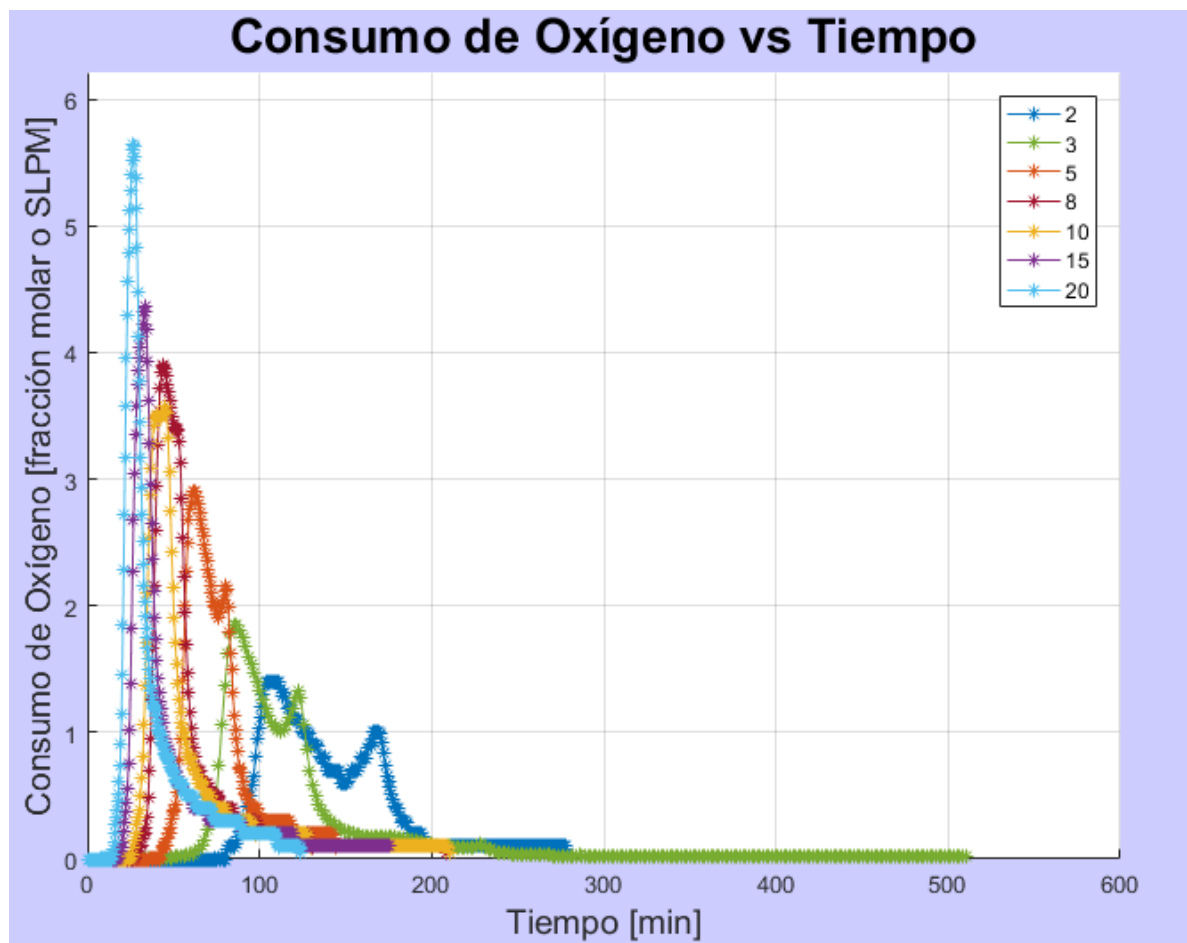
Figura 22. Comportamiento de la depositación de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 400 PSI.



2.6. PRUEBAS A 1000 PSI

El segundo set de pruebas RTO fue conducido a una presión de 1000 PSI, que corresponde al valor aproximado de presión actual del yacimiento. La figura 23 muestra el perfil de consumo de oxígeno vs el tiempo para las 7 rampas de calentamiento evaluadas.

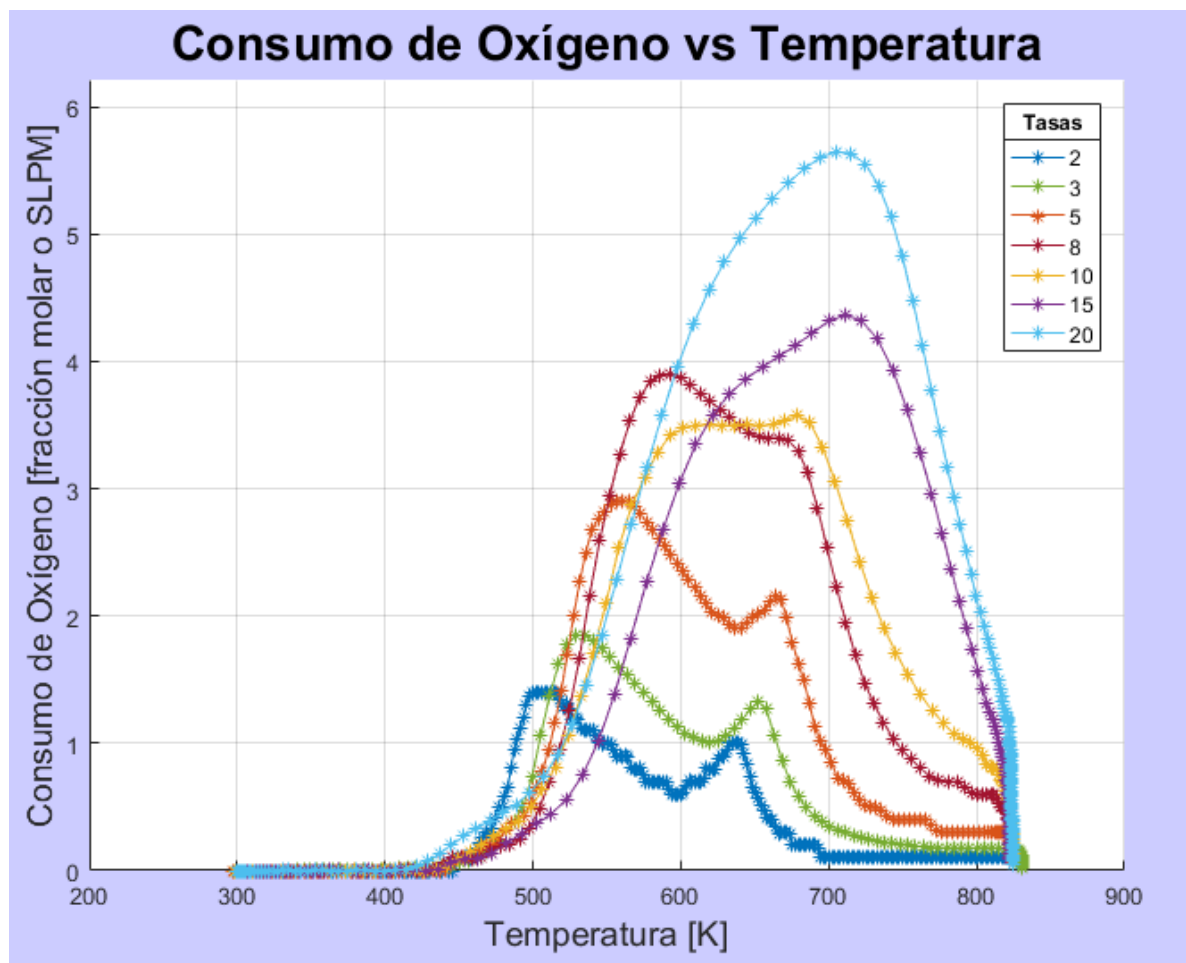
Figura 23. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 1000 PSI.



Fue posible identificar los dos picos característicos de consumo de oxígeno para todas las pruebas excepto aquellas realizadas a tasas de calentamiento superiores a los 8°C/Min. No solo el aumento acelerado de la temperatura dificulta la distinción

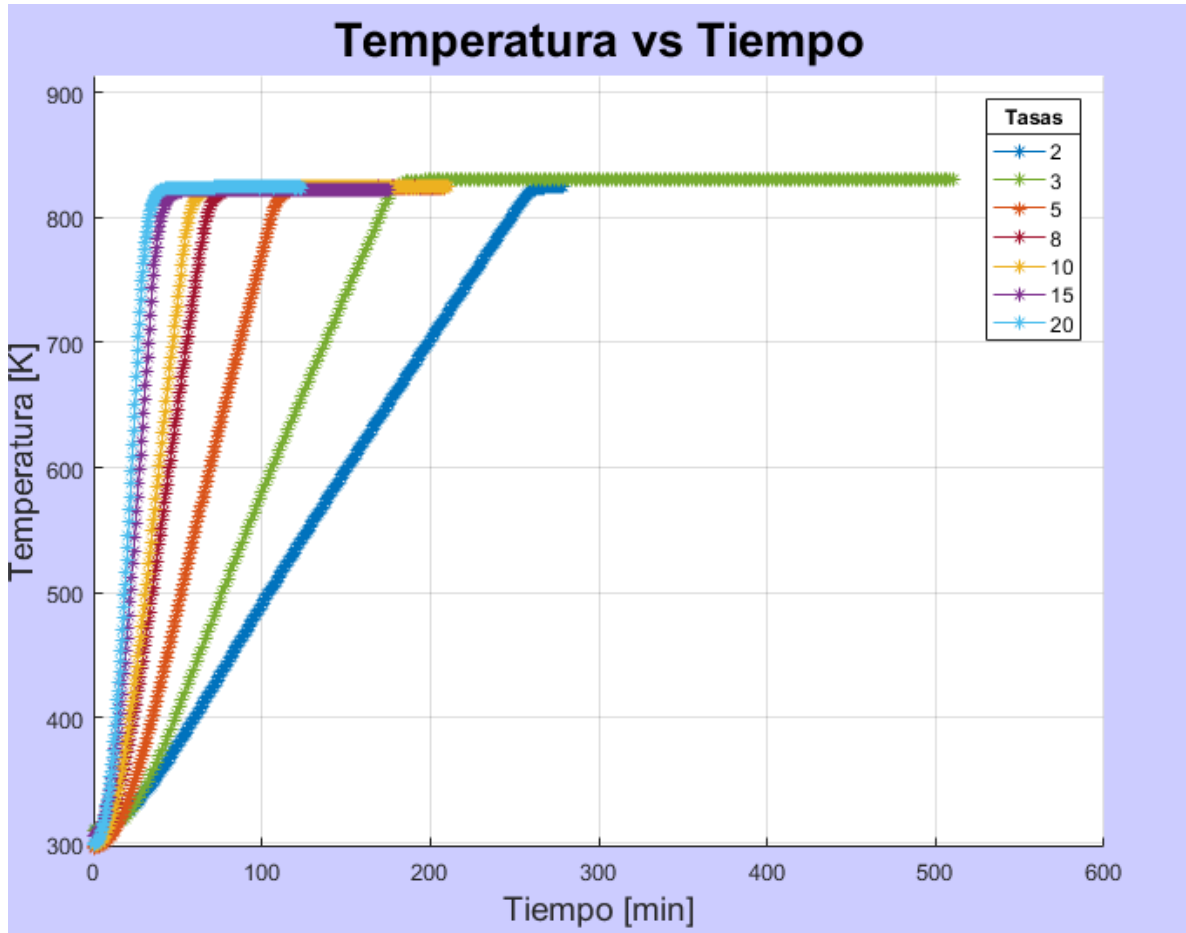
entre el consumo de oxígeno asociado al régimen de oxidación a baja temperatura LTO y el régimen de oxidación a alta temperatura HTO, sino también, el aumento en el valor de presión en 600 PSI limitó la aplicabilidad de la tasa de calentamiento de 8°C/Min. El comportamiento mencionado se hace más evidente al graficar el perfil de consumo de oxígeno vs la temperatura (Figura 24). La aparición de este pico individual de consumo hace difícil caracterizar individualmente los regímenes mencionados a diferencia de las demás tasas donde este comportamiento puede evidenciarse fácilmente.

Figura 24. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 1000 PSI.



Por otra parte, la figura 25 ilustra el comportamiento de las tasas de calentamiento evaluadas para la presión de 1000 PSI. Todos los casos se ajustan al comportamiento lineal de aumento en la temperatura programados.

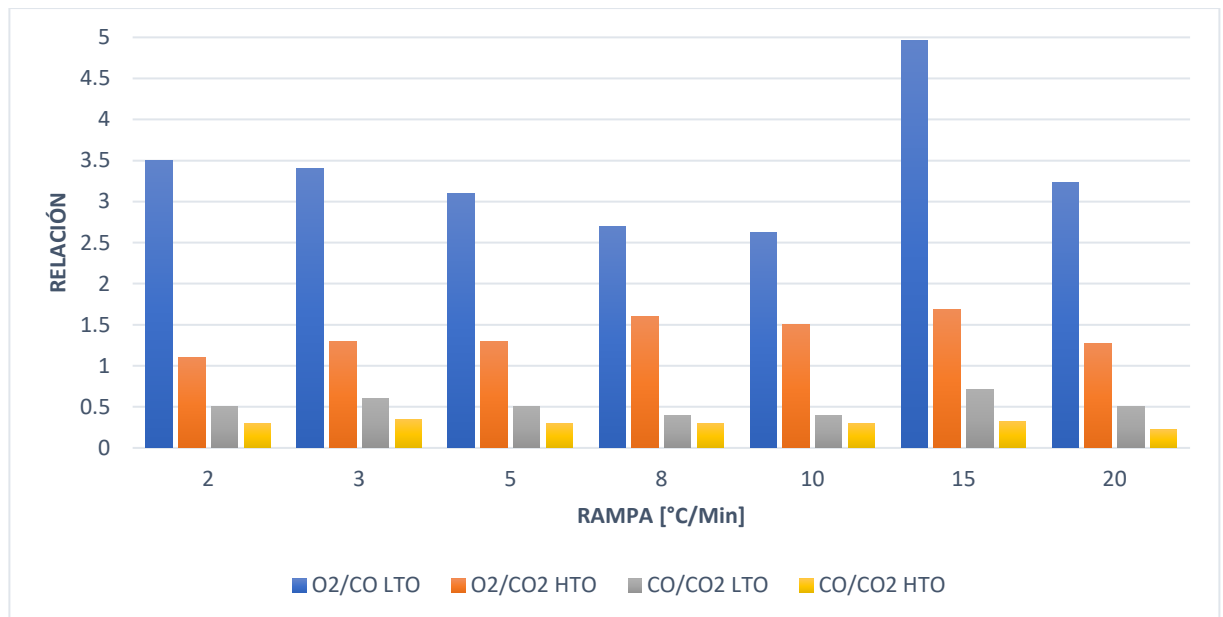
Figura 25. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 1000 PSI.



Las relaciones O_2/CO_2 y CO/CO_2 para la presión de 1000 psi se muestran en la figura 26. Un análisis de la gráfica permite evidenciar que los cambios en la relación CO/CO_2 son prácticamente nulos al cambiar la rampa de calentamiento, sin embargo, para la relación O_2/CO_2 en la región LTO este valor varía desde los 5 hasta los 2.6. Las diferencias evidenciadas pueden ser atribuidas a la dificultad de

determinar los valores de la relación a medida que el valor de la tasa de calentamiento evaluada aumenta. Debido a lo anterior se considera que solo aquellas relaciones evaluadas entre los 2 y 5 °C/Min deben ser tenidas en cuenta en el análisis estequiométrico de las reacciones.

Figura 26. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para la prueba llevada a cabo a 1000 PSI.



Por otra parte, se evaluó el consumo de oxígeno para cada una de las pruebas en los regímenes LTO, HTO y total. El consumo total no vario considerablemente al cambiar la tasa de calentamiento, esto puede evidenciarse en la figura 27. Así mismo para el régimen LTO, el consumo tiende a disminuir al aumentar la rampa mientras el consumo en HTO aumenta.

De manera similar que con el consumo de oxígeno; se graficó la cantidad de combustible depositado para cada una de las pruebas (Figura 28). No se observaron comportamientos anómalos en ninguna de las tasas de calentamiento evaluadas, con excepción de la tasa de calentamiento de 10°C/Min. Las diferencias no encontradas en esta prueba, no se ajustan con ninguna tendencia y son atribuidas a erros relacionados con el desarrollo experimental. Finalmente, se concluye que la

cantidad de combustible depositado es independiente de la rampa de calentamiento utilizada para la presión de 1000 PSI.

Figura 27. Comportamiento de los consumos de oxígeno total y para las dos regiones de oxidación en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1000 PSI.

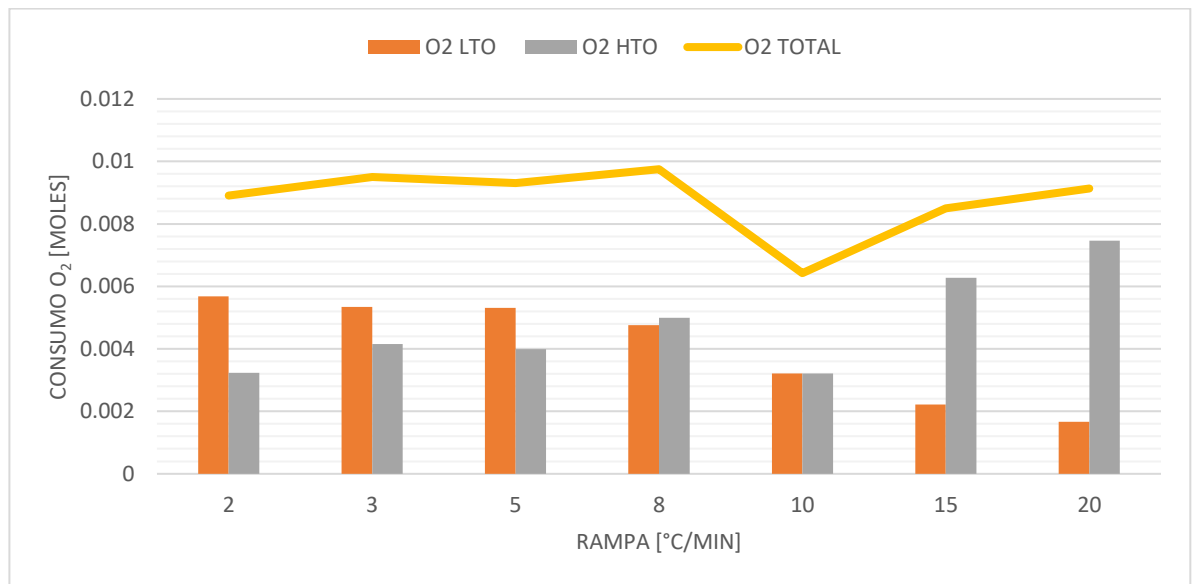
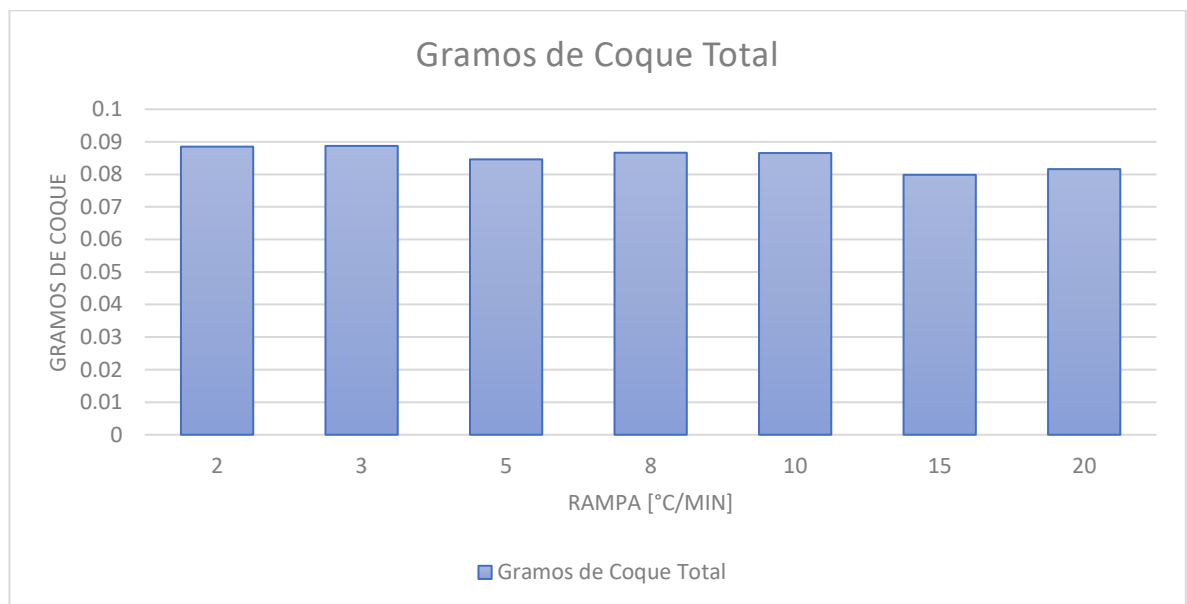


Figura 28. Comportamiento de la depositación de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1000 PSI.



2.7. PRUEBAS A 1500 PSI

El segundo set de pruebas RTO fue realizado a una presión de 1500 PSI, 500 PSI por encima del estimado de presión del yacimiento. La figura 29 muestra el perfil de consumo de oxígeno vs el tiempo para las 7 rampas de calentamiento evaluadas.

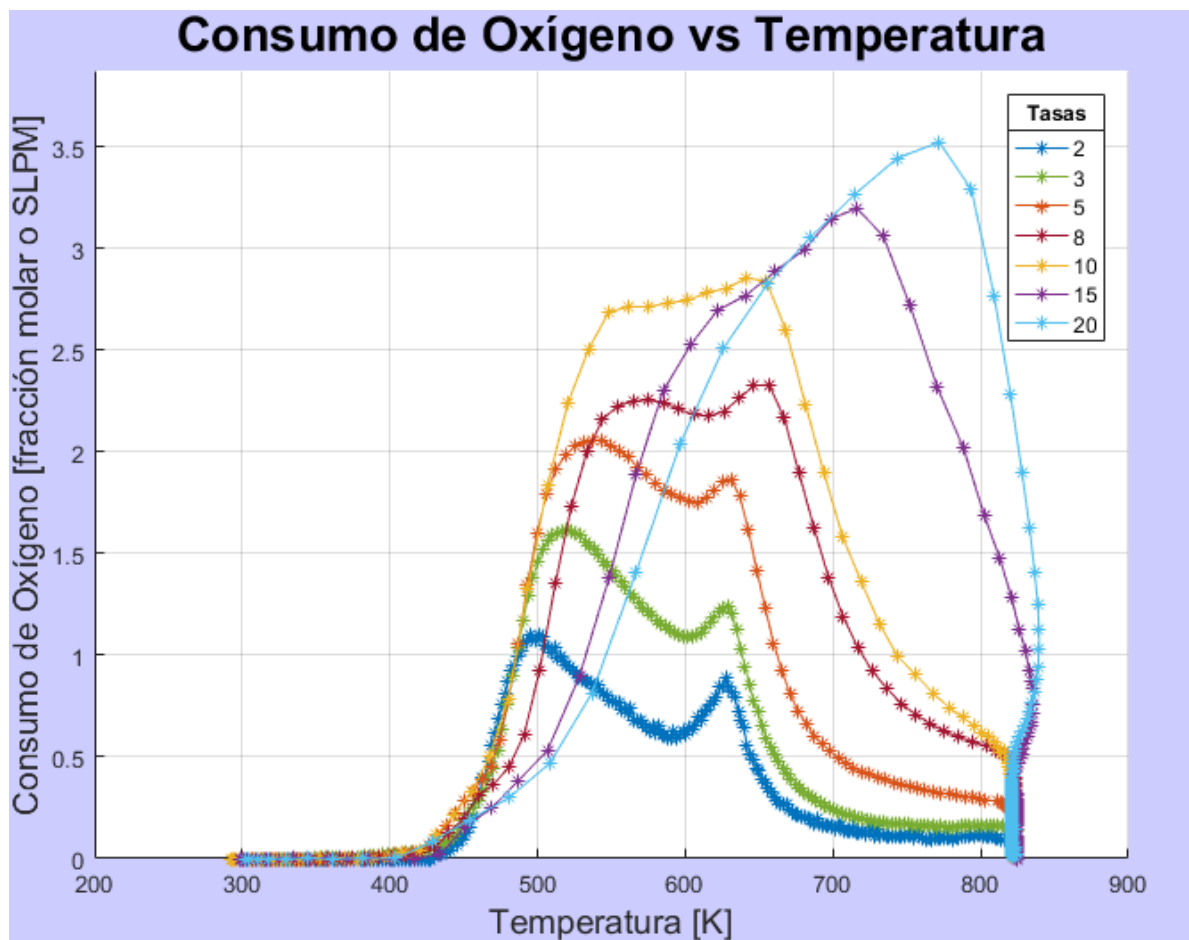
Figura 29. Perfiles de consumo de Oxígeno vs el tiempo para las pruebas realizadas a 1500 PSI.



