

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMO  
HERRAMIENTA DIAGNÓSTICO PARA UN MODELO CINÉTICO DE REACCIÓN  
PROPUESTO A UN PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* EN UN CRUDO  
COLOMBIANO**

**ANDRÉS FELIPE VARGAS MUÑOZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2016**

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMO  
HERRAMIENTA DIAGNÓSTICO PARA UN MODELO CINÉTICO DE REACCIÓN  
PROPUESTO A UN PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* EN UN CRUDO  
COLOMBIANO**

**ANDRÉS FELIPE VARGAS MUÑOZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniero de Petróleos**

**Director  
SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO  
Ingeniero de Petróleos, M.Sc**

**Codirector  
JAIR FERNANDO FAJARDO ROJAS  
Ingeniero químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2016**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Espíritu Santo que es la fuente de Sabiduría y conocimiento. Gracias por guiar mi vida, aconsejarme y caminar junto a mí.

A mi familia, quienes siempre me hicieron saber lo orgullosos que se sentían y con cada palabra me animaron a seguir adelante.

Al Grupo de Recobro Mejorado por cada experiencia vivida, han sido parte fundamental en este proceso de aprendizaje y crecimiento tanto personal como profesional.

## DEDICATORIA

*A mi padre por su inagotable amor, esfuerzo y valentía que me ha demostrado siempre. Tan solo espero devolverte un poco de lo mucho que has dado por mí.*

*A mi madre por no solo darme la vida si no estar ahí en cada momento importante para mí. Gracias por ser esa mujer intercesora, tus oraciones han dado fruto.*

*Al amor de mi vida, que siempre creyó en mí y en lo que podía llegar a lograr. Aún faltan metas más grandes por alcanzar de tu mano y siempre de la de Dios.*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	15
<b>1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>.....</b>	<b>17</b>
1.1. PROCESO DE COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i> .....	17
1.2. REACCIONES QUÍMICAS ASOCIADAS A CIS .....	18
1.2.1. Reacciones LTO. ....	18
1.2.2. Reacciones de formación de combustible .....	19
1.2.3. Reacciones HTO.....	20
1.3. MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN PARA CIS .....	21
1.4. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN CIS .....	25
1.4.1 Métodos convencionales .....	29
<b>2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES.....</b>	<b>30</b>
2.1. MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN .....	32
2.2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES INTEGRALES.....	33
2.2.1. Método KAS.....	35
2.2.2. Método OFW .....	35
2.3. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DE VYAZOVKIN .....	36
2.3.1. Método isoconversional Vyazovkin (1984).....	36
2.3.2. Método isoconversional avanzado Vyazovkin (2001) .....	37
2.4. APLICACIONES A CIS .....	38
2.4.1. Identificación de regímenes de reacción.....	38
2.4.2. Herramienta de <i>Screening</i> .....	41
2.4.3. Selección entre un buen y un mal candidato CIS .....	44
2.4.4. Plantear esquemas de reacción. ....	46
<b>3. MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA.....</b>	<b>48</b>
3.1. MODELO FÍSICO DE SIMULACIÓN .....	48
3.1.1. Configuración modelo base Cinar.....	49
3.1.2. Configuración modelo base Chen.....	51
3.1.3. Propiedades térmicas de la roca.....	52
3.2. DESARROLLO DEL MODELO DE SIMULACIÓN.....	54
3.2.1. Modelo cinético de reacción. ....	54
3.2.2. Propiedades de interacción roca-fluido.....	58
3.2.3. Parámetros operacionales .....	59

3.3.	AJUSTE DEL MODELO DE SIMULACIÓN.....	59
3.3.1.	Corridas iniciales usando el modelo validado para crudo pesado .....	60
3.3.2.	Nuevos casos propuestos para el ajuste de simulación .....	64
3.3.3.	Ajuste con datos experimentales .....	68
<b>4.</b>	<b>APLICACIÓN DEL MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMO HERRAMIENTA DIAGNÓSTICO.....</b>	<b>80</b>
4.1.	RESULTADOS DE SIMULACIÓN MODELO CRUDO COLOMBIANO.....	80
4.2.	VALIDACIÓN DEL MODELO CON EL MÉTODO ISOCONVERSIONAL ....	83
4.2.1.	Identificación de parámetros para la aplicación del método isoconversional .....	84
4.2.2.	Datos consistentes para la aplicación del principio isoconversional .....	86
4.2.3.	Aplicación del principio isoconversional.....	88
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>92</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>93</b>
	BIBLIOGRAFIA.....	94

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estudio de las reacciones CIS .....	24
<b>Figura 2.</b> Procedimiento Bousaid y Ramey .....	28
<b>Figura 3.</b> Principio isoconversional .....	31
<b>Figura 4.</b> Método isoconversional de Friedman .....	32
<b>Figura 5.</b> Identificación de reacciones dominantes .....	39
<b>Figura 6.</b> Identificación regímenes de reacción.....	40
<b>Figura 7.</b> Huella digital muestra con roca de yacimiento malla 10-16 y con arena malla 60 .....	42
<b>Figura 8.</b> Efecto de la arcilla en la matriz de la roca .....	43
<b>Figura 9.</b> Diferencia buen y mal candidato CIS.....	44
<b>Figura 10.</b> Diferencia buen y mal candidato CIS 2.....	45
<b>Figura 11.</b> Metodología para plantear esquemas de reacción consistentes .....	47
<b>Figura 12.</b> Grid radial .....	48
<b>Figura 13.</b> Configuración modelo base Cinar.....	49
<b>Figura 14.</b> Distribución del aceite y gas en el modelo base Cinar.....	50
<b>Figura 15.</b> Configuración modelo base Chen.....	51
<b>Figura 16.</b> Distribución del aceite y gas en el modelo base Chen.....	52
<b>Figura 17.</b> División por pseudocomponentes .....	56
<b>Figura 18.</b> Perfiles de temperatura corridas iniciales base Cinar .....	60
<b>Figura 19.</b> Perfiles de temperatura corridas iniciales base Cinar.....	61
<b>Figura 20.</b> Gases efluentes corridas iniciales base Cinar .....	61
<b>Figura 21.</b> Gases efluentes corridas iniciales base Chen .....	62
<b>Figura 22.</b> Fracción molar O <sub>2</sub> productor corridas iniciales base Cinar.....	62
<b>Figura 23.</b> Fracción molar O <sub>2</sub> productor corridas iniciales base Chen.....	63
<b>Figura 24.</b> Resultados caso 1 .....	65
<b>Figura 25.</b> Resultados caso 2 .....	65
<b>Figura 26.</b> Resultados caso 3 .....	66
<b>Figura 27.</b> Resultados caso 4 .....	66
<b>Figura 28.</b> Resultados caso 5 .....	67
<b>Figura 29.</b> Resultados caso 6 .....	67
<b>Figura 30.</b> Resultados ajuste a 1.74 K/min .....	69
<b>Figura 31.</b> Resultados ajuste a 1.92 K/min .....	71
<b>Figura 32.</b> Resultados ajuste a 2.13 K/min .....	73
<b>Figura 33.</b> Resultados ajuste a 2.4 K/min .....	75
<b>Figura 34.</b> Resultados ajuste a 2.74 K/min .....	77
<b>Figura 35.</b> Perfiles de temperatura modelo crudo colombiano.....	81
<b>Figura 36.</b> O <sub>2</sub> pozo productor modelo crudo colombiano .....	81
<b>Figura 37.</b> Producción CO <sub>2</sub> modelo crudo colombiano.....	82
<b>Figura 38.</b> Producción CO modelo crudo colombiano.....	82

<b>Figura 39.</b> Consumo de oxígeno vs tiempo.....	84
<b>Figura 40.</b> Conversión vs tiempo .....	85
<b>Figura 41.</b> Temperatura vs conversión.....	87
<b>Figura 42.</b> Ln (dx/dt) vs -1/RT .....	87
<b>Figura 43.</b> Comparación huella digital isoconversional .....	89
<b>Figura 44.</b> Huella digital isoconversional modelo crudo colombiano .....	89
<b>Figura 45.</b> Huella digital isoconversional con diferentes concentraciones de oxígeno .....	91

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Dimensiones modelo base Cinar.....	50
<b>Tabla 2.</b> Dimensiones modelo base Chen.....	52
<b>Tabla 3.</b> Propiedades térmicas de la roca .....	53
<b>Tabla 4.</b> Parámetros cinéticos modelo crudo pesado.....	55
<b>Tabla 5.</b> Componentes modelo crudo pesado.....	55
<b>Tabla 6.</b> Componentes modelo crudo colombiano .....	56
<b>Tabla 7.</b> Parámetros cinéticos modelo crudo colombiano .....	57
<b>Tabla 8.</b> End points curvas de permeabilidad relativa .....	58
<b>Tabla 9.</b> Parámetros operacionales.....	59
<b>Tabla 10.</b> Casos planteados para el ajuste de simulación.....	64
<b>Tabla 11.</b> Tasas de calentamiento casos de simulación .....	68

## LISTA DE ECUACIONES

<b>Ecuación 1.</b> Reacción química LTO .....	19
<b>Ecuación 2 .</b> Reacción química Formación de combustible.....	20
<b>Ecuación 3 .</b> Reacción química HTO.....	21
<b>Ecuación 4.</b> Esquema de reacción Hayashitani.....	21
<b>Ecuación 5.</b> Esquema de reacción Crookston .....	22
<b>Ecuación 6.</b> Esquema de reacción Adegbesan .....	22
<b>Ecuación 7.</b> Esquema de reacción Belgrave .....	23
<b>Ecuación 8,</b> Esquema de reacción Murat Cinar.....	25
<b>Ecuación 9.</b> Velocidad de reacción.....	27
<b>Ecuación 10.</b> Ecuación de Arrhenius.....	27
<b>Ecuación 11.</b> Modelo de reacción.....	27
<b>Ecuación 12.</b> Ecuación convencional de velocidad de reacción.....	27
<b>Ecuación 13.</b> Logaritmo ecuación convencional de velocidad.....	28
<b>Ecuación 14.</b> Logaritmo ecuación de Arrhenius .....	28
<b>Ecuación 15.</b> Origen método isoconversional.....	30
<b>Ecuación 16.</b> Método isoconversional de Friedman .....	32
<b>Ecuación 17.</b> Integral método isoconversional .....	33
<b>Ecuación 18.</b> Reordenamiento integral método isoconversional .....	33
<b>Ecuación 19.</b> Método isoconversional integral condiciones no isotérmicas.....	34
<b>Ecuación 20.</b> Tasa calentamiento lineal .....	34
<b>Ecuación 21.</b> Método isoconversional integral para experimentos de celda cinética.....	34
<b>Ecuación 22.</b> Aproximación KAS .....	35
<b>Ecuación 23.</b> Aproximación KAS a experimentos de celda cinética .....	35
<b>Ecuación 24.</b> Aproximación OFW .....	35
<b>Ecuación 25.</b> Aproximación OFW a experimentos de celda cinética .....	35
<b>Ecuación 26.</b> Método Vyazovkin (1984) .....	36
<b>Ecuación 27.</b> Minimización de la función .....	37
<b>Ecuación 28.</b> Método isoconversional avanzado Vyazovkin (2001) .....	37
<b>Ecuación 29.</b> Calculo de la conversión.....	84
<b>Ecuación 30.</b> Calculo del consumo de oxígeno .....	84

## RESUMEN

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMO HERRAMIENTA DIAGNÓSTICO PARA UN MODELO CINÉTICO DE REACCIÓN PROPUESTO A UN PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* EN UN CRUDO COLOMBIANO\*

AUTOR: ANDRÉS FELIPE VARGAS MUÑOZ\*\*

PALABRAS CLAVES: Combustión *in situ*, cinética de reacción, modelo cinético de reacción, principio isoconversional.

A pesar de que la combustión *in situ* (CIS) es considerada como un método EOR con un gran potencial; es mucho más complejo que otros métodos térmicos debido a la difícil comprensión de la cinética de reacción, los múltiples mecanismos de desplazamiento y a la intensa dinámica de cambio de fase. De hecho, la mayoría de los fracasos en los proyectos CIS son atribuidos a la imprecisión y/o carencia del estudio de la cinética debido a su complejidad y a la limitada capacidad experimental para identificar los mecanismos de reacción dominantes en el proceso.

Con el fin de evaluar el rendimiento CIS a escala de campo y realizar predicciones fiables con diferentes condiciones de operación, se debe construir un modelo cinético de reacción apropiado que permita representar el comportamiento oxidativo del crudo en estudio, en este sentido, es necesario contar con una herramienta de interpretación de datos que permita establecer la validez del modelo cinético de reacción planteado.

El principio isoconversional es un método prometedor que permite separar y descifrar las reacciones multi-etapa que complican el análisis de la cinética del proceso, proporcionando una herramienta de diagnóstico útil, que caracteriza las cualidades de combustión de los diferentes crudos. La técnica isoconversional, caracteriza la energía de activación efectiva frente a la conversión del aceite en un gráfico denominado “fingerprint” isoconversional; el cual es único e irrepetible para cada tipo de crudo, aunque todos los crudos deben exhibir una tendencia similar. De esta forma se pretende establecer la validez de un modelo cinético de reacción, que debe ser capaz de reproducir mediante simulación numérica de yacimientos una tendencia similar a la de un “fingerprint” isoconversional obtenido experimentalmente, en caso de no contar con el real, como es el caso de estudio.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas

## ABSTRACT

TITLE: ISOCONVERSIONAL METHOD IMPLEMENTATION AS A DIAGNOSTIC TOOL FOR A REACTION KINETIC MODEL PROPOSED FOR A COLOMBIAN OIL IN SITU COMBUSTION PROCESS\*

AUTHOR: ANDRÉS FELIPE VARGAS MUÑOZ\*\*

KEY WORDS: In situ combustion, kinetic reaction, kinetic model reaction, isoconversional principle.

Although in situ combustion (ISC) is considered as a great potential EOR method it is more complex than other thermal methods because of the difficult understanding of the reaction kinetics, the multiple displacement mechanisms and intensively changing phase dynamics. In fact, most failed ISC projects are attributed to the inaccuracy and / or lack of study of the kinetics due to its complexity and limited experimental capacity to identify dominant reaction mechanisms in the process.

In order to evaluate field-scale ISC performance and make reliable predictions under different operating conditions is important to build a suitable reaction kinetic model that allow represent oil oxidative behavior. In this sense, it is necessary to have a data interpretation tool in order to establish the validity of the kinetic reaction model proposed.

The isoconversional principle is considered as a promising method for identifying the complicated multi-component, multi-step reaction kinetics during the ISC process, being a model-free data interpretation method that naturally separates activation energy from the reaction model. The isoconversional technique characterizes the effective activation energy versus oil conversion on a graph called "isoconversional fingerprint" which is unique and unrepeatable for each type of crude, but all should exhibit a similar trend. From this, we pretend to establish the validity of a kinetic reaction model that should be able to reproduce by numerical reservoir simulation a similar trend to an isoconversional fingerprint obtained experimentally in case of not having the real as is the case of study.

---

\* Degree project

\*\* Physico-Chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School

Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro. Co-Director: Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha empezado a dar valor agregado a la extracción de crudo pesado como una alternativa viable para el sostenimiento de la industria petrolera. Los crudos pesados se caracterizan por su baja movilidad a condiciones de yacimiento debido a su alta viscosidad, por lo cual se han venido desarrollando métodos térmicos EOR que permitan su extracción.

La combustión *in situ* (CIS) es una técnica de recuperación térmica de crudos pesados que, a grandes rasgos, permite reducir la viscosidad del aceite producto de reacciones altamente exotérmicas que se generan al entrar en contacto el hidrocarburo y un agente oxidante inyectado al yacimiento. A pesar de que CIS es considerado como un método EOR con un gran potencial, es mucho más complejo que otros métodos térmicos, debido principalmente a la cinética de reacción. De hecho, la mayoría de los fracasos en los proyectos CIS son atribuidos a la imprecisión y/o carencia del estudio cinético dado su complejidad y la limitada capacidad experimental para identificar los mecanismos de reacción dominantes. En consecuencia, estudiar la cinética de reacción de la oxidación del crudo en el medio poroso juega un papel fundamental para optimizar las operaciones en campo.

El estudio de la cinética de reacción del proceso CIS, se basa en la construcción de un modelo cinético que permita representar el comportamiento oxidativo del crudo bajo estudio, para poder realizar predicciones fiables en simulación a condiciones de campo. Por lo tanto, existe la necesidad de aplicar un método que garantice la validez del modelo cinético planteado bajo cualquier esquema de operación; ya que de acuerdo a las predicciones realizadas, se determina si el proyecto será o no exitoso.

A pesar de que el estudio de la cinética global de reacción para este proceso es bastante complejo, ya que involucra información sobre múltiples etapas ocurriendo

simultáneamente, el principio isoconversional es un método prometedor que permite separar y descifrar las reacciones multi-etapa que complican el análisis proporcionando una herramienta de diagnóstico útil que caracteriza las cualidades de combustión de los diferentes crudos permitiendo así plantear y validar esquemas de reacción consistentes.

## 1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

### 1.1. PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*

En un proceso CIS, la energía es generada dentro del yacimiento (*in situ*) producto de reacciones exotérmicas entre el oxígeno y una porción del aceite (cerca del 10%)<sup>1</sup> lo cual da lugar al término combustión. En ocasiones el proceso es también llamado “*fireflooding*” para connotar el movimiento de un frente de combustión dentro del yacimiento.

La combustión es sostenida por la inyección de aire o de un gas rico en oxígeno al yacimiento, el cual da lugar a una serie de reacciones de oxidación y pirólisis como consecuencia del contacto con el hidrocarburo y la presencia de una fuente de ignición natural o artificial. La ignición es generalmente inducida usando quemadores de gas, calentadores eléctricos, y/o inyección de agentes pirofóricos. En algunos casos puede ocurrir un fenómeno de auto-ignición una vez la temperatura del yacimiento sea superior a 180°F<sup>2</sup> y el crudo sea lo suficientemente reactivo.

Una vez la ignición se ha logrado, el frente de llama inicia su lento desplazamiento (0,125 a 1 pies/d)<sup>3</sup> en dirección de la zona del yacimiento no alterada, hacia los pozos productores. A medida que el frente de llama se desplaza, varias zonas se crean en el yacimiento entre el pozo inyector y el productor como resultado del calor, el transporte de masa y las reacciones químicas; a su vez, se da una

---

<sup>1</sup> RUIZ, María Carolina. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas ramped temperature oxidation (RTO). Bucaramanga 2013. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2013. 21p.

<sup>2</sup> SARATHI, Partha. In situ Combustion Handbook- Principles and Practices. Oklahoma: 1999, 26 p.

<sup>3</sup> REYES, Yorleth y MENDEZ, Gilberto Alejandro. Metodología integrada para el monitoreo y seguimiento de yacimientos sometidos a procesos de combustión in situ. Bucaramanga 2013, Universidad Industrial de Santander – GRM. 2013. 7p.

disminución de la viscosidad del crudo y un parcial mejoramiento de sus propiedades como consecuencia de las reacciones anteriormente mencionadas. Es decir, que la combustión *in situ*, no solo se identifica como un proceso térmico, si no que encierra varios procesos de recuperación como: desplazamiento con vapor, empuje por CO<sub>2</sub>, empuje por hidrocarburos miscibles, desplazamiento con gas inmiscible (N<sub>2</sub>) y desplazamiento por agua (caliente y fría), que permiten recuperar gran parte del crudo pesado en un yacimiento una vez finalizada la producción primaria y/o secundaria.

## 1.2. REACCIONES QUÍMICAS ASOCIADAS A CIS

Un crudo pesado típico está compuesto por cientos de componentes; y sus reacciones con el oxígeno son asimismo numerosas, lo que dificulta en gran medida identificar cada una de ellas. Fassihi<sup>4</sup>, en 1981 propuso que las reacciones durante el proceso de combustión *in situ*, son una superposición de tres conjuntos consecutivos de reacciones: LTO, formación de combustible y HTO. Este enfoque empírico es práctico y es el más usado actualmente para estudiar la cinética del proceso.

**1.2.1. Reacciones LTO:** Las reacciones de oxidación a bajas temperaturas (LTO), también definidas como reacciones de adición de oxígeno, son identificadas por la poca producción de óxidos de carbono y bajo consumo de oxígeno en experimentos de celda cinética. Los principales productos de la reacción son compuestos oxigenados tales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidroperóxidos; los cuales tienden a reaccionar y polimerizar unos con

---

<sup>4</sup> FASSIHI, Mohammad. Analysis of Fuel Oxidation in In-Situ Combustion Oil Recovery. Stanford University, 1981.

otros formando componentes más pesados como los asfáltenos y, eventualmente, coque.

Las reacciones LTO son altamente complejas y en teoría, no han sido bien comprendidas. Sin embargo, se cree que estas reacciones consisten en la condensación de componentes de bajo peso molecular a productos de alto peso molecular. Composicionalmente se ha encontrado que en estas reacciones aumenta el contenido de asfáltenos del aceite y disminuye el contenido de aromáticos y resinas; a su vez aumenta la viscosidad original del aceite, el rango de ebullición, la densidad, el contenido de combustible disponible para la combustión y causa una disminución sustancial del aceite recuperable de las zonas de craqueo y destilación<sup>5</sup>.

*Hidrocarburo + O<sub>2</sub> → Compuestos oxigenados + Energía* **(Ecuación 1)**

**1.2.2. Reacciones de formación de combustible:** A medida que se incrementa la temperatura en el yacimiento, el crudo experimenta una serie de reacciones de craqueo o pirólisis. Las reacciones de pirólisis son homogéneas (gas-gas) y endotérmicas; usualmente conocidas como las reacciones donde se deposita el combustible (coque) que será utilizado para mantener el frente de llama.

La pirólisis del crudo en el medio poroso se da a través de tres etapas: destilación, “visbreaking” y formación del coque<sup>6</sup>.

En la primera etapa (destilación), el crudo pierde la mayoría de sus fracciones livianas. A temperaturas mayores (392 – 572 °F), se presenta el “visbreaking” o fraccionamiento del crudo; donde los hidrocarburos pierden átomos de hidrógeno

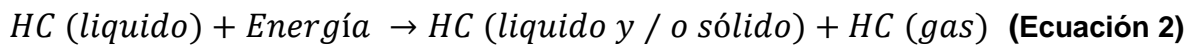
---

<sup>5</sup> SARATHI, Partha. In Situ Combustion Handbook—Principles and Practices. Oklahoma: 1999, 40p.

<sup>6</sup> GUTIERREZ, D; MOORE, R; MEHTA, S; URSENBACH, M; SKOREYKO, F. The challenge of predicting field performance of air injection projects based on laboratory and numerical modeling. JCPT. 2009.

para formar compuestos ramificados, los cuales son más estables y menos viscosos. A temperaturas más altas, el aceite remanente en el medio poroso se descompone hasta que se separa en una fracción volátil y un residuo no volátil rico en carbono con pocos átomos de hidrógeno (coque).

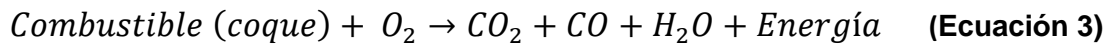
Las reacciones de pirólisis se encuentran envueltas en tres tipos de sub reacciones: des-hidrogenación, craqueo y condensación<sup>7</sup>. En la des-hidrogenación, los átomos de hidrógeno son expulsados o despojados de las moléculas del hidrocarburo, dejando los átomos de carbono intactos. En las reacciones de craqueo, los enlaces carbono-carbono de las moléculas de hidrocarburos pesados se rompen, formando hidrocarburos con un menor número de átomos. En el caso de las reacciones de condensación, el número de átomos de carbono en las moléculas aumenta, permitiendo la formación de hidrocarburos más pesados. El tipo de aceite y la estructura química de los constituyentes del hidrocarburo determinan la tasa y la extensión de las diferentes reacciones de pirólisis.