A tasas de calentamiento superiores a los 5 y 8°C/Min aproximadamente no solo el aumento acelerado de la temperatura dificulta la distinción entre el consumo de oxígeno asociado al régimen de oxidación a baja temperatura LTO y el régimen de oxidación a alta temperatura HTO sino el aumento en el valor de presión disminuye

la aplicabilidad de las tasas de calentamiento de 5 y 8°C/Min. El comportamiento mencionado se hace más evidente al graficar el perfil de consumo de oxígeno vs la temperatura (Figura 30). La aparición de este pico individual de consumo hace difícil caracterizar individualmente los regímenes mencionados a diferencia de las demás tasas donde este comportamiento puede evidenciarse fácilmente.

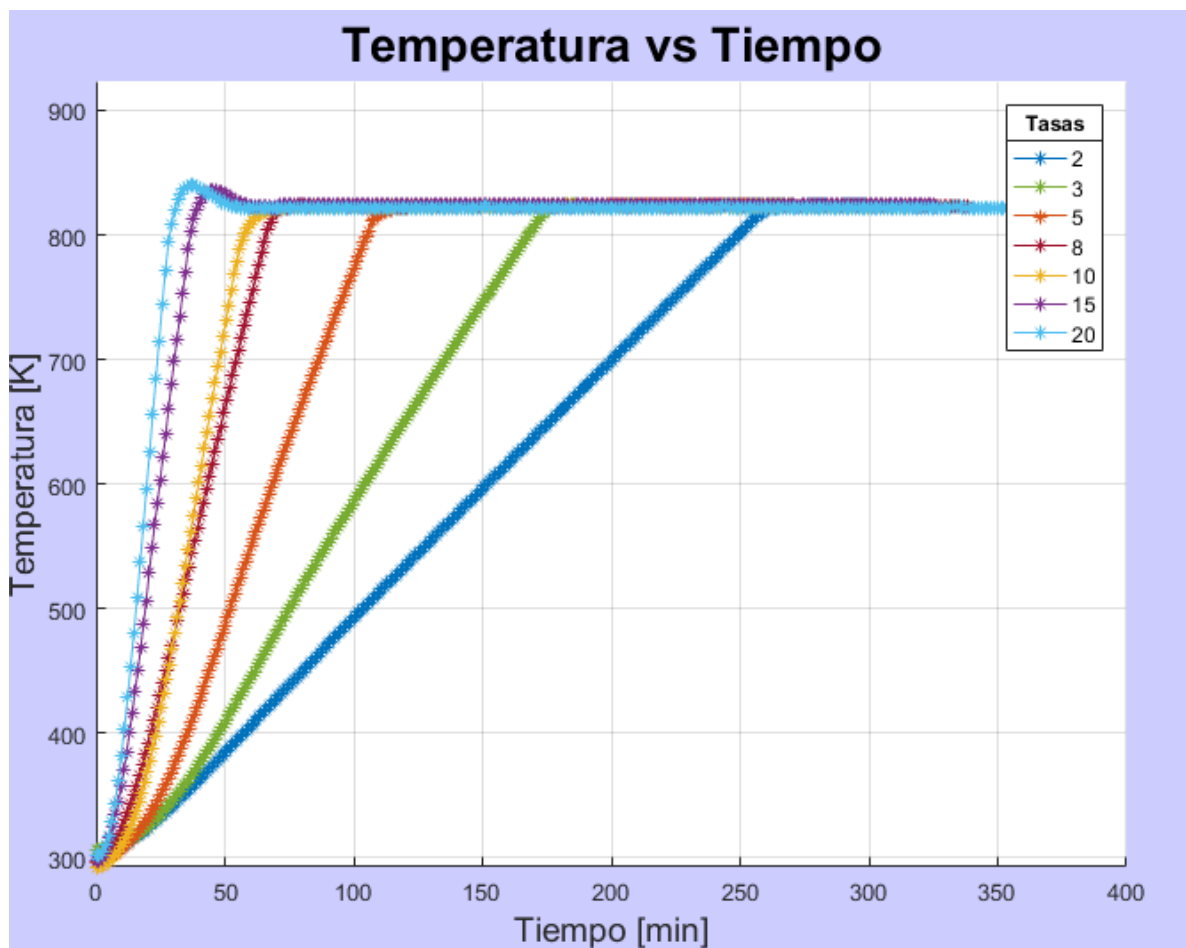
Figura 30. Perfiles de consumo de Oxígeno vs la temperatura para las pruebas realizadas a 1500 PSI.



Por otra parte, la figura 31 muestra el comportamiento de las tasas de calentamiento evaluadas para la presión de 1500 PSI. Para todos los casos puede considerarse un comportamiento lineal acorde a los programas de calentamiento definidos, a excepción de las tasas de 20 y 15°C/Min. Una vez el horno del reactor alcanza su

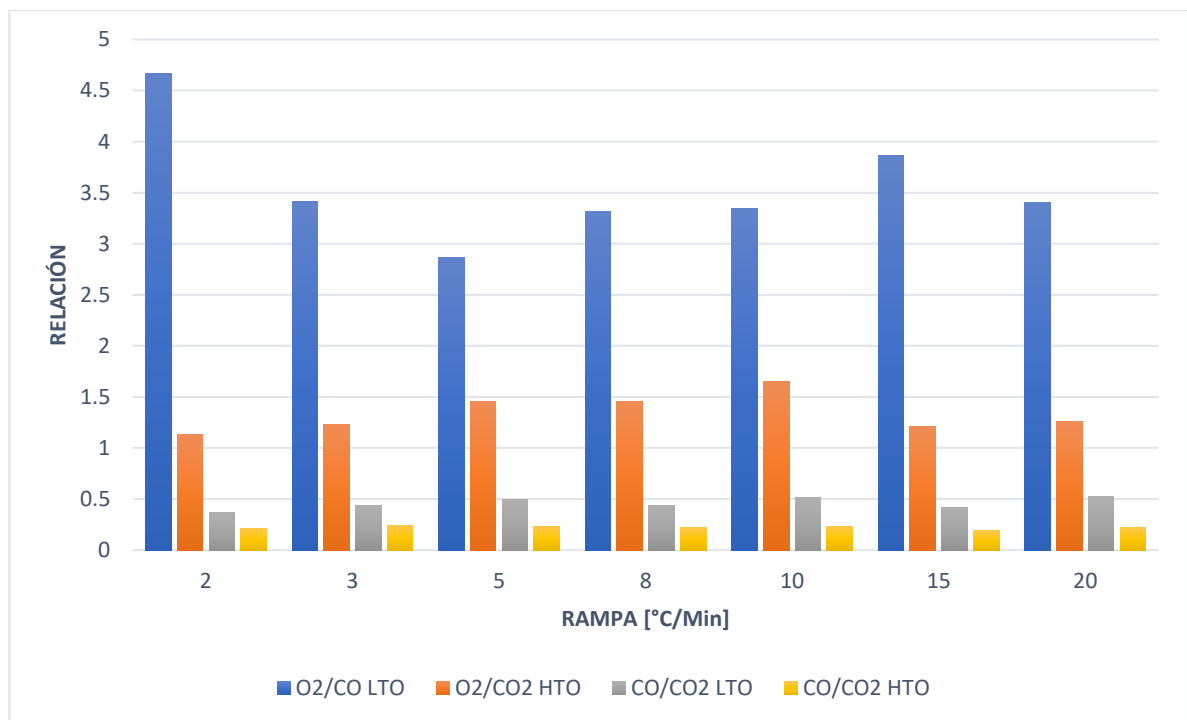
temperatura máxima de 550°C, el sistema continuó aumentando su temperatura hasta los 580°C aproximadamente. Ahora bien, los tiempos de ocurrencia de los picos de consumo de oxígeno a la presión de 1500 PSI para las rampas de 15 y 20°C/Min, coinciden con las desviaciones en el programa de calentamiento para estas mismas tasas, por lo que esta desviación es atribuida al abrupto aumento en la exotermicidad de la reacción asociada al aumento en la presión del sistema a la presión de 1500 PSI, ya que el comportamiento no se evidencia en los set evaluados a 400 y 1000 PSI para los mismos valores rampa de calentamiento.

Figura 31. Comportamiento de las rampas de calentamiento evaluadas a una presión de 1500 PSI.



Los resultados del cálculo de las relaciones estequiométricas para el set a 1500 PSI, se muestran en la figura 32. Un análisis de la gráfica permite evidenciar que los cambios en la relación CO/CO_2 son prácticamente nulos al cambiar la rampa de calentamiento, sin embargo, para la relación O_2/CO_2 en la región LTO este valor varía desde los 5 hasta los 2.6. Las diferencias evidenciadas pueden ser atribuidas a la dificultad de determinar los valores de la relación a medida que el valor de la tasa de calentamiento evaluada aumenta. Debido a lo anterior se considera que solo aquellas relaciones evaluadas entre los 2 y 5 °C/Min se tendrán en cuenta para el análisis estequiométrico de las reacciones.

Figura 32. Comportamiento de la relación O_2/CO_2 y CO/CO_2 para las pruebas llevadas a cabo a 1500 PSI.



Se evaluó el consumo de oxígeno para cada una de las pruebas en los regímenes LTO, HTO y total. El consumo total no vario considerablemente al cambiar la tasa de calentamiento, esto puede evidenciarse en la figura 33. Así mismo para el

régimen LTO, el consumo tiende a disminuir al aumentar la rampa mientras el consumo en HTO aumenta.

De manera similar que con el consumo de oxígeno se graficó la tasa de combustible depositado para cada una de las pruebas (Figura 34). No se observaron comportamientos anómalos en ninguna de las tasas de calentamiento evaluadas, se concluye que la cantidad de combustible depositado es independiente de la rampa de calentamiento utilizada para la presión de 1500 PSI.

Figura 33. Comportamiento de los consumos de oxígeno total y para las dos regiones de oxidación en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1500 PSI.

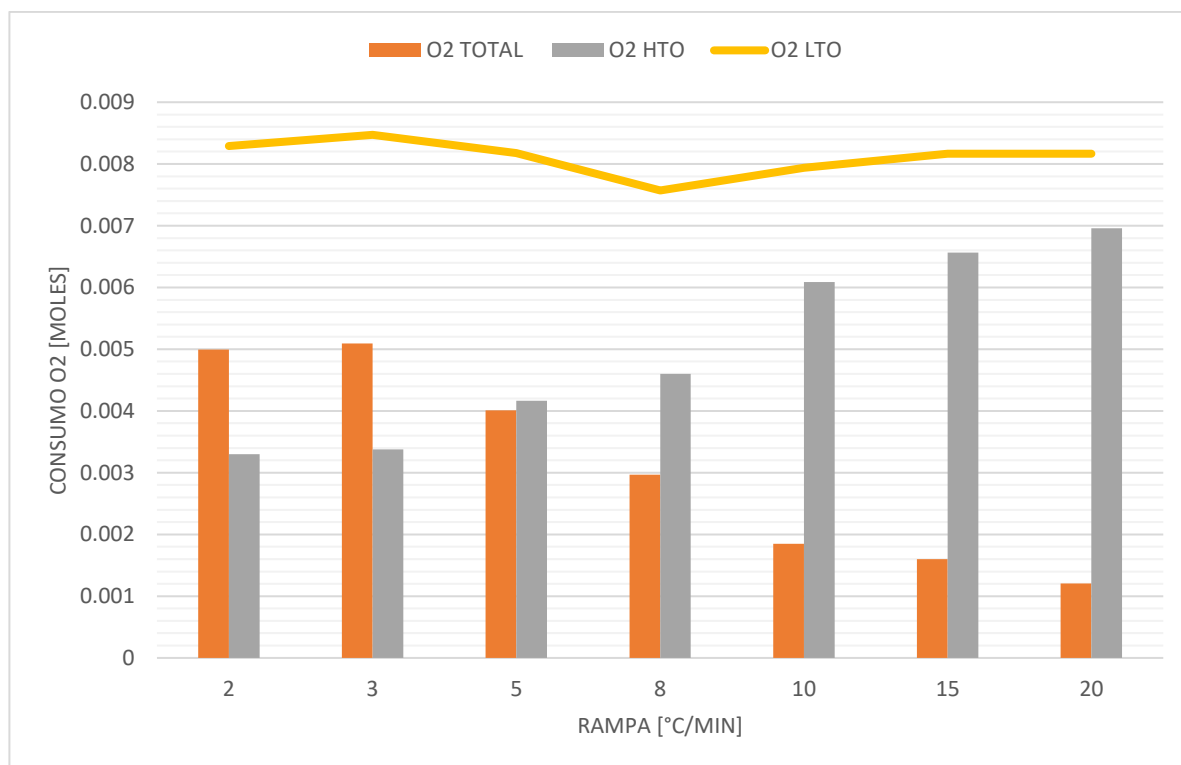
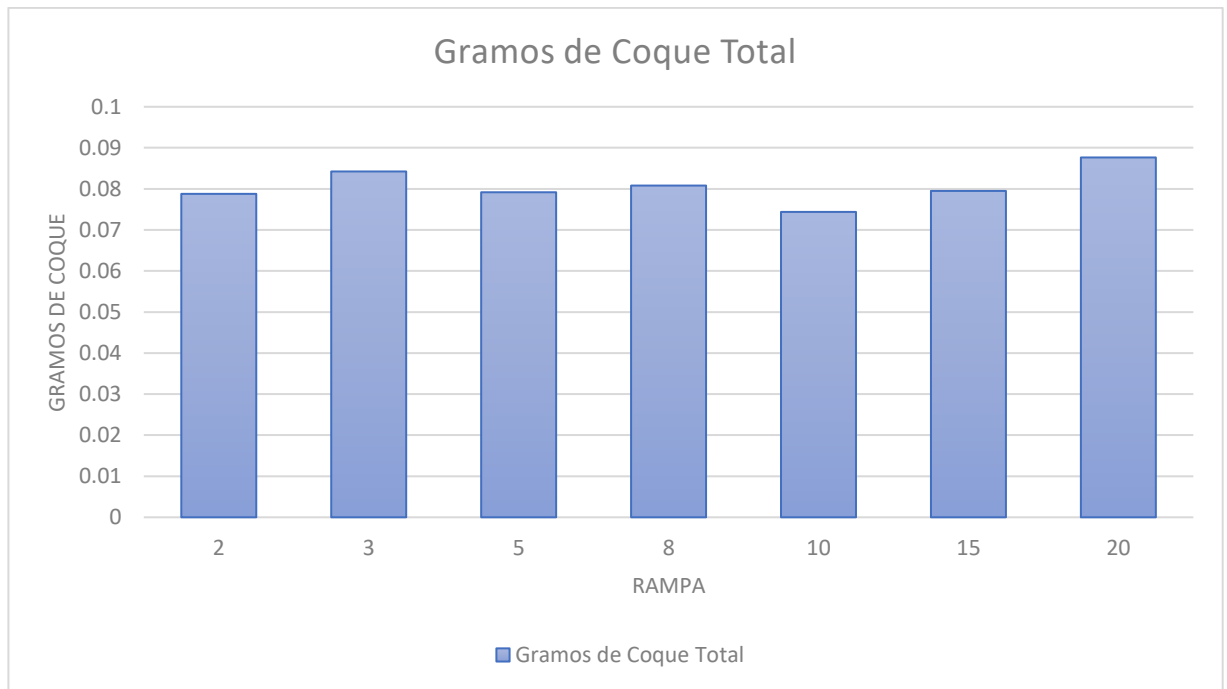


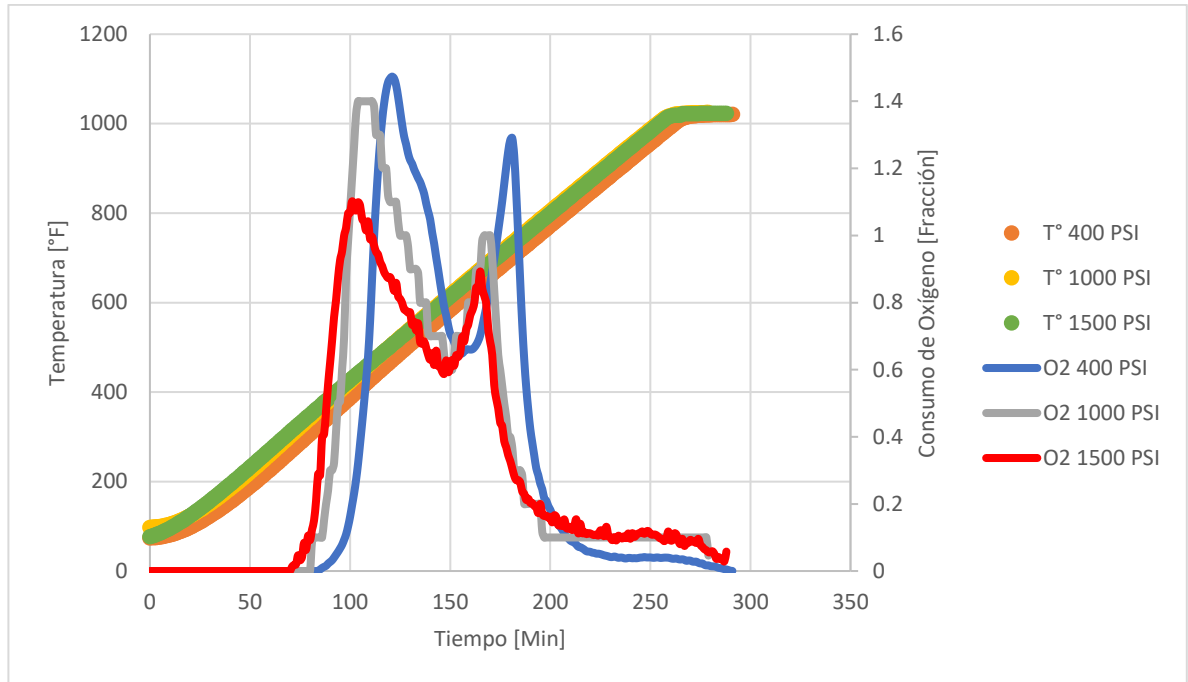
Figura 34. Comportamiento de la deposición de combustible en las pruebas llevadas a cabo a una presión de 1500 PSI.



2.8. EFECTO GENERAL DE LA PRESIÓN SOBRE LOS PERFILES DE CONSUMO DE OXÍGENO

Para mostrar de forma más clara el efecto **general** de la presión sobre los perfiles de consumo de oxígeno en los experimentos realizados, se realizó una gráfica de las pruebas a una tasa de calentamiento de 2 °C/min como se muestra en la figura 35.

Figura 35. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 2°C/min.



Un análisis cualitativo muestra que las tres pruebas se observa la aparición de los tres regímenes de temperatura, sin embargo, es posible notar que el aumento en la presión del sistema acelera la aparición de las reacciones oxidación a baja temperatura, así como la disminución en los picos de consumo de oxígeno para los regímenes LTO y HTO. Para confirmar la observación cualitativa, un análisis estadístico adicional fue realizado para atribuir los cambios en el comportamiento oxidativo en el cambio del factor presión y no a errores en la experimentación. Anteriormente se mencionó que la totalidad de las pruebas incluidas en esta investigación no se ajustan a una distribución estadística normal, por esta razón pruebas de contraste de hipótesis no paramétricas debieron ser utilizadas para el análisis estadístico de los datos. En este caso se cuenta con tres grupos muestrales con un solo factor de varianza. El test de Friedman es el equivalente no paramétrico del análisis de varianza ANOVA y fue utilizado en los análisis para varias muestras incluidos en este capítulo. Para este caso, la hipótesis nula postula que: *no existen*

diferencias significativas en los valores de consumo de oxígeno al cambiar la condición operacional de presión del sistema en pruebas RTO. Los resultados obtenidos de p -valor para la prueba de contraste se muestran en la tabla 5.

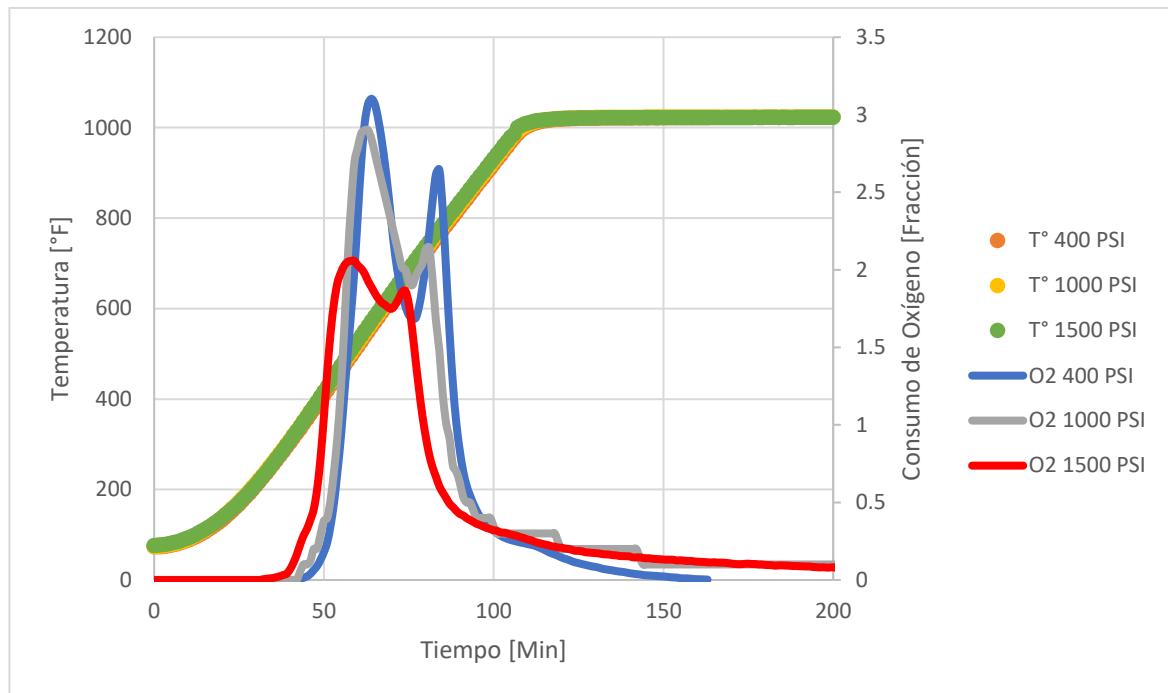
Tabla 5. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 2°C/Min.

Estadísticos de prueba^a	
N	292
Chi-cuadrado	19.514
gl	2
Sig. asintótica	0.000

El valor p calculado mediante Friedman fue de cero, un valor mucho menor a la significancia aceptada de 0.05, es posible concluir entonces, que la hipótesis nula es falsa y que efectivamente existen diferencias en el comportamiento oxidativo atribuidas al cambio en la presión del sistema.