**1.2.3. Reacciones HTO:** En las reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO), también conocidas como reacciones de rompimiento, se espera que todo el carbono reaccione para formar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el hidrógeno se utilice para la formación de agua. Sin embargo, debido a la poca cantidad de oxígeno presente, se produce la oxidación parcial del carbono dando como producto el monóxido de carbono (CO). El calor generado en esta reacción provee la energía térmica necesaria para sostener y propagar el frente de llama.

---

<sup>7</sup> GUTIERREZ, D; et al. The challenge of predicting field performance of air injection projects based on laboratory and numerical modeling. JCPT. 2009.



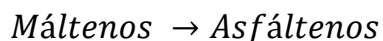
### 1.3. MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN PARA CIS

Los modelos cinéticos de reacción son necesarios para evaluar el proceso CIS a condiciones de campo mediante simulación numérica de yacimientos. En este sentido, es importante contar con un modelo cinético fiable ya que las predicciones realizadas dependerán en gran medida del mismo.

La construcción de un modelo cinético de reacción se compone de dos fases: plantear un esquema de reacciones y definir el valor de los parámetros cinéticos asociados a cada reacción propuesta. Por lo general, los esquemas de reacción se plantean con base en la identificación de regímenes de reacción (LTO, formación de combustible y HTO), más no en esquemas elementales detallados de cada reacción, esto con fines prácticos. A su vez, es común agrupar los componentes del petróleo, ya que este puede ser tratado como una especie total o puede ser dividido en grupos funcionales de reacción, tales como máltenos y asfáltenos, un modelo SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos), o dividido por fracciones livianas y pesadas<sup>8</sup>.

Hayashitani<sup>9</sup>, en 1978 fue el primer autor en proponer un modelo de reacción para el craqueo térmico del crudo de Athabasca basado en datos experimentales. Definiendo el crudo en tres pseudo-componentes, planteó el siguiente modelo:

#### (Ecuación 4)



---

<sup>8</sup> CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012. 4p.

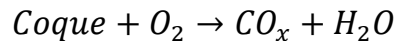
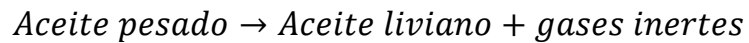
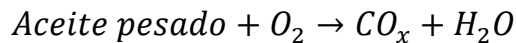
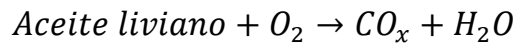
<sup>9</sup> HAYASHITANI, Masao. Thermal cracking models for Athabasca oil sands oil. 1978. SPE 7549.

*Asfáltenos → Coque*

*Asfáltenos → Gas*

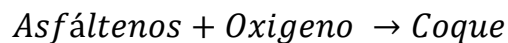
Crookston<sup>10</sup>, en 1975 usando simulación numérica propuso un esquema de reacción que incluye la formación de coque, quema del combustible y reacciones directas de quema de aceite:

**(Ecuación 5)**



Adegbesan<sup>11</sup> fue el primer autor en proponer un esquema de reacción para el régimen LTO basado en experimentos con el crudo de Athabasca:

**(Ecuación 6)**



En 1990, Belgrave<sup>12</sup> propuso un esquema de reacción completo basado en los estudios realizados por Hayashitani y Adegbesan:

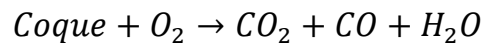
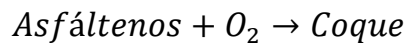
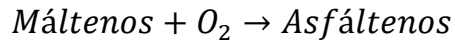
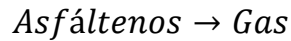
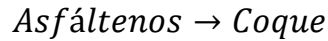
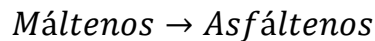
---

<sup>10</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 21p.

<sup>11</sup> BELGRAVE, J; MOORE, R; URSENBACH, M y BENNION, D. Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. 1990. SPE/DOE 20250. 2p.

<sup>12</sup> BELGRAVE, J; MOORE, R; URSENBACH, M y BENNION, D. Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. 1990. SPE/DOE 20250.

**(Ecuación 7)**



El modelo de Belgrave ha sido uno de los modelos cinéticos de reacción más utilizados para representar el comportamiento oxidativo del hidrocarburo. Sin embargo, distintos autores han planteado esquemas de reacción detallados para cada régimen de reacción tal como Ren (2005)<sup>13</sup> para el régimen HTO y Zeinab (2013)<sup>14</sup> para el régimen LTO.

Investigaciones recientes, a escala de laboratorio, utilizando experimentos de celda cinética para el estudio de las reacciones que ocurren durante el proceso de combustión del crudo pesado<sup>15</sup>, indican que las reacciones de destilación son seguidas por las de adición de oxígeno en la fase líquida. Este proceso marca el inicio de las reacciones de formación de coque en la región LTO, el cual reacciona con el oxígeno a bajas temperaturas para producir óxidos de carbono. En el momento en que son formados los óxidos de carbono, toda la muestra se encuentra casi en fase sólida. Al incrementar la temperatura, el coque sufre una transformación disminuyendo la reactividad y por lo tanto, se observa la región de

---

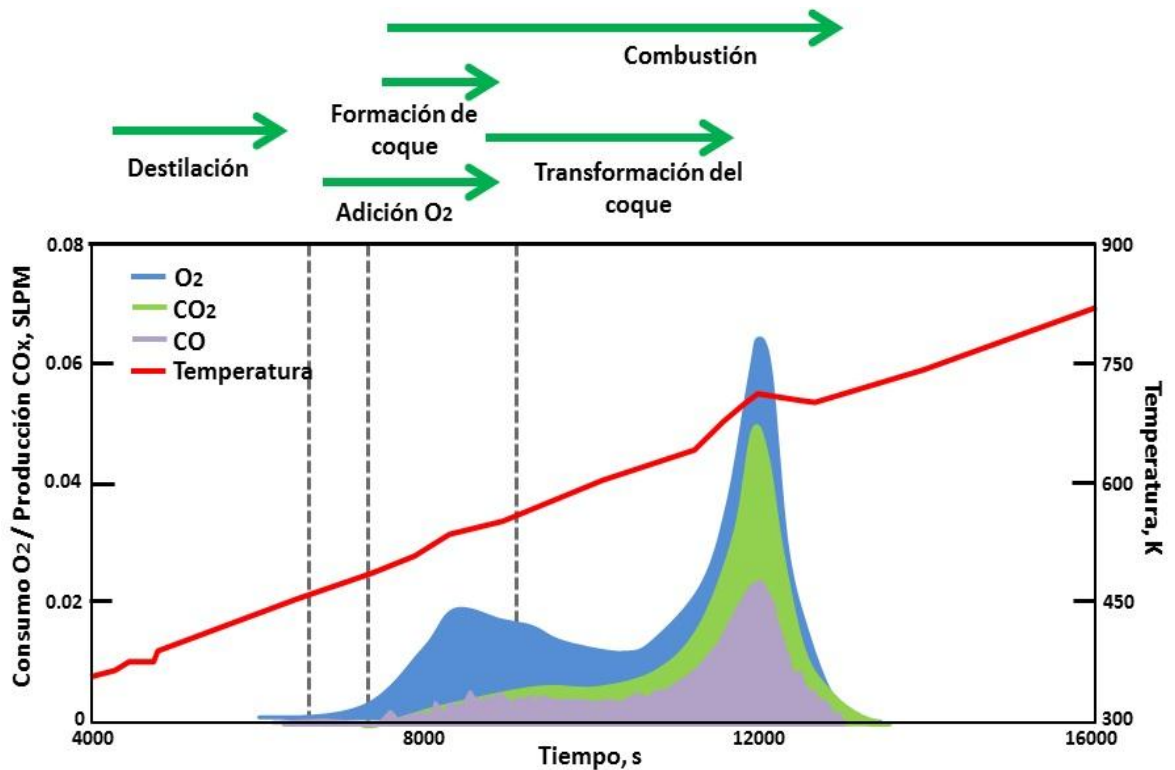
<sup>13</sup> REN, Y; FREITAG, N; MAHINPEY, N. A simple kinetic model for coke combustion during an in situ combustion (ISC) process. SPE 2005 - 110.

<sup>14</sup> ZEINAB, K; PUNITKUMAR, K; NADER, M; LAN, G. Kinetic models for low temperature oxidation subranges based on reaction products. 2013. SPE 165527.

<sup>15</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 134p.

gradientes de temperatura negativo (NTGR por sus siglas en ingles). Al comienzo de la NTGR, casi todo el crudo es convertido en coque. La magnitud de la transformación y el aumento de la temperatura compiten para llegar a la región HTO. El proceso se ilustra en la figura 1 junto con las tendencias en la producción de gases efluentes, perfiles de temperatura y consumo de oxígeno para una prueba de celda cinética.

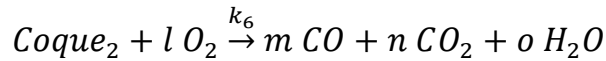
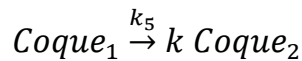
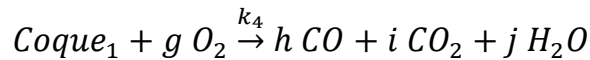
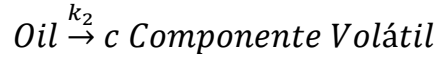
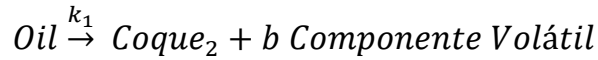
**Figura 1.** Estudio de las reacciones CIS



**Fuente:** Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 134p.

Con base en las observaciones mencionadas anteriormente, Murat Cinar propuso el siguiente esquema de reacción simplificado, el cual permite representar adecuadamente el comportamiento experimental de la oxidación del crudo pesado.

**(Ecuación 8)**



Como se puede observar, este esquema de reacciones presenta tres características importantes. En primer lugar, no incluye una quema directa del hidrocarburo ya que un crudo pesado no se quema directamente. Segundo, presenta dos reacciones de formación de coque distintas al igual que dos especies de coque diferentes una para LTO y otra para HTO. Por último, incluye una reacción que representa la transformación del coque formado en la región LTO en combustible (coque) que se quema en la región HTO.

#### **1.4. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN CIS**

Sin duda el estudio de la cinética de oxidación del petróleo es fundamental ya que la zona de reacción durante un proceso CIS está gobernada cinéticamente por el mecanismo de reacción inherente<sup>16</sup>. Sin embargo, el proceso CIS se caracteriza

---

<sup>16</sup> CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012, 5p.

por una cinética de reacción compleja, es decir multi-etapa, la cual se evidencia por varios factores: el primero, es el carácter multi-componente del crudo. Normalmente, la muestra de crudo consiste en cientos de componentes livianos y pesados que se disuelven uno en el otro. De hecho, el componente hidrocarburo más simple ( $\text{CH}_4$ ) requiere cerca de 37 especies y 351 reacciones irreversibles para modelar su rendimiento oxidativo<sup>17</sup>. En segundo lugar, el crudo debe estudiarse en conjunto con la matriz de la roca ya que la mineralogía, tipo de roca y tamaño de grano influyen directamente sobre las vías de reacción y, por lo tanto, sobre el rendimiento de la combustión. El tercer factor es que al considerar el comportamiento multi-fase del crudo, el rendimiento de la cinética de reacción de cierta especie está en función de la fase en que se encuentre. El último, pero no menos importante, es la amplia gama de temperaturas asociadas con la conducción de calor así como el calor liberado de las reacciones exotérmicas. Herramientas experimentales muy limitadas pueden describir el comportamiento cinético en una condición tan compleja.

Teóricamente, el análisis cinético hace referencia al cálculo de la velocidad de reacción y su estudio se lleva a cabo por las siguientes razones<sup>18</sup>:

- Caracterizar la reactividad del aceite.
- Determinar las condiciones requeridas para alcanzar la ignición y/o determinar si la auto-ignición se llevará a cabo en el yacimiento después de la inyección de aire.
- Comprender la naturaleza del combustible formado y su impacto en la combustión.
- Establecer los valores de los parámetros para los modelos cinéticos de reacción que se utilizan en simulación numérica de procesos CIS.

---

<sup>17</sup> CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012, 6-7-8p.

<sup>18</sup> SARATHI, Partha. In Situ Combustion Handbook—Principles and Practices. Oklahoma: 1999, 43p.

Generalmente, la velocidad de reacción es descrita mediante el producto de la constante de velocidad que es función de la temperatura y el modelo de reacción que es función de los reactivos tal como se describe en la siguiente ecuación:

$$r = k(T) f(C) \quad \text{(Ecuación 9)}$$

La constante de velocidad es descrita mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

El modelo de reacción es normalmente definido como un modelo de ley de potencia cuyos exponentes representan el orden de reacción respecto a la concentración de los reactivos:

$$f(C) = C_i^m C_j^n \quad \text{(Ecuación 11)}$$

**1.4.1 Métodos convencionales:** El estudio convencional de la cinética de reacción del proceso CIS describe la velocidad de reacción mediante la ecuación de Arrhenius y el modelo de reacción cuyos reactivos son la concentración de combustible y la presión parcial de oxígeno, tal como se muestra a continuación:

$$-\frac{dC_{combustible}}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} C_{combustible}^m P_{O_2}^n \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Como se puede observar, en el estudio cinético de reacción hay tres parámetros desconocidos que son de interés: energía de activación (E), factor de frecuencia (A) y el modelo de reacción (ordenes de reacción m y n).

Bousaid y Ramey fueron uno de los primeros investigadores en proponer soluciones para conocer dichos parámetros. El enfoque propuesto se basó en el ajuste de curvas lineales a la ecuación (12), suponiendo como uno, el orden de reacción con respecto al oxígeno. El procedimiento se deriva a partir de datos de experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas tal como se muestra:

Aplicando logaritmo a la ecuación (12) se obtiene:

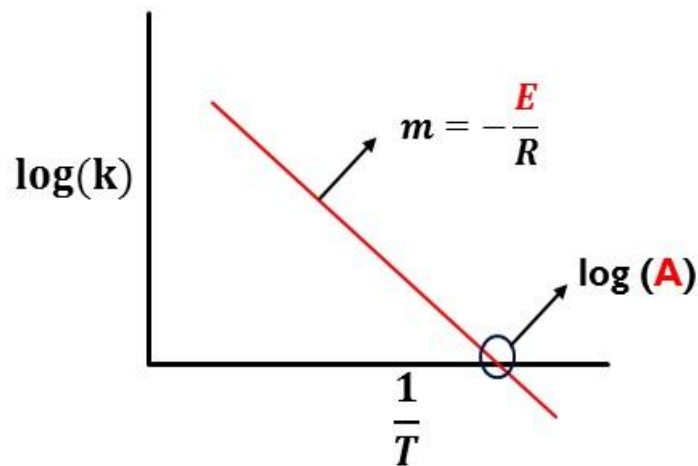
$$\log\left(\frac{-\frac{dC_{comb}}{dt}}{P_{O_2}}\right) = m \log C_{comb} + \log(k) \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Un gráfico de la parte izquierda de la ecuación (13) contra la concentración de carbono, genera una línea con pendiente  $m$  (orden de reacción con respecto a la concentración de carbono) y el intercepto señala el logaritmo de la constante de velocidad. Por su parte, el logaritmo de la ecuación de Arrhenius genera la siguiente expresión:

$$\log(k) = \log(A) - \frac{E}{RT} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

A partir de experimentos a diferentes temperaturas, los valores de las constantes de velocidad son estimados y graficados contra el inverso de la temperatura. La pendiente da la energía de activación y el intercepto da el logaritmo del factor de frecuencia tal como se ilustra en la figura 2.

**Figura 2.** Procedimiento Bousaid y Ramey



Aunque el método de Bousaid y Ramey es sencillo, requiere condiciones isotérmicas, las cuales no se alcanzan fácilmente en experimentos cinéticos; ya que las reacciones que ocurren en la combustión del crudo son, en su mayoría,

altamente exotérmicas. A su vez, múltiples reacciones toman lugar en la combustión a diferentes temperaturas por lo que es más conveniente analizar los datos bajo condiciones no isotérmicas.

Fassihi<sup>19</sup>, en 1981 propuso un método para el análisis de la oxidación bajo condiciones no isotérmicas. En su análisis, la relación entre la tasa de consumo de oxígeno y el consumo de carbono se utiliza para deducir el cambio en la concentración de oxígeno. Es decir, una cantidad que se mide directamente. Este método requiere que el orden de reacción con respecto a la concentración de carbono sea conocido; para ello, se aplica un procedimiento de prueba y para estimar los órdenes de reacción<sup>20</sup>.

Como se observó, los métodos convencionales plantean soluciones para conocer dichos parámetros basados en suposiciones acerca del modelo de reacción, introduciendo un error que al final se ve reflejado en los resultados. Más allá de su amplia aplicación, la ecuación (12) es la forma más simple de una ecuación de velocidad de combustión. En realidad, la oxidación de hidrocarburos implica reacciones en cadena, probablemente conduciendo a un esquema de reacción complejo con una expresión de reacción global que no puede ser completamente representada por dicha ecuación<sup>21</sup>.

---

<sup>19</sup> FASSIHI, Mohammad. Analysis of Fuel Oxidation in In-Situ Combustion Oil Recovery. Stanford University, 1981.

<sup>20</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 47p.

<sup>21</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 48p.

## 2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES

Los métodos isoconversionales proporcionan una manera de evitar el complejo modelo de reacción desconocido y las suposiciones realizadas respecto al mismo. El análisis cinético isoconversional consiste en la evaluación de la dependencia de la energía de activación efectiva en la conversión, para hacer predicciones cinéticas y explorar los mecanismos de reacción que controlan el proceso.

Estudiar la cinética global de reacción para un proceso de combustión *in situ* es bastante complejo, ya que involucra información sobre múltiples etapas que ocurren simultáneamente. Descifrar la cinética macroscópica, presenta un desafío que solo puede ser realizado por los métodos computacionales que permiten la detección y tratamiento de los procesos multi-etapa; según los resultados de los proyectos cinéticos ICTAC, los métodos isoconversionales se encuentran entre los pocos métodos que pueden descifrar la cinética de procesos complejos, ya que presenta un compromiso fortuito entre los planteamientos cinéticos de Arrhenius de una sola etapa y la frecuente ocurrencia de procesos cuya cinética es multi-etapa y/o no Arrhenius<sup>22</sup>.

El método se origina a partir de la ecuación cinética de una sola etapa:

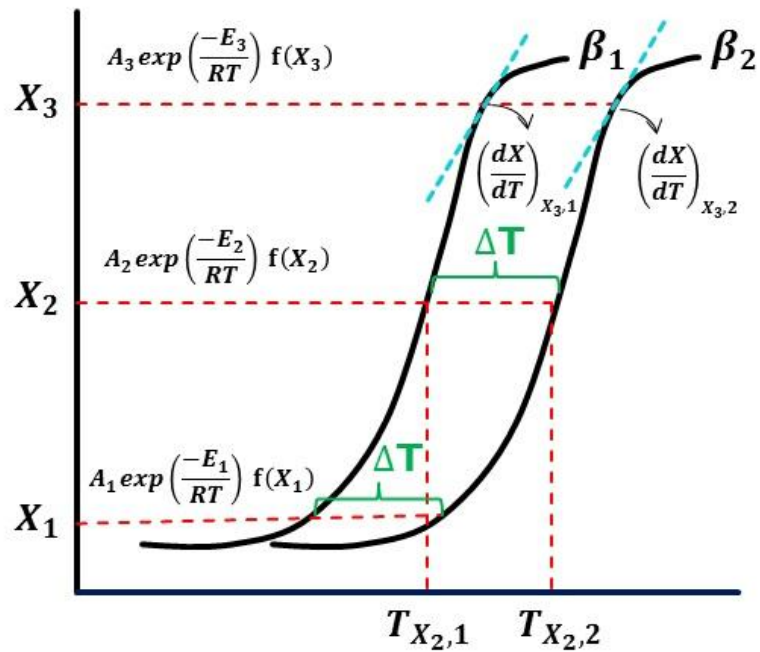
$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \quad \text{(Ecuación 15)}$$

Los métodos isoconversionales emplean múltiples programas de calentamiento, ya que es prácticamente la única forma de obtener datos, sobre diferentes reacciones, en una medida constante de conversión. El supuesto fundamental, es que una ecuación de una sola etapa (15), es aplicable a un solo punto de la conversión y a la región  $\Delta T$  relacionada a esa conversión tal como lo ilustra la figura 3.

---

<sup>22</sup> VYAZOVKIN, Sergey y SBIRRAZZUOLI, Nicolas. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. June 8 of 2006, USA. 1515-p.

**Figura 3.** Principio isoconversional



**Fuente:** Autor a partir de VYAZOVKIN, S; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. June 8 of 2006, USA. 1515-p.

En otras palabras, los métodos isoconversionales describen la cinética del proceso mediante el uso de múltiples ecuaciones de una sola etapa, las cuales están asociadas con un cierto grado de conversión; gracias a esta característica, los métodos isoconversionales permiten descifrar procesos complejos, es decir multi-etapa, a través de una variación de  $E_x$  (energía de activación asociada a la conversión  $x$ ) con  $X$  (conversión). De esta forma, proporcionan una herramienta de diagnóstico útil, que caracteriza las cualidades de combustión de los diferentes crudos, identificando barreras a la reacción y como cambia la reactividad a lo largo del proceso.

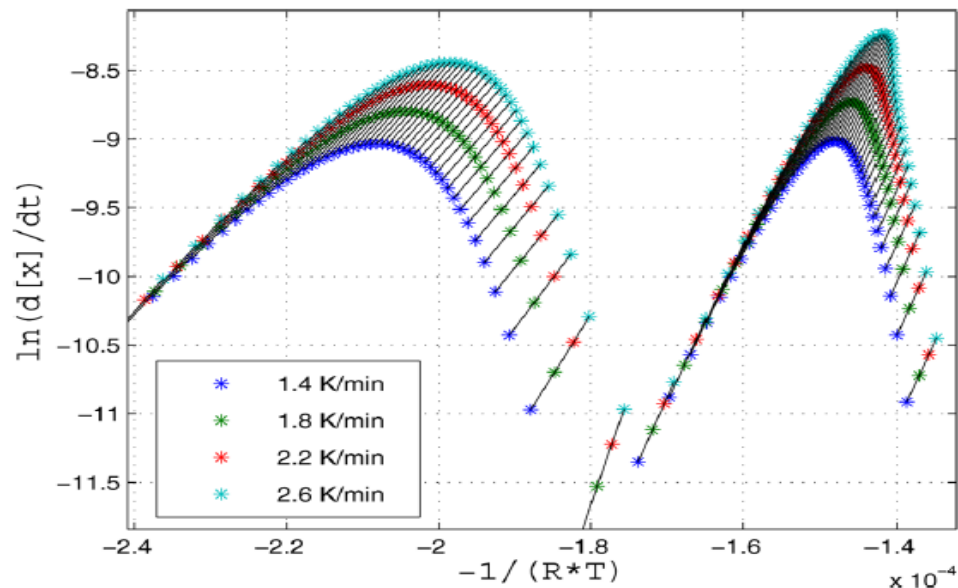
## 2.1. MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación (15) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X,i} = \ln(A_X) + \ln(f(X)) - \frac{E_X}{R T_{X,i}} \quad \text{(Ecuación 16)}$$

El principio isoconversional establece que a una medida constante de conversión, la velocidad de reacción es función únicamente de la temperatura. Como consecuencia de ello, para diferentes temperaturas en el mismo nivel de conversión o valor isoconversional,  $f(x)$  es igual. De esta forma, realizando una serie de experimentos a diferentes tasas de calentamiento, se grafica el lado izquierdo de la ecuación (16) con respecto a  $\left(\frac{-1}{T_X}\right)$  para distintos valores de conversión. La pendiente de la gráfica está dada por  $\left(\frac{E_X}{R}\right)$  y el intercepto es  $[\ln(A_X) + \ln(f(X))]$ .

**Figura 4.** Método isoconversional de Friedman



**Fuente:** CHEN, B; CASTAINER, M; KOVSCEK, R. Consistency measures for isoconversional interpretation of in-situ combustion reaction kinetics. 872-p.

En la figura 4, se ilustra un gráfico de este tipo, donde las líneas negras conectan puntos de la misma conversión  $X$  a diferentes tasas de calentamiento. Como se puede observar, la tendencia de cada una es lineal y representa la energía de activación aparente a la conversión  $X$ . Este método requiere que los valores de velocidad de reacción sean obtenidos y dichos valores son por lo general calculados por diferenciación numérica. Es bien conocido que la diferenciación numérica aumenta el error en los datos experimentales. Por lo tanto, los resultados son sensibles al error experimental.

## 2.2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES INTEGRALES

Con el fin de evitar la diferenciación numérica, se desarrollaron métodos isoconversionales integrales. Para condiciones isotérmicas, la integral de la ecuación (15) es:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad \text{(Ecuación 17)}$$

Donde  $g(X)$  es la forma integral del modelo de reacción. Reordenando la ecuación (17) se obtiene:

$$-\ln t_{X,i} = \ln \left[ \frac{A_X}{g(X)} \right] - \frac{E_X}{RT_i} \quad \text{(Ecuación 18)}$$

La ecuación (18) se puede usar fácilmente para determinar la dependencia de la energía de activación a partir de corridas isotérmicas realizadas en series de diferentes temperaturas  $T_i$ . Sin embargo, en un proceso de combustión *in situ* es difícil de alcanzar condiciones isotérmicas debido a las reacciones altamente exotérmicas que se producen durante el proceso.

Para condiciones no isotérmicas, donde la temperatura se eleva a una velocidad de calentamiento constante  $\beta$ , la integración de la ecuación (15) implica resolver la integral de temperatura  $I(E, T)$ .

$$g(X) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_X} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad \text{(Ecuación 19)}$$

El primer investigador en introducir el principio isoconversional a la interpretación de experimentos de celda cinética fue Murat Cinar. Él expresó una tasa de calentamiento lineal de temperatura de la siguiente forma:

$$T = T_0 + \delta t \quad \text{(Ecuación 20)}$$

Aquí  $\delta$  es la tasa de calentamiento (T/tiempo) y  $T_0$  es temperatura base (T). Combinando las ecuaciones (15) y (20) y con cierta manipulación algebraica, se obtiene:

$$\ln(\delta) = \ln \int_u^\infty u^{-2} \exp(-u) du - \ln \left[ \frac{R}{AE} g(X) \right] \quad \text{(Ecuación 21)}$$

Dónde:

$$u = \frac{E}{RT}$$

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)}$$

La integral de la ecuación (21) no tiene una solución analítica. Esta se resuelve mediante el uso de aproximaciones o integración numérica.

**2.2.1. Método KAS:** El método KAS<sup>23</sup> usa la siguiente aproximación:

$$\int_u^{\infty} u^{-2} \exp(-u) du \approx u^{-2} \exp(-u) \quad \text{(Ecuación 22)}$$

Esta aproximación es válida para valores de  $u$  entre 20 y 50. Sustituyendo la ecuación (22) en la ecuación (21), obtenemos:

$$\ln \left( \frac{\delta}{T^2} \right)_X \cong -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_X} \right) - \ln \left[ \frac{R}{AE} g(X) \right] \quad \text{(Ecuación 23)}$$

**2.2.2. Método OFW:** El método OFW<sup>24</sup> usa la siguiente aproximación:

$$\int_u^{\infty} u^{-2} \exp(-u) du \approx \exp(-1,052u - 5,33) \quad \text{(Ecuación 24)}$$

Esta aproximación es válida para valores de  $u$  entre 20 y 60. Sustituyendo la ecuación (24) en la (21), obtenemos:

$$\ln \delta \cong -1,052 \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_X} \right) - 5,33 - \ln \left[ \frac{R}{AE} g(X) \right] \quad \text{(Ecuación 25)}$$

El procedimiento para estimar la energía de activación a partir de los métodos mencionados anteriormente, requiere que una serie de experimentos se lleven a cabo con diferentes tasas de calentamiento tal como se evidencia en la ecuación (20). En general, la aproximación KAS arroja mejores resultados que el método OFW<sup>25</sup>. La mayor desventaja de estos métodos integrales son sus aproximaciones.

---

<sup>23</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 50p.

<sup>24</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 51p.

<sup>25</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 48p.

### 2.3. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DE VYAZOVKIN

Las ecuaciones isoconversionales integrales, se obtuvieron suponiendo que el valor de  $E_x$  es constante en  $I(E, T)$  en todo el intervalo de integración. Esta suposición introduce un error en el valor de  $E_x$ , si el valor real varía con la conversión, como es el caso de la oxidación del hidrocarburo. En el caso de variaciones fuertes, el error podría estar alrededor del 20 o 30%<sup>26</sup>; este error no se tiene en cuenta en el método de Friedman y puede ser eliminado con el método avanzado de Vyazovkin.

**2.3.1. Método isoconversional Vyazovkin (1984):** Vyazovkin observó que la temperatura del sistema se desvía del programa de calentamiento ajustado producto de las reacciones exotérmicas y que dichas desviaciones producían valores erróneos en el cálculo de la energía de activación<sup>27</sup>. Para dar solución a este problema, se propuso un método de cálculo que tiene en cuenta cualquier variación de la temperatura. Integrando la ecuación (15):

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = A \int_0^{t_X} e^{-\frac{E}{RT(t_X)}} dt \quad \text{(Ecuación 26)}$$

Y definiendo:

$$J[E, T(t)] = \int_0^{t_X} e^{-\frac{E_x}{RT_x}} dt$$

Se supone que el modelo de reacción es independiente de la temperatura para una conversión dada y de experimentos realizados a diferentes tasas de calentamiento. Por lo tanto, se puede escribir:

---

<sup>26</sup> VYAZOVKIN, Sergey y SBIRRAZZUOLI, Nicolas. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. June 8 of 2006, USA. 1515-p.

<sup>27</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 51p.

$$A_X J[E_X, T_1(t_X)] = A_X J[E_X, T_2(t_X)] = \dots = A_X J[E_X, T_n(t_X)]$$

Los valores  $A_X$  se cancelan y se trata este problema como una minimización de la siguiente función:

$$\Phi(E_X) = \sum_i^n \sum_j^n \frac{J[E_X, T_i(t_X)]}{J[E_X, T_j(t_X)]} = \min i \neq j \quad \text{(Ecuación 27)}$$

Para cada valor dado de  $X$  en la ecuación (27), el valor de  $E_X$  se determina como un valor que minimiza  $\Phi(E_X)$  y la integral de temperatura  $J(E, T)$  es desarrollada numéricamente.

**2.3.2. Método isoconversional avanzado Vyazovkin (2001):** Teniendo en cuenta que los métodos integrales, incluyendo el de Vyazovkin 1984, asumen que el valor de  $E_X$  es constante en todo el intervalo de integración, Vyazovkin en el año 2001 propuso que las energías de activación se promedien sobre un pequeño intervalo  $\Delta x$  de la siguiente forma:

$$J[E, T(t)] = \int_{t_X - \Delta X}^{t_X} e^{-\frac{E}{RT(t_X)}} dt \quad \text{(Ecuación 28)}$$

De esta forma se asume que  $E_X$  es constante únicamente para un intervalo pequeño de conversiones  $\Delta x$  eliminando los errores asociados.

Las técnicas isoconversionales requieren que se realice una serie de experimentos a diferentes tasas de calentamiento. Todos los otros parámetros, como la presión, el caudal, la temperatura inicial y la composición del gas de inyección deben mantenerse fijos para todas las pruebas.

## 2.4. APLICACIONES A CIS

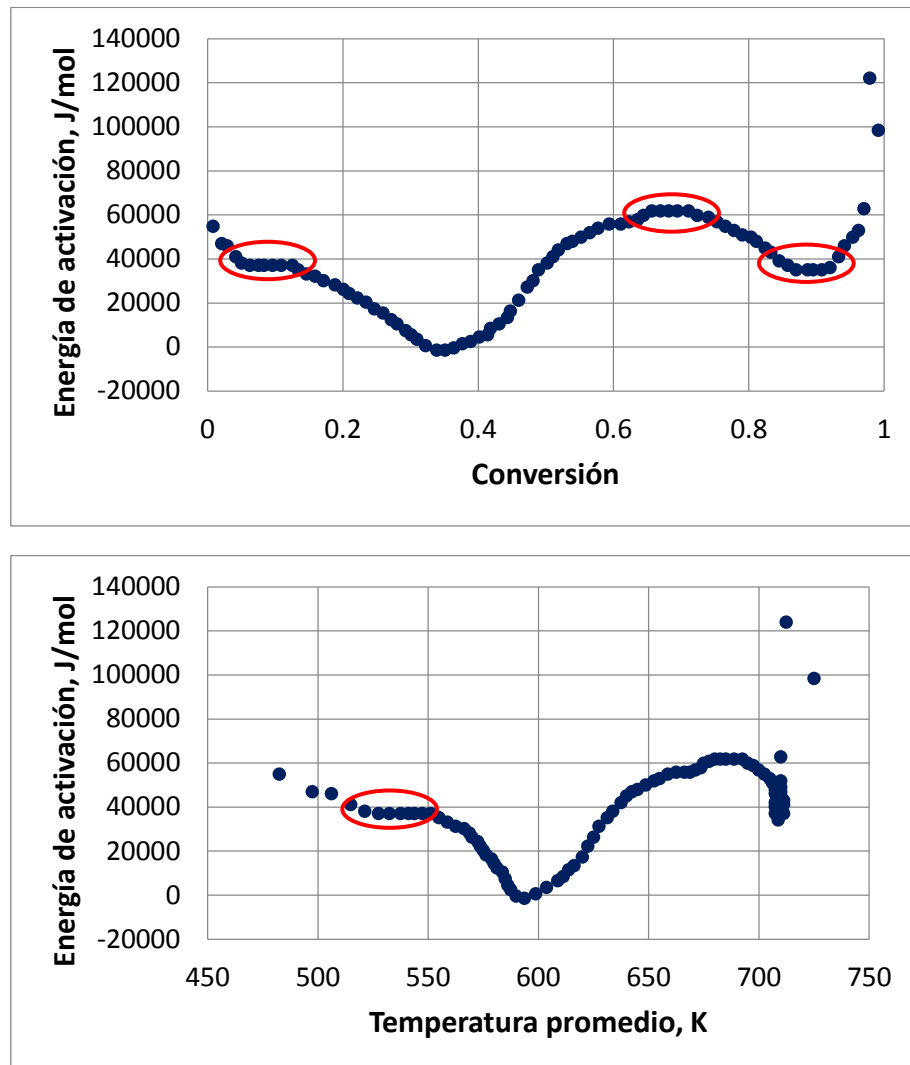
Murat Cinar y Bo Chen fueron los primeros investigadores en aplicar el análisis isoconvensional a experimentos de celda cinética para el estudio cinético CIS. En los resultados obtenidos, se encontró que todos los crudos presentan una tendencia similar en la huella digital isoconvensional (energía de activación vs conversión); sin embargo, esta es única e irrepetible para cada tipo de crudo. A su vez, se observó una variación marcada en la energía de activación respecto a la conversión lo que indica una cinética de un proceso multi-etapa. En este sentido, el principio isoconvensional es aplicado a resultados de experimentos de celda cinética para obtener una huella digital del comportamiento de la energía de activación, que contiene en sí información sobre la cinética del proceso y a partir del cual es posible realizar predicciones sobre un desempeño favorable o no de CIS. Algunas de las aplicaciones más relevantes encontradas en la literatura se muestran a continuación.

**2.4.1. Identificación de regímenes de reacción:** En la figura 5 se ilustra una huella digital isoconvensional típica de un crudo pesado. Como se puede observar, la energía de activación varía tanto con la conversión como con la temperatura lo que indica que son múltiples reacciones las que están aportando a la velocidad de reacción simultáneamente<sup>28</sup>. En consecuencia, al observar una región plana (sin variación en la energía de activación), se relaciona con una reacción dominante.

---

<sup>28</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 67p.

**Figura 5.** Identificación de reacciones dominantes



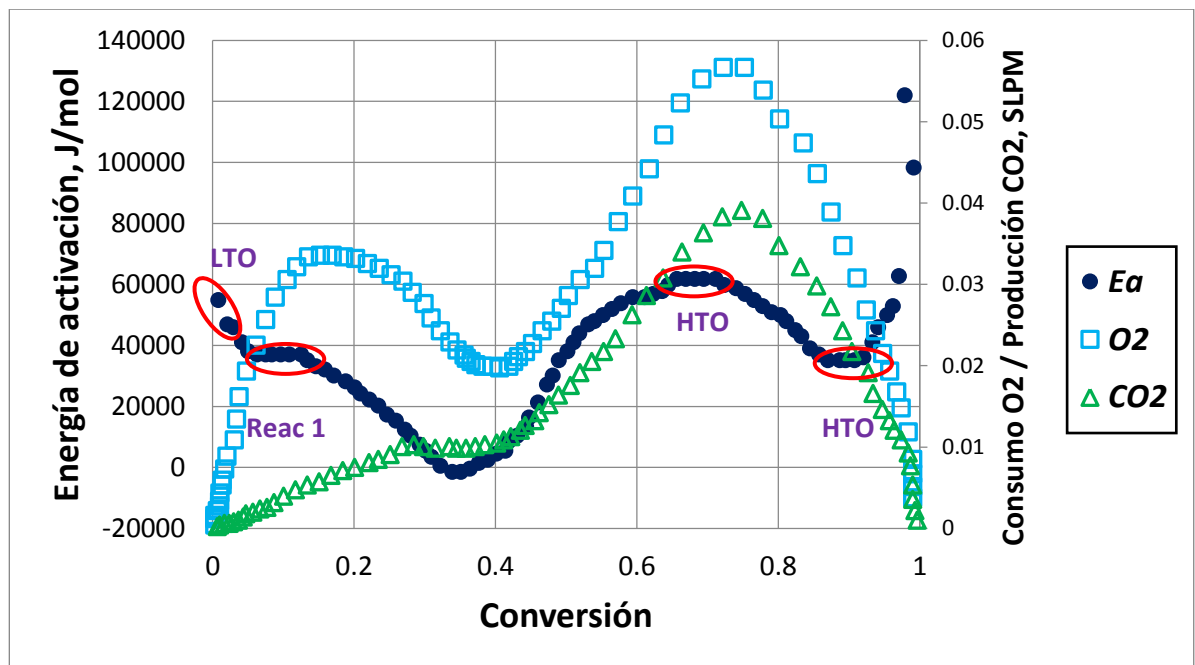
**Fuente:** Modificado de MURAT, C. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 67-p.

En la figura 5 se pueden identificar tres reacciones dominantes. La primera reacción se encuentra cerca de los 37000 J/mol entre los 520 y 550 K, la segunda reacción identificada se encuentra en los niveles de conversión entre 0.55 y 0.8 a aproximadamente 55000 J/mol y la última reacción dominante identificada se encuentra a 35000 J/mol. También se puede apreciar que en el final, los valores

estimados de energía de activación tienden a aumentar. La tendencia a incrementar en la energía de activación efectiva al final de las huellas digitales indica que la muestra debe dejar atrás un coque residual; es decir indica cierta resistencia a la combustión de este coque residual<sup>29</sup>.

Con el fin de asociar las reacciones dominantes identificadas con los regímenes de reacción conocidos (LTO y HTO), la huella digital isoconversional se grafica junto con el consumo de oxígeno y la producción de dióxido de carbono tal como se muestra en la figura 6.

**Figura 6.** Identificación regímenes de reacción



**Fuente:** Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 68p.

<sup>29</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 104p.

La región LTO corresponde a los niveles de conversión entre 0 y 0.04 ya que se observa una tenencia a incrementar en el consumo de oxígeno y no se presenta producción significativa de óxidos de carbono lo cual es característico de dicho régimen de reacción. Por otro lado, la primera reacción identificada (reacción 1) se encuentra en una zona de baja producción de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas por lo cual se relaciona con un régimen fuera de los conocidos, que indica producción de óxidos de carbono a bajas temperaturas. Las últimas dos reacciones identificadas están relacionadas con el régimen HTO ya que se evidencia un alto consumo de oxígeno y producción significativa de óxidos de carbono.

**2.4.2. Herramienta de *Screening*:** La combustión en el medio poroso no solo ocurre debido a la interacción del hidrocarburo con el oxígeno inyectado, sino también a la interacción de la roca con el hidrocarburo. Estudios han demostrado que a mayor área específica, una propiedad física de la roca, favorece las reacciones especialmente a bajas temperaturas (menores a 570 K) aumentando la cantidad de coque depositado<sup>30</sup>. De hecho se ha comprobado que la mineralogía tiene un fuerte impacto sobre el proceso de combustión<sup>31</sup>. En este sentido, el principio isoconversional es un método prometedor que permite acoplar dichos factores para obtener resultados acertados en los estudios de la cinética del proceso CIS.

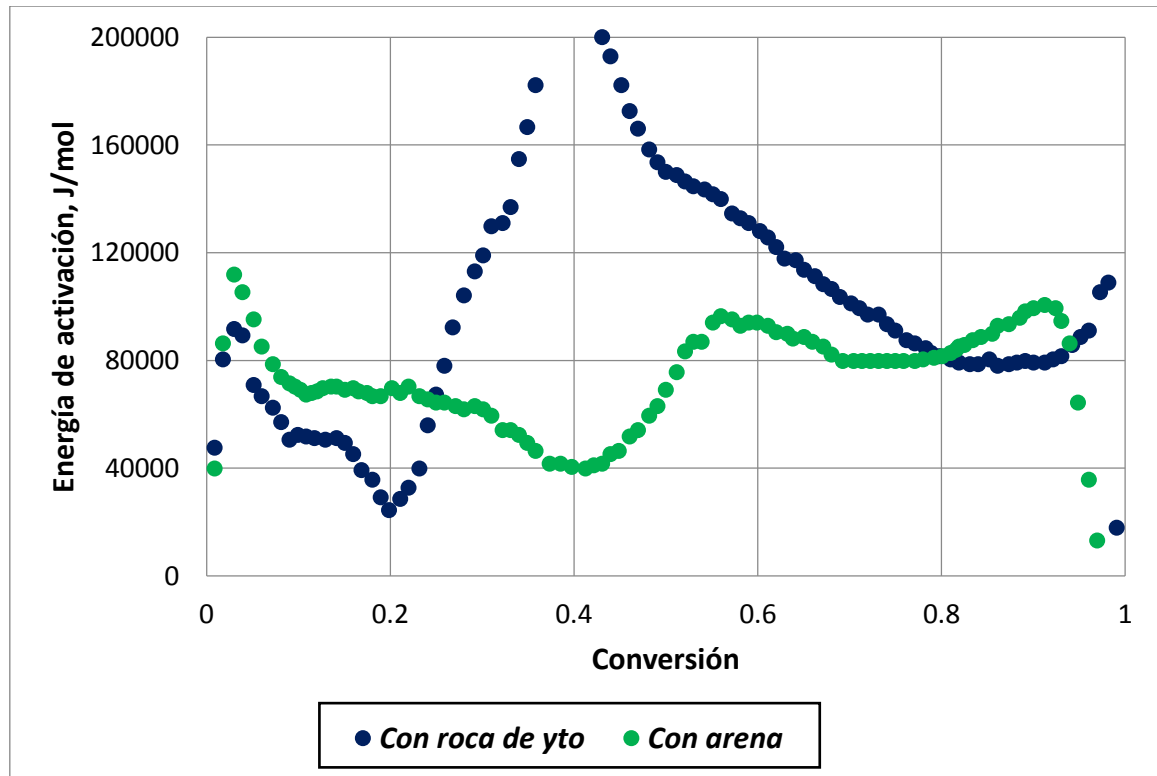
En la figura 7 se muestra la huella digital isoconversional de una muestra con roca triturada de yacimiento malla 10 – 16 y otra con arena malla 60. A partir de corridas de pruebas de tubo de combustión, se conoce que la muestra no propagó un frente de combustión estable con roca triturada del yacimiento; sin embargo, al reemplazarla por arena malla 60, si lo hizo. Esto confirma que la roca juega un papel fundamental en el desarrollo de la combustión en el crudo.

---

<sup>30</sup> DRICI, O y VOSSOUGH, S. Study of the surface area effect on crude oil combustion by thermal analysis techniques. Journal of petroleum technology.1985. 731p.

<sup>31</sup> RODRIGUEZ, Ruddy. Efecto de los minerales y los metales pesados sobre las reacciones asociadas a las técnicas de combustión in situ y hpai. GRM, Bucaramanga. 2014.

**Figura 7.** Huella digital muestra con roca de yacimiento malla 10-16 y con arena malla 60

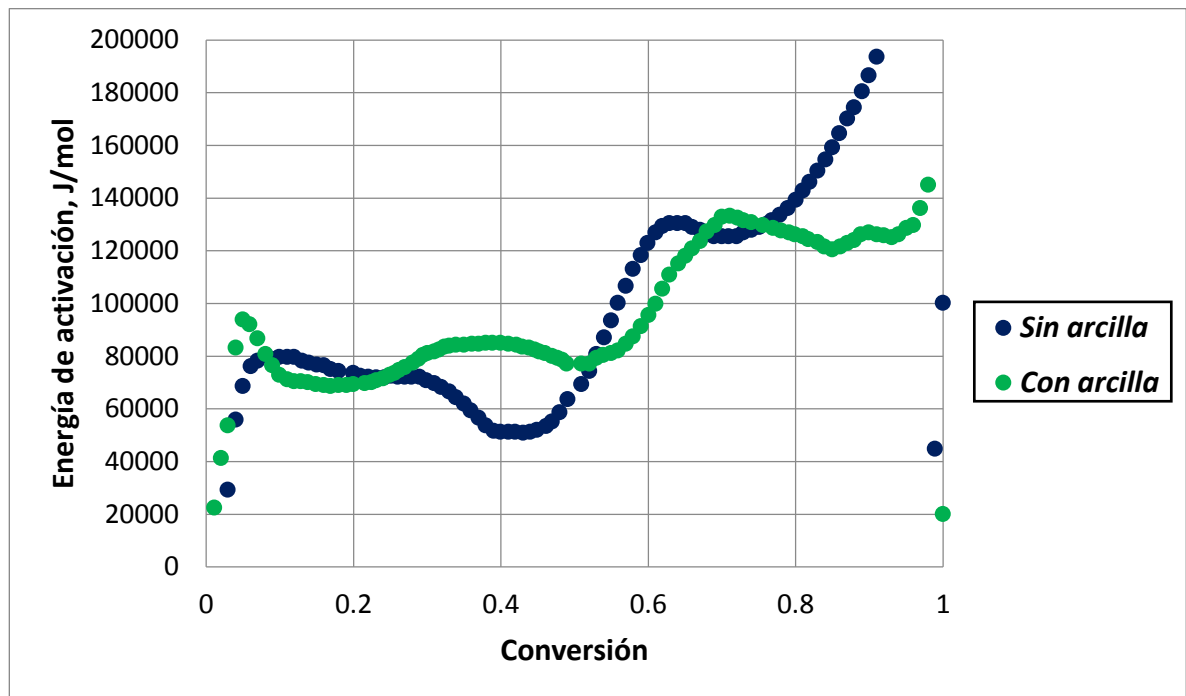


**Fuente:** Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 100p.

El área específica del medio granular en los experimentos no fue medida, pero se conoce que esta aumenta si el tamaño del grano disminuye. Al comparar los experimentos con roca del yacimiento y los de arena, “Cinar” en su trabajo de investigación reporta que en las corridas con roca del yacimiento se presenta un menor consumo de oxígeno al inicio producto de que el área específica es más pequeña y las reacciones LTO se ven considerablemente afectadas por dicho parámetro. También se puede observar, que la muestra con roca del yacimiento, no se pudo recuperar de la región de gradiente de temperatura negativo, ya que la

tendencia a crecer en la energía de activación a valores muy altos representa una barrera energética<sup>32</sup>.