Un análisis similar se llevó a cabo para la rampa de 8°C/min; la gráfica se muestra en la figura 36. Para las tres pruebas se observa la aparición de los tres regímenes de temperatura, y del mismo modo que en la prueba a 2°C/Min, el aumento en la presión del sistema acelera la aparición de las reacciones oxidación, así como la disminución en los picos de consumo de oxígeno para los regímenes LTO y HTO. De igual manera que para la tasa de 2°C/min, las rampas de temperatura se ajustan para los tres casos experimentos analizados y puede evidenciarse como los aumentos en la presión aceleran la oxidación del crudo analizado. Además, se identifica una disminución en la diferencia existente entre los picos de oxidación a alta temperatura y baja temperatura para la prueba a 1500 PSI.

Figura 36. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 8°C/min.



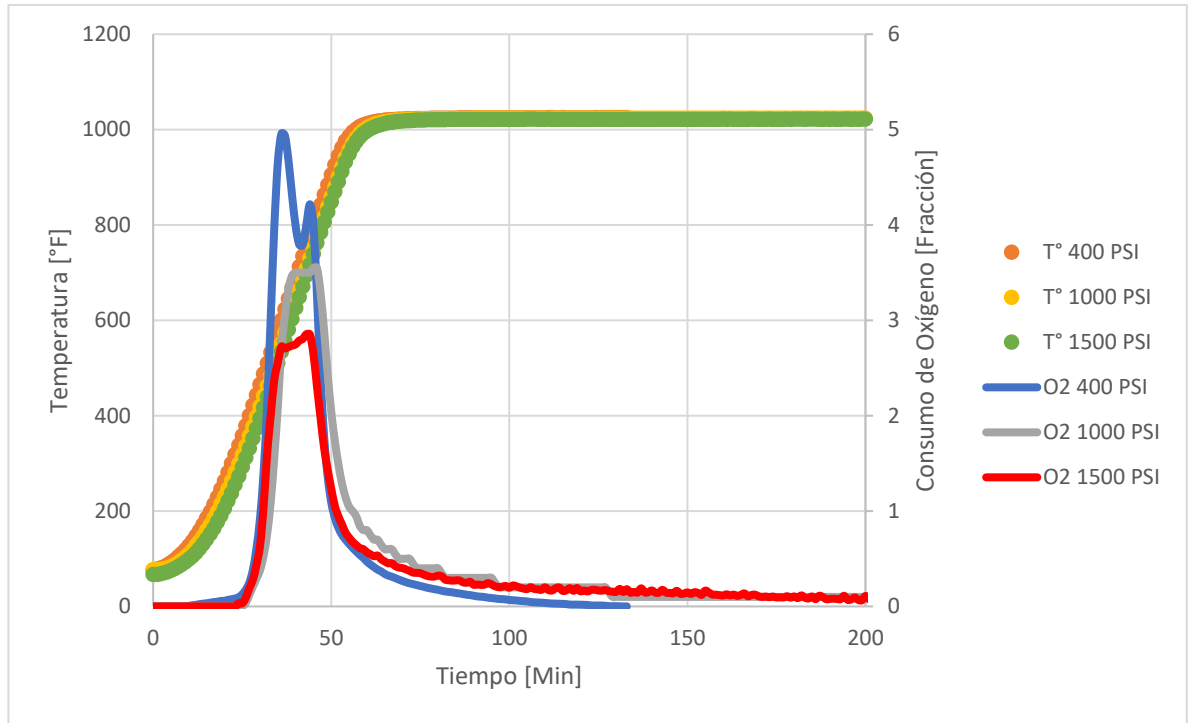
El respectivo análisis estadístico haciendo uso del método de Friedman fue realizado para este conjunto de datos. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 5 °C/Min.

Estadísticos de prueba ^a	
N	164
Chi-cuadrado	52.275
gl	2
Sig. asintótica	0.000

De manera similar que a tasas de 2°C/Min la hipótesis nula es falsa afirmando la hipótesis del investigador. Por último, se analizó la tasa de calentamiento de 20°C/min, la gráfica se muestra en la figura 37.

Figura 37. Perfiles de consumo de oxígeno y rampa de temperatura para las pruebas realizadas a una tasa de calentamiento de 20°C/min.



Para la tasa de calentamiento más alta analizada se observan comportamientos similares a las tasas de 2 y 8 °C/min, sin embargo, se puede evidenciar que para las presiones de 1000 y 1500 PSI los picos de oxidación a alta temperatura son ligeramente más altos que los de oxidación a baja temperatura. Lo anterior, concuerda con el aumento en las temperaturas pico expuestas por Wilson et al. en 1963 en donde a bajos flux de aire la exotermicidad y velocidad de las reacciones observadas en pruebas de tubo de combustión incrementan con la presión del sistema evaluado. De igual forma para la totalidad de los experimentos se observó el aceleramiento de la aparición de las reacciones de oxidación a baja temperatura. Esto puede ser explicado como el resultado combinado de dos fenómenos. El primero, es que, a baja presión, se vaporizan los volátiles y queda menos aceite para reaccionar, razón por la cual el consumo de O_2 en esta prueba inicia más tarde comparada con las presiones altas. Y finalmente, el aumento en el valor de presión del sistema altera el componente químico de composición de oxígeno incluido en el

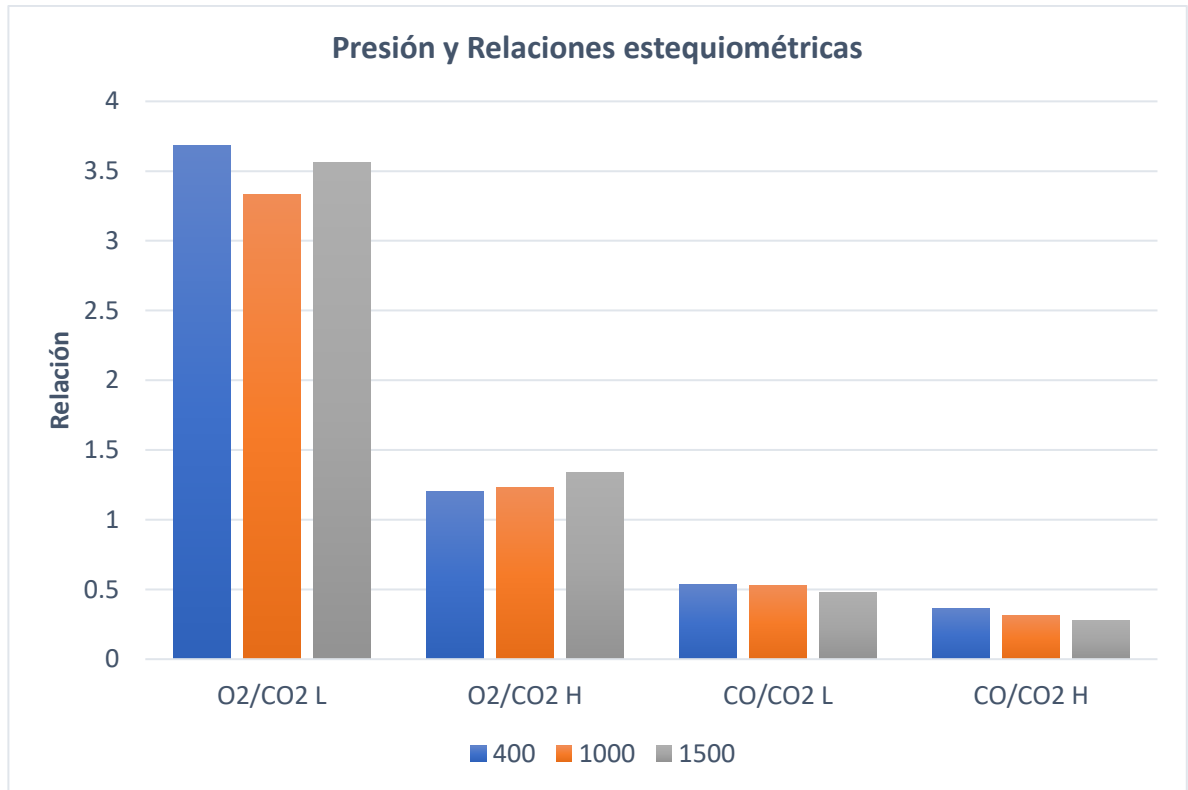
valor de presión parcial, así como el componente físico de constante de velocidad, lo que se traduce en el aumento en la velocidad de la reacción del sistema. El respectivo análisis estadístico, fue realizado para este grupo de pruebas, el resultado de p valor se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Valor p obtenido tras la aplicación del test de Friedman al conjunto de datos a 10 °C/Min.

Estadísticos de prueba^a	
N	134
Chi-cuadrado	45.328
gl	2
Sig. asintótica	0.000

Para evaluar el efecto que el cambio en la presión del sistema ejerce sobre los coeficientes estequiométricos del sistema, las relaciones O_2/CO_2 y CO/CO_2 fueron graficadas para cada régimen de oxidación a los tres valores de presión evaluados. La figura 38 muestra el comportamiento de estos valores.

Figura 38. Relaciones O_2/CO_2 y CO/CO_2 para cada régimen de oxidación en función de la presión del sistema.



No se observaron cambios significativos en las relaciones estequiométricas mencionadas entre las presiones de 400 y 1500 PSI para el crudo pesado colombiano analizado. La anterior conclusión concuerda con la investigación llevada a cabo por Bagci en el 2006 en la que no encontró relación alguna entre la presión y los coeficientes estequiométricos de sus experimentos. Efectivamente no se observaron cambios significativos en los consumos de oxígeno totales para las pruebas RTO realizadas a los diferentes valores de presión analizados (Figura 39). Por su parte la cantidad de combustible depositado en el régimen IT, no muestra alteraciones notables con el cambio en la presión como se muestra en la figura 40.

Figura 39. Moles de oxígeno consumidas para cada rampa de temperatura y las tres presiones del sistema evaluadas.

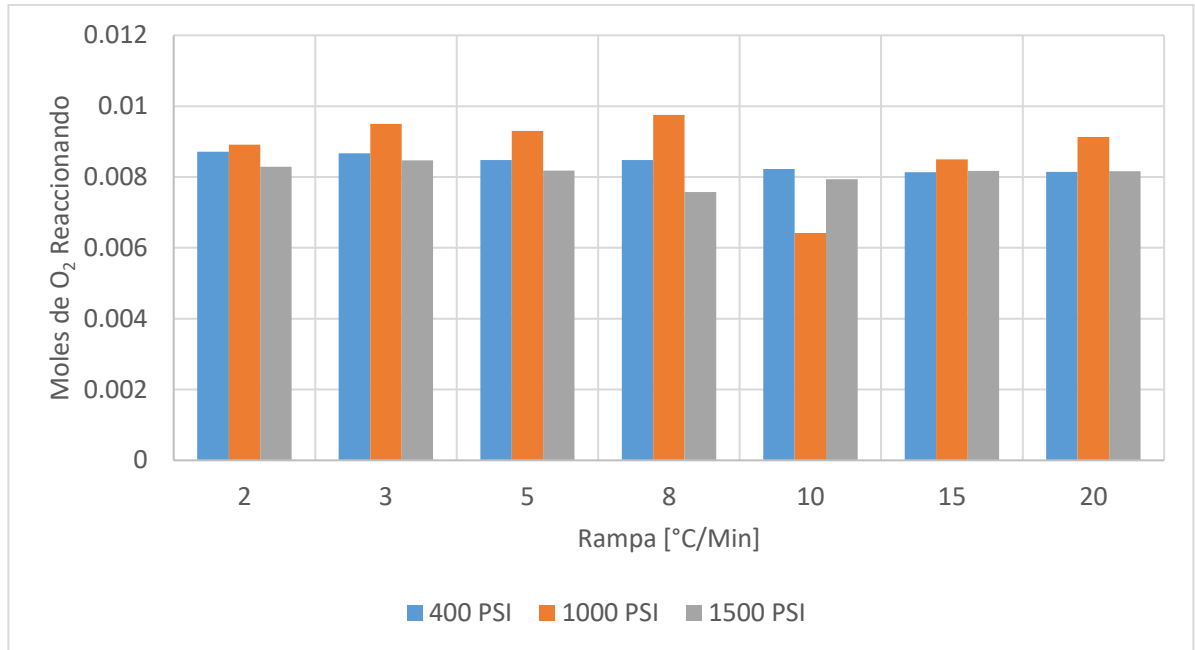
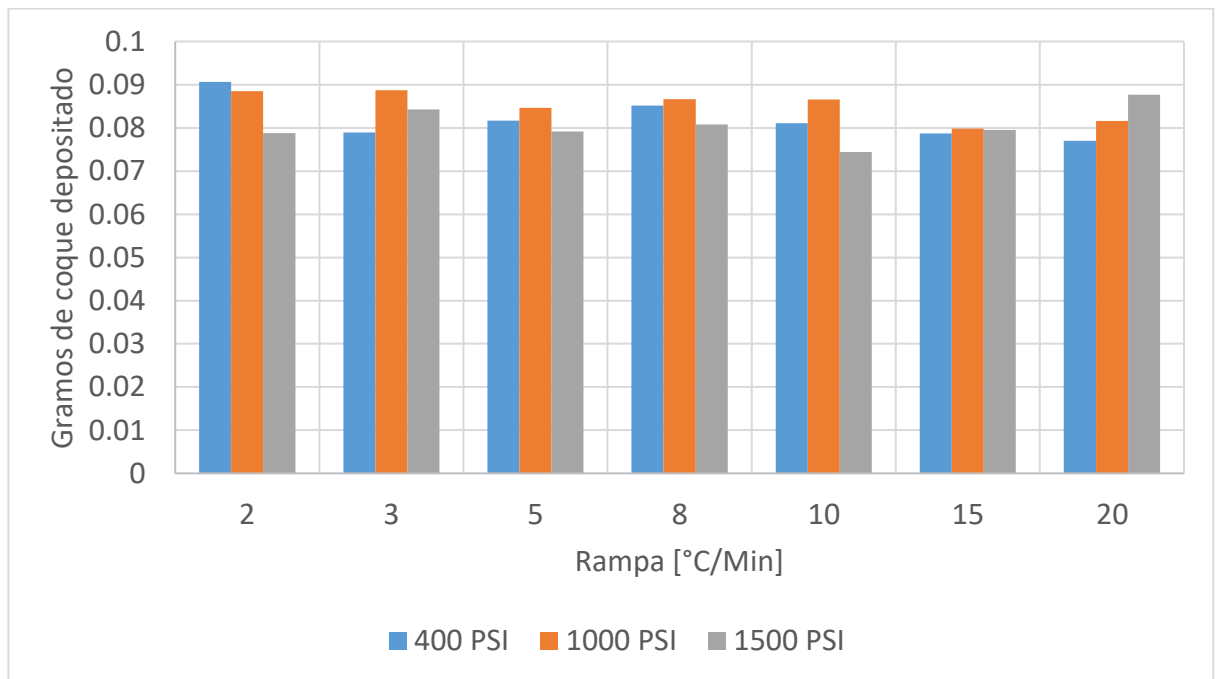


Figura 40. Gramos de coque depositados en el régimen IT, para cada rampa de temperatura y las tres presiones del sistema evaluadas.



2.9. EFECTO DE LA PRESIÓN TOTAL SOBRE EL COMPORTAMIENTO OXIDATIVO

Los resultados obtenidos en los anteriores experimentos fueron llevados a cabo para un mismo valor de concentración de oxígeno del 21% y los efectos allí identificados pudieron deberse al efecto combinado de los cambios en la presión total y parcial del sistema. Para separar el efecto de ambos componentes, se planteó la evaluación del comportamiento oxidativo del mismo sistema, manteniendo el valor de presión parcial del experimento constante, mientras la presión total fue alterada mediante el cambio en las concentraciones del gas de oxidación.

Del diseño experimental planteado, la segunda parte involucró la realización de una sola prueba RTO por cada presión parcial a una composición del 15% de oxígeno. Lo anterior se realizó para comparar los perfiles de consumo y producción de gases a una tasa de calentamiento de 3°C/Min. Las consideraciones operacionales de las pruebas fueron idénticas a las utilizadas en las pruebas llevadas a cabo con aire convencional. La tabla 8 muestra algunos datos operacionales utilizados en el diseño de la parte dos de la experimentación.

Tabla 8. Condiciones operacionales generales de las pruebas RTO para la segunda fase de experimentación.

CAUDAL DE AIRE, L(S)/H	12.83
TASA DE CALENTAMIENTO, °C/MIN	3
GAS DE INYECCIÓN	Aire + N2
CONCENTRACIÓN DE O2, %	15%
PRESIÓN DE OPERACIÓN, PSI	557.3 – 1393.3 - 1672
MATRIZ	Arena Ottawa (Burned Sand)

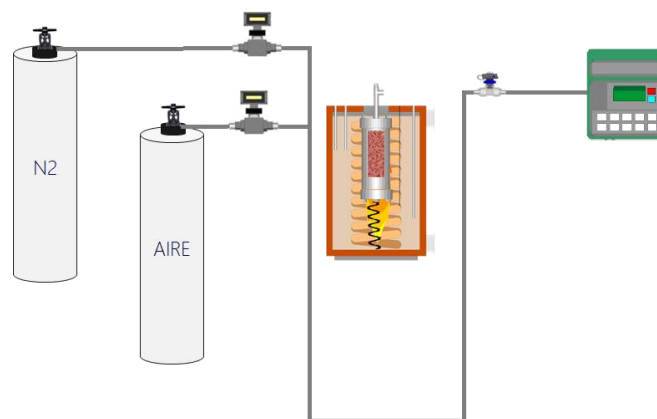
Para la realización de las pruebas se conijectó aire y nitrógeno haciendo uso de dos controladores de flujo másico con los que cuenta la unidad RTO. Para esto, se realizó la conexión de un cilindro de nitrógeno con 99% de pureza directamente al controlador de flujo másico del equipo como se muestra en la figura 41.

Figura 41. Cilindros de nitrógeno utilizados para la coinyección de gases en el arreglo experimental del equipo RTO.



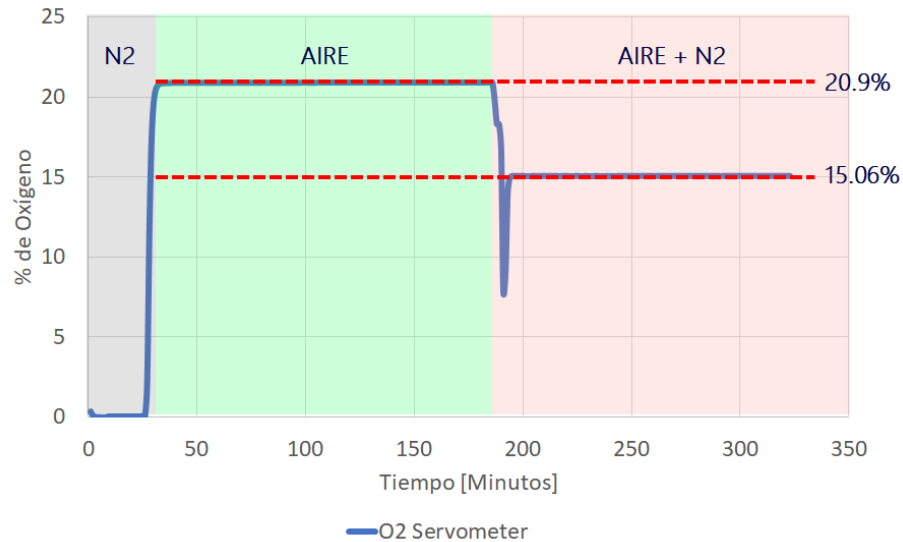
Para evaluar esta opción se realizó el respectivo cálculo de la relación volumétrica entre la corriente de entrada de nitrógeno y la corriente de entrada de oxígeno para llevar a una composición del 15% de O_2 . Los valores determinados fueron 4.02 SLPH de N_2 y 8.81 SLPH de aire convencional. Para confirmar que la relación volumétrica calculada era la correcta, se procedió a realizar dos pruebas experimentales con el objetivo de observar los cambios en la composición de la mezcla creada a través del analizador de gases del equipo. Para el procedimiento mencionado se realizó el baipás del reactor y se conectó directamente al sistema aguas abajo del mismo (Figura 42).

Figura 42. Esquema general montado para la evaluación de la opción operacional de coinyección.



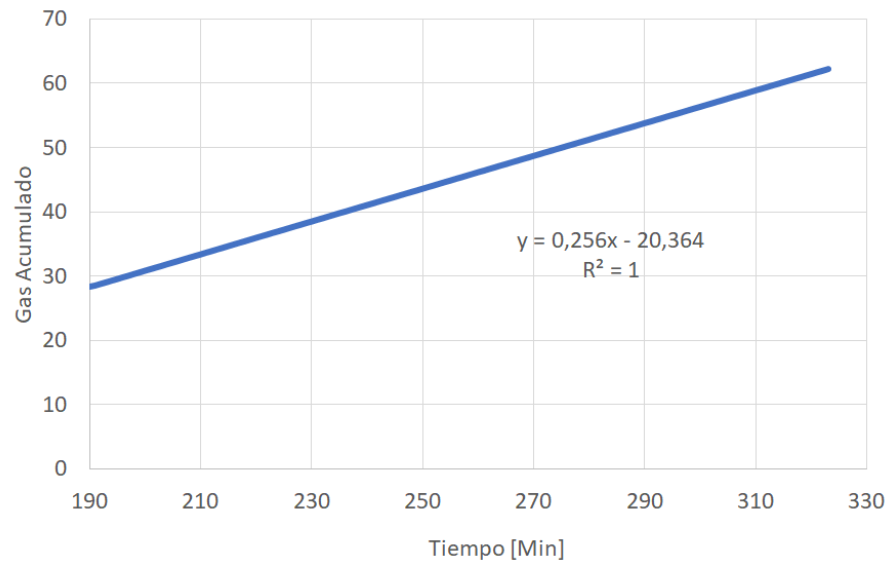
Una vez realizadas las conexiones pertinentes se procedió a iniciar la inyección de N_2 y aire simultáneamente. Los resultados de la prueba 1 pueden observarse a continuación en la figura 43.

Figura 43. Comportamiento de la concentración de O_2 medida por el analizador de gases SERVOMEX® para la prueba 1.



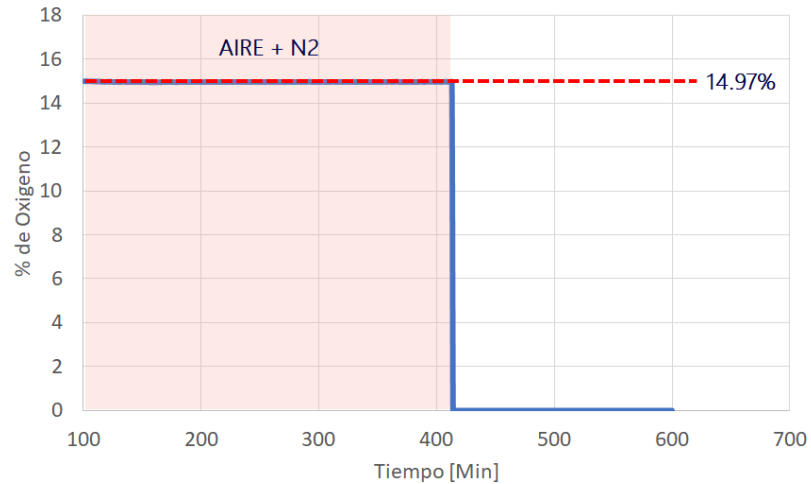
Efectivamente pudo alcanzarse estabilidad en la concentración de oxígeno que llega al analizador de gases efluentes con un valor que se mantuvo alrededor del 15%. De igual forma se graficó la cantidad de gas acumulada utilizada en la prueba con el tiempo, para poder verificar que las tasas arrojadas por el controlador de flujo eran correctas. La figura 44 muestra que se cumple con la regresión y el valor de la pendiente corresponde efectivamente al valor de tasa de inyección de gas establecido.

Figura 44. Gráfica de gas inyectado acumulado en función del tiempo de la prueba, la regresión lineal igual a 1 asegura una tasa de inyección de gas constante durante la prueba.



Se realizó una segunda prueba para revalidar el procedimiento, esta vez se inyectó aire convencional seguido de la mezcla de aire y N_2 previamente mostrada. Los resultados obtenidos de concentración de oxígeno en el analizador de gases se muestran en la figura 45.

Figura 45. Comportamiento de la concentración de O_2 medida por el analizador de gases SERVOMEX® para la prueba 2.



Como en la prueba número 1 se alcanzó estabilidad para la composición medida en el analizador de gases. Esta estabilidad en la mezcla se debe a que tanto el gas N_2 como la mezcla de aire con un 21% de oxígeno poseen pesos moleculares similares. De acuerdo con la ley de Graham, se establece que las velocidades de difusión y efusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus respectivas masas molares como se muestra en la ecuación 10.

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (10)$$

De los 5 estados de la materia, los gases presentan la mayor facilidad de difusión de sus respectivas partículas, como ocurre en el aire, ya que sus moléculas tienen velocidades superiores. Para la mezcla de dinitrógeno y aire convencional, la relación de Graham se muestra en la ecuación 11:

$$\frac{v_{N_2}}{v_{Aire}} = \sqrt{\frac{PM_{aire}}{PM_{N_2}}} \quad (11)$$

$$\frac{v_{N_2}}{v_{Aire}} = \sqrt{\frac{28,966}{28,013}}$$

$$\frac{v_{N_2}}{v_{Aire}} = 1,017$$

$$v_{N_2} = 1,017v_{Aire}$$

La relación obtenida permite evidenciar la similitud existente entre las velocidades de difusión de ambos componentes, lo que garantiza una mezcla homogénea, además a partir de la teoría cinética de los gases puede comprobarse que las velocidades de los gases son tan elevadas que una mezcla puede realizarse de manera instantánea dentro de un recipiente cerrado, ya sea un cilindro o una tubería. La velocidad de un gas puede ser calculada como lo indica la ecuación (14).

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (14)$$

$$v_{N_2} = 493 \text{ m/s}$$

$$v_{Aire} = 484,75 \text{ m/s}$$

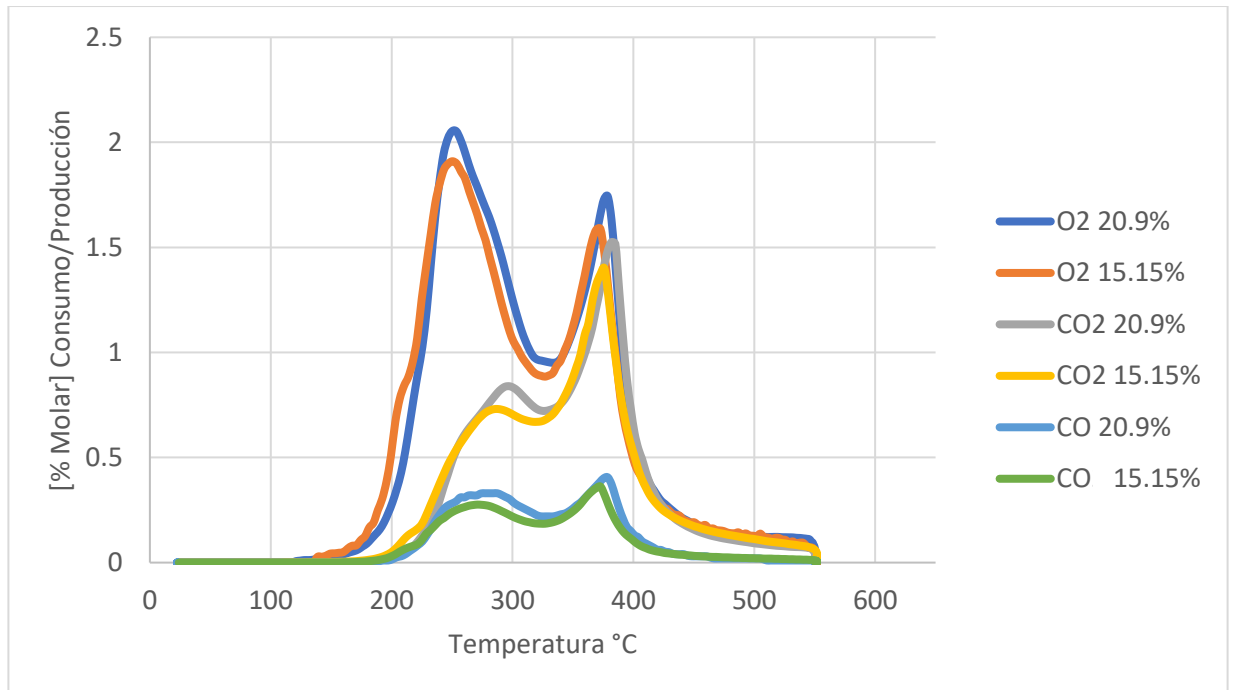
Las velocidades anteriormente calculadas son para condiciones standard (0°C – 1 Atm) y son considerablemente altas, por lo que la velocidad de la mezcla del gas es prácticamente instantánea lo que explica los datos obtenidos en las dos pruebas de composición realizadas. Finalmente, las condiciones operacionales de presión para las pruebas de la segunda parte de la experimentación se muestran en la tabla 9. Los valores de presión parcial tabulados corresponden a los obtenidos en las pruebas realizadas con aire convencional a presiones de 400, 1000 y 1200 PSI.

Tabla 9. Condiciones de presión total y respectiva presión parcial para las tres pruebas a realizar a una concentración de 15% de O_2 y 3°C/min.

PRUEBA	PRESIÓN TOTAL [PSI]	PRESIÓN PARCIAL [PSI]
1	557.33	83.6
2	1393.33	209
3	1672	250.8

La presión inicial asignada para la prueba 3 tenía como objetivo alcanzar el valor de presión parcial obtenida en la prueba a 1500 psi que era de 314 psi, sin embargo, para llegar a este valor con una composición de alrededor del 15% era necesario un cilindro de nitrógeno de pulmón a una presión superior a los 2200 psi, valor con el cual no se contaba en el laboratorio ya que el mismo tenía una presión de 1900 psi. Se decidió entonces utilizar una presión de operación para la prueba de 1672 psi para obtener 250 psi de presión parcial, un valor alcanzado en una prueba adicional realizada de 1200 psi con composición normal de aire. Definida la tabla 4, se procedió a realizar la primera prueba. Los resultados de producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las dos pruebas a una presión parcial de 84 psi se muestra en la figura 46.

Figura 46. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 557.33 PSI y 400 PSI manteniendo una presión parcial constante de 84 PSI.



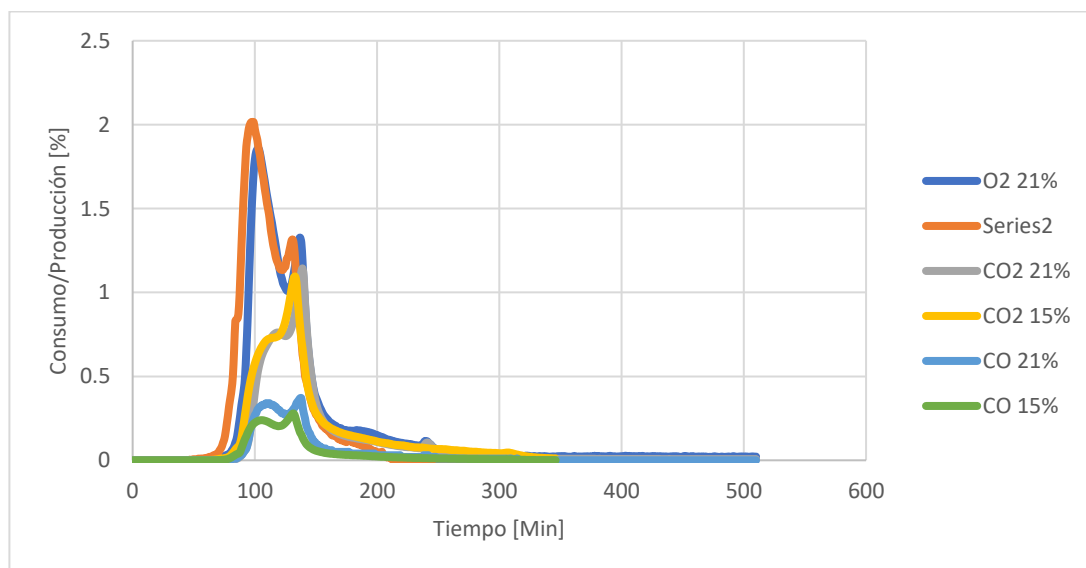
El comportamiento general obtenido para ambos casos en los que la presión parcial es igual pero el valor de presión total es diferente, fue muy similar. Un análisis estadístico similar al mostrado en las pruebas de repetibilidad fue realizado con el objetivo de corroborar las hipótesis nula y alternativa que, para este ejercicio investigativo corresponden a: *“No existen diferencias significativas en los valores de consumo de oxígeno al cambiar la condición operacional de presión total del sistema en pruebas RTO manteniendo mantiene constante el valor de presión parcial. El análisis corresponde al análisis entre dos muestras relacionadas mediante pruebas no paramétricas. De manera similar al análisis de repetibilidad, la prueba de Wilcoxon fue utilizada. Los resultados se muestran en la tabla 10.*

Tabla 10. Valor p obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 88 PSI de presión parcial.

PP 88 PSI 15% - PP 88 PSI 21%	
Z	-1,772 ^b
Sig. asintótica(bilateral)	0.098

El valor de la significación asintótica obtenido es mayor al 0.05 de alfa definido en las pruebas de repetibilidad, por lo tanto, la hipótesis nula es confirmada para la prueba evaluada a una presión parcial de 84 PSI aproximadamente. Las ligeras diferencias obtenidas al igual que como se mostró en la prueba de repetibilidad, son atribuidas al error experimental y de medición asociado al equipo RTO. Los resultados de la prueba 2 realizada a presiones parciales de 210 PSI se muestran en la figura 47.

Figura 47. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 1393.33 PSI y 1000 PSI manteniendo una presión parcial constante de 209 PSI.



El respectivo análisis estadístico es realizado mediante el método de Wilcoxon, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Valor p obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 209 PSI de presión parcial.

PP 209 PSI 15% - PP 209 PSI 21%	
Z	-2,826 ^b
Sig. asintótica(bilateral)	0.0743

De nuevo la significación asintótica es mayor al valor de alfa, por lo tanto, la hipótesis nula es confirmada para la prueba evaluada a una presión parcial de 209 PSI aproximadamente. Como en la prueba 1 el comportamiento general se conserva, sin embargo, en la prueba 15% de oxígeno se observa un pequeño pico al inicio de la oxidación a baja temperatura. Este comportamiento se observa en la prueba 1 pero de una forma más suave, por lo tanto, es necesario corroborar la aparición de este pico en la prueba 3 realizada a una presión parcial de 250 psi como se muestra en la figura 48. El pico inusual al inicio de la oxidación vuelve a aparecer en la prueba 3. Este pico anómalo al inicio de las pruebas puede estar asociado a producción de peróxidos y alcoholes propios de las reacciones de oxidación a baja temperatura. Así mismo, el cambio en el estado termodinámico del agua presente en las muestras estudiadas a las presiones de operación concuerda con la temperatura a la cual se da el comportamiento mencionado. El vapor de agua contiene oxígeno que puede reaccionar de forma adicional y generar el comportamiento encontrado. De nuevo, e respectivo análisis estadístico es realizado mediante el método de Wilcoxon, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 12.

Figura 48. Producción de óxidos de carbono y consumo de oxígeno para las presiones totales de 1672 PSI y 1200 PSI manteniendo una presión parcial constante de 250 PSI.

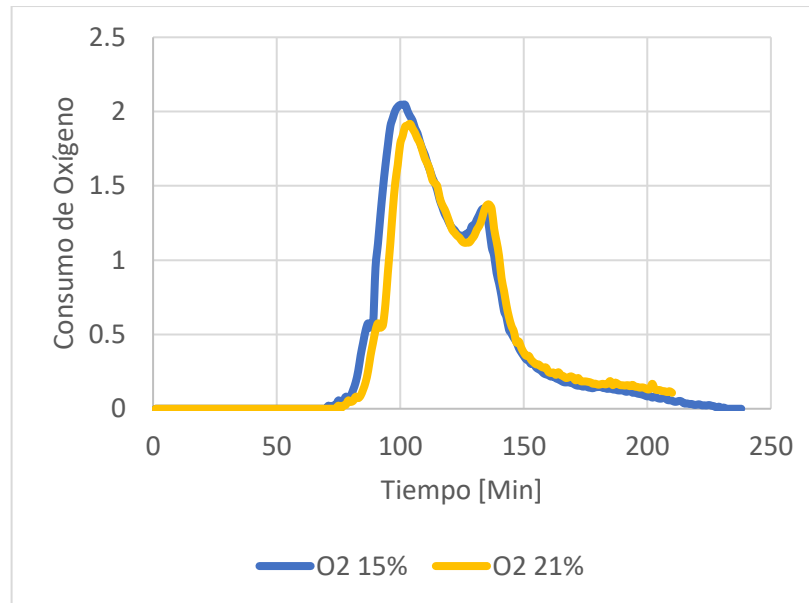
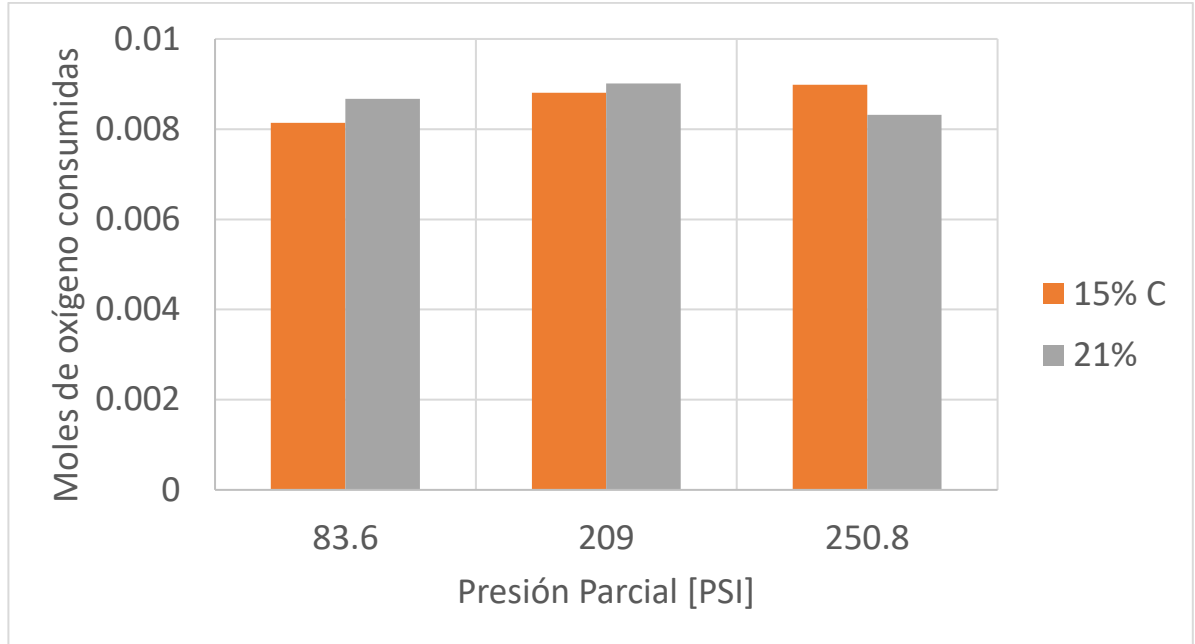


Tabla 12. Valor *p* obtenido tras la aplicación de la prueba de Wilcoxon al conjunto de datos a 250 PSI de presión parcial.

PP 250 PSI 15% - PP 250 PSI 21%	
Z	-,165 ^b
Sig. asintótica(bilateral)	0.869

Una vez realizadas las anteriores pruebas, se graficó el consumo de oxígeno obtenido en función de la presión parcial del sistema evaluado para identificar los cambios obtenidos. El grafico se muestra en la figura 49.

Figura 49. Moles de oxígeno consumidas para una concentración de 15% y 20.9% de oxígeno y las presiones parciales evaluadas.



No se encontraron cambios marcados en el consumo de oxígeno al cambiar la presión parcial de oxígeno como se había concluido anteriormente, ni con el cambio de la presión total del sistema. En conclusión, el cambio en la presión total del sistema no altera el sistema oxidativo si se conservan los valores de presión parcial del mismo independiente del porcentaje de oxígeno en la corriente de aire. Así mismo el efecto se observa solo si el cambio en presión total involucra el cambio en la presión parcial como se mostró en los primeros sets de pruebas analizados a una concentración de aire convencional. Lo anterior concuerda con las investigaciones realizadas por Bousaid & Ramey en 1968 en donde se asocia los cambios en la oxidación al cambio en la presión parcial del sistema. A partir de los resultados mostrados es posible determinar un modelo cinético que se logre ajustar a las presiones evaluadas mediante el análisis isoconversional. A continuación, se muestra el procedimiento llevado a cabo para realizar este análisis.

3. ANÁLISIS ISOCONVERSIONAL APLICADO AL CRUDO PESADO COLOMBIANO

Este capítulo describe el manejo de los datos experimentales obtenidos en el capítulo 2 necesario para alcanzar resultados consistentes al aplicar el método isoconversional. Una vez realizado el análisis de calidad respectivo, el método es aplicado para identificar los regímenes de reacción y estimar los valores de energía de activación efectiva para el crudo pesado colombiano y el efecto que el cambio de presión del sistema ejerce sobre estos valores.

3.1. ANÁLISIS DE CONSISTENCIA DE LOS DATOS RTO OBTENIDOS

El capítulo 1 mostró el fundamento matemático asociado a la aplicación de los diferentes métodos de caracterización cinética aplicados al proceso de combustión in situ. El método isoconversional requiere una serie de experimentos llevados a cabo a diferentes valores de tasa de calentamiento. Los demás valores de presión, tasa de inyección de aire, cantidad de material reaccionante, muestra de roca entre otros, deben mantenerse constantes para la totalidad de los experimentos y evitar resultados erróneos. Murat Cinar en su tesis doctoral del 2011 (Cinar and Kovscek 2015), describió una serie de criterios que permiten conocer si los datos experimentales obtenidos son adecuados para la aplicación de la técnica. Los mismos se muestran como:

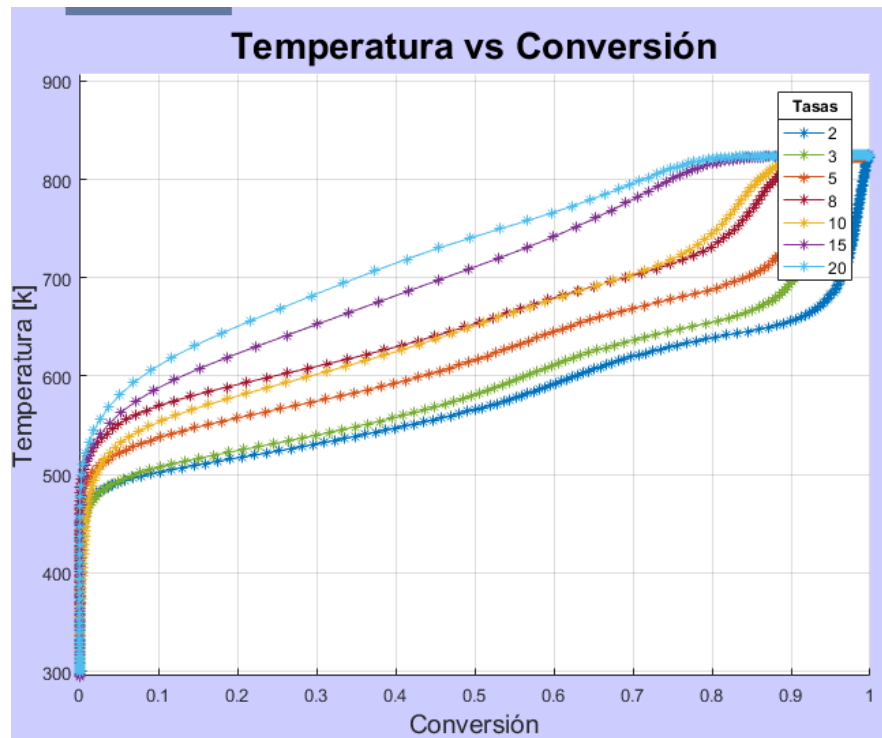
- Al graficar la conversión de oxígeno vs la temperatura, las tasas de calentamiento más altas se deben ubicar por encima de las tasas de calentamiento más bajas y no debe existir ninguna intersección entre estas curvas.
- De acuerdo con el método isoconversional, a una determinada extensión de conversión X , $-1/RT$ y $\ln(Dx/dt)$ forman una línea recta. Por lo tanto, la

conexión entre los puntos de los datos obtenidos a diferentes tasas de calentamiento, pero misma conversión, deben seguir una tendencia lineal y la tendencia de esta línea es la energía de activación a una conversión X. de acuerdo con los resultados obtenidos por Chen más de cuatro tasas de calentamiento son necesarias para caracterizar esta linealidad.

- Grandes desviaciones en el comportamiento lineal de la rampa de temperatura causan una oscilación en el cálculo de las energías de activación. Por lo tanto, marcadas desviaciones en la temperatura deben evitarse.

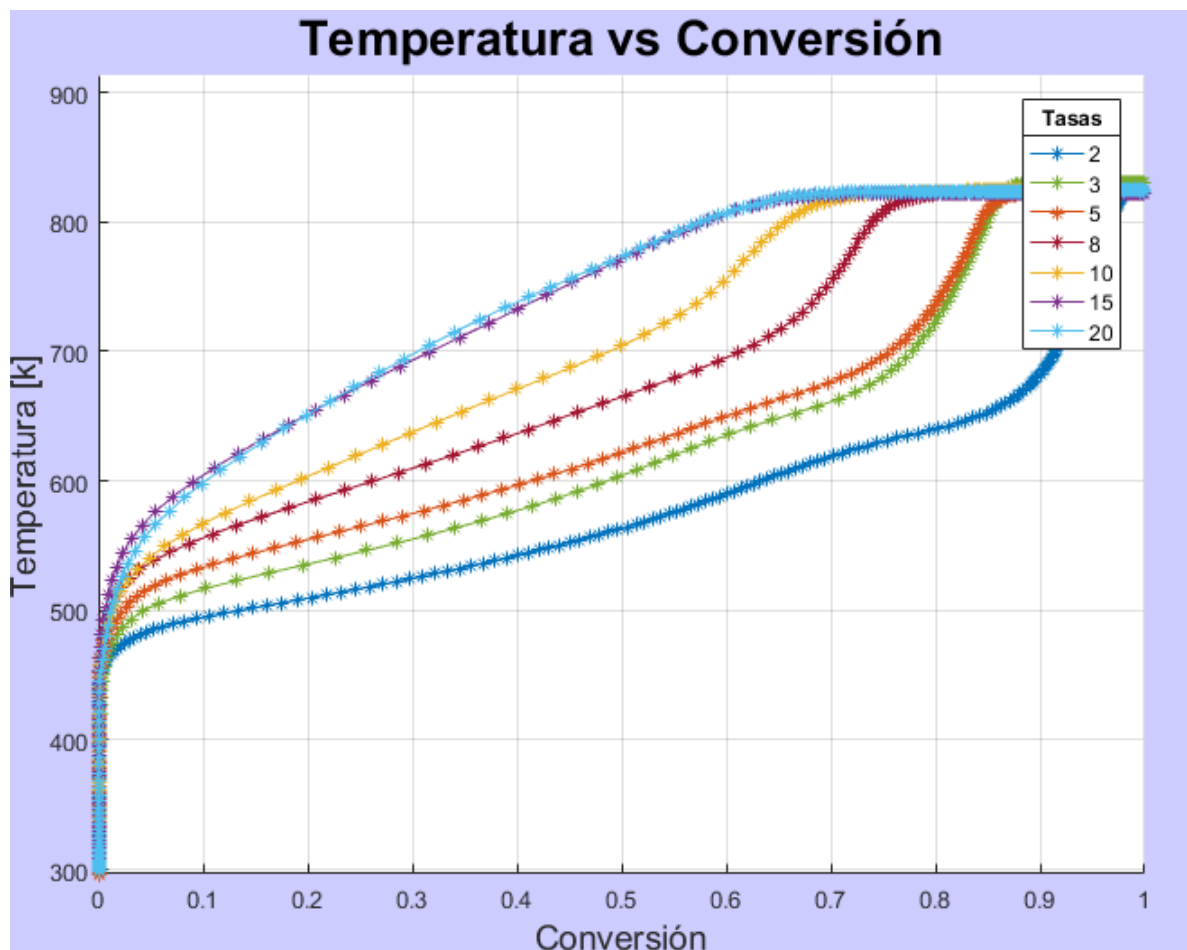
Los datos experimentales para las tres presiones evaluadas fueron analizados antes de su utilización en el análisis isoconversional. Una gráfica de temperatura vs conversión se muestra en la figura 50 para el set de pruebas realizado a 400 PSI.