**Figura 8.** Efecto de la arcilla en la matriz de la roca



**Fuente:** Modificado de CHEN, B; CASTAINER, M; KOVSCEK, R. Consistency measures for isoconversional interpretation of in-situ combustion reaction kinetics. 875p.

En cuanto a la mineralogía, es conocido que la arcilla dentro de la matriz favorece el proceso CIS mediante el aumento del área interfacial y un potencial efecto catalítico a partir de cationes de metales pesados<sup>33</sup>. Un ejemplo del rol que desempeña la arcilla, es observado, comparando las energías de activación para una muestra de crudo en los casos con y sin presencia de esta como se ilustra en

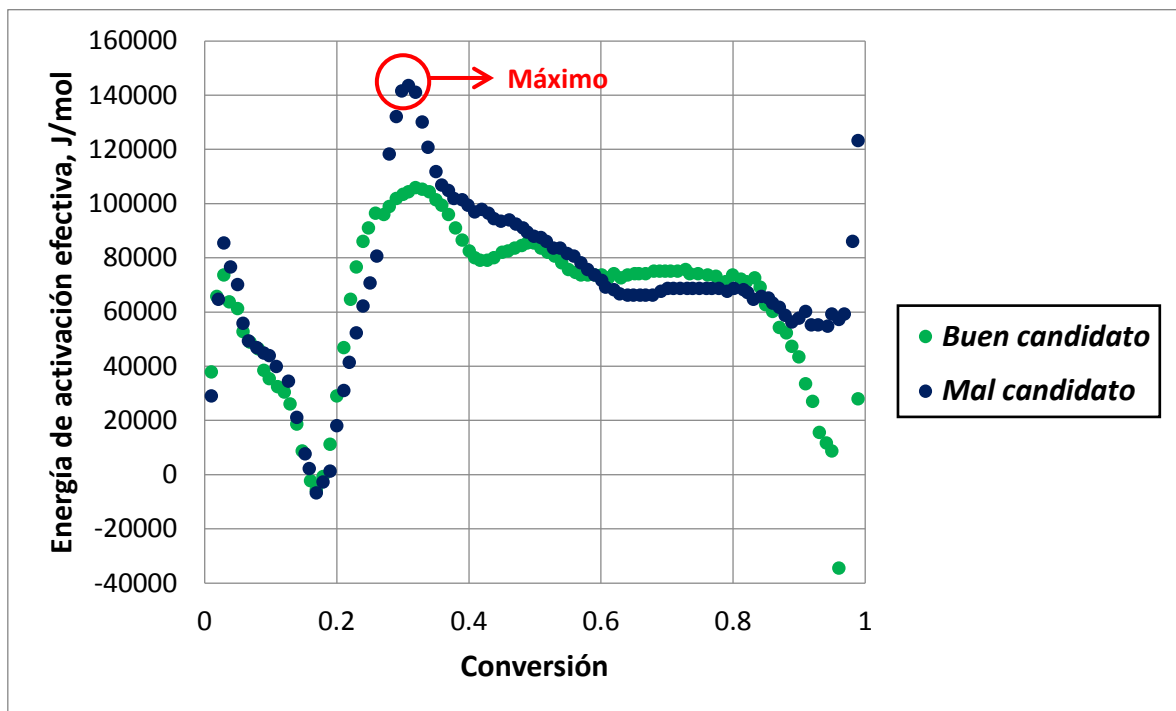
<sup>32</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 100p.

<sup>33</sup> CHEN, B; CASTAINER, M; KOVSCEK, R. Consistency measures for isoconversional interpretation of in-situ combustion reaction kinetics. Energy&fuels. American Chemical Society. December 23, 2013. 872p.

la figura 8. Se puede observar que la arcilla dentro de una muestra cambia la ruta de reacción y reduce las energías de activación aparentes a grandes y pequeñas conversiones. En las conversiones, entre aproximadamente 0.3 y 0.5, la arcilla suavizó la región de gradiente de temperatura negativo, lo cual es satisfactorio, ya que dicha región es perjudicial para las reacciones CIS y su eliminación indica cinética más favorable para un proceso de combustión sostenida.

### 2.4.3. Selección entre un buen y un mal candidato CIS

**Figura 9.** Diferencia buen y mal candidato CIS

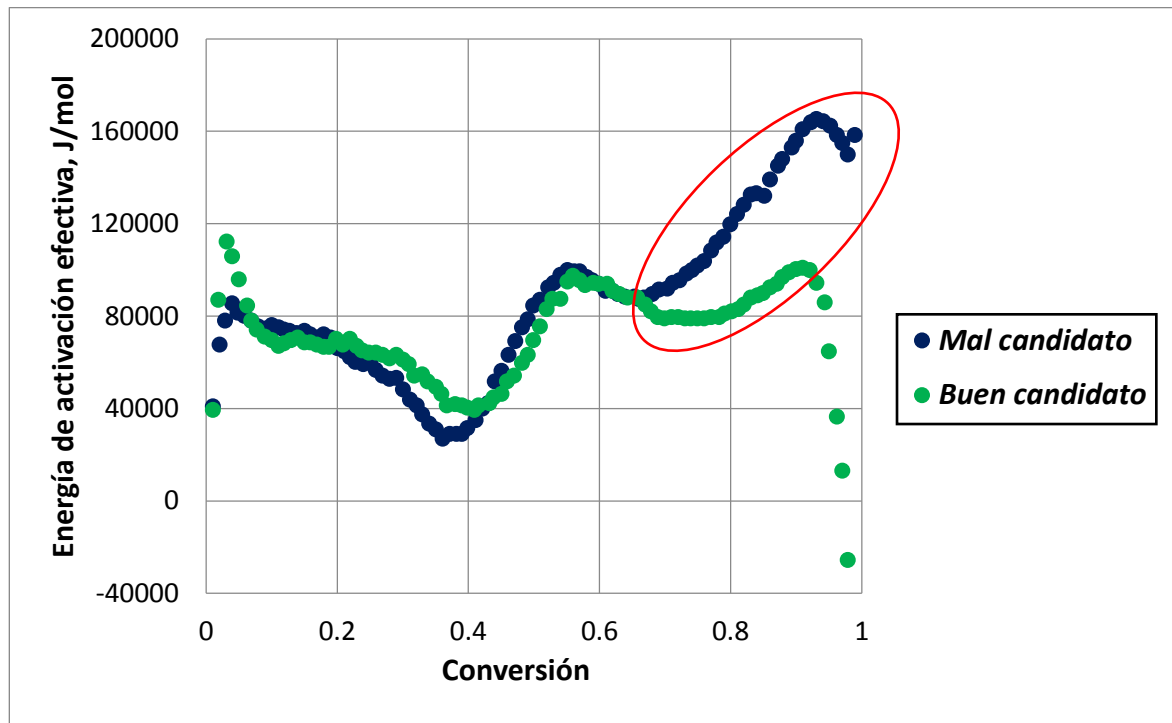


**Fuente:** Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 107p.

Al comprar la huella digital isoconversional para dos muestras de crudo diferentes, tal como se muestra en la figura 9, se observa que las dos curvas son casi

idénticas excepto por el máximo en la energía de activación que presenta el mal candidato a una conversión de 0.32. Este ejemplo muestra claramente la principal diferencia entre una huella digital isoconvensional de un sistema roca-crudo, donde el frente de llama se propagara y uno donde no. Un mal candidato presenta barreras de energía significativas en la región de bajas temperaturas, mientras que los buenos candidatos presentan una transición más suave y, en general, una energía de activación menor en la región de bajas temperaturas<sup>34</sup>.

**Figura 10.** Selección buen y mal candidato CIS



**Fuente:** Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 110p.

Sin embargo, no es solamente la región de gradientes de temperatura negativos la responsable de un fracaso en el proceso CIS. Comparando las huellas digitales de la figura 10, se observa que ambas huellas digitales presentan un comportamiento

<sup>34</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 107p.

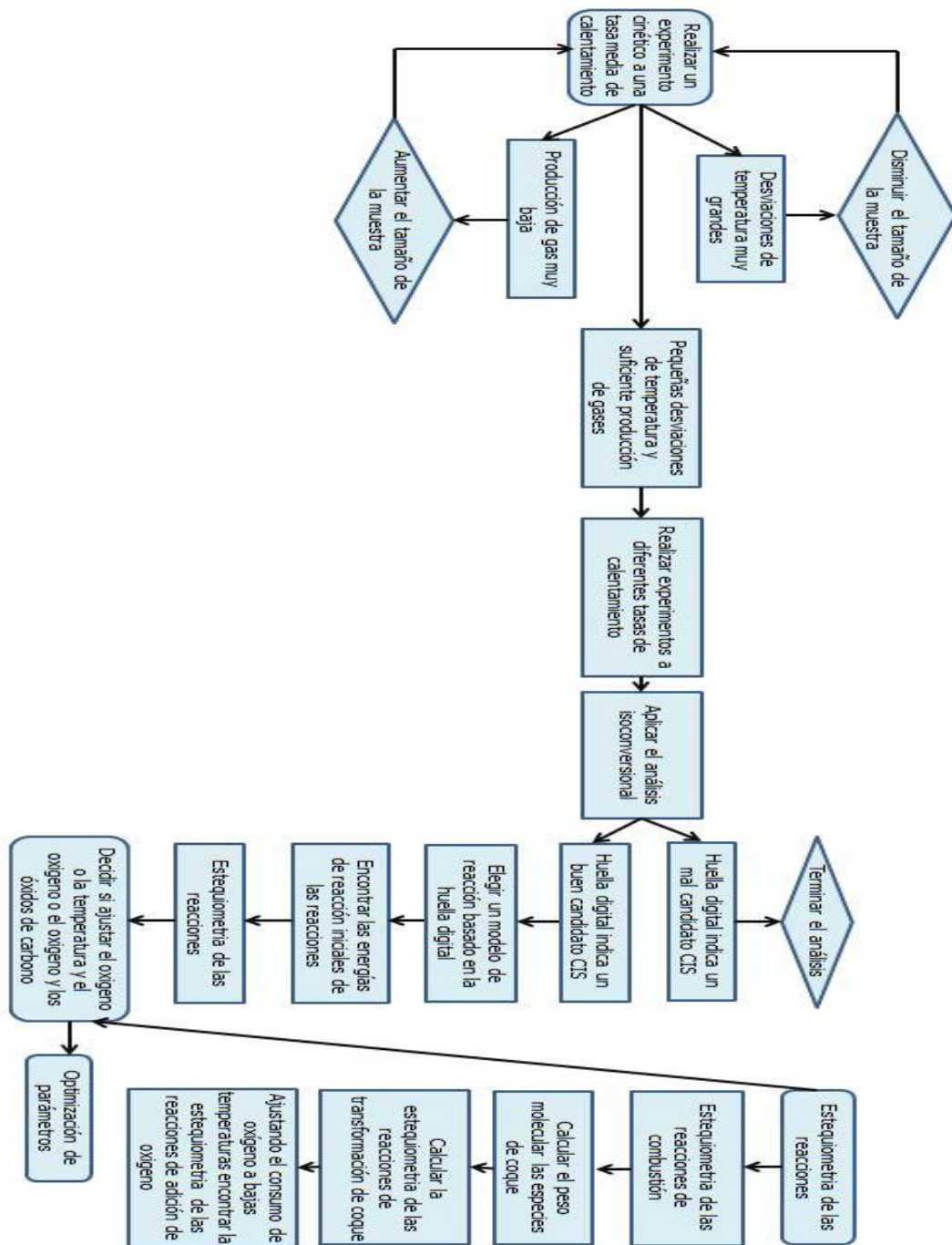
similar, una transición suave en la región de gradientes de temperatura negativos con energías de activación casi idénticas hasta una conversión de 0.6. Después de dicha conversión, difieren en la región HTO. El mal candidato presenta un incremento en la energía de activación, mientras que el buen candidato exhibe una región plana. Al parecer la tendencia a incrementar en el mal candidato, indica que las reacciones de combustión no generan el combustible, ni la energía suficiente para quemar el coque formado y mantener el proceso<sup>35</sup>.

**2.4.4. Plantear esquemas de reacción:** Murat Cinar propuso una metodología para aplicar el principio isoconversional a los datos experimentales y con base en la huella digital obtenida, obtener esquemas de reacción consistentes. El procedimiento consiste en proponer esquemas de reacción con base en las reacciones identificadas en la huella digital isoconversional. El esquema de reacción propuesto debe ser capaz de representar las tendencias de perfiles de temperatura y gases efluentes obtenidos experimentalmente mediante simulación numérica. El punto clave para validar el esquema de reacción es que reproduzca mediante datos de simulación numérica una huella digital isoconversional con una tendencia normal a la obtenida en laboratorio. La metodología se presenta en la figura 11.

---

<sup>35</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 110p.

Figura 11. Metodología para plantear esquemas de reacción consistentes



Fuente: Modificado de CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 110p.

### 3. MODELO DE SIMULACIÓN NUMÉRICA

En la presente investigación, se desarrolló un modelo de simulación numérica para una prueba de celda cinética que permite representar el comportamiento experimental de la oxidación del hidrocarburo mediante la herramienta computacional STARS de la compañía CMG. Esta herramienta es útil para observar las predicciones del modelo cinético en estudio ya que permite integrar el comportamiento PVT de los fluidos y las propiedades del medio poroso junto con la cinética del proceso.

#### 3.1. MODELO FÍSICO DE SIMULACIÓN

Con base en los dos estudios de simulación numérica de la cinética del proceso CIS con pruebas de celda cinética, desarrollados en la universidad de Stanford, se presentan dos modelos de celda cinética con diferente enmallado, dimensiones y propiedades térmicas de las rocas.

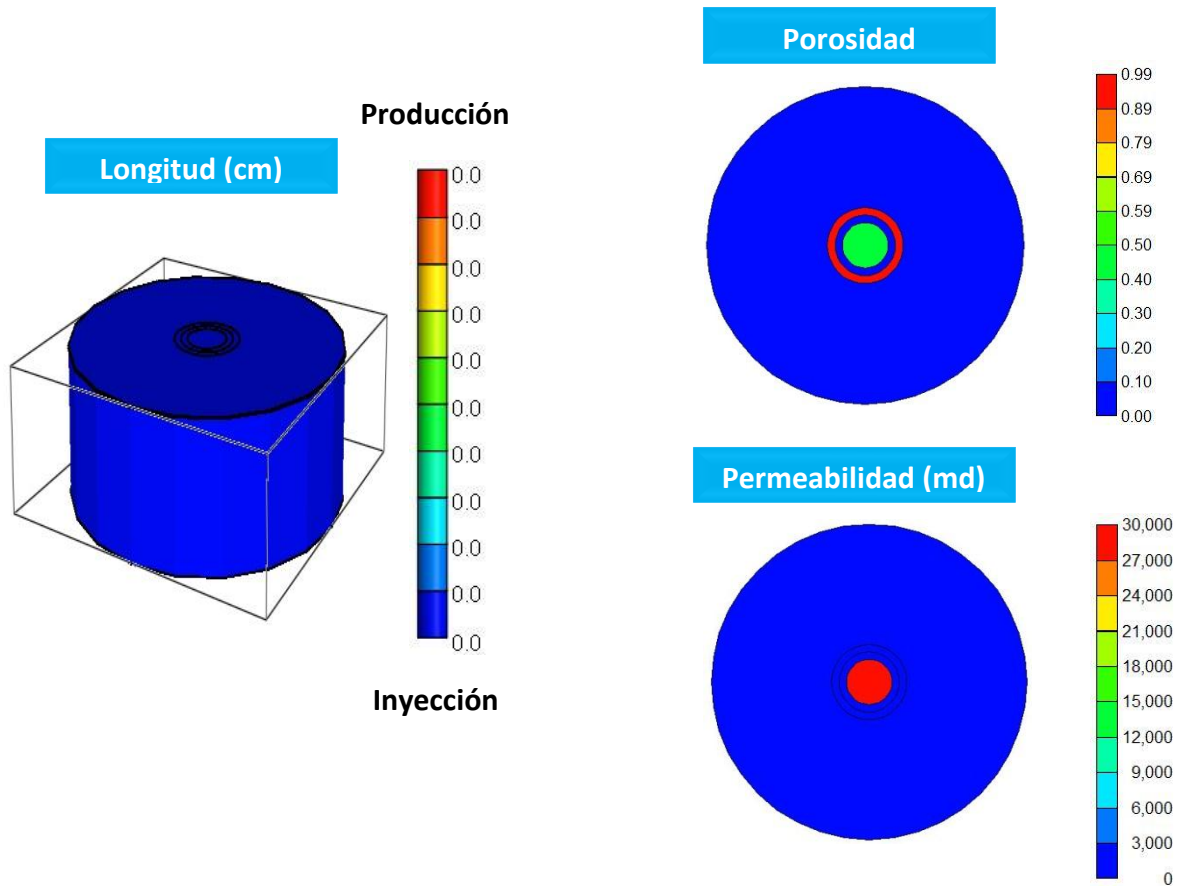
**Figura 12.** Grid radial



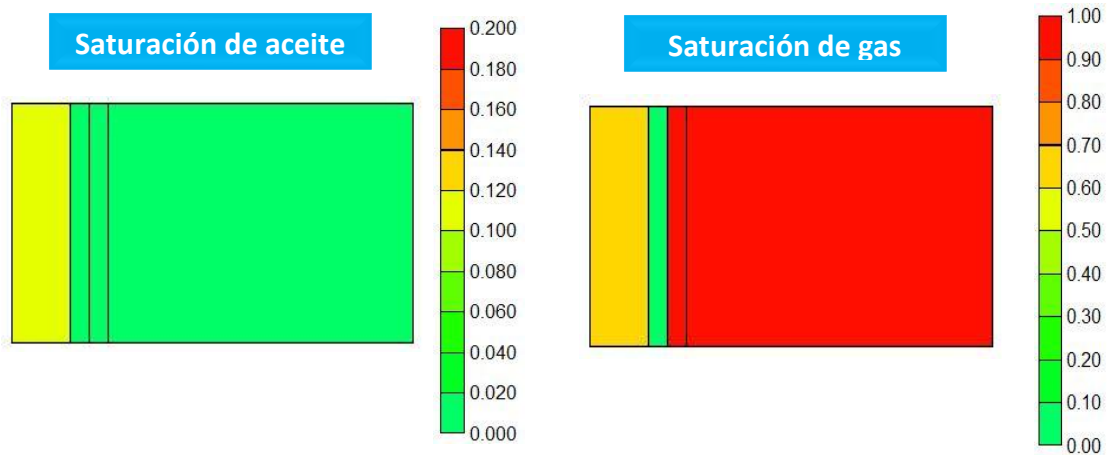
Para el diseño de una celda cinética en simulación numérica se utiliza un grid radial con 4 divisiones en la dirección radial que permita representar la muestra, el tubo de acero inoxidable, el espacio existente entre los calentadores y el reactor, y los calentadores. La distribución de las zonas funcionales mencionadas se muestra en la figura 12.

**3.1.1. Configuración modelo base Cinar:** El modelo de simulación de celda cinética construido con base en el trabajo de doctorado de Cinar es un modelo radial (4 x 1 x 1) tal como se ilustra en la figura 13.

**Figura 13.** Configuración modelo base Cinar



**Figura 14.** Distribución del aceite y gas en el modelo base Cinar



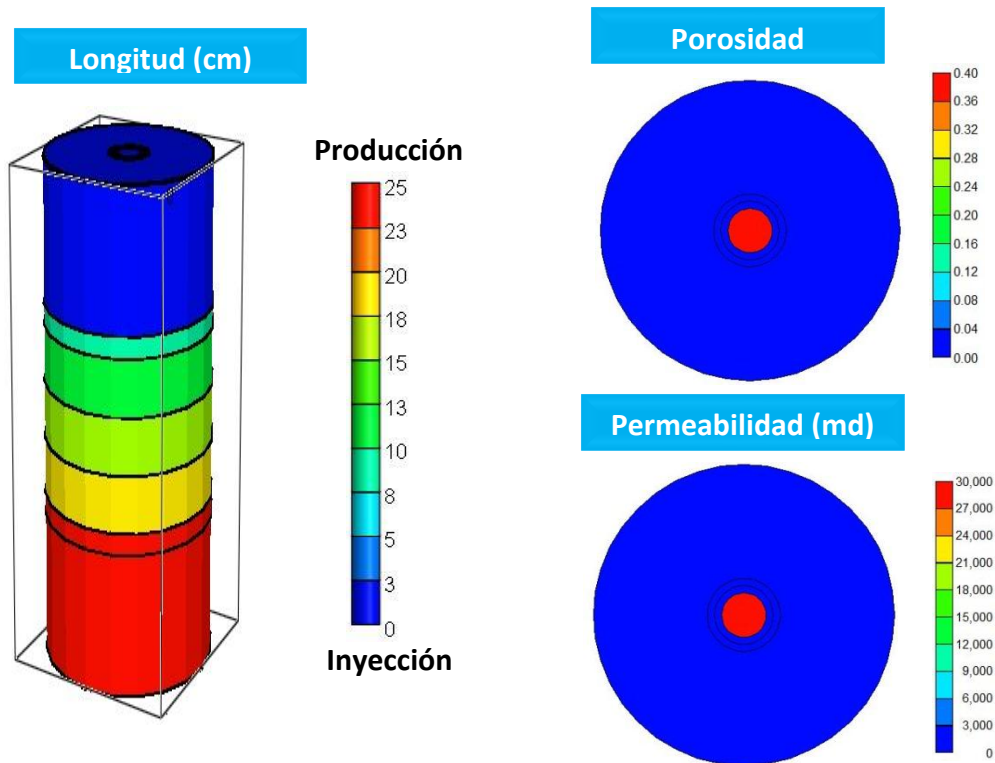
En la figura 13 se observa que el modelo contiene una única división en la dirección k con una longitud de 5.5 cm. Propiedades como porosidad, permeabilidad y saturación de aceite son asignadas al primer bloque en la dirección radial para representar la muestra. La saturación de gas en los calentadores, tal como se ilustra en la figura 14, permite un precalentamiento del mismo justo antes de que entre en contacto con el hidrocarburo. En la tabla 1 se presentan las dimensiones del modelo.