Figura 50. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 400 PSI.



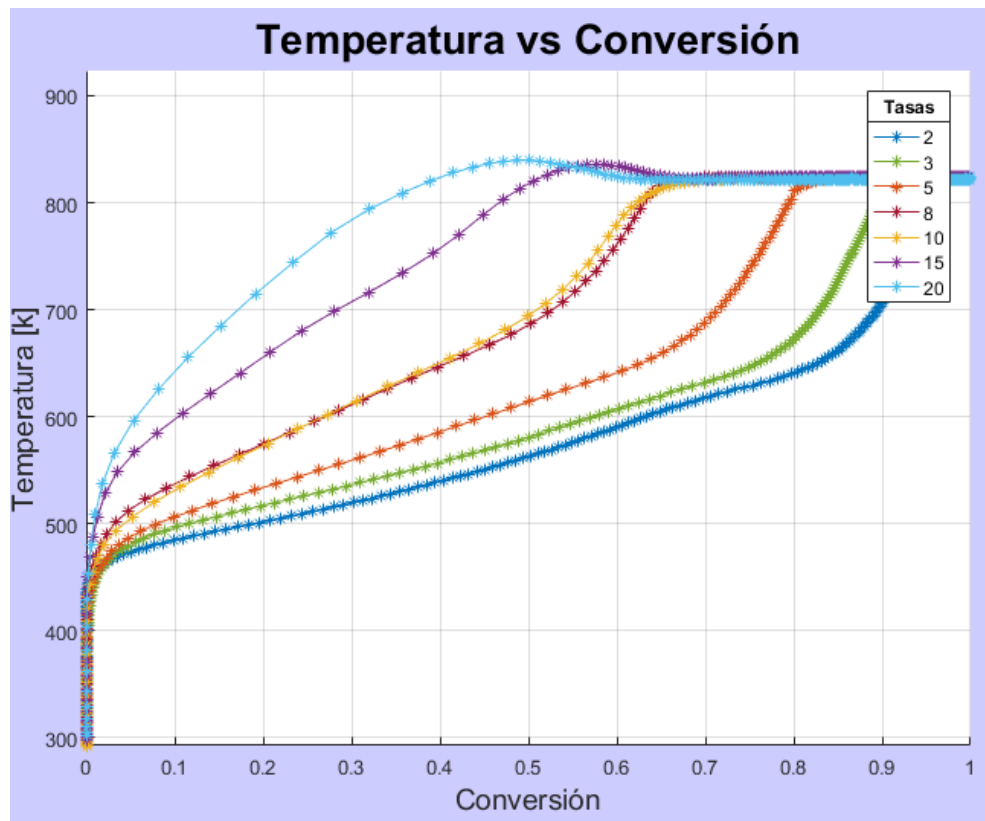
Las rampas de calentamiento de 8 y 10°C/Min se interceptan incumpliendo uno de los criterios citados anteriormente. Por su parte se puede observar que el comportamiento a tasa de calentamiento superiores a los 8°C/Min es diferente al de las tasas de calentamiento más bajas. Es importante añadir que a altas tasas de calentamiento es muy difícil diferenciar los regímenes de temperatura propios del proceso CIS. Partiendo de lo anterior se seleccionaron las pruebas llevadas a cabo entre los 2 y 8 °C/Min de rampa de calentamiento para la construcción del fingerprint isoconversional a una presión de 400 PSI. El mismo procedimiento se repitió para el set de pruebas realizado a 1000 PSI, las gráficas se muestran en la figura 51.

Figura 51. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 1000 PSI.



Para el set mostrado en la figura 57 las tasas de calentamiento de 15 y 20°C/Min se interceptan por lo que fueron descartadas. Así mismo debido a que es difícil diferenciar el comportamiento oxidativo en las diferentes regiones de oxidación, las pruebas realizadas a tasas de calentamiento superiores a los 10°C/Min fueron descartadas. Partiendo de lo anterior y las figuras 26 y 27, se seleccionaron las pruebas llevadas a cabo entre los 2 y 8 °C/Min de rampa de calentamiento para la construcción del fingerprint isoconversional a una presión de 1000 PSI. Por su parte el set llevado a cabo a 1500 psi de presión se muestra en la figura 52.

Figura 52. Gráfico de temperatura vs conversión para el set de pruebas realizado a 1000 PSI.



A la presión de 1500 psi solo tres de los experimentos presentaron un comportamiento lineal aceptable según el tercer criterio propuesto por Cinar y son las rampas de 2 y 3°C/Min. Como conclusión, se recomienda analizar experimentos

RTO desarrollados a las tasas de calentamiento más bajas, donde los regímenes de LTO y HTO estén claramente identificados. Las condiciones de alta presiones y tasas de calentamiento limitaron la utilización de más de la mitad de las pruebas RTO analizadas, se sugiere para próximas investigaciones replicar los sets a tasas de calentamiento que oscilen entre los 1 y 5 °C/Min. Las rampas finalmente seleccionadas se muestran en la tabla 13.

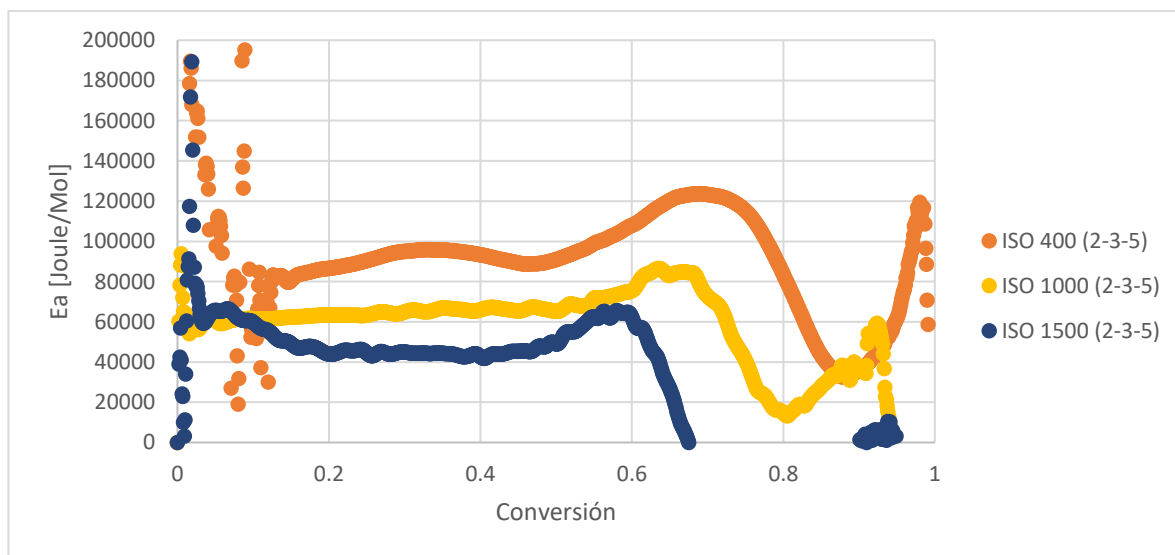
Tabla 13. Rampas de temperatura seleccionadas para la aplicación de la técnica de análisis isoconversional en el crudo pesado colombiano.

PRESIÓN [PSI]	RAMPAS [°C/Min]
400	2-3-5
1000	2-3-5
1500	2-3-5

3.2. CONTRUCCIÓN DE LOS FINGERPRINT ISOCONVERSIONAL PARA EL CRUDO PESADO COLOMBIANO

Una vez definidos los experimentos se procedió a realizar el respectivo análisis, para esto se utilizó una herramienta software desarrollada por el grupo de investigación GRM. La calculadora cinética permite a partir del método diferencial de Friedman, construir la gráfica de energía de activación vs conversión para una serie de datos experimentales ingresados en archivos de hoja de cálculo. El principio isoconversional indica que para la construcción del fingerprint, la única variable que debe existir entre los experimentos es la tasa de calentamiento. Sin embargo, para la investigación se cuenta con tres valores de presión del sistema, por lo que se generaron necesariamente dos gráficas de energía de activación vs conversión una para cada valor de presión evaluado. La figura 53 muestra la gráfica de los dos fingerprint obtenidos al utilizar las rampas descritas en la tabla 13.

Figura 53. Gráfico de Energía de activación vs conversión para las dos presiones totales evaluadas mediante la técnica de análisis isoconversional.



El análisis de la figura 53, muestra tres *fingerprints* muy bien diferenciados uno para cada una de las presiones evaluadas, por lo tanto, existen marcadas diferencias en los valores de energía de activación determinadas al utilizar un valor de presión u otro. Un análisis general indicaría que al aumentar la presión del sistema aumenta la reactividad del crudo ya que el valor de energía de activación en el set realizado a 1000 PSI presenta valores mucho menores que aquellos mostrados en el correspondiente grupo de experimentos realizados a 400 PSI. La disminución en la energía de activación al aumentar la presión obedece al favorecimiento de la ocurrencia de reacciones de oxidación a menores temperaturas al incrementar la presión como pudo apreciarse en las figuras 35, 36 y 37 del capítulo 3. Sin embargo, esta premisa contradice los resultados mostrados por Anto-Darqwah en el 2016, en donde en un intervalo de presión entre los 100 y 250 psi, concluyó que el aumento en la presión del sistema aumenta la energía de activación, es decir, la reactividad

del crudo disminuye al aumentar la presión cosa contraria a lo mostrado en el fingerprint del crudo pesado colombiano analizado.

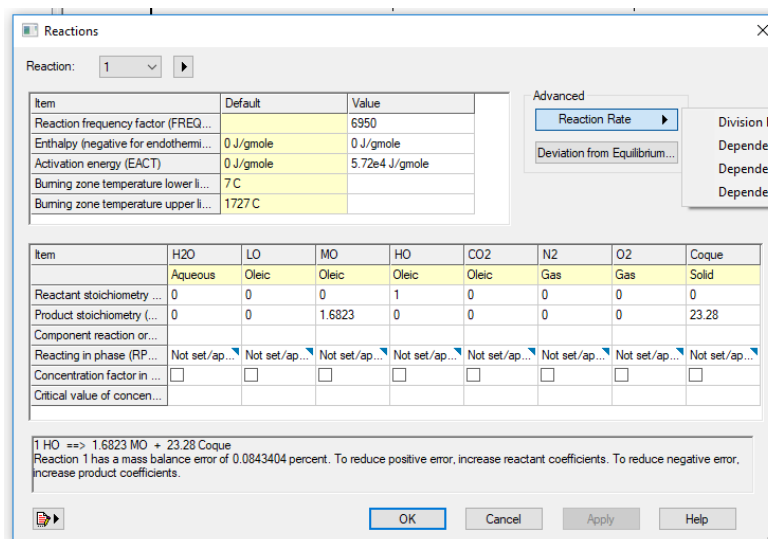
El efecto principal del cambio en los fingerprint isoconversionales, es que la variación en la presión total del sistema ejerce un efecto directo sobre el cambio del valor de presión parcial de oxígeno presente en la ecuación de Arrhenius. El método isoconversional, sin embargo, atribuye cualquier cambio en la velocidad de reacción a un valor de “energía de activación aparente” término mencionado inicialmente por Bazargan et al (2013) al observar que el valor del fingerprint isoconversional es ampliamente sensible a los cambios en los picos de consumo de oxígeno lo cerca que estos se encuentren en la región LTO y HTO. Por ejemplo, los valores de consumo de oxígeno aumentan al aumentar las tasas de calentamiento en los experimentos RTO, una tendencia similar se observa cuando se aumenta la presión del sistema, Donde los picos de consumo se acercan más para un mismo valor de rampa de calentamiento. Partiendo de lo anterior, entre más altas sean las tasas de calentamiento y más altas las presiones, más bajos serán los valores de energía de activación aparente del sistema obtenidos en el análisis isoconversional. Para esta investigación fueron seleccionadas en los 3 niveles de presión evaluados, las mismas rampas de calentamiento de 2-3-5 °C/Min, de esta forma, el efecto del cambio en la presión es separado del asociado a las rampas de calentamiento. Como menciona Bazargan y Chen en 2013 y 2012 respectivamente, los valores de energía de activación aparente disminuyen al aumentar la presión debido al aumento general de la velocidad de reacción.

3.3. PRESIÓN, ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA

La identificación de una energía de activación dependiente de la presión del sistema dificulta el modelado cinético a partir de simuladores numéricos comerciales actuales. La mayoría de los softwares de simulación, consideran la energía de activación un valor constante del sistema oxidativo independiente de parámetros

físicos como la presión, esto debido a que la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción química bajo cualquier circunstancia siempre será la misma a menos que un agente catalítico sea añadido al sistema. La alteración de la presión alteraría entonces únicamente el componente de presión parcial del sistema y el factor de frecuencia de las colisiones, el cual es una medida de la probabilidad de un choque efectivo dentro de un sistema reactivo. Por esta razón simuladores comerciales como STARS de la compañía CMG incluyen en su paquete de software la inclusión de información relacionada con la dependencia del factor de frecuencia con factores como la permeabilidad, la velocidad de la fase gaseosa y la **presión del sistema** sobre una reacción definida como se muestra en la figura 54.

Figura 54. Interfaz incluida en el simulador de yacimientos STARS para modelar la dependencia de la presión sobre el factor de frecuencia FREQFACP.



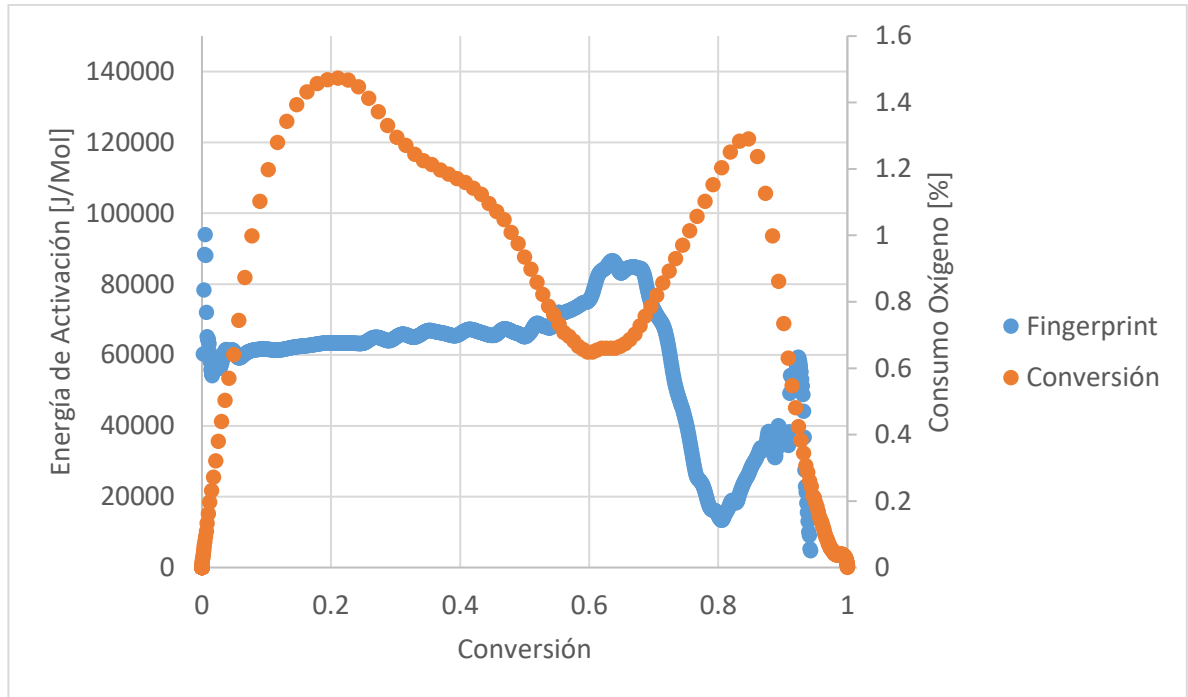
Fuente: Simulador STARS 2017, Compañía CMG

Partiendo de la premisa anterior, es posible encontrar una dependencia entre la presión y el parámetro cinético de factor de frecuencia, manteniendo constante el valor de energía de activación del sistema. Para esto, fue necesario ajustar los datos experimentales con una serie de valores fijos de energía de activación calculados mediante el análisis isoconversional de una de las pruebas, y ajustarlas mediante

una herramienta de simulación numérica como CMG. El resultado final es una tabla de factores de frecuencia vs presión para cada una de las cuatro reacciones seleccionadas.

Es necesario entonces escoger un fingerprint isoconversional adecuado para la determinación de las energías de activación a ingresar en la herramienta de simulación numérica. El análisis de la curva a 1000 PSI muestra que es difícil identificar los 4 regímenes de temperatura característicos en esta gráfica ya que se manifiesta una única línea recta en casi la mitad de los datos de conversión. Por otra parte, los valores de energía de activación son considerablemente más bajos que valores estimados promedios para el crudo analizado. Energías inferiores a los 18000 J/Mol para el régimen de oxidación a baja temperatura LTO, son muy bajos como para ser utilizadas, ya que implicaría la ocurrencia de una temprana ignición que no representaría adecuadamente el comportamiento real de oxidación. Por su parte la gráfica obtenida para la presión de 400 PSI permite identificar fácilmente los cuatro regímenes, además de presentar valores de energía de activación más adecuados para realizar el respectivo modelamiento numérico en un simulador comercial a comparación de la gráfica de 1000 PSI. Es por esta razón que la gráfica ISO 400 se utilizó para la determinación del valor de energía de activación en el modelo cinético propuesto figura (55).

Figura 55. Gráfico de energía de activación y consumo de oxígeno vs conversión a una rampa de 2°C/min para la presión de 400 PSI seleccionada.



A partir del análisis del fingerprint de la figura 56, pueden identificarse como se había mencionado anteriormente cuatro regiones: la primera corresponde a valores de energía de activación a conversiones tempranas entre $X=0$ y $X=0.05$. En esta región, los valores de energía de activación están alrededor de los 94000 Joule/Mol y corresponden al inicio de la etapa de oxidación del crudo caracterizada por reacciones de adición que promueven la formación del componente coque 1. Inmediatamente después, una región estabilizada a una energía de activación de 63000 Joule/Mol hasta una conversión de $X=0.4$ es encontrada, y corresponde a las reacciones de oxidación a baja temperatura, en donde parte del coque 1 depositado en la primera región reacciona produciendo óxidos de carbono. La siguiente región es la de craqueo térmico marcada por un mínimo en el valor de energía de activación de 55000 Joule/Mol, en esta región según el modelo seleccionado de Cinar, parte del coque 1 depositado en las reacciones de adición se convierte en un nuevo coque con una mayor cantidad de grupos oxígenos en su superficie. Finalmente, la última

región se encuentra entre 0.6 y 0.7 de conversión donde las reacciones de oxidación a alta temperatura poseen valores de energía de activación de alrededor de 85000 Joule/Mol.

Definidos los valores de energía de activación, los factores de frecuencia iniciales para el ajuste numérico fueron determinados a partir de la metodología de Fassihi, y las rampas de calentamiento de 2 y 3°C/min. Los valores de órdenes de reacción se asumieron como de 1 tanto para el oxígeno y el combustible en las cuatro reacciones. Por su parte, los valores de entalpia de reacción fueron determinados a partir de las energías estimadas por Burguer en 1968, típicas de cada reacción de combustión. Las reacciones y sus respectivos valores de parámetros cinéticos iniciales se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Valores de parámetros cinéticos y entalpia de reacción para las cuatro reacciones del esquema de reacción seleccionado para el modelamiento cinético.

Reacción de adición:	
A [cm ³ /mol*min]	1.00 E+09
Ea [kJ/mol]	9.4 E+04
ΔH [kJ/mol]	4,18 E+05
Orden de Reacción oxígeno/combustible	1,0/1,0
Reacción de combustión LTO	
A [cm ³ /mol*min]	9,2 E+24
Ea [kJ/mol]	6.3 E+04
ΔH [kJ/mol]	1,12 E+06
Orden de Reacción oxígeno/combustible	1,0/1,0
Reacción de craqueo térmico	
A [cm ³ /mol*min]	1.00 E+07
Ea [kJ/mol]	5.5 E+04
ΔH [kJ/mol]	0
Orden de Reacción combustible	1

Reacción de combustión HTO

A [cm ³ /mol*min]	2,21 E+19
Ea [kJ/mol]	8.5 E+05
ΔH [kJ/mol]	4,71 E+05
Orden de Reacción oxígeno/combustible	1,0/1,0

Los valores determinados en la tabla 6 fueron los datos de partida para la construcción del modelo de simulación que permitiera ajustar las pruebas experimentales con el modelo físico. El procedimiento de ajuste se muestra en el siguiente capítulo.

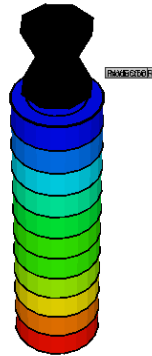
4. AJUSTE NUMÉRICO PRUEBAS RTO Y RELACIÓN MATEMÁTICA

En el capítulo 1 se seleccionó el esquema de reacción propuesto por Murat Cinar para la caracterización cinética del crudo pesado colombiano. El esquema consta de una reacción de adición, una de craqueo y dos de combustión; así mismo, en el anterior capítulo fueron determinados unos valores de parámetros cinéticos iniciales para el modelamiento de estas cuatro reacciones a partir de un simulador numérico comercial. A continuación, se presenta el ajuste obtenido a partir de la proposición de una relación matemática entre la presión del sistema y el valor de factor preexponencial, para los experimentos realizados a diferentes valores de presión del sistema. La herramienta de simulación STARS de la compañía CMG fue utilizada como herramienta de ajuste de los experimentos realizados en el crudo pesado colombiano

4.1. MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA

El software de simulación numérica seleccionado para la realización del ajuste numérico de las pruebas RTO, fue el paquete STARS de la compañía CMG. El modelo construido consta de 11 celdas en la dirección de flujo y dos en la dirección radial representando la muestra y el revestimiento metálico del reactor. La figura 56 muestra una imagen del modelo representado.

Figura 56. Vista en tres dimensiones del modelo de simulación propuesto para la simulación del reactor RTO.