**Tabla 1.** Dimensiones modelo base Cinar

Parámetro	Valor (cm)
Longitud de la celda	5.5
Diámetro de la celda	3
Ancho del tubo de acero	1.8
Ancho del espacio	1
Ancho de los calentadores	7

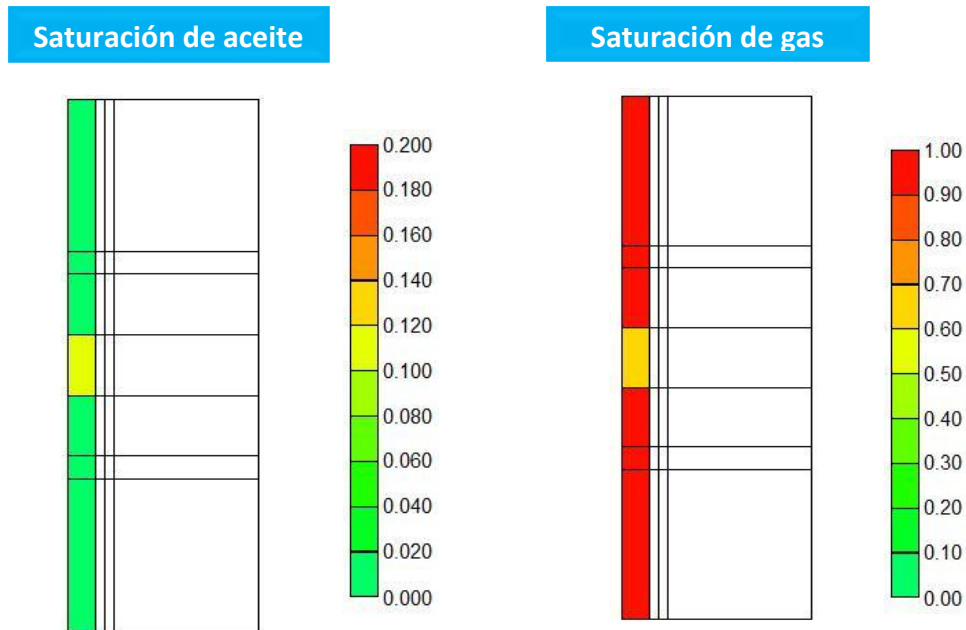
**3.1.2. Configuración modelo base Chen:** El modelo de simulación de celda cinética construido con base en el trabajo de doctorado de Chen es un modelo radial (4 x 1 x 7) tal como se ilustra en la figura 15.

**Figura 15.** Configuración modelo base Chen



En la figura 15 se observa que el modelo presenta 7 divisiones en la dirección k, donde las 3 celdas del medio representan la celda cinética con una longitud de 12 cm. Propiedades como porosidad, permeabilidad y saturación de aceite son asignadas al primer bloque en la dirección radial para representar la muestra. En la figura 16 se observan celdas con saturación de gas por encima y por debajo de la muestra para representar zonas de dispersión de arena y una capa de gas. En la tabla 2 se presentan las dimensiones del modelo.

**Figura 16.** Distribución del aceite y gas en el modelo base Chen



**Tabla 2.** Dimensiones modelo base Chen

Parámetro	Valor (cm)
Longitud de la celda	12
Diámetro de la celda	3.1
Ancho del tubo de acero	0.5
Ancho del espacio	0.5
Ancho de los calentadores	8

**3.1.3. Propiedades térmicas de la roca:** Para poder representar el comportamiento térmico de cada zona funcional en el diseño de celda cinética se

crean diferentes tipos de roca térmica con sus respectivas propiedades. En el caso de los calentadores, por lo general, son modelados con un alto valor de capacidad calorífica volumétrica y de conductividad térmica. Para modelar el comportamiento de la muestra se debe asignar los valores de conductividad térmica de las diferentes fases (agua, gas, aceite, sólida). La tabla 3 resume las propiedades asignadas en cada zona para ambos modelos de celda cinética planteados.

**Tabla 3.** Propiedades térmicas de la roca

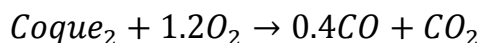
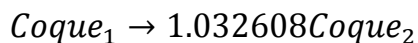
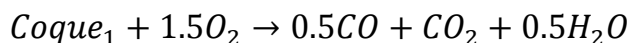
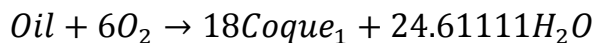
		Conductividad térmica J/cm*min*C					
		Capacidad calorífica volumétrica J/cm <sup>3</sup> *C	Roca del yacimiento	Fase aceite	Fase agua	Fase gas	Fase sólida
<b>Modelo base Cinar</b>	<b>Muestra</b>	2.0375	0.2528	0.06	0.35	0.025	1.4
	<b>Tubo Acero</b>	3.3821	10.5	0.05	0.3	0.03	1.4
	<b>Separación</b>	3.3821	10.5	0.05	0.3	0.03	1.4
	<b>Calentadores</b>	3.3821	3	0.05	0.3	0.03	1.5
<b>Modelo base Chen</b>	<b>Muestra</b>	4.39	0.9236	0.9236	2.708	0.04167	0.9236
	<b>Tubo Acero</b>	4.016	9.7	-	-	-	-
	<b>Separación</b>	0.00121	0.0416	-	-	-	-
	<b>Calentadores</b>	20	2000000	-	-	-	-

## 3.2. DESARROLLO DEL MODELO DE SIMULACIÓN

En esta sección se presentan los componentes que deben ser acoplados con el modelo físico de simulación para poder realizar las corridas de simulación. Esto incluye el modelo de reacciones, propiedades de interacción roca-fluido y parámetros operacionales.

**3.2.1. Modelo cinético de reacción:** El modelo cinético de reacción es la parte más importante del presente estudio ya que de este dependerán en gran medida los resultados obtenidos. En este trabajo se tienen en cuenta dos modelos cinéticos de reacción, uno propuesto y validado por el doctor Murat Cinar para un crudo pesado que permite observar tendencias normales en la producción de gases, perfiles de temperatura y huella digital isoconversional, así como para el ajuste del modelo de simulación con datos experimentales reportados. El segundo modelo cinético es el propuesto para un crudo colombiano, el cual será evaluado tras ajustar el modelo físico de simulación.

### Modelo cinético de reacción validado para un crudo pesado



Este modelo cinético se basa en el esquema de reacciones presentado en la ecuación 8, incluyendo dos especies distintas de coque uno para quema a bajas temperaturas y otro para quema a altas temperaturas, así como una reacción que representa la transformación del coque. Para representar el comportamiento del fluido se usó un PVT sintético reportado en el trabajo de investigación de Cinar<sup>36</sup>. Los parámetros cinéticos para cada reacción y el peso de los componentes se dan en las tablas 4 y 5 respectivamente.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos modelo crudo pesado

Reacción	A	Ea, J/gmol	$\Delta H$ , J/gmol	m	n
1	$4.231 \times 10^{14}$	$1.06 \times 10^5$	0	1	1
2	$3.26 \times 10^8$	$5.64 \times 10^4$	$3.68 \times 10^5$	1	1
3	$9.334 \times 10^6$	$5.10 \times 10^4$	0	2	-
4	$5.62 \times 10^9$	$8.25 \times 10^4$	$1.51 \times 10^6$	1	1

**Fuente:** CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 169p.

**Tabla 5.** Componentes modelo crudo pesado

Componente	Peso molecular, g/mol
Oil	593
Coque 1	19
Coque 2	18.4

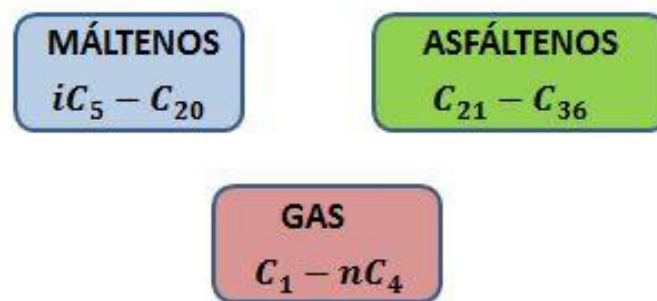
**Fuente:** CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 168p.

<sup>36</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011.

### Modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano

El modelo cinético a evaluar en esta investigación fue propuesto para un crudo pesado colombiano de 8 °API. El autor del modelo realizó una agrupación por pseudocomponentes dividiendo la fracción más liviana del crudo en máltenos y la más pesada en asfáltenos. La fracción gaseosa se compone de hidrocarburos livianos de cadena lineal hasta el n-butano tal como se observa en la figura 17.

**Figura 17.** División por pseudocomponentes

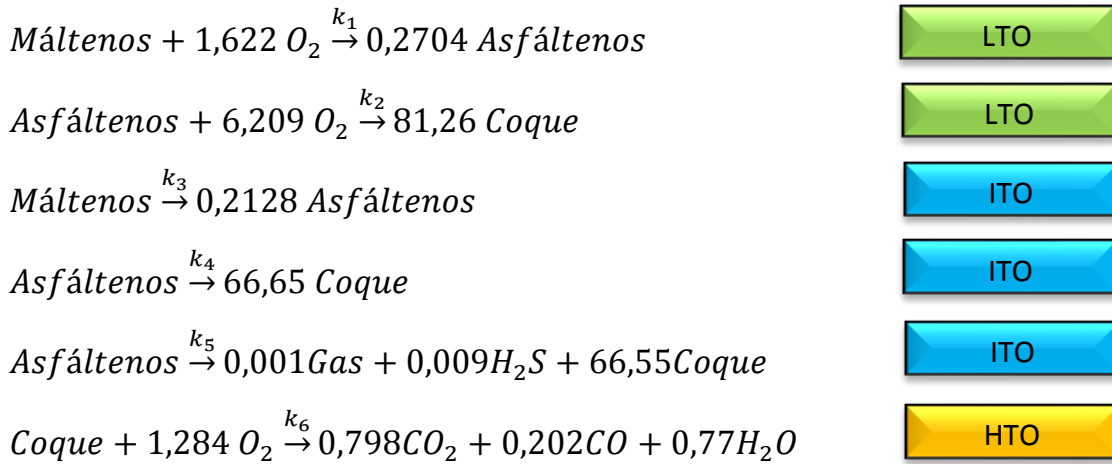


**Tabla 6.** Componentes modelo crudo colombiano

Pseudocomponente	Peso molecular (g/mol)	Fracción molar
<b>Máltenos</b>	192.3	0.6325
<b>Asfáltenos</b>	903.2	0.367
<b>Gas</b>	3.6	0.154
<b>Coque</b>	13	-

**Fuente:** RUIZ, María. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas ramped temperature oxidation (RTO). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2015. 72p.

En la tabla 6 se presenta el peso molecular de cada pseudocomponente junto con la fracción molar inicial. El modelo de reacciones propuesto para el crudo colombiano consta de dos reacciones LTO, tres reacciones de formación de combustible y una reacción HTO. Los parámetros cinéticos para cada reacción se dan en la tabla 7.



**Tabla 7.** Parámetros cinéticos modelo crudo colombiano

Reacción	A	Ea, J/gmol	$\Delta H$ , J/gmol	m	n
1	1000	8078	611407.62	1	0,5
2	80000	72417	$2.34 \times 10^6$	1	0,5
3	$1.3917 \times 10^{15}$	2009500	0	1	0
4	$1.3917 \times 10^{15}$	2009500	0	1	0
5	$1.3917 \times 10^{15}$	2009500	0	1	0
6	0.4	34500	446748.31	1	1

**Fuente:** RUIZ, María. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas ramped temperature oxidation (RTO). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2015. 113p.

Para representar el comportamiento PVT del fluido se contó con un modelo de laboratorio suministrado por el ICP y se elaboró un modelo de fluidos con la herramienta WINPROP de la compañía CMG. Para mayor información acerca del modelo de fluidos consultar el trabajo de grado en que fue elaborado<sup>37</sup>.

**3.2.2. Propiedades de interacción roca-fluido:** Las curvas de permeabilidad relativa fueron generadas a partir de los *end points* que se presentan en la tabla 8 mediante la correlación de Stone. La saturación inicial de los fluidos fue establecida a partir de un informe realizado en la universidad de Calgary tal como se reporta en el documento original del autor del modelo cinético para un crudo colombiano.

**Tabla 8.** End points curvas de permeabilidad relativa

Propiedad	Valor
Saturación de agua connata	0.23
Saturación de agua crítica	0.23
Saturación aceite irreducible (A-A)	0.3
Saturación aceite residual (A-A)	0.3
Saturación aceite irreducible (G-L)	0.3
Saturación aceite residual (G-L)	0.3
Saturación de gas connata	0.05
Saturación crítica de gas	0.05
Kro en saturación agua connata	1
Krw en saturación aceite irreducible	0.1
Krg en liquido connata	0.1
Exponentes n	3.5

**Fuente:** RUIZ, María. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas ramped temperature oxidation (RTO). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2015. 113p.

<sup>37</sup> PINZÓN, Raúl y MACIAS, Nadia. Evaluación de la relación de inyección agua-aire crítica para un proceso de combustión in situ húmeda a partir de pruebas de tubo de combustión. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2015.

**3.2.3. Parámetros operacionales:** Las condiciones operacionales fueron establecidas tomando como referencia las pruebas isoconversionales realizadas en la universidad de Stanford. Como se mostró en el capítulo 2, para la aplicación del principio isoconversional es necesario realizar diferentes corridas manteniendo constantes todos los parámetros operacionales como presión, temperatura inicial, tasa de inyección, fluido inyectado y variando únicamente la tasa de calentamiento. En simulación numérica la tasa de calentamiento es ajustada por un procedimiento a prueba y error del valor asignado de transferencia de calor en los bloques que modelan los calentadores. Según la literatura, un mínimo de cinco pruebas a diferentes tasas de calentamiento son necesarias para aplicar el principio isoconversional. Los parámetros operacionales con que se trabajó se resumen en la tabla 9.

**Tabla 9.** Parámetros operacionales

Parámetro	Valor
Tamaño de muestra, So	10%
Presión en la celda, psi	100
Tasa de inyección, L/min	2
Fluido inyectado	Aire: 20.7% O <sub>2</sub> – 79.3% N <sub>2</sub>
Temperatura inicial, °C	25
Tasa de calentamiento, °C/min	1.74 – 1.92 – 2.13 – 2.4 – 2.74

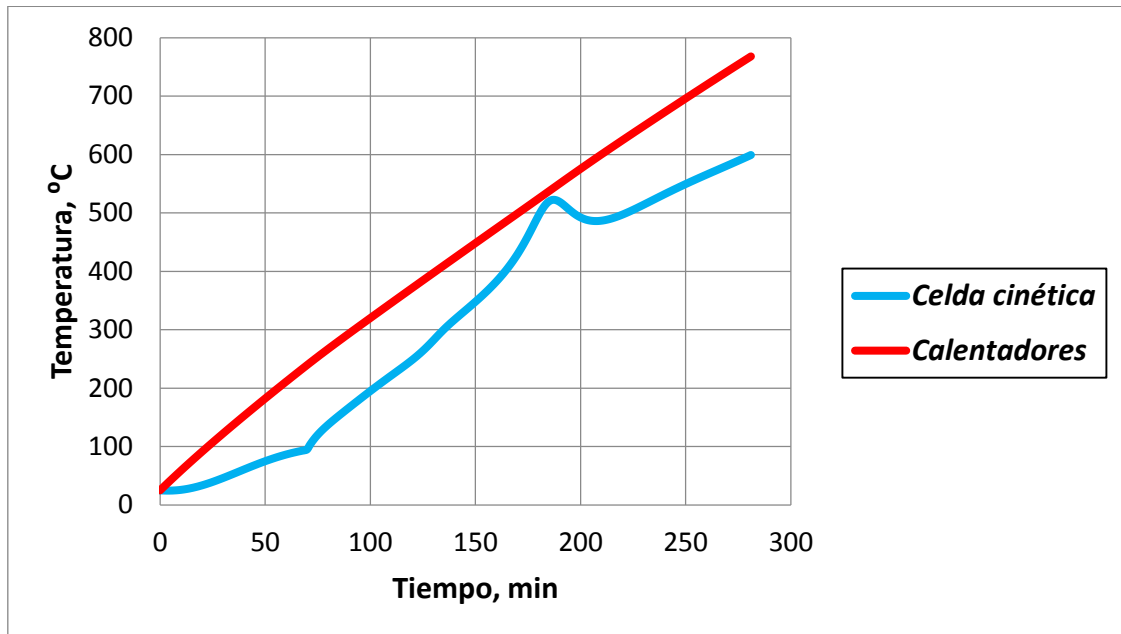
### 3.3. AJUSTE DEL MODELO DE SIMULACIÓN

Para el ajuste del modelo de simulación se utilizó el modelo cinético de reacción validado para un crudo pesado ya que no se registran datos experimentales a 5 tasas de calentamiento diferentes para el propuesto a un crudo colombiano. A

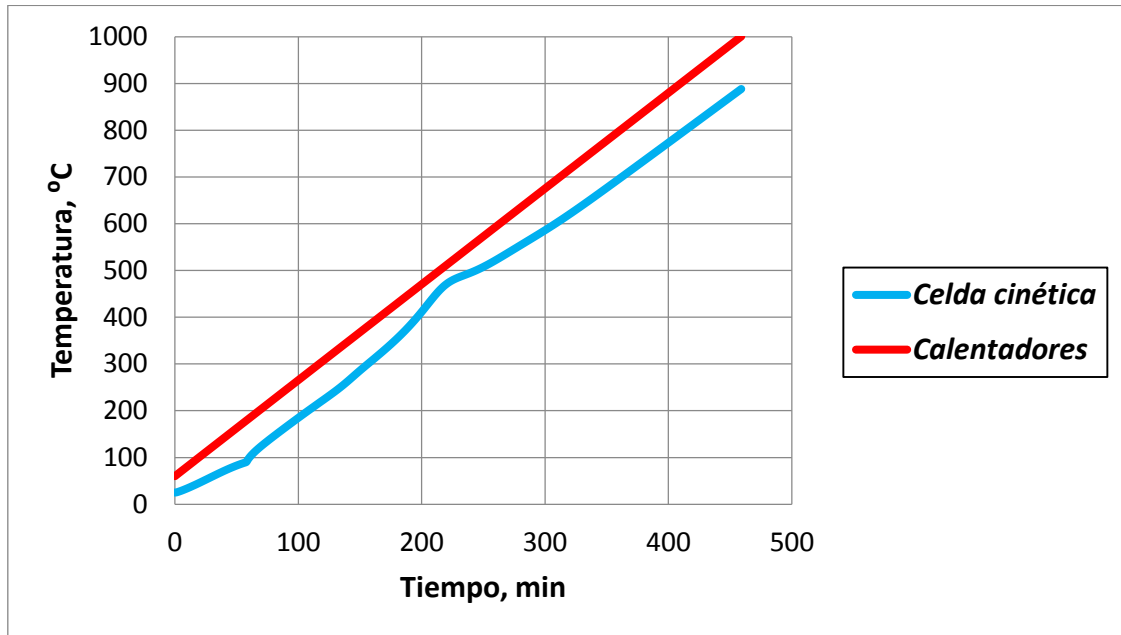
partir de las corridas iniciales se plantean casos de estudio que permitan representar el comportamiento experimental lo más exacto posible. Una vez ajustado el modelo físico a los resultados experimentales, se realizan las corridas usando el modelo cinético propuesto a un crudo colombiano para su posterior análisis.

**3.3.1. Corridas iniciales usando el modelo validado para crudo pesado:** En las figuras 18, 19, 20, 21, 22 y 23 se muestran los resultados iniciales obtenidos usando cada modelo físico de simulación descrito anteriormente.

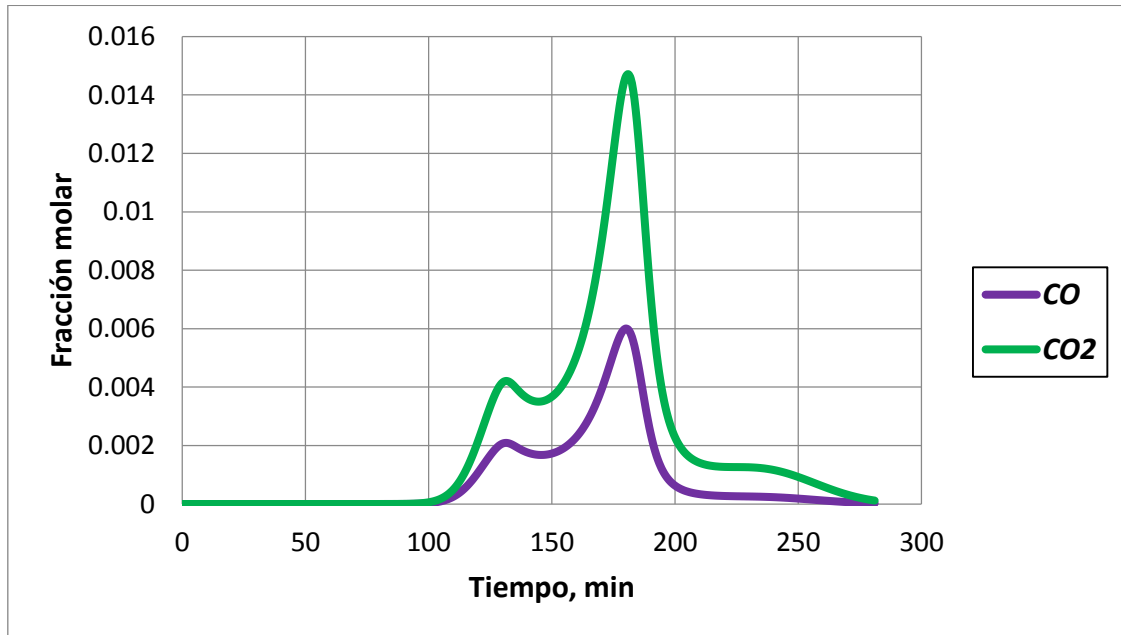
**Figura 18.** Perfiles de temperatura corridas iniciales base Cinar



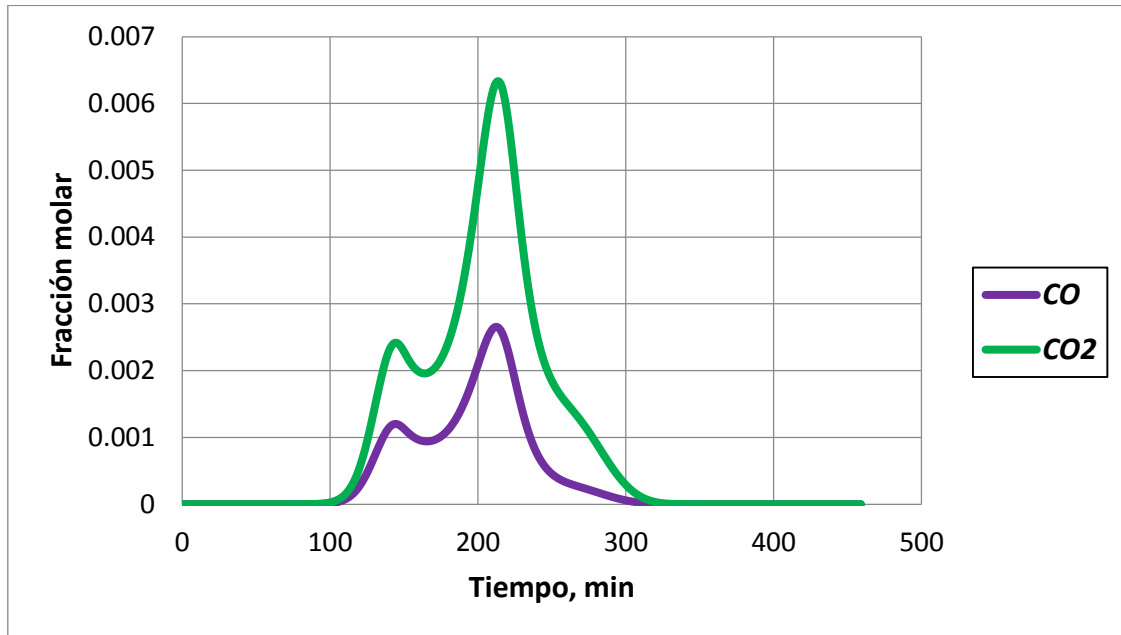
**Figura 19.** Perfiles de temperatura corridas iniciales base Chen



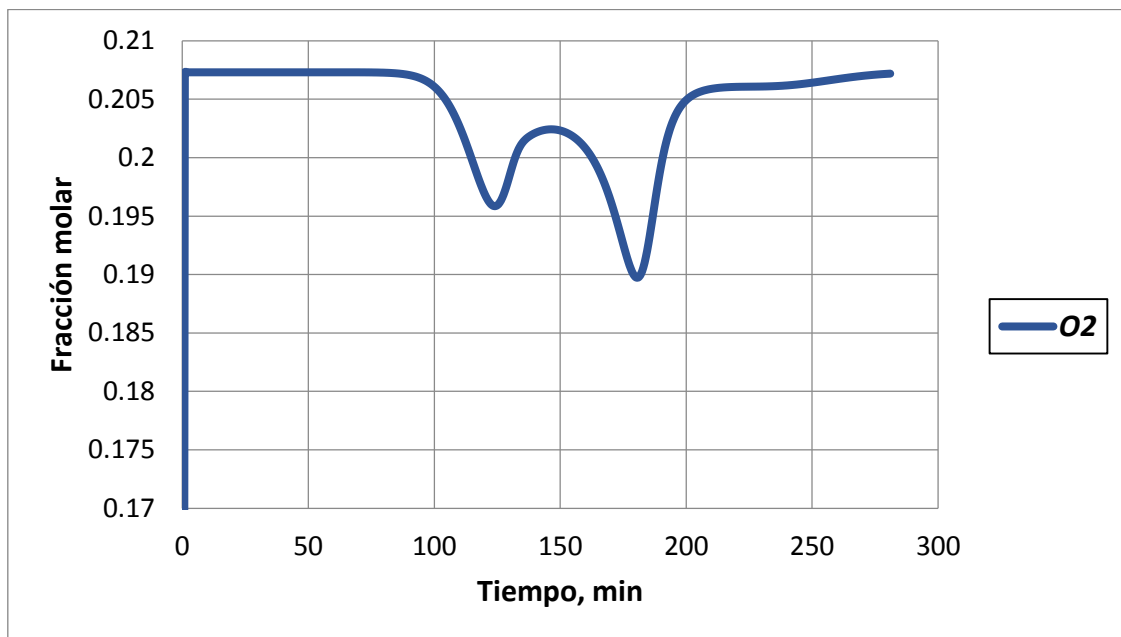
**Figura 20.** Gases efluentes corridas iniciales base Cinar



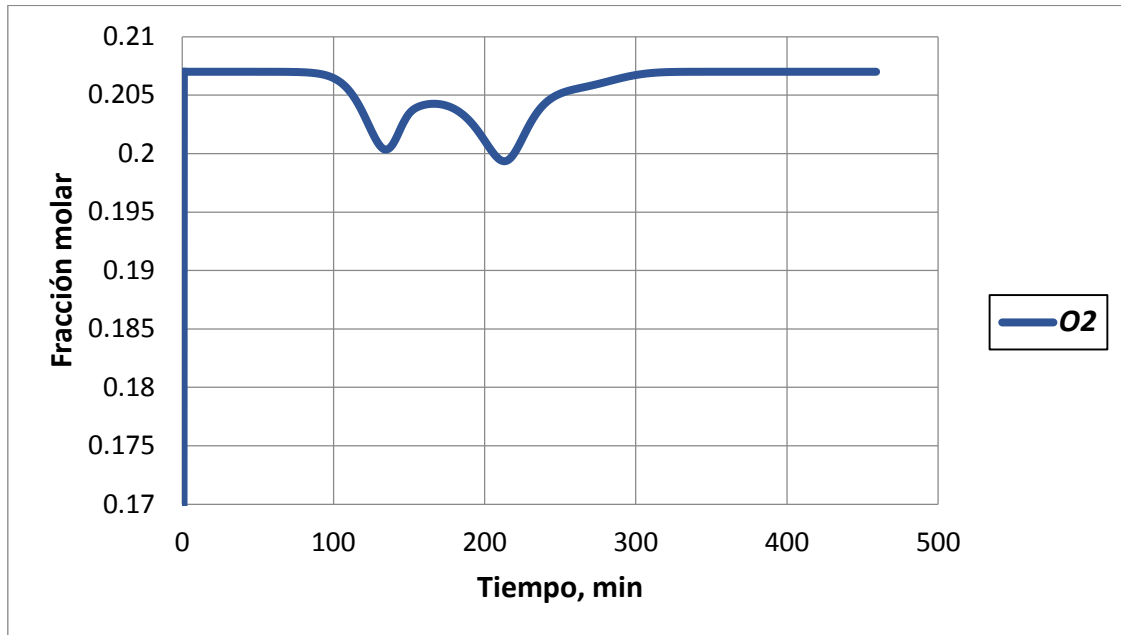
**Figura 21.** Gases efluentes corridas iniciales base Chen



**Figura 22.** Fracción molar O2 productor corridas iniciales base Cinar



**Figura 23.** Fracción molar O<sub>2</sub> productor corridas iniciales base Chen



A partir de los resultados de las corridas iniciales se puede observar que el modelo cinético validado para un crudo pesado efectivamente permite representar las tendencias experimentales obtenidas tanto para perfiles de temperatura, gases efluentes y consumo de oxígeno tal como se mostró en la figura 1.

En cuanto a los perfiles de temperatura, la celda base Cinar en comparación con la base Chen, presenta una desviación más notoria entre la temperatura en la celda y la de los calentadores. Sin embargo, la celda base Chen no representa el pico de temperatura producto de las reacciones exotérmicas reportado en los experimentos. A su vez, la cantidad de gases producidos y el consumo de oxígeno difieren para ambos casos dada la diferencia en cuanto a dimensiones y propiedades térmicas de las rocas. Se debe tener en cuenta que el modelo base Cinar modela el tubo de acero inoxidable y la separación mediante las mismas

propiedades térmicas de la roca lo cual puede generar errores asociados en los resultados obtenidos.

**3.3.2. Nuevos casos propuestos para el ajuste de simulación:** Con base en los resultados obtenidos de las corridas iniciales se decidió plantear nuevos diseños de celda cinética (dimensiones y propiedades térmicas de la roca) combinando los dos modelos físicos propuestos en la literatura. Para seleccionar el mejor diseño se tomó como referencia el perfil de temperatura dado que en una prueba de laboratorio, el programa de calentamiento es controlado desde los calentadores más no desde la celda cinética. A pesar de que la temperatura difiere entre estas dos zonas, la tasa de calentamiento debe ser similar.

Las diferentes combinaciones planteadas se dan en la tabla 10.

**Tabla 10.** Casos planteados para el ajuste de simulación

		Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
<b>Dimensiones</b>	<b>Ancho del tubo de acero</b>	Chen	Chen	Chen	Chen	Chen	Chen
	<b>Ancho del espacio</b>	Chen	Chen	Chen	Cinar	Chen	Cinar
	<b>Ancho de los calentadores</b>	Cinar	Cinar	Cinar	4 cm	Chen	Chen
<b>Propiedades térmicas de la roca</b>	<b>Muestra</b>	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar
	<b>Tubo de acero</b>	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar
	<b>Separación</b>	Cinar	Chen	Cinar	Cinar	Cinar	Cinar
	<b>Calentadores</b>	Cinar	Chen	Chen	Chen	Chen	Chen

Los resultados de los diferentes casos se muestran en las figuras 24, 25, 26, 27, 28 y 29.

Figura 24. Resultados caso 1

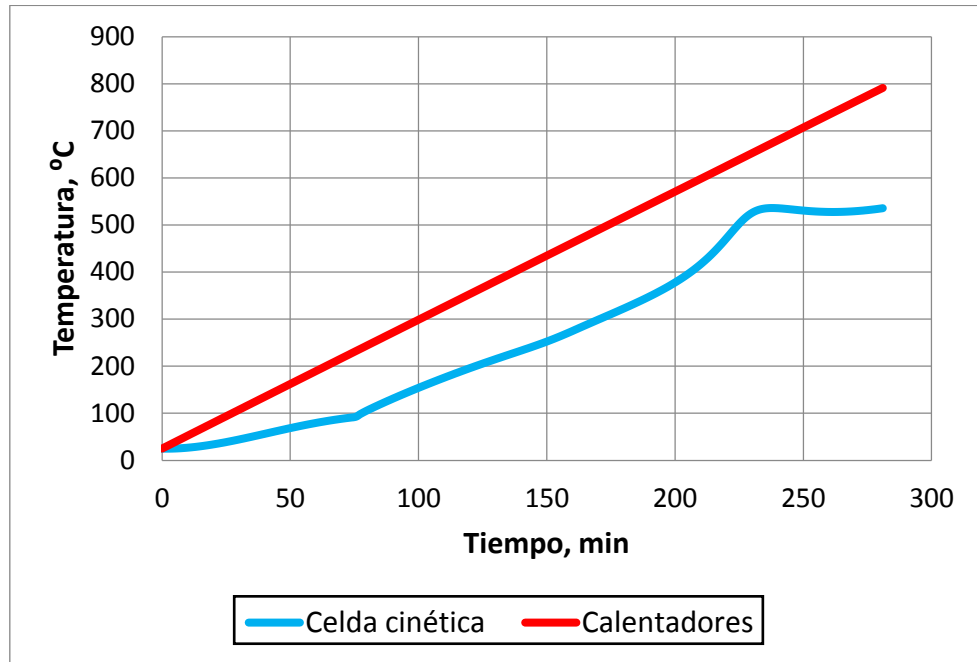


Figura 25. Resultados caso 2

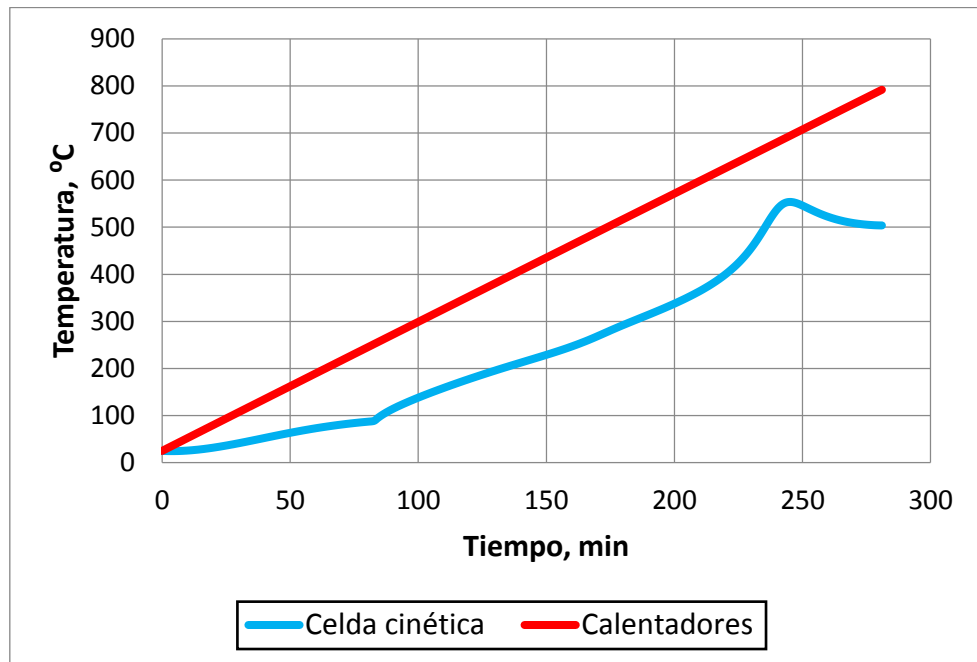


Figura 26. Resultados caso 3

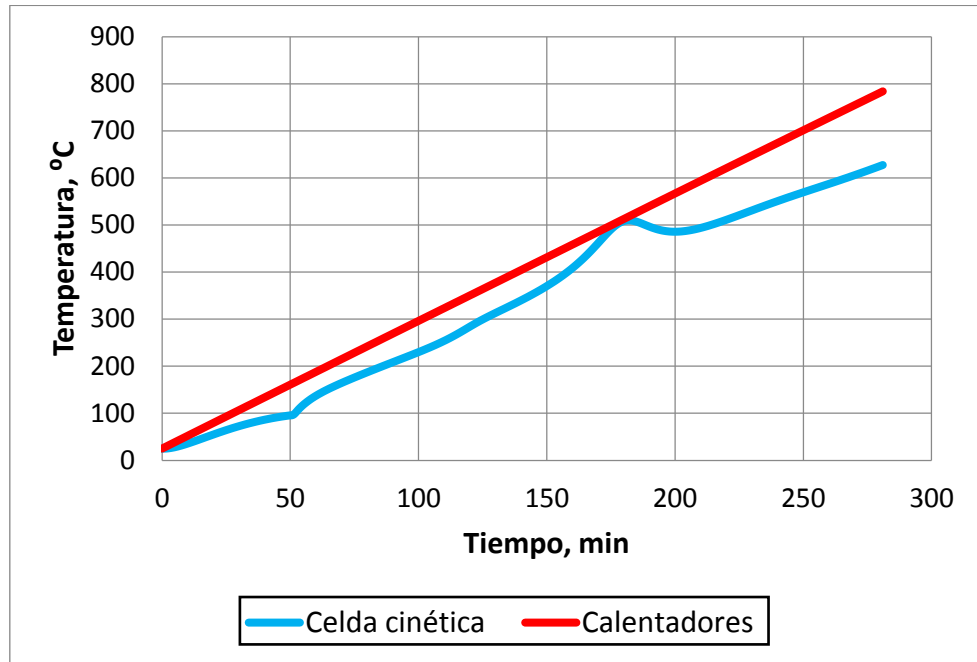
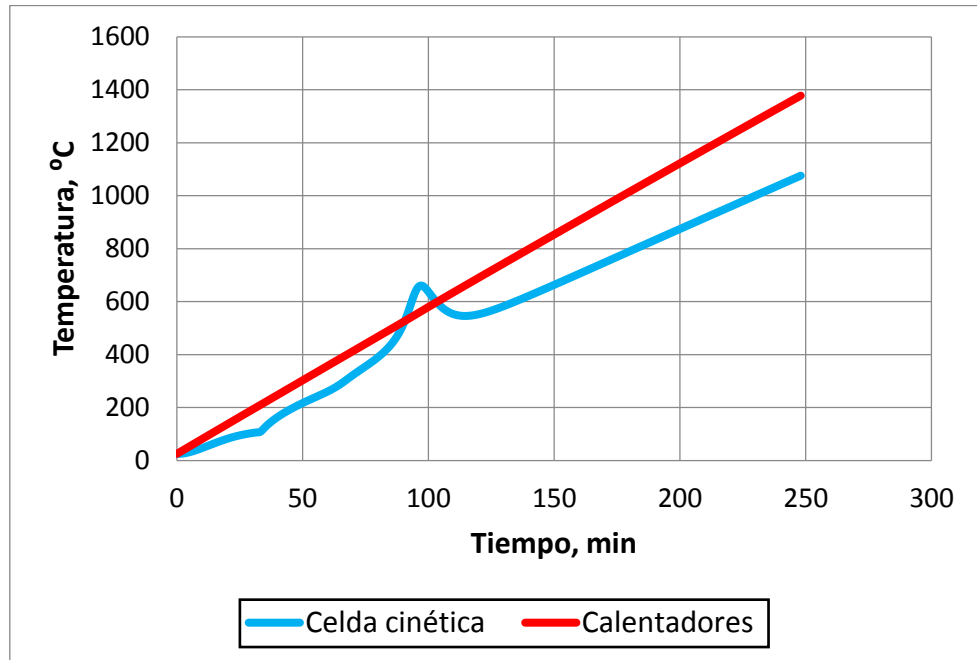
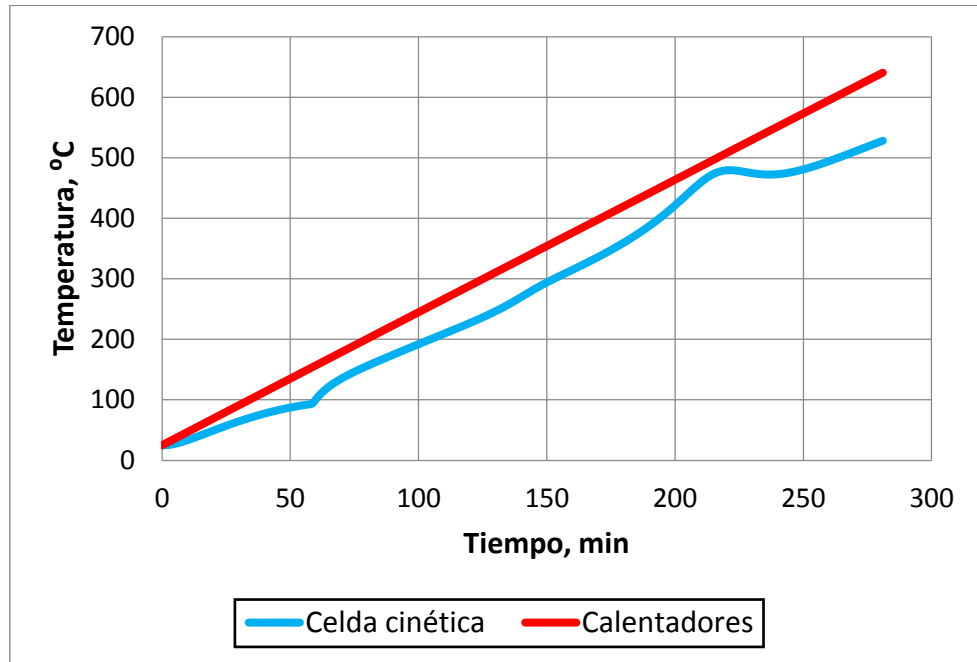


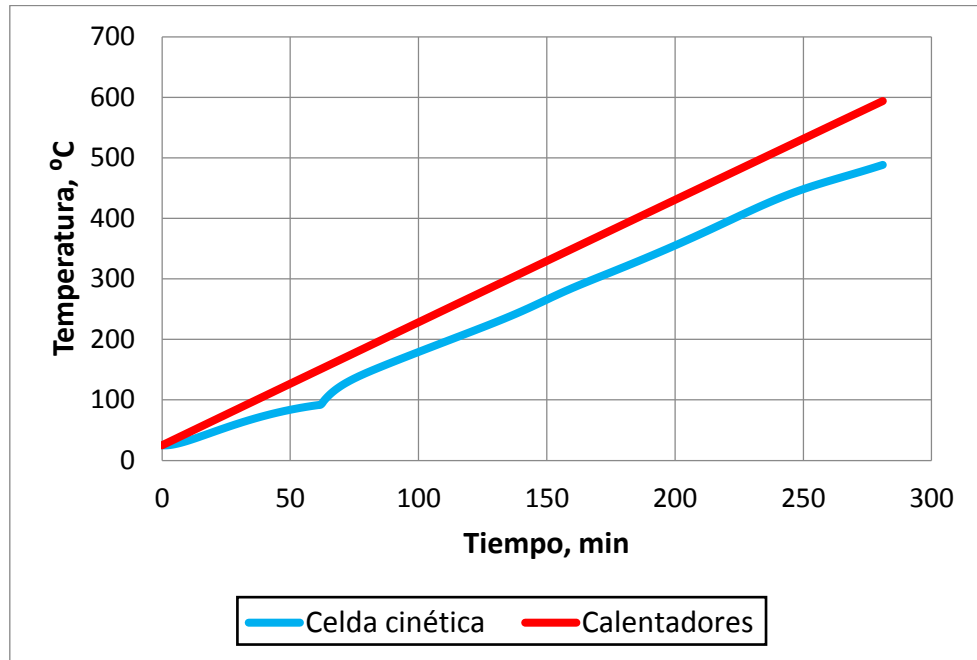
Figura 27. Resultados caso 4



**Figura 28.** Resultados caso 5



**Figura 29.** Resultados caso 6



De los resultados obtenidos se observó que, en general, al disminuir el ancho de los calentadores se alcanzan temperaturas superiores al igual que una mayor cantidad de gases producidos lo que se ve reflejado en altas desviaciones de temperatura. Por otro lado, el mejor ajuste se observa en los casos 3 y 5 ya que la pendiente del perfil de temperatura entre los calentadores y la celda cinética parece ser similar. Con el fin de obtener un resultado más preciso se midió la pendiente de cada caso estudiado tal como se muestra en la tabla 11.

**Tabla 11.** Tasas de calentamiento casos de simulación

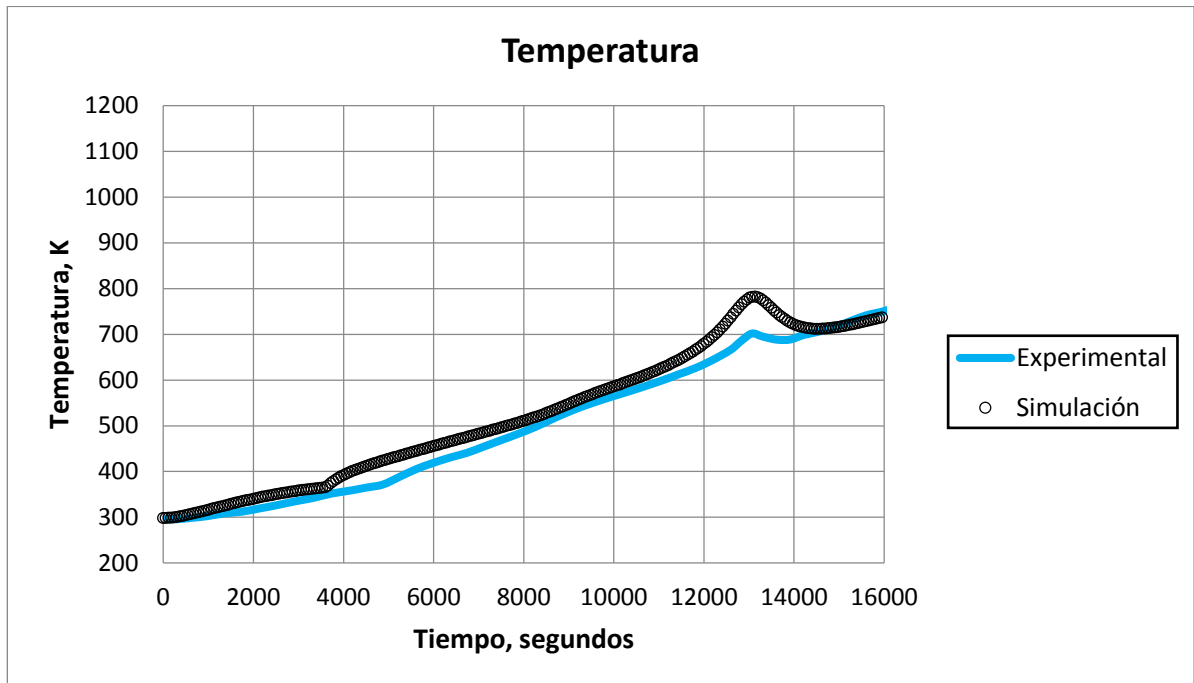
Valor de la pendiente			
# Caso	Celda	Calentador	$\Delta$ Pendiente
Caso 1	2.1604	2.7249	0.5645
Caso 2	2.0513	2.7267	0.6754
Caso 3	2.3193	2.7025	0.3832
Caso 4	4.2844	5.461	1.1766
Caso 5	1.9761	2.1907	0.2146
Caso 6	1.751	2.0241	0.2731

A partir de los valores reportados en la tabla 11 se eligió el caso 5 ya que presenta la menor desviación entre la tasa de calentamiento impuesta en los calentadores y la registrada en la celda cinética. A su vez, las desviaciones en temperatura no son tan marcadas lo que favorece la aplicación del principio isoconversional.