Fuente: Simulador STARS 2017, Compañía CMG

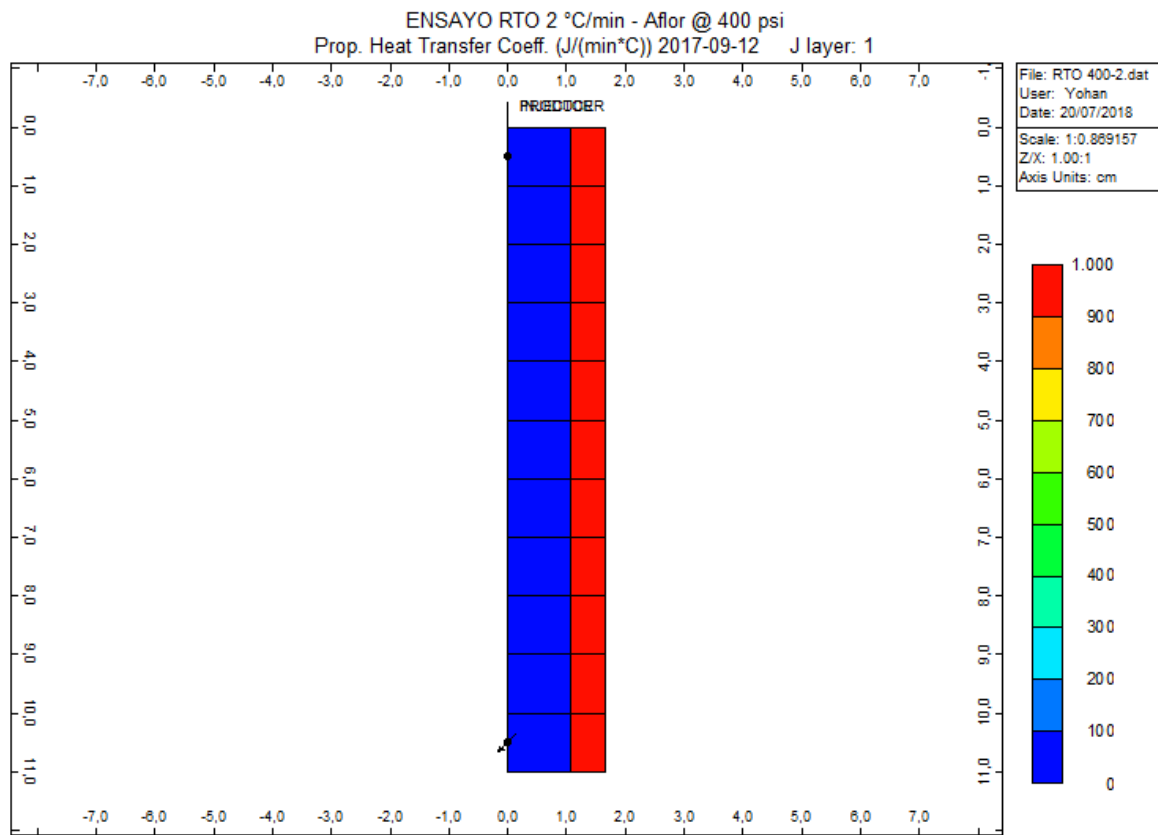
El diámetro interno del modelo es de 2.12 cm con una longitud de 11 cm, en donde se representó la zona de mezcla del reactor. Por su parte, el revestimiento metálico tiene un espesor de 1.12 cm. La permeabilidad del modelo se estableció en un valor de 30 Darcy y su porosidad en un 40%. La tabla 15 muestra algunos de los datos utilizados para la construcción del modelo estático de simulación.

Tabla 15. Especificaciones de los valores utilizados para la construcción del modelo estático de simulación.

Diámetro	2,12	cm
Radio	1,06	cm
Longitud	11	cm
Porosidad	0,4	
Volumen	38,8278812	cm ³
Volumen Poroso	15,5311525	cm ³
Masa Oil	0,15	g
Densidad Oil	1,0115	g/ cm ³
Volumen Oil	0.148294612	cm ³
Saturación Oil	0.009548204	

En cuanto al anillo exterior del modelo, este se define como una zona sin porosidad, sin permeabilidad y por ende sin saturación de fluidos. Sin embargo, es en estos bloques donde se ubican los calentadores externos del reactor. A partir del histórico de temperaturas de las pruebas y las keyword UHTR Y AUTOHEATER se asegura la representación de la rampa de calentamiento real en el modelo de simulación. La figura 57 muestra la ubicación del anillo de calentamiento externo para el modelo base construido del reactor RTO.

Figura 57. Ubicación del anillo de calentamiento externo en una vista IK del modelo de simulación numérica base.



Fuente: Simulador STARS 2017, Compañía CMG

En cuanto al modelo de fluidos construido, el crudo pesado colombiano evaluado es un aceite muerto, por esta razón es posible modelarlo como un BLACK OIL en el simulador numérico. La tabla 16 resume las principales características del crudo

modelado ingresadas al simulador para la construcción del respectivo modelo de fluidos.

Tabla 16. Información relacionada con las propiedades del crudo muerto modelado.

Propiedad	Valor
API	8,8
Densidad @15°C, kg/m ³	1011,5
Viscosidad @80°C, cp	2084
Viscosidad @100°C, cp	580,8
Peso Molecular, g/mol	473

Una vez definido el modelo de fluidos, fue necesario ingresar cada uno de los componentes que conforman el esquema de reacción seleccionado para modelar el proceso de combustión in situ. Los pesos moleculares del hidrocarburo, el oxígeno, nitrógeno y óxidos de carbono son valores previamente conocidos, sin embargo, para los componentes coque 1 y coque 2 fue necesario realizar una estimación de estos valores a partir de las relaciones CO_2/CO y CO_2/O_2 para los regímenes de temperatura LTO y HTO respectivamente. Los valores de peso molecular para la totalidad de componentes del modelo conocidos y estimados se muestran finalmente en la tabla 17.

Tabla 17. Pesos moleculares de los componentes involucrados en el modelamiento del proceso de combustión in situ.

Componente	Peso Molecular g/mol
Dead Oil	473
Coque 1	19
Coque 2	14
O ₂	32
CO ₂	44
CO	28
Agua	18

Con los componentes definidos, se ingresaron las reacciones seleccionadas para el modelamiento del comportamiento oxidativo. A partir de los de las relaciones CO_2/CO y CO_2/O_2 obtenidas en los regímenes de baja y alta temperatura para las tasas de calentamiento menores a 5°C/Min se realizó el balance de las reacciones de combustión 1 y 2 y la reacción de craqueo térmico. Por su parte los coeficientes estequiométricos de las reacciones de adición se asumieron siguiendo la regla mencionada por Cinar (2011) en su investigación doctoral. Teniendo en cuenta que los datos experimentales no arrojaron cambios en los valores de relaciones estequiométricas con los cambios en la presión total y parcial del sistema, la estequiometría de las reacciones se mantendrá constante para la totalidad de los experimentos modelados en esta investigación. Las reacciones con sus respectivas estequiometrias de reacción finales se muestran en la figura 58.

Figura 58. Coeficientes estequiométricos calculados para las cuatro reacciones seleccionadas para el modelamiento del reactor RTO en STARS.

<p>Reacción de Adición:</p> $Oil + 14.3 O_2 \xrightarrow{k_1} 20 Coque1 + 22.925 H_2O$
<p>Reacción de Combustión 1:</p> $Coque1 + 2.08 O_2 \xrightarrow{k_2} 0.639 CO_2 + 0.360 CO + 2.52 H_2O$
<p>Reacción de Craqueo Térmico:</p> $Coque1 \xrightarrow{k_3} 1.3736 Coque2$
<p>Reacción de Combustión 2:</p> $Coque2 + 0.97 O_2 \xrightarrow{k_2} 0.748 CO_2 + 0,259 CO + 0.2065 H_2O$

Los parámetros cinéticos iniciales correspondientes a cada una de las reacciones mostradas en la figura 58, se encuentran en la tabla 6. El objetivo del modelamiento es representar únicamente el comportamiento reactivo entre el oxígeno inyectado y el crudo cargado en el reactor, por esta razón, en el ensayo RTO no existe movimiento de fluidos. Sin embargo, para correr la simulación es necesario el ingreso de datos las curvas de permeabilidad relativa. Las figuras 59 y 60 muestran las respectivas gráficas para el crudo pesado colombiano.

Figura 59. Curva de permeabilidad relativa para el sistema agua-aceite.

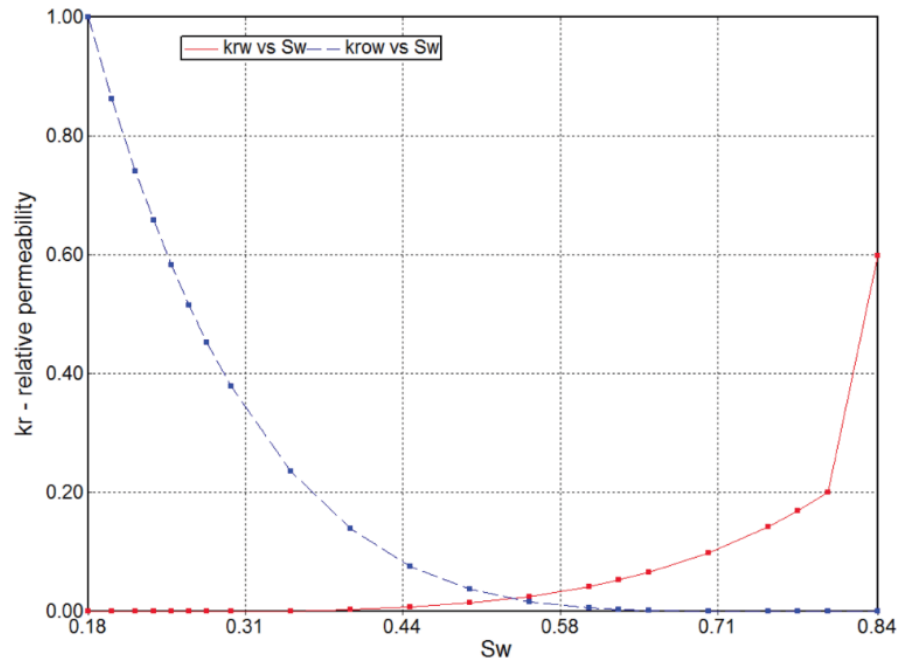
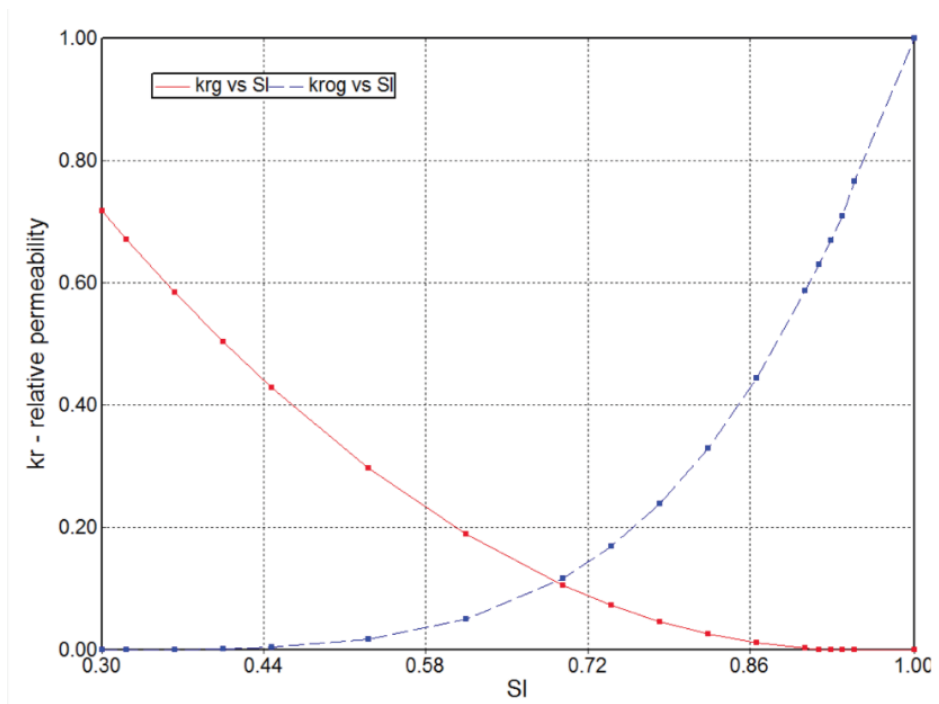


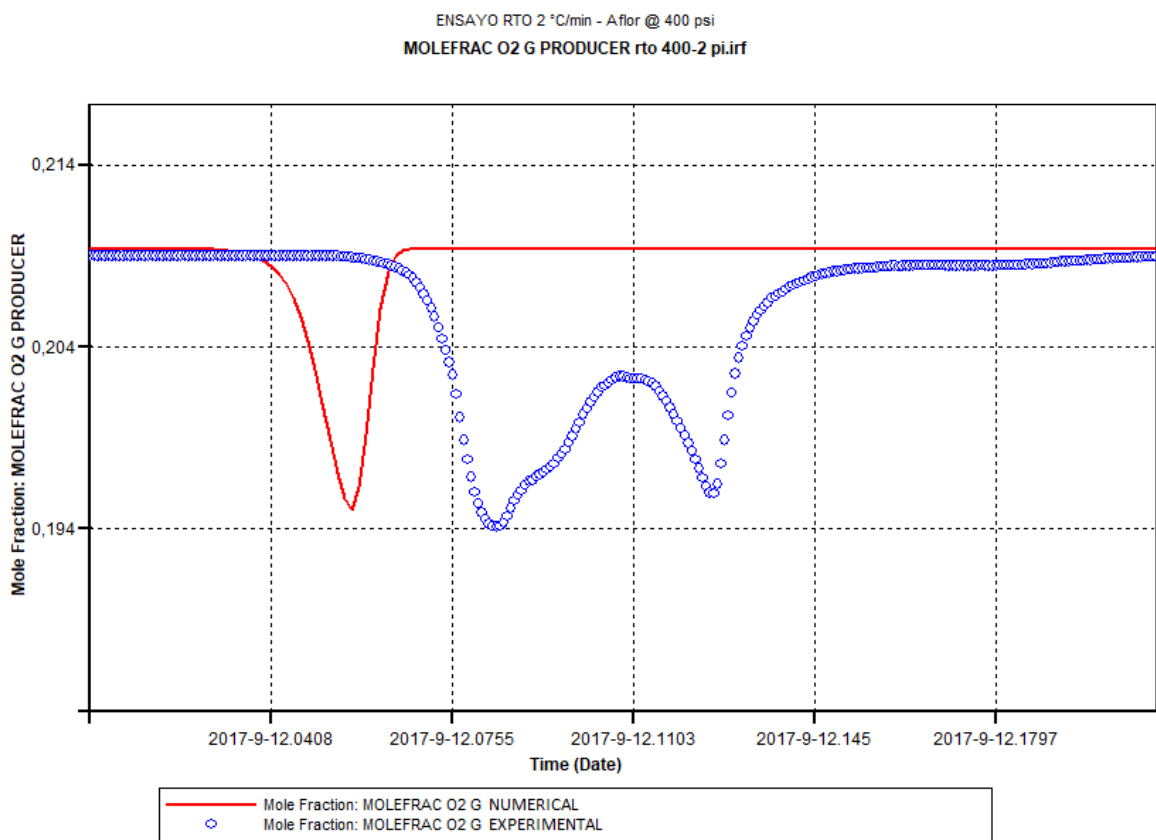
Figura 60. Curva de permeabilidad relativa para el sistema gas-líquido.



4.2. AJUSTE PRUEBAS A 400 PSI

El primer paso para encontrar el ajuste es realizar la simulación de las pruebas realizadas a una presión de 400 PSI con los datos de cinética iniciales calculados. La presión del reactor se fijó en el valor correspondiente, con una tasa de inyección de aire de 12.83 SLPM. Los resultados obtenidos de fracción molar de oxígeno a la salida para la primera simulación se muestran en la figura 61.

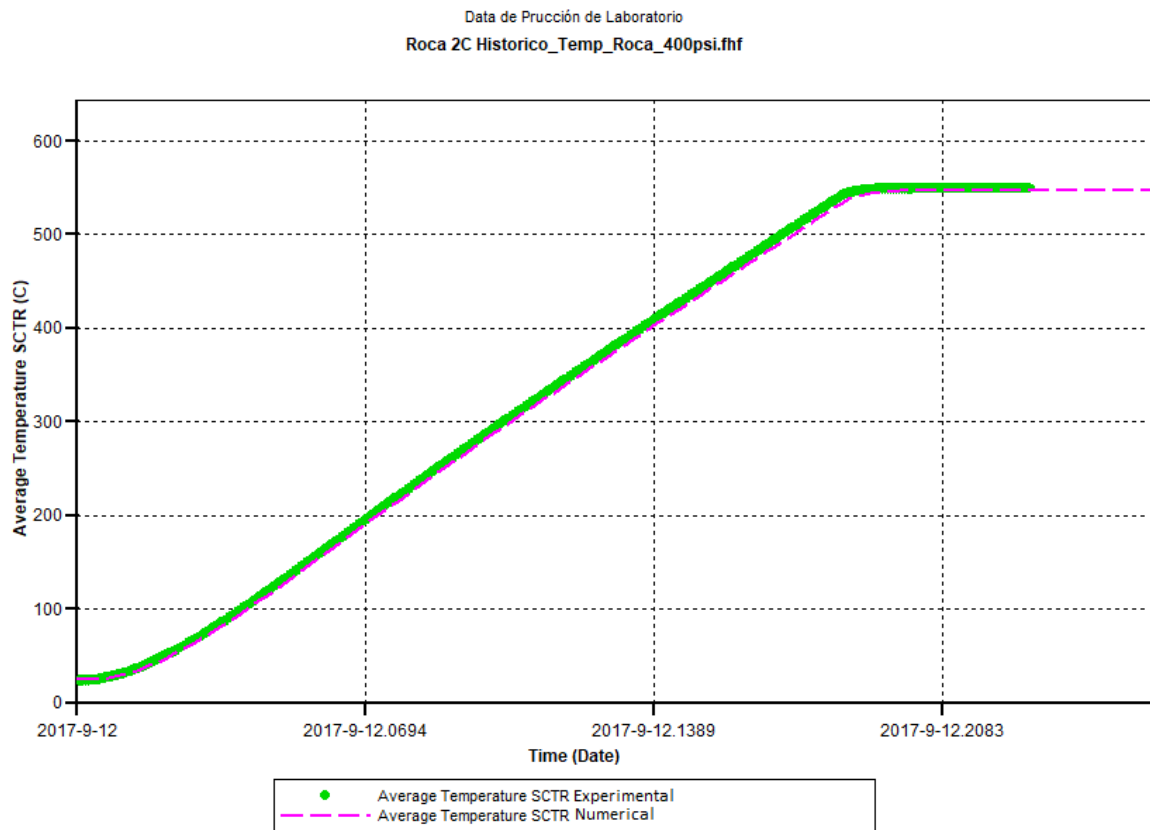
Figura 61. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado inicial).



El comportamiento simulado no se ajusta con el obtenido experimentalmente para la prueba realizada. Con la cinética determinada inicialmente no es posible representar los dos picos característicos de las regiones de oxidación a alta y baja

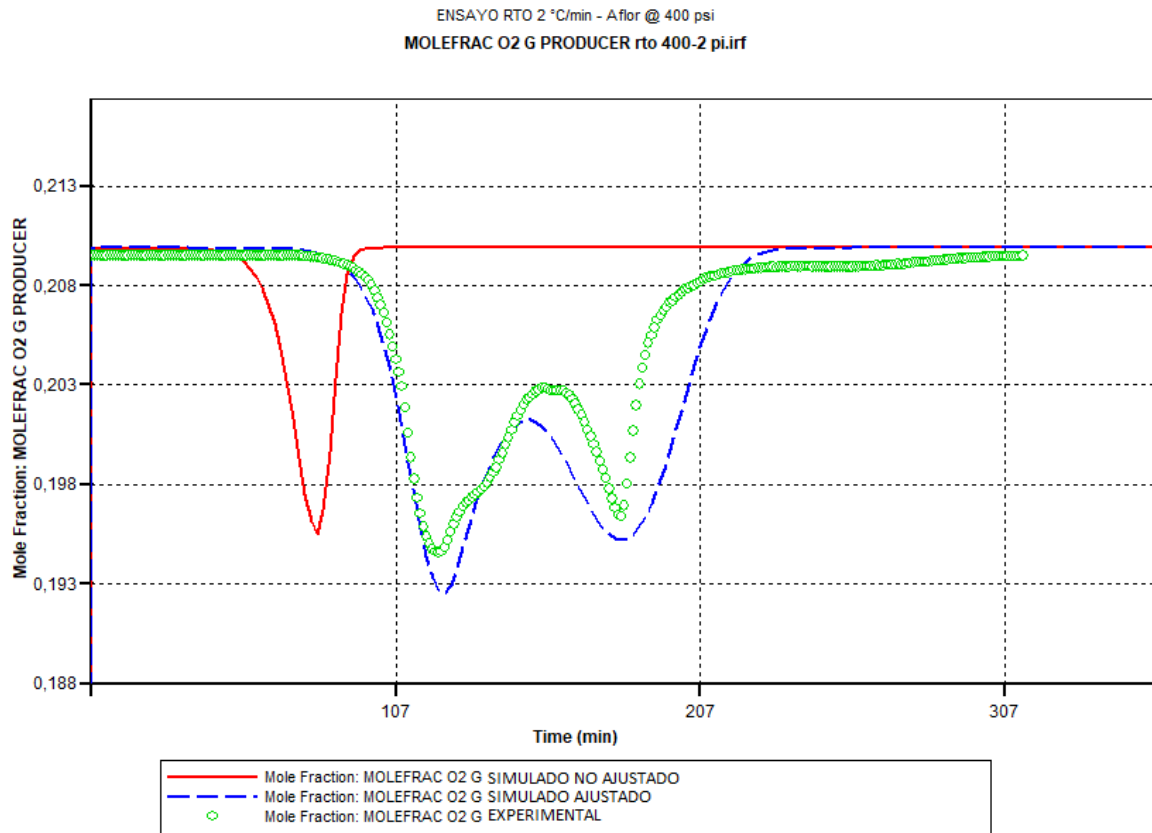
temperatura, así como el tiempo en el cual se da inicio a la oxidación. Para asegurar que las diferencias se deban al no ajuste de los parámetros cinéticos, se graficó el perfil de temperaturas simulado y experimental. Los resultados muestran que la rampa de temperatura se reprodujo de forma adecuada en el modelo de simulación (Figura 62).

Figura 62. Temperatura de la muestra para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado).



Para alcanzar el ajuste, la metodología empleada por Cinar (2011) y Padilla (2016) fue aplicada, sin embargo, la única variable de ajuste que se tuvo en cuenta en para investigación fue el factor de frecuencia. Tras realizar el respectivo procedimiento, el ajuste alcanzado se muestra en la figura 63.