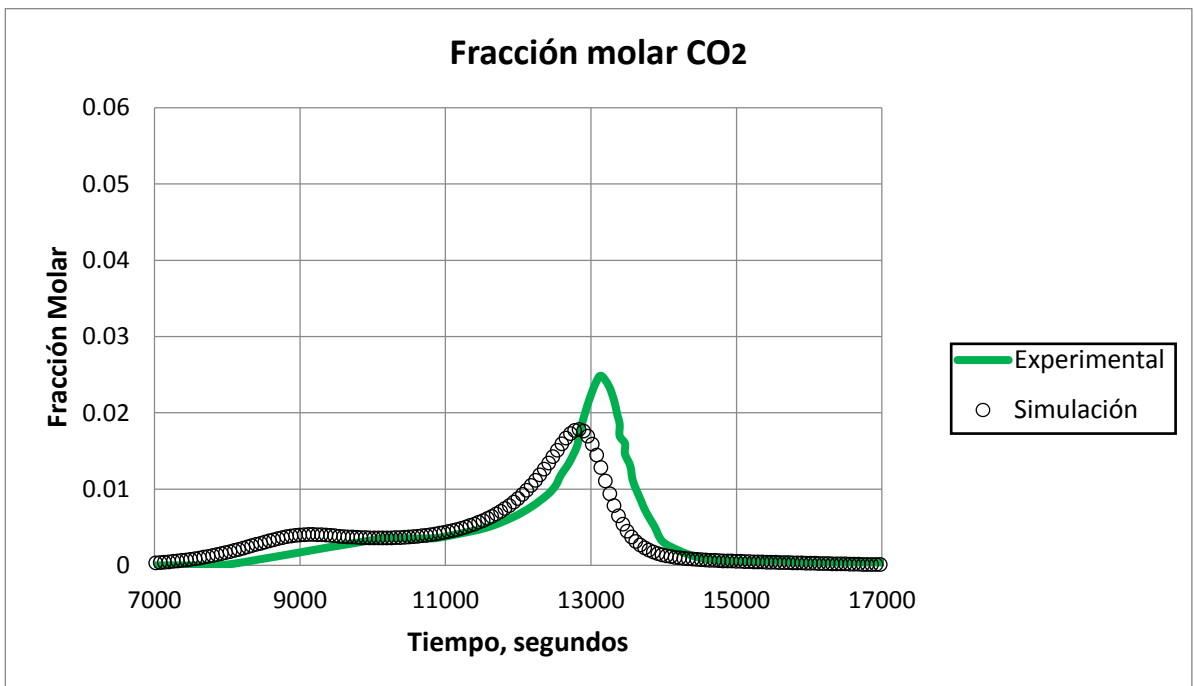
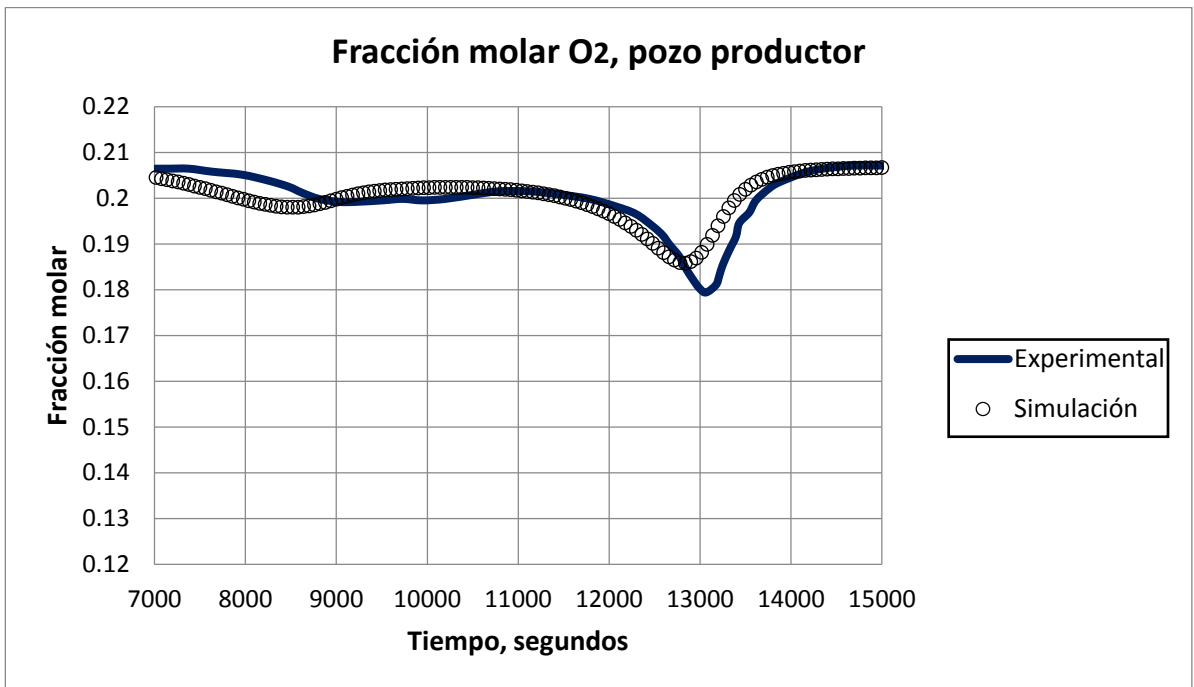
**3.3.3. Ajuste con datos experimentales:** Se realizaron corridas de simulación a 5 tasas de calentamiento diferentes usando el modelo cinético de reacción validado para un crudo pesado con el fin de observar que los resultados obtenidos mediante simulación numérica con el caso seleccionado se ajustan a los reportados en laboratorio. En este punto del trabajo, el reto consistió en lograr

imponer la tasa de calentamiento reportada en los datos experimentales. Para ello, se registraron las pendientes obtenidas variando la tasa de transferencia de calor asignada al bloque de los calentadores y se estableció una relación lineal entre estos dos parámetros. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 30, 31, 32, 33 y 34. Los datos experimentales fueron tomados del trabajo de investigación de Murat Cinar<sup>38</sup>.

**Figura 30.** Resultados ajuste a 1.74 K/min



<sup>38</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 170 - 174p.



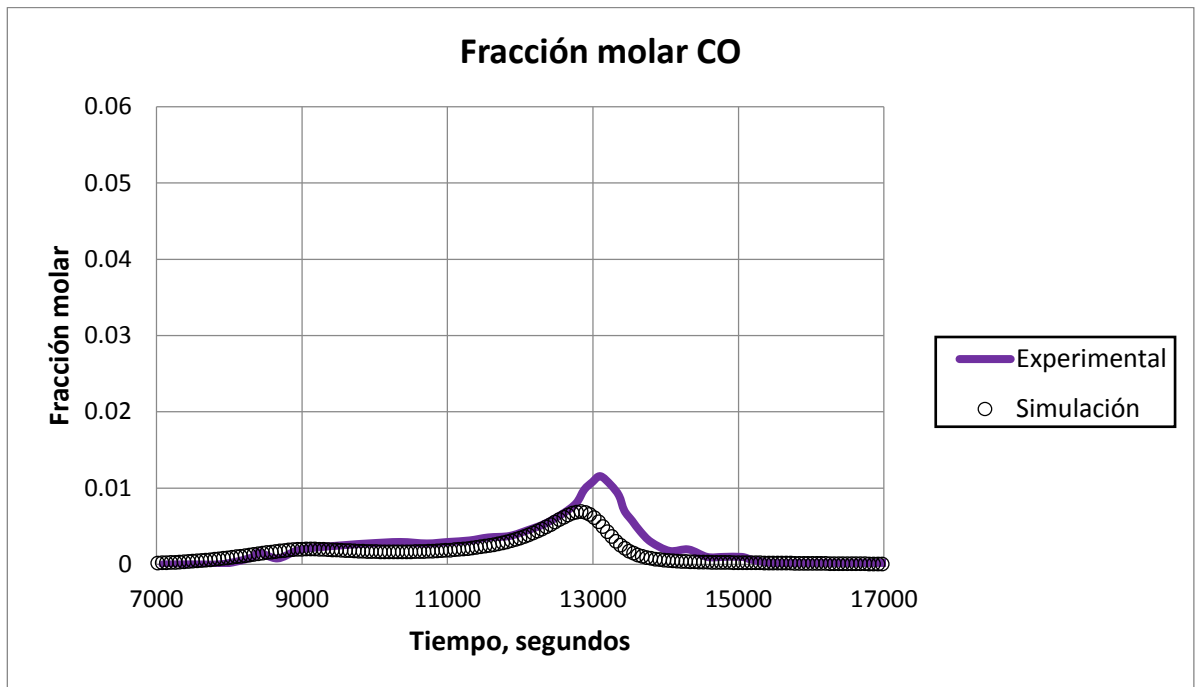
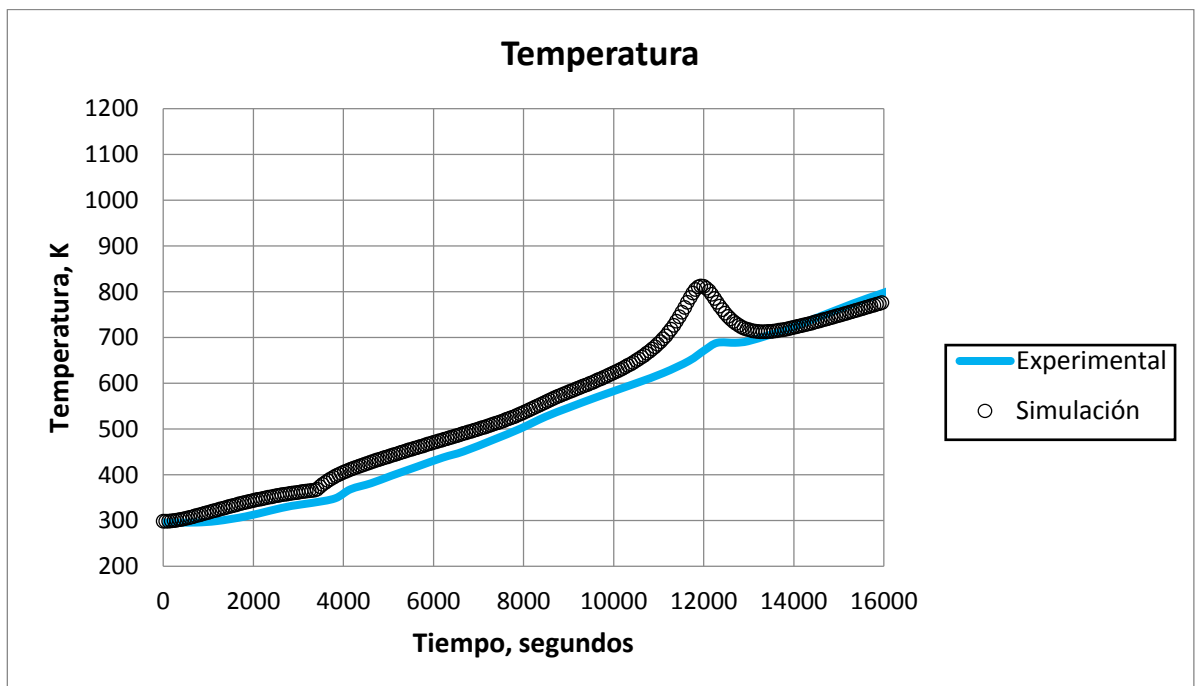
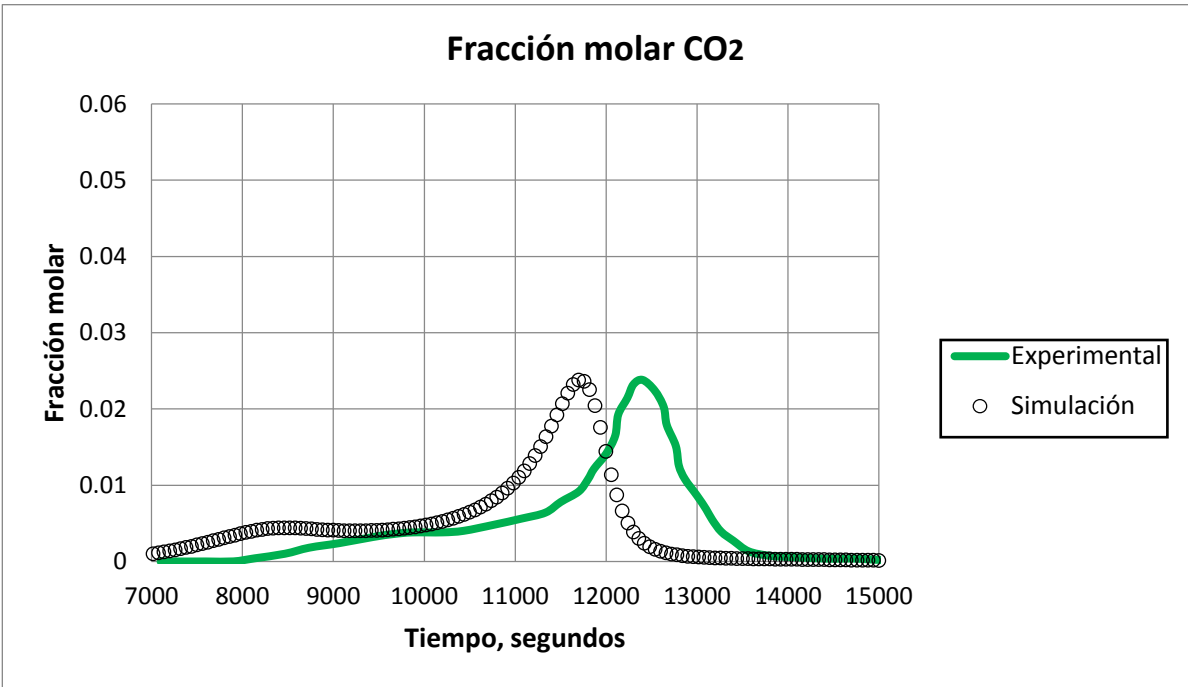
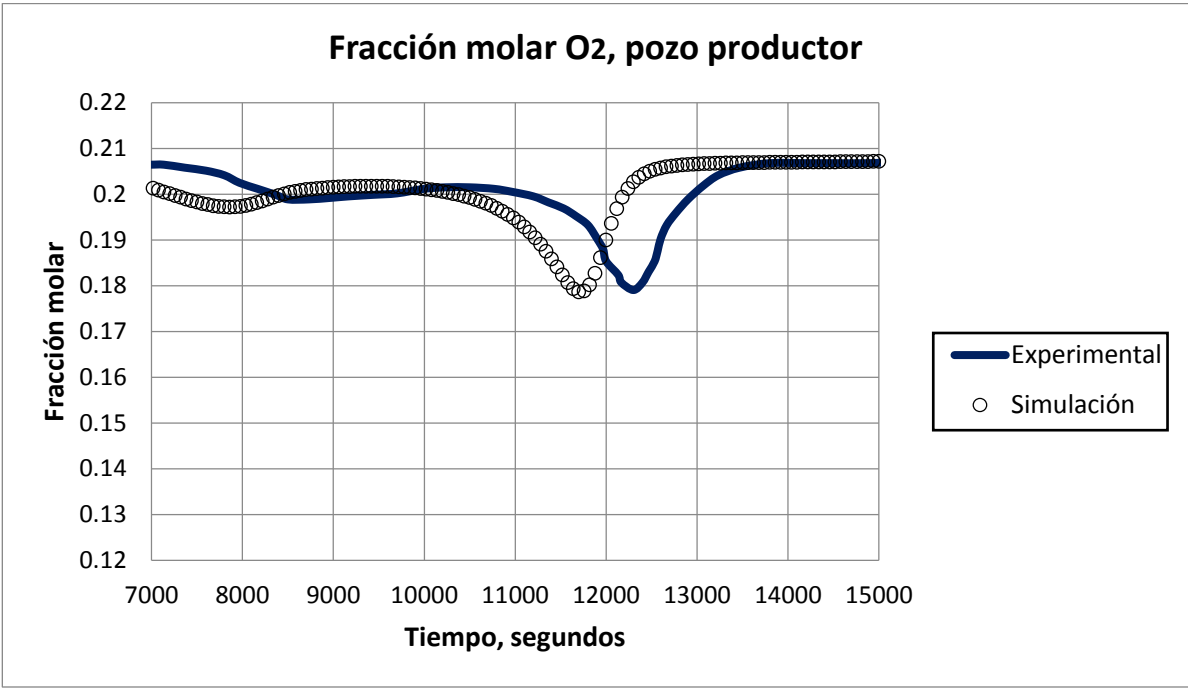
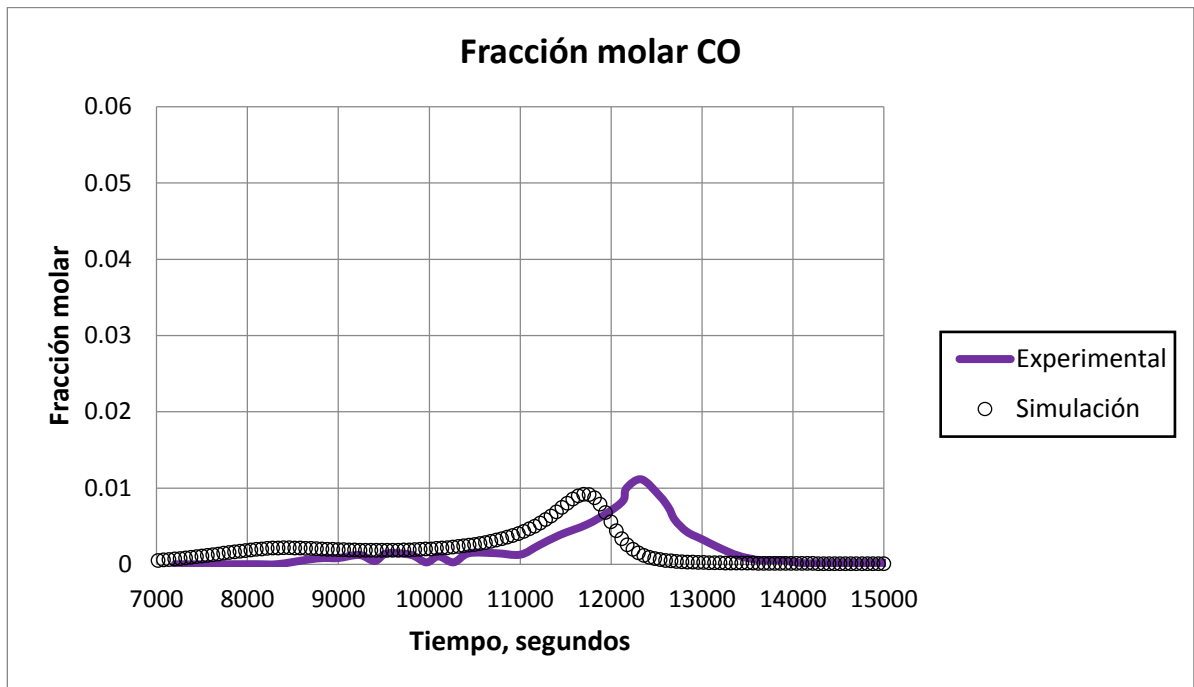


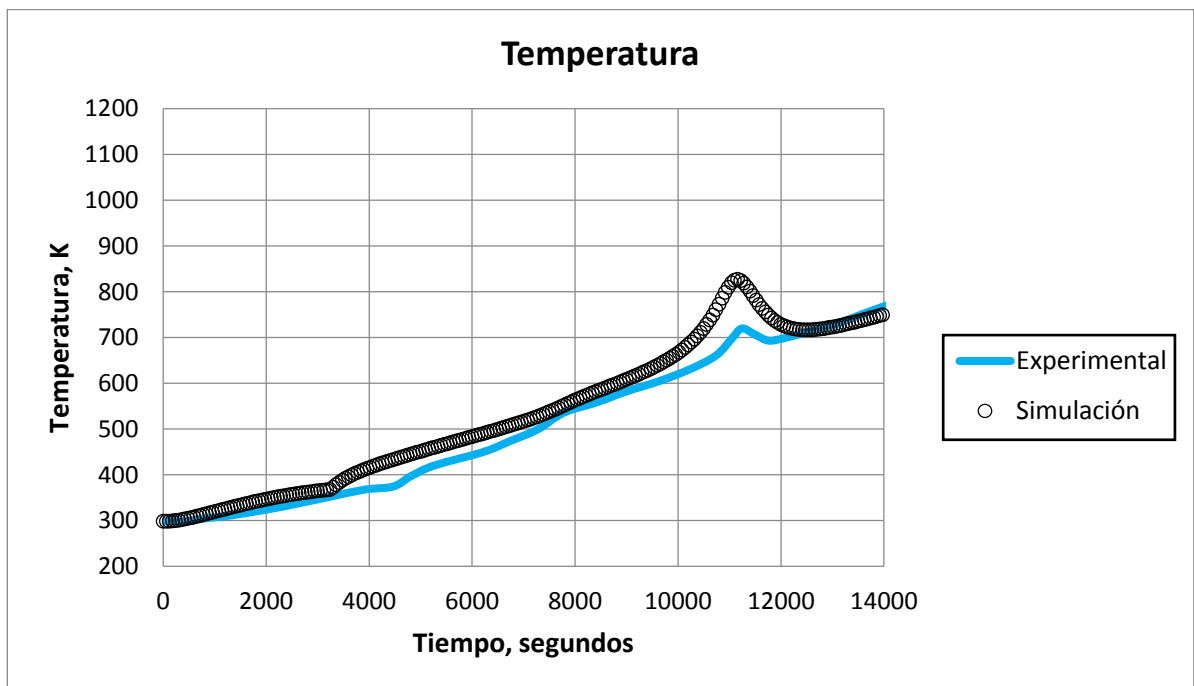
Figura 31. Resultados ajuste a 1.92 K/min

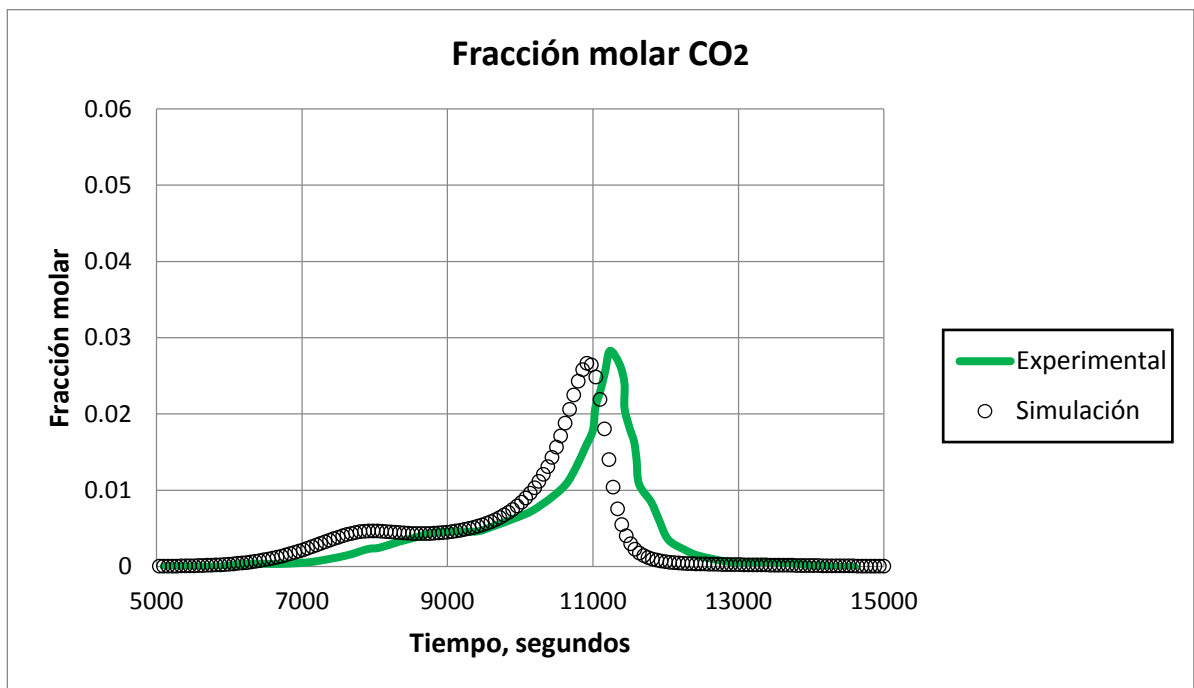
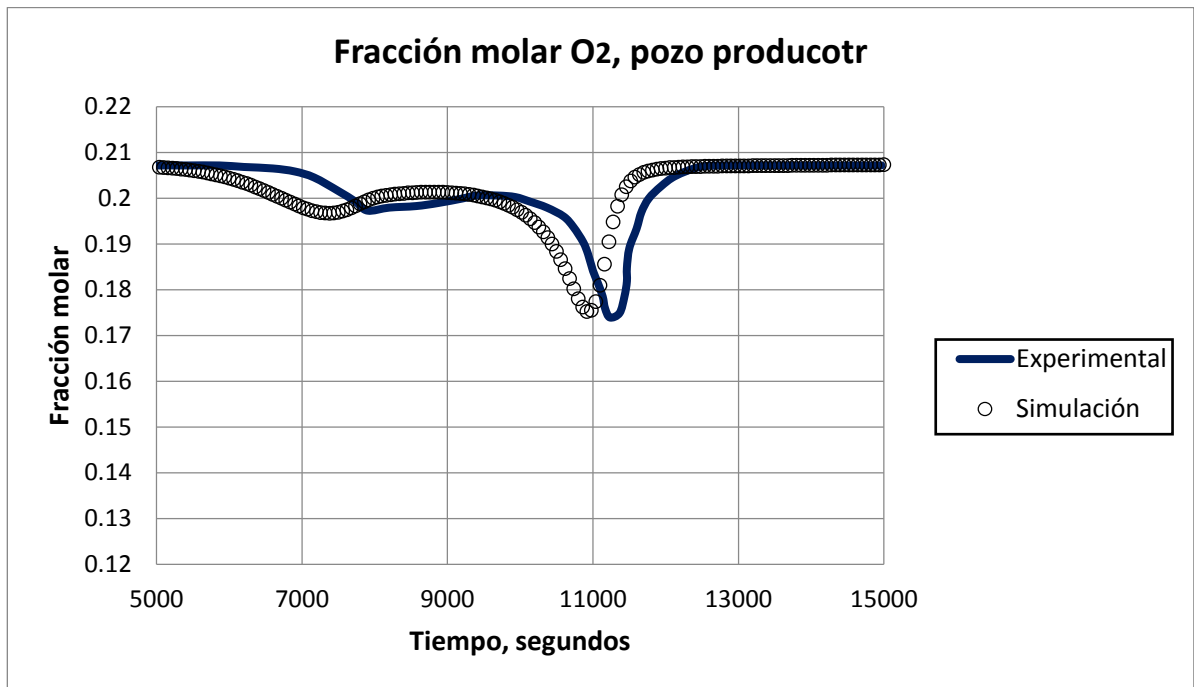


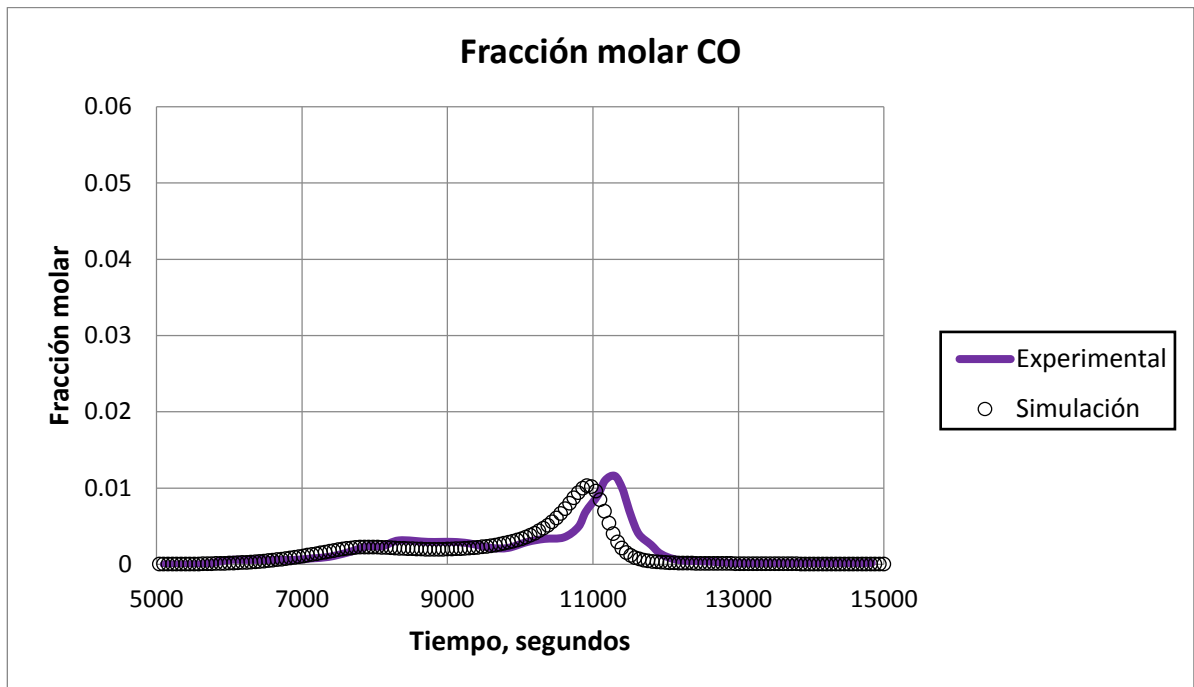




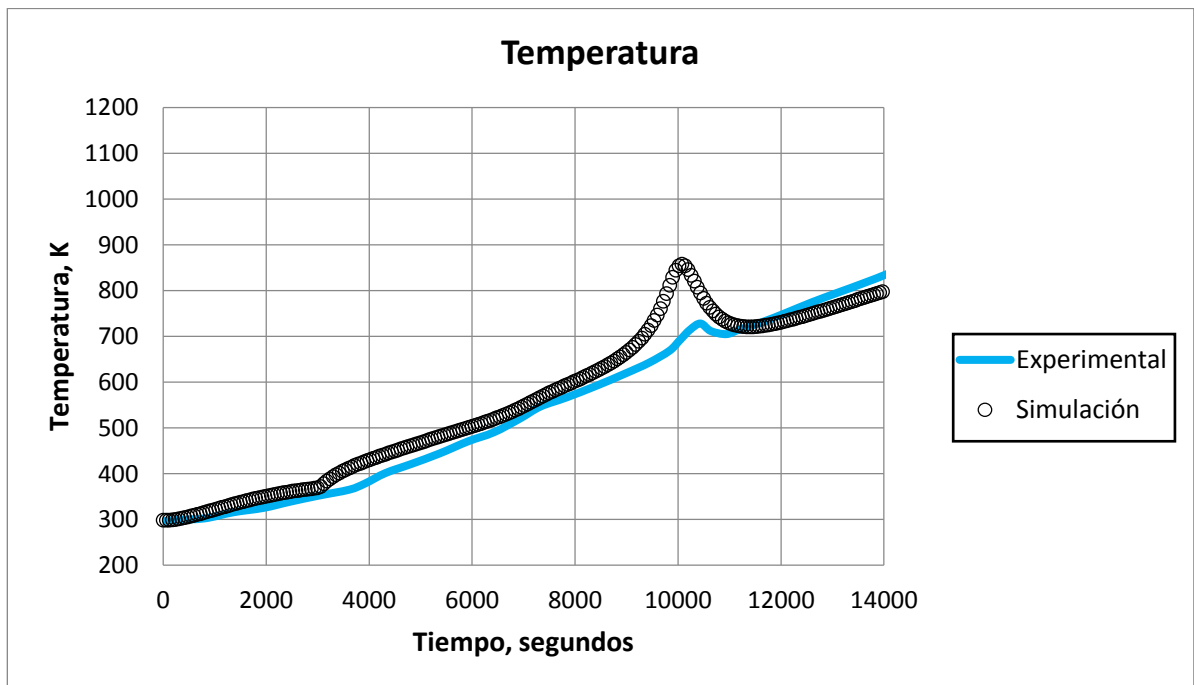
**Figura 32.** Resultados ajuste a 2.13 K/min

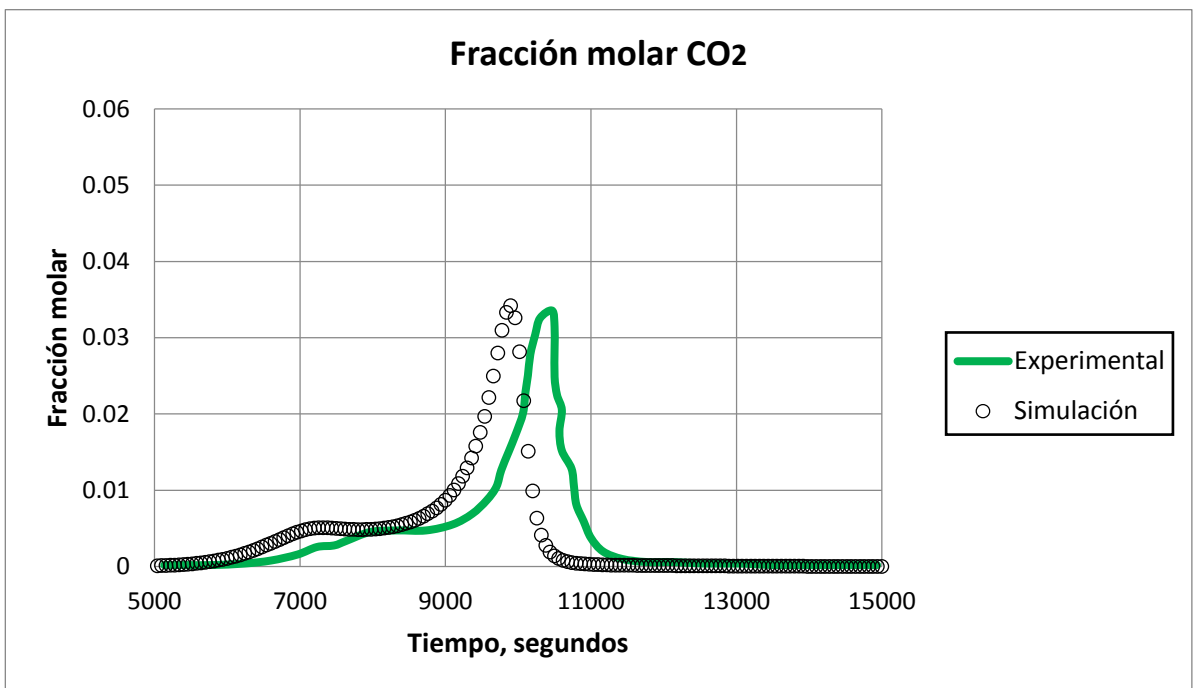
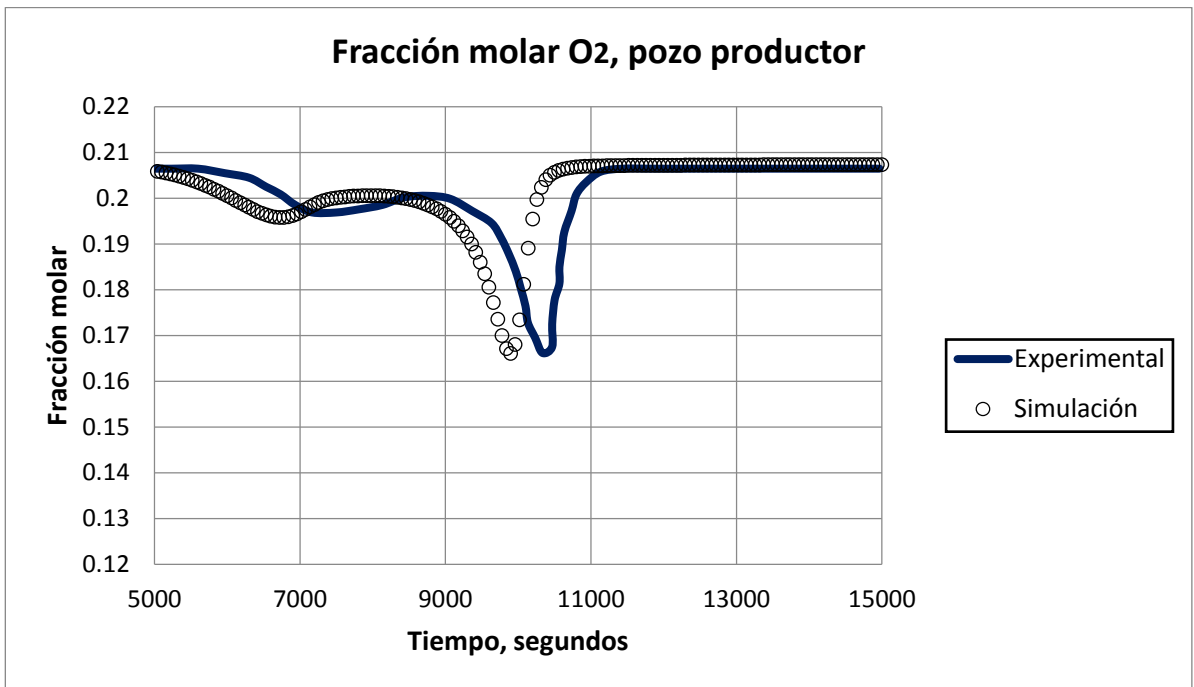


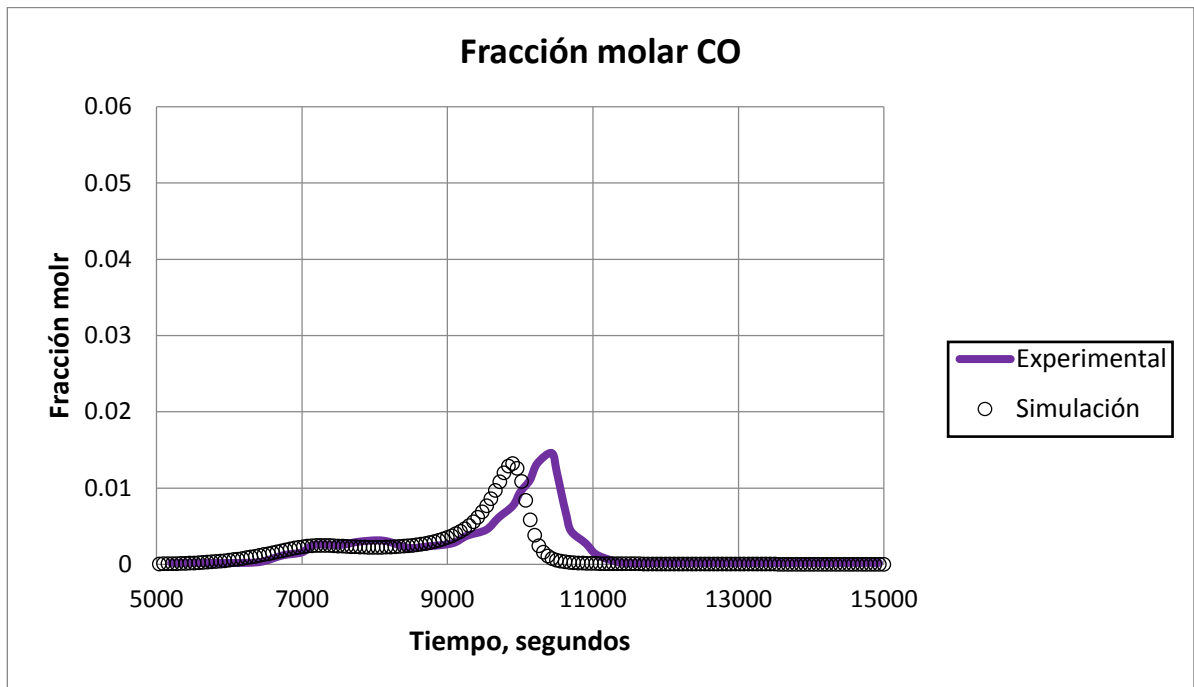




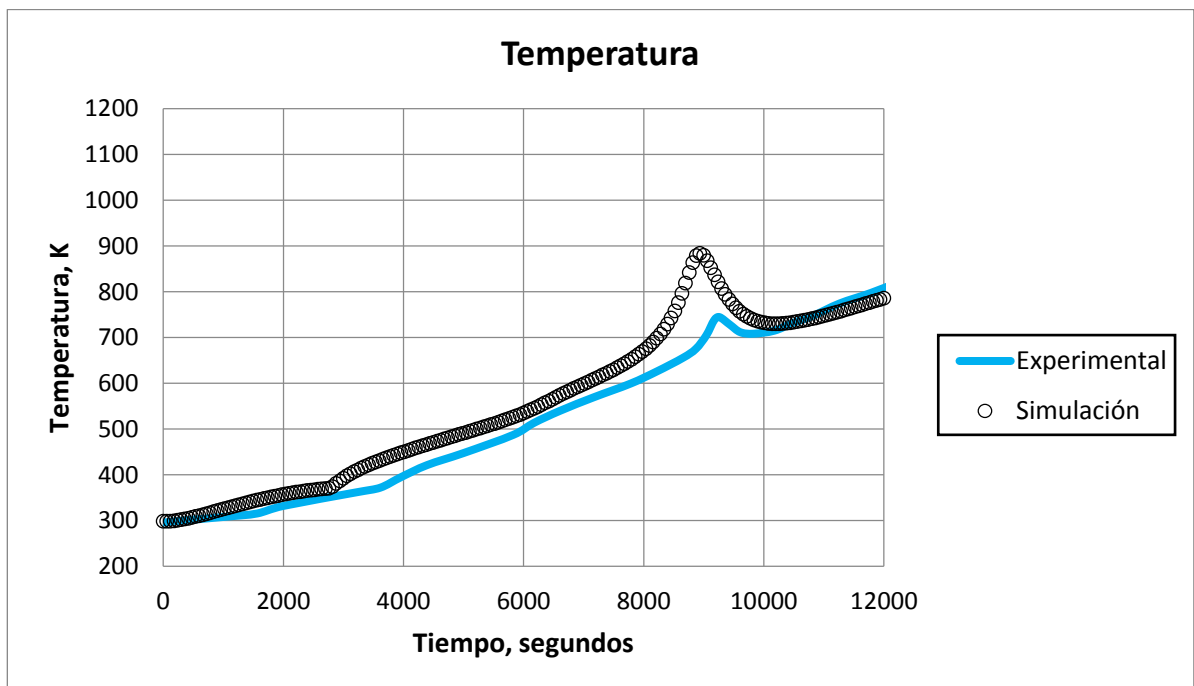
**Figura 33.** Resultados ajuste a 2.4 K/min

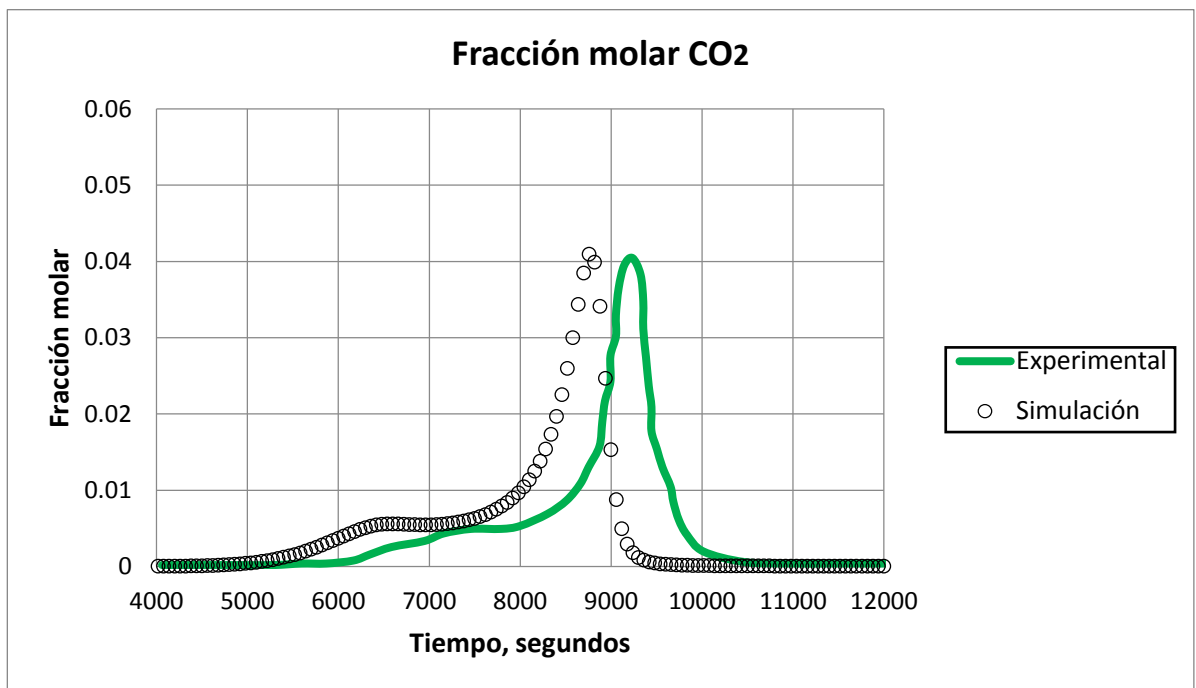
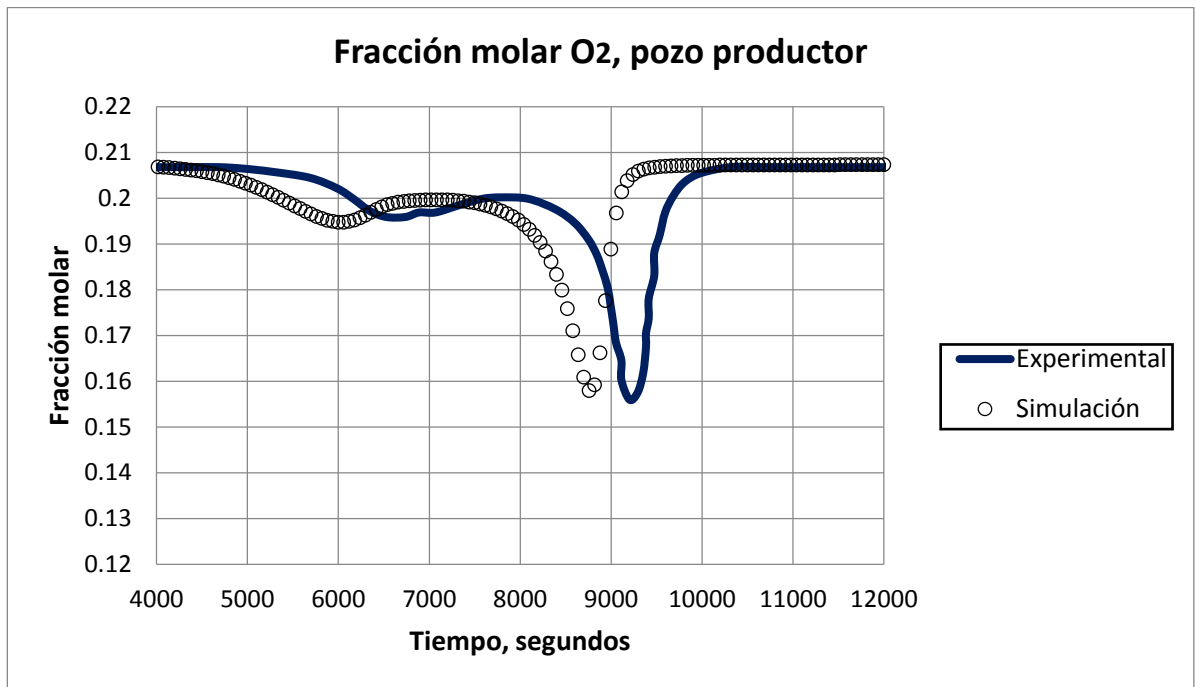