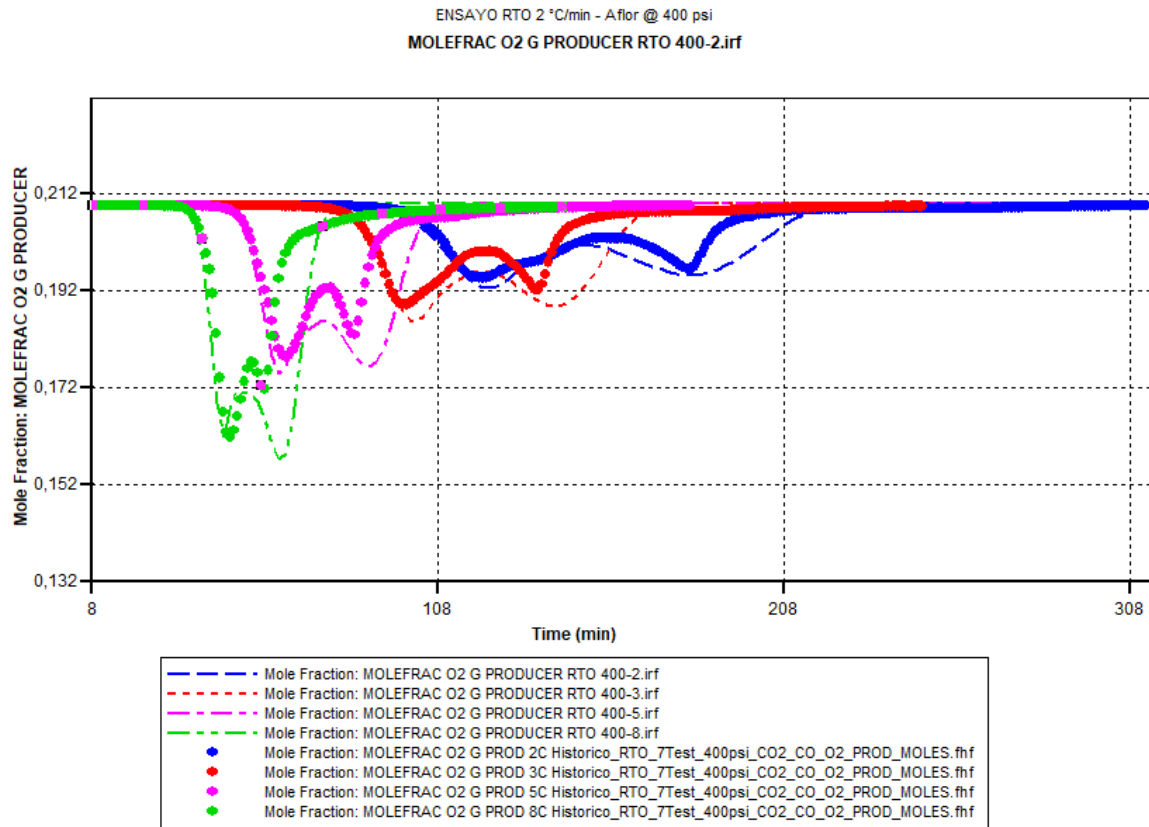
Figura 63. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental, simulado no ajustado y ajustado).



Puede apreciarse un ajuste aceptable del comportamiento oxidativo a una tasa de 2°C/min y una presión de 400 PSI. Este ajuste, como se mencionó anteriormente, fue alcanzado únicamente mediante la modificación de los valores de factor preexponencial de las reacciones. Por su parte el comportamiento de las demás tasas de calentamiento se muestra en la figura 64. Para todas las tasas de calentamiento, se empleó el mismo esquema de reacciones y la misma cinética, y se logró reproducir la ocurrencia de los dos picos de consumo de oxígeno y los tiempos de ocurrencia para cada régimen de temperatura. Sin embargo, al aumentar la tasa de calentamiento es difícil experimentalmente identificar los dos picos, llegándose a observar finalmente un único pico de oxidación. Este comportamiento

se presenta debido a que experimentalmente, el combustible “coque 1” se deposita gracias a la liberación energética que ocurre como resultado de las reacciones de LTO y HTO que ocurren paralelamente en el sistema. El esquema de reacción ingresado en el modelo numérico por su parte asume que el proceso se da en serie lo que impide en cualquiera de los casos evaluados, la aparición de un único pico de consumo. Aun así, los tiempos de ocurrencia para las regiones de oxidación son representativos del comportamiento físico obtenido.

Figura 64. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2 a 8°C/min y una presión de 400 PSI (Experimental y simulado ajustado).



Los valores de factor preexponencial finales obtenidos del ajuste de las pruebas a la presión de 400 PSI se muestran en la tabla 10.

Tabla 18. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 400 PSI.

Reacción	A [s^{-1}]
Adición	1100000
Combustión LTO	53
Craqueo Térmico	12000
Combustión HTO	800

4.3. AJUSTE PRUEBAS A 1000 PSI

Se realizó la simulación de las pruebas realizadas a una presión de 1000 PSI con los datos de cinética finales obtenidos en el ajuste del set a 400 PSI. La presión del reactor se fijó en el valor correspondiente, con una tasa de inyección de aire de 12.83 SLPM. Los resultados obtenidos de fracción molar de oxígeno a la salida para la primera simulación del set se muestran en la figura 65. Aunque el comportamiento simulado inicial es mucho más acertado a comparación del obtenido en el ajuste a 400 PSI, es necesario realizar el mismo procedimiento con el objetivo de encontrar un ajuste más aceptable. El nuevo comportamiento mostrado en la figura 67, ajusta de mejor manera la oxidación en ambos regímenes, especialmente en el de oxidación a baja temperatura, por su parte la oxidación a alta temperatura se ajusta en los tiempos de aparición y picos de consumo, aunque no fue posible ajustarlo en la misma proporción alcanzada para la LTO.

Figura 65. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI, experimental y simulado inicial.

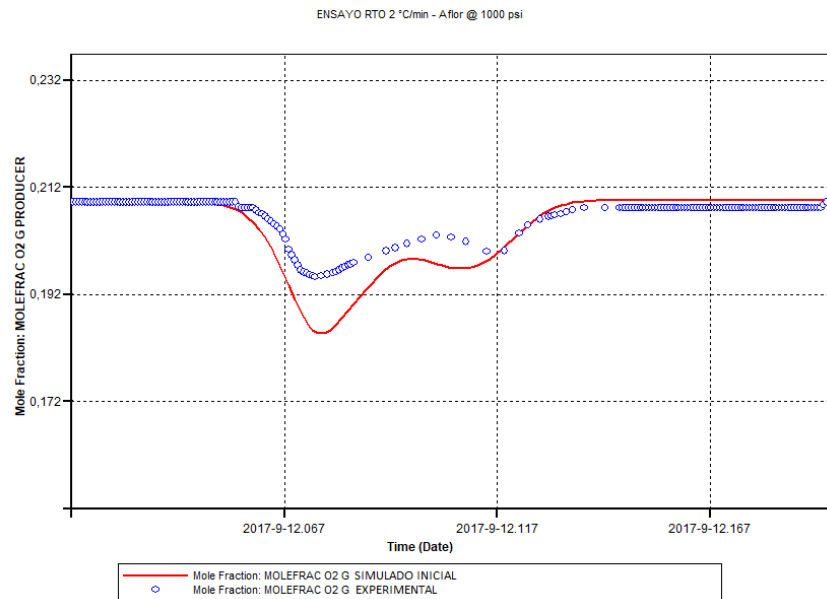
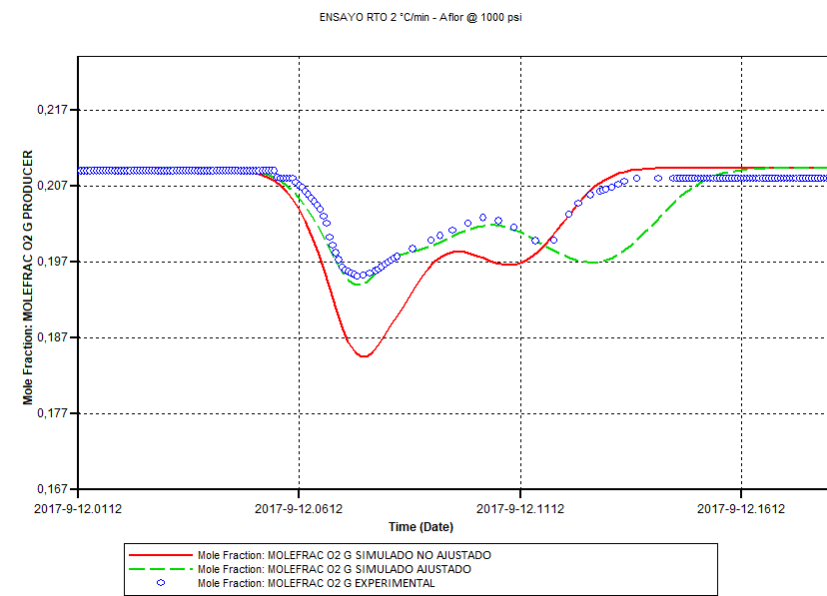
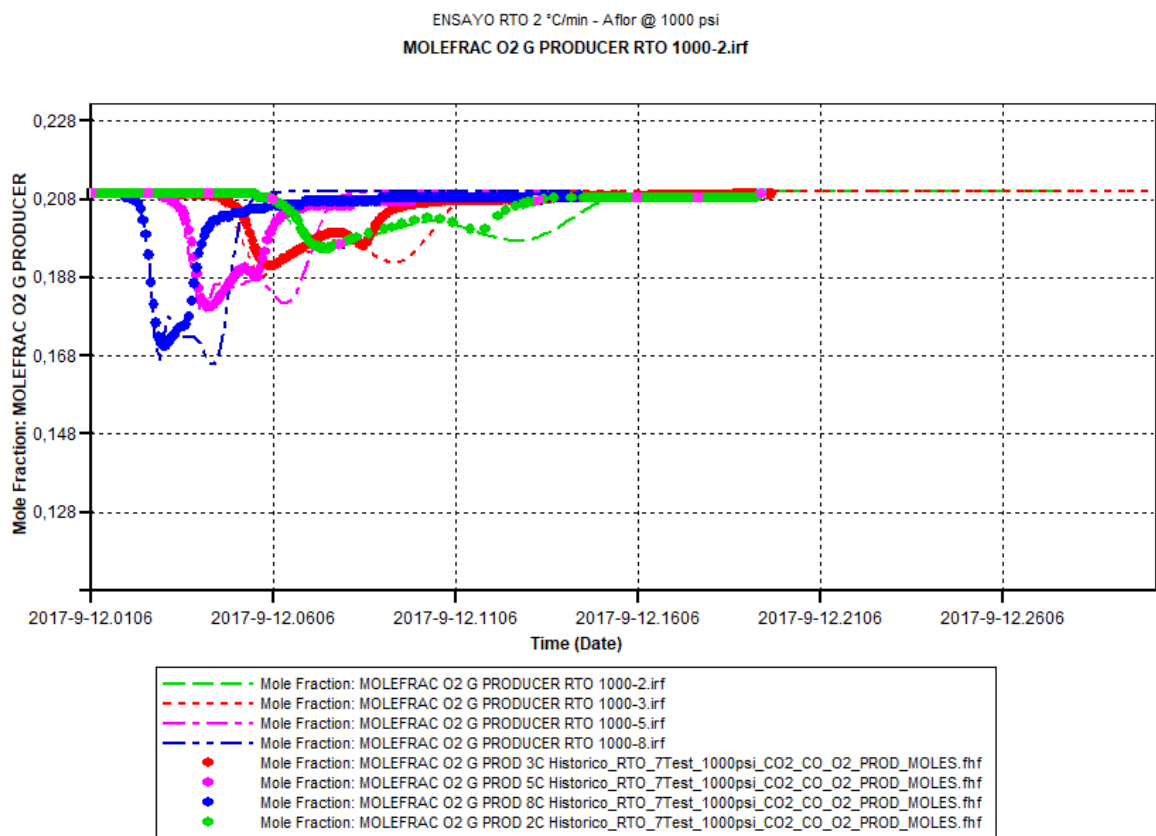


Figura 66. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI, experimental, simulado inicial y simulado ajustado.



La figura 67 muestra el ajuste obtenido para las demás tasas de calentamiento analizadas, de forma general los comportamientos pueden ser considerados aceptables, sin embargo, como en el set de 400 PSI a medida que aumenta la tasa de calentamiento es difícil representar de manera adecuada el comportamiento oxidativo.

Figura 67. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2 a 8°C/Min y una presión de 1000 PSI (Experimental y ajustado).



Finalmente, los nuevos valores de factor preexponencial para cada una de las reacciones involucradas se muestran en la tabla 11.

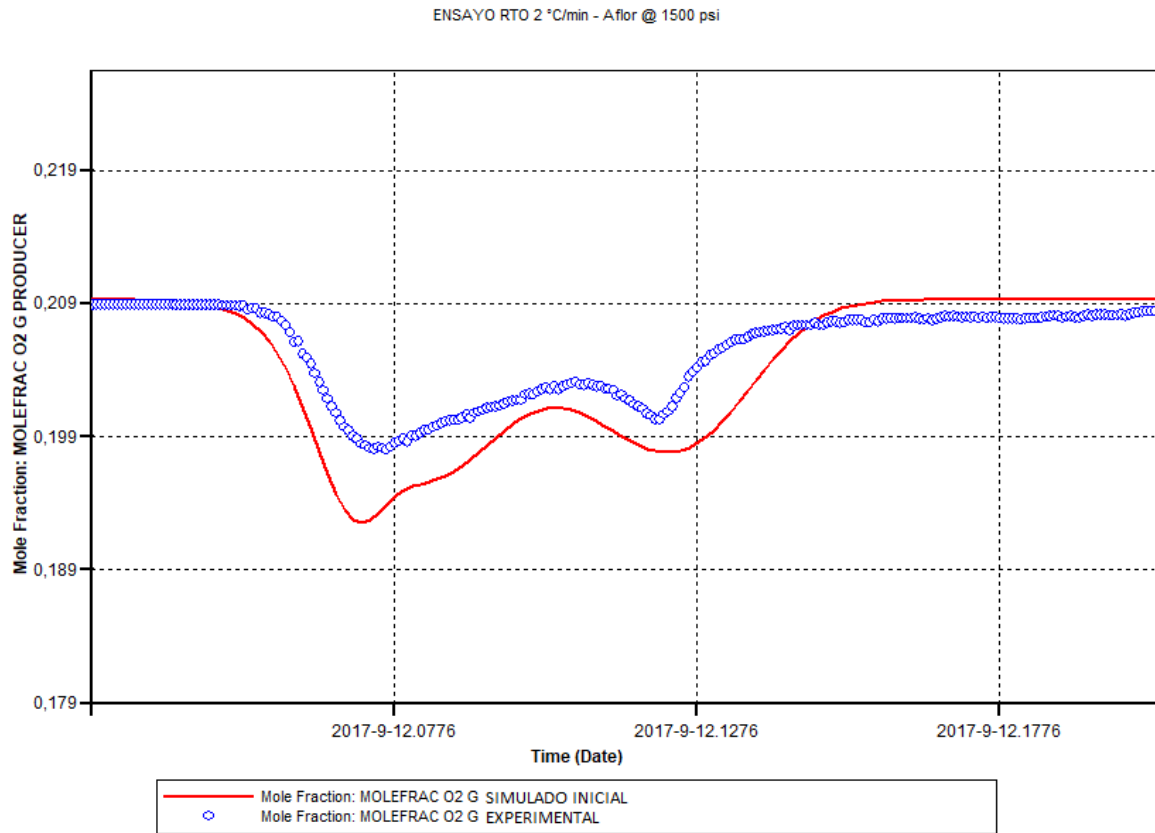
Tabla 19. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 1000 PSI.

Reacción	A [s^{-1}]
Adición	1300000
Combustión LTO	33
Craqueo Térmico	18000
Combustión HTO	450

4.4. AJUSTE PRUEBAS 1500 PSI

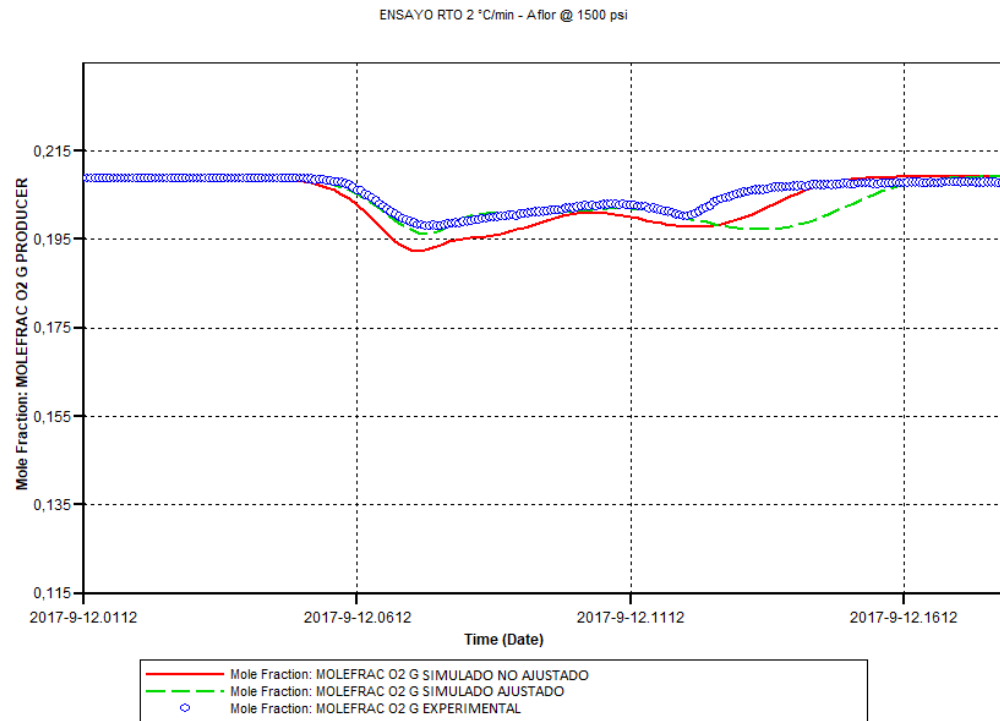
Se realizó la simulación de las pruebas realizadas a una presión de 1500 PSI con los datos de cinética finales obtenidos en el ajuste del set a 1000 PSI. La presión del reactor se fijó en el valor correspondiente, con una tasa de inyección de aire de 12.83 SLPM. Los resultados obtenidos de fracción molar de oxígeno a la salida para la primera simulación del set se muestran en la figura 68.

Figura 68. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI (Experimental y simulado inicial).



Nuevamente vemos un comportamiento bastante similar, sin embargo, el consumo de oxígeno simulado siempre se encuentra por encima del experimental en todos los regímenes de reacción. Así mismo en la simulación el inicio de las reacciones de adición se da a tiempos más tempranos que en la experimentación. El mismo procedimiento realizado en los anteriores sets se repite para estos ensayos, los resultados del nuevo ajuste se muestran en la figura 69.

Figura 69. Consumo de oxígeno para el ensayo RTO llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min y una presión de 1000 PSI experimental, simulado inicial y simulado ajustado.



Finalmente, los nuevos valores de factor preexponencial para cada una de las reacciones involucrada se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones a una presión de 1500 PSI.

Reacción	A [s^{-1}]
Adición	2400000
Combustión LTO	5
Craqueo Térmico	25000
Combustión HTO	55

4.5. CONSTRUCCIÓN DE UNA RELACIÓN MATEMÁTICA ENTRE LA PRESIÓN Y EL FACTOR PREEXPONENCIAL PARA EL CRUDO PESADO COLOMBIANO

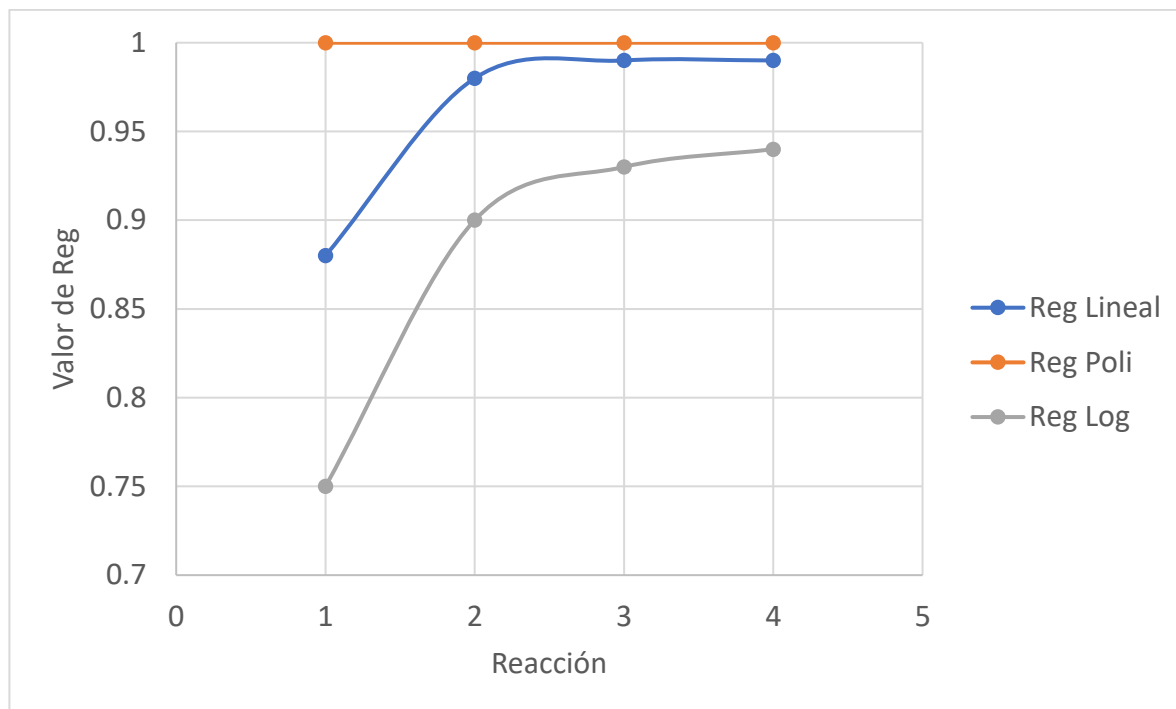
Una vez los valores de factor preexponencial fueron determinados para los tres puntos de presión evaluados, fue posible encontrar una relación matemática que permitiera al ser ingresada al simulador numérico de yacimientos, representar el cambio en el comportamiento oxidativo con el cambio en la presión del sistema. Esta ecuación debe ajustarse de la mejor forma posible a los valores determinados en el ajuste anterior. Tres formas matemáticas fueron evaluadas para encontrar una ecuación que se ajustara a los datos mencionados: la ecuación lineal, la polinómica y la exponencial. La tabla 21 muestra las expresiones matemáticas resultantes de aplicar líneas de tendencia lineales, polinómicas y logarítmicas a la serie de datos de presión vs factor de frecuencia A para cada una de las reacciones.

Tabla 21. Valores de A ajustado para las cuatro reacciones mediante ecuaciones lineales, polinómicas de grado dos y logarítmicas.

	ALTO (1)	CLTO (2)	IT (3)	HTO (4)
Lineal	$A=1,159.34P + 512,637.36$	$A=-0.0433P + 72.18$	$A=11.758P + 6,967$	$A= -0.6742P + 1,086.7$
Polinómica (2)	$A = 1.364P^2 - 1409.09P + 1,445,454.6$	$A= -0.0000206P^2 - 0.00445P + 58.1$	$A= 0.003636P^2 + 4.91P + 9,454.73$	$A = - 0.0001878P^2 - 0.3263P + 958.18$
Logarítmica	$A=871,904.57\ln(P) - 4,241,106.38$	$A=-33.85\ln(P) + 258.39$	$A=9,276.1\ln(P) - 44,164.21$	$A=-532.33\ln(P) + 4024,28$

Los valores de regresión obtenidos para cada una de las expresiones mostradas en la tabla 21 se muestran en la figura 70.

Figura 70. Valores de regresión obtenidos para las doce expresiones propuestas en la tabla 13.



La regresión de la función polinómica se ajusta perfectamente a la totalidad de los datos de presión vs frecuencia para las cuatro reacciones analizadas. Por su parte las funciones logarítmicas y lineales se aproximan de manera aceptable en el caso de la ecuación de combustión HTO y pirólisis, sin embargo, en las reacciones de adición y combustión LTO se desvían considerablemente a comparación del caso polinomial. Finalmente, el uso de funciones logarítmicas es la opción que más se aleja de los datos de P vs A analizados. Por otra parte, debido al número de puntos involucrados en la experimentación los cuales fueron tres para cada una de las reacciones analizadas, las ecuaciones polinomiales de segundo orden se ajustan perfectamente. Gráficamente este comportamiento puede observarse para cada una las aproximaciones con respecto al caso base en las figuras 71 a 73.

Figura 71. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción de adición.

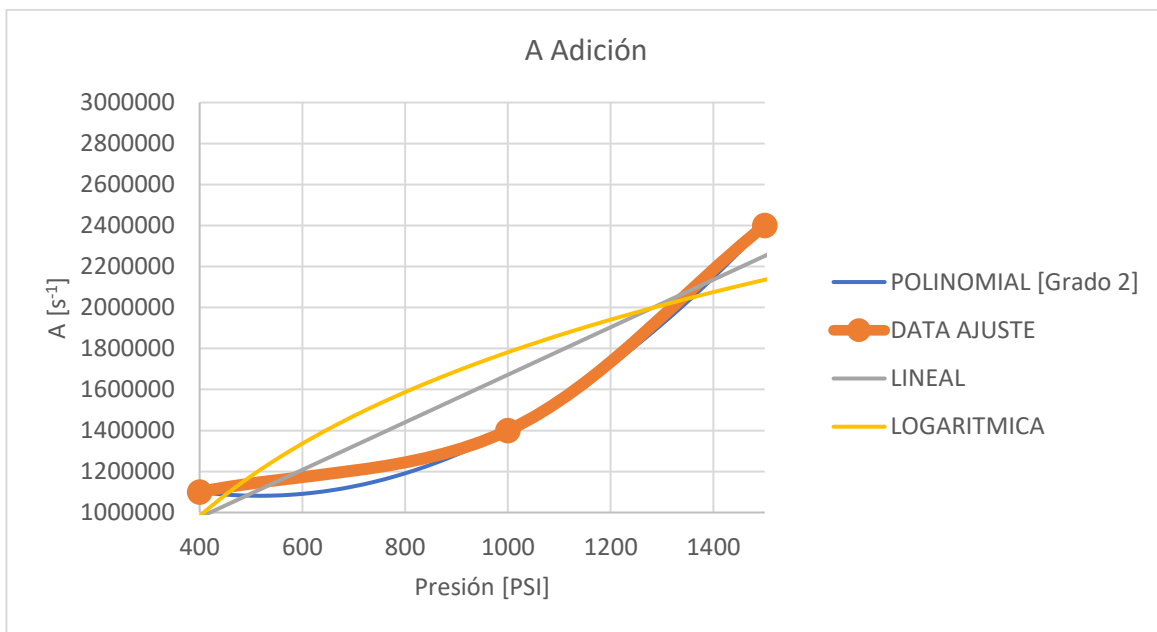


Figura 72. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción CLTO.

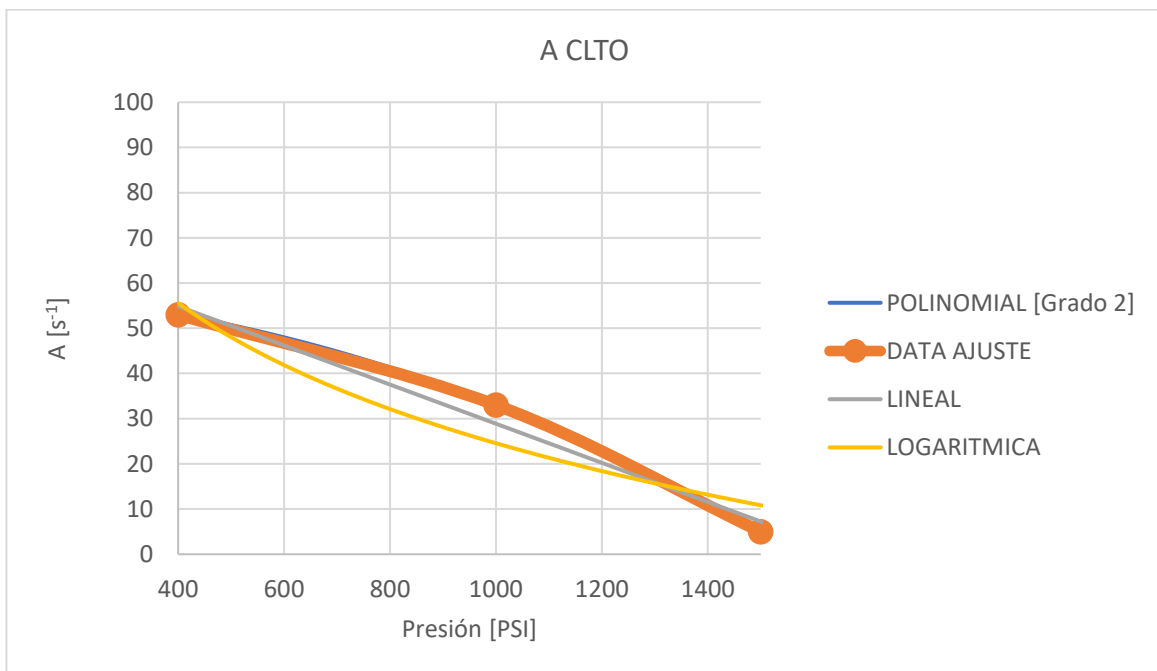


Figura 73. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción de IT.

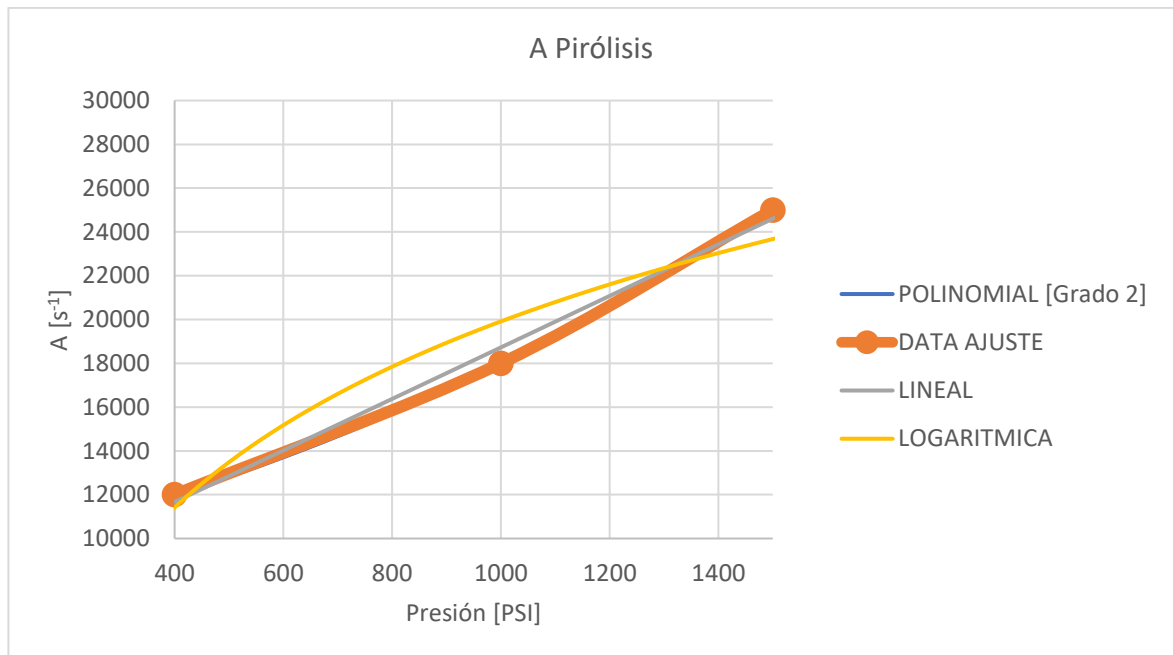
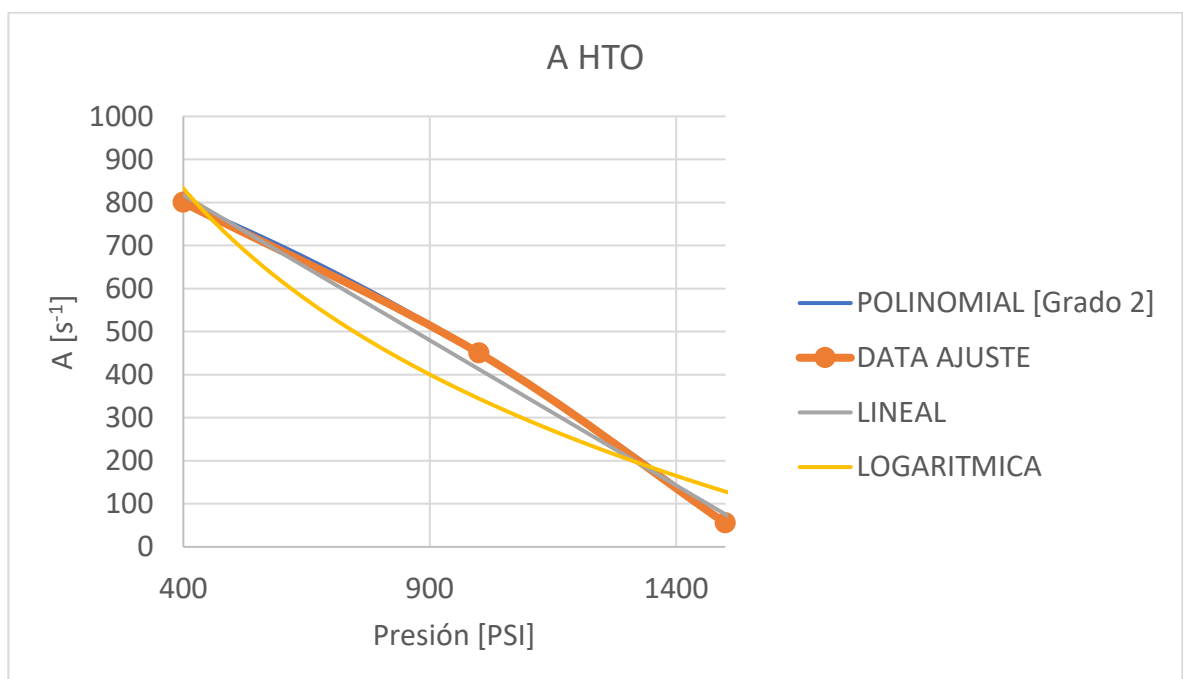


Figura 74. Comportamiento de las funciones lineal, polinómica y logarítmica con respecto a los datos de ajuste del factor preexponencial para la reacción HTO.



Cabe mencionar, que, si más puntos hubieran sido involucrados en el análisis, es probable que la ecuación polinómica no hubiera sido la más adecuada para el modelamiento matemático del cambio en el factor preexponencial con la presión. Partiendo del análisis de los valores de regresión y los comportamientos mostrados en las anteriores figuras, las ecuaciones polinomiales de segundo orden mostradas en la tabla 13 son seleccionadas para el modelamiento del cambio en el factor de frecuencia con respecto a la presión de los experimentos. Las expresiones finales se muestran a continuación:

Adición $A = 1.364P^2 - 1,409.09P + 1,445,454.6$

CLTO $A = -0.0000206P^2 - 0.00445P + 58.1$

IT $A = 0.003636P^2 + 4.91P + 9,454.73$

CHTO $A = -0.0001878P^2 - 0.3263P + 958.18$

4.6. VALIDACIÓN DE LA RELACIÓN MATEMÁTICA EN EL MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA

Para la validación de la relación matemática, fue necesario tabular la dependencia del factor A con la presión entre los valores de 400 y 1500 PSI. Para su ingreso, fue necesario convertir los valores de presión de PSI a kPa. La tabla 22 muestra los valores obtenidos tras la aplicación de las funciones para cada reacción vs la presión en kPa.

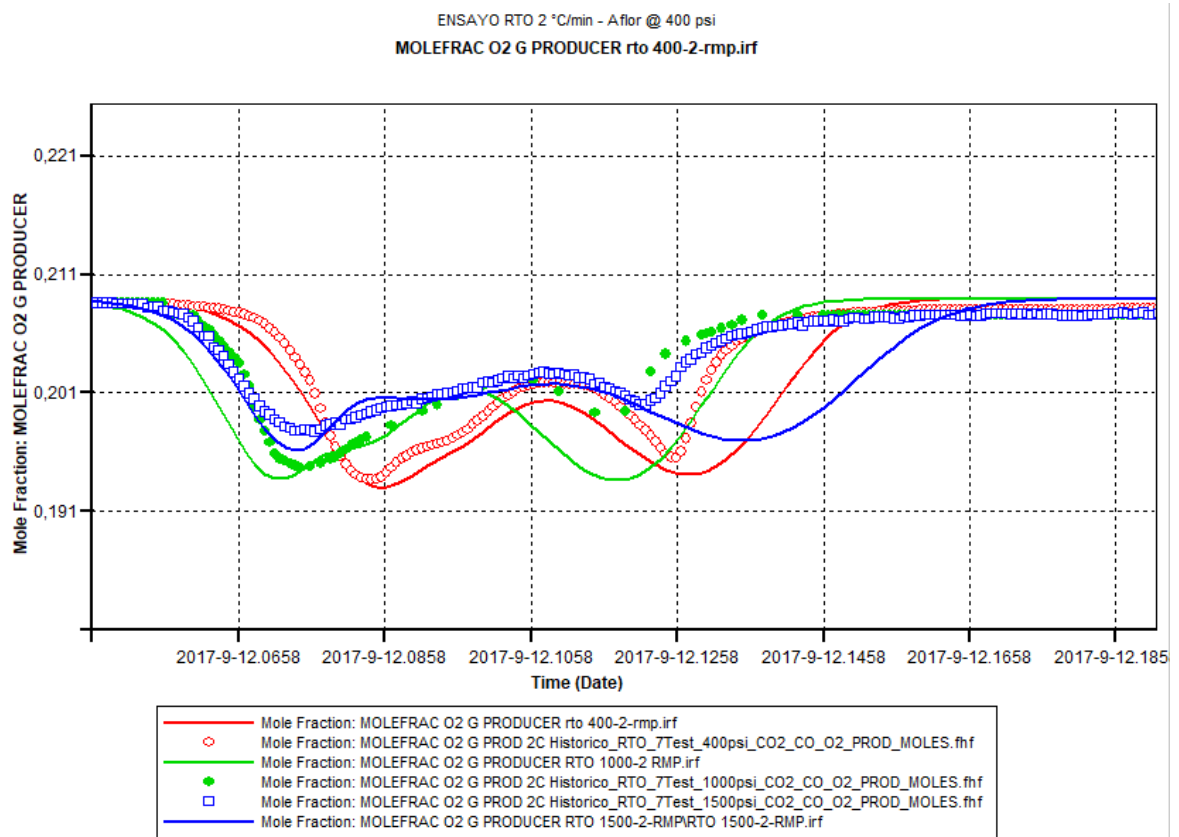
Tabla 22. Valores de tabulados de factor de frecuencia vs presión obtenidos tras aplicar las ecuaciones polinómicas de segundo grado.

PRESIÓN [KPA]	A ADICIÓN	A CLTO	A IT	A CHTO
2619.986	1106962	53.4105592	11845.3784	809.34768
2895.774	1094246.4	52.571804	12158.1304	790.52608
3171.562	1085895.6	51.6671092	12482.5176	771.10352
3447.35	1081909.6	50.696475	12818.54	751.08
3723.138	1082288.4	49.6599012	13166.1976	730.45552
3998.926	1087032	48.557388	13525.4904	709.23008
4274.714	1096140.4	47.3889352	13896.4184	687.40368
4550.502	1109613.6	46.1545428	14278.9816	664.97632
4826.29	1127451.6	44.854211	14673.18	641.948
5102.078	1149654.4	43.4879396	15079.0136	618.31872
5377.866	1176222	42.0557288	15496.4824	594.08848
5653.654	1207154.4	40.5575784	15925.5864	569.25728
5929.442	1242451.6	38.9934884	16366.3256	543.82512
6205.23	1282113.6	37.363459	16818.7	517.792
6481.018	1326140.4	35.66749	17282.7096	491.15792
6756.806	1374532	33.9055816	17758.3544	463.92288
7032.594	1427288.4	32.0777336	18245.6344	436.08688
7308.382	1484409.6	30.183946	18744.5496	407.64992
7584.17	1545895.6	28.224219	19255.1	378.612
7859.958	1611746.4	26.1985524	19777.2856	348.97312
8135.746	1681962	24.1069464	20311.1064	318.73328
8411.534	1756542.4	21.9494008	20856.5624	287.89248
8687.322	1835487.6	19.7259156	21413.6536	256.45072
8963.11	1918797.6	17.436491	21982.38	224.408
9238.898	2006472.4	15.0811268	22562.7416	191.76432
9514.686	2098512	12.6598232	23154.7384	158.51968
9790.474	2194916.4	10.17258	23758.3704	124.67408
10066.262	2295685.6	7.61939724	24373.6376	90.22752
10342.05	2400819.6	5.000275	25000.54	55.18

Los valores indicados en la tabla fueron ingresados para cada reacción en la sección indicada en la figura 55 o mediante el uso de la keyword FREQFACP. La figura 75

muestra los resultados de la implementación de la relación matemática en los experimentados llevado a cabo a una tasa de calentamiento de 2°C/min a las presiones de 400, 1000 y 1500 PSI. Efectivamente la relación reproduce de manera adecuada el ajuste realizado entre la presión y el factor preexponencial dentro del rango evaluado en la investigación.

Figura 75. Consumo de oxígeno para los ensayos RTO llevados a cabo a tasas de calentamiento de 2°C/min y las tres presiones evaluados en los experimentos (Experimental y ajustado con la relación matemática).



Aunque el ajuste fue final alcanzable se consideró aceptable, fue complicado realizar un ajuste perfecto de las cantidades de oxígeno consumido teniendo en cuenta el amplio rango de tasas de calentamiento analizados y la utilización de un único parámetro de ajuste como es el factor de frecuencia. Así mismo, el hecho de seleccionar y no proponer un esquema de reacción dificulta ajustar aún más es

comportamiento. Una forma de remediar este comportamiento es mejorar el esquema de reacciones seleccionado mediante la modificación, adición o supresión de una de las reacciones. Otra opción puede ser alterar los valores de coeficientes estequiométricos para las reacciones HTO, aunque esto va en contra de la metodología de ajuste en este trabajo propuesta.

5. CONCLUSIONES

La presión total y parcial del sistema no afectó de manera significativa la estequiometría de las reacciones involucradas en el proceso CIS para el crudo pesado colombiano, esto pudo evidenciarse al evaluar el comportamiento de las relaciones estequiométricas, la cantidad de oxígeno consumido y el combustible depositado para el intervalo de presión entre de 400 y 1500 PSI.

El cambio en la presión total del sistema no alteró el sistema oxidativo cuando los valores de presión parcial del oxígeno se mantuvieron constantes. Esto pudo comprobarse al realizar experimentos RTO a diferentes concentraciones de oxígeno en la corriente de entrada del reactor.

El cambio en el valor de presión parcial de los experimentos afectó el comportamiento del fingerprint isoconversional para los tres valores de presión analizados, disminuyendo los valores de energía de activación aparentes hasta en un 40000 J/Mol entre 1500 y 400 PSI, este cambio se le atribuye al efecto directo sobre la velocidad de reacción que ejerce el cambio en la presión parcial del sistema de acuerdo con la teoría de Arrhenius.

La relación matemática propuesta en esta investigación, pudo representar de manera aceptable el comportamiento oxidativo del crudo pesado colombiano bajo diferentes escenarios de presión entre los 400 y 1500 psi, mediante la utilización del parámetro cinético de factor de frecuencia como valor de ajuste

6. RECOMENDACIONES

Las condiciones de alta presiones y tasas de calentamiento limitaron la utilización de más de la mitad de las pruebas RTO analizadas en este trabajo de investigación, se sugiere para próximas investigaciones replicar el set a tasas de calentamiento que oscilen entre los 1 y 5 °C/Min como máximo.

Debido a que la condición de presión del yacimiento de crudo pesado colombiano sigue descendiendo, se recomienda realizar este mismo estudio a presiones inferiores a los 400 PSI, así como validar el modelo cinético aquí propuesto mediante el ajuste numérico de una prueba de tubo de combustión.

Replicar la metodología propuesta en este trabajo de investigación en diferentes crudos pesado, para relacionar no solo la presión del yacimiento sino valores como el grado API, contenido de asfáltenos entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

BAGCI A.S. Combustion Reaction Kinetics in Limestones Containing Heavy Oils, Middle East Technical U. Manama, March 1997.

BAZARGAN, M. "NonArrhenius Kinetics for Reactive Transport Simulations of in Situ Combustion." Journal of Petroleum Science and Engineering 157 (September 2017)

BELGRAVE J., MOORE G., URSENBACH M. and BENNION W. "A comprehensive Approach in situ combustion modeling. Department of chemical & petroleum engineering". University of Calgary. Calgary Alberta Canada. SPE 20250. Advance technology series. Vol 1. April 1990

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

BUTLER, R.M., Thermal Recovery of Oil and Bitumen. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.

CAZARES-CANDIA O. "Effect of Pressure and Air flow rate on In Situ Combustion Experiments of Heavy Oil" SPE 153473 2012

CINAR, Murat. "Isoconversional Kinetic Analysis of the Combustion of Heavy Hydrocarbons". March. 2009

CINAR, Murat. "Kinetics of crude oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. A Dissertation". August. 2011

CINAR, Murat. "Assessing the Consistency of Measurements and Models for the Kinetics of In Situ Combustion", Istanbul Technical University, Istanbul, September 2015.

CHEN, Bo. "Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. A Dissertation." November. 2012.

CINAR, Murat. "Effect of Pressure on the Isoconversional In Situ Combustion Kinetic Analysis of Bati Raman Crude Oil" February. 2016

FASSIHI M.R. William E. Brigham, Reaction Kinetics of In-Situ Combustion: Part 1- Observations, Stanford University, August 1984.

GREAVES M. "Factorial Experiments in In Situ Combustion". April 1990

ISLAM, M. R. "State-Of-Art of In-Situ Combustion Modeling and Operations". NOVA/Husky Research; University of Calgary; University of Alberta. SPE 18755. 1989

LÓPEZ, Ing I, and Ing L Borzacconi. 2009. "INTRODUCCIÓN AL DISEÑO DE REACTORES 2009

MOORE R.G. J.D.M. Belgrave, * Raj Mehta, * Matt Ursenbach, C.J. Laureshen, * and Kejia X, Some Insights Into the Low-Temperature and High-Temperature In-Situ Combustion Kinetics, U. of Calgary, April 1992.

NISSEN, Anna. "Upscaling Kinetics for Field-Scale In Situ Combustion Simulation" Stanford University, May 2015.

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

PADILLA, Jorge. "Desarrollo de un modelo cinético a partir de análisis isoconversional para describir un proceso de combustión in situ" Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2016.

SARATHI, Partha S. "In situ Combustion Handbook. Principles and Practices". Tulsa, Oklahoma: January 1999. (BDM Petroleum Technologies) NIPER/BDM-0374

WILSON Lawrence. "Some effects of pressure on forward and reverse combustion" May 1963.

VOSSOUGH, Shapour. "Kinetics of Crude-Oil Coke Combustion" University of Kansas, May 1989.

VYAZOVKIN, S., Isoconversional kinetics in: The handbook of thermal analysis & calorimetry. Vol.5 Eds. M.E. Brown, P.K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam, 2008

VYAZOVKIN S. Chapter 4: Modern isoconversional kinetics, pp. 131-132 in: "The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol.6, Enero 2018.

ZHAO, R.B., Cheng, Huang, "An experimental investigation of the In Situ Combustion Behavior of Zaramay Crude Oil" China University of Petroleum, Beijing, April 2013.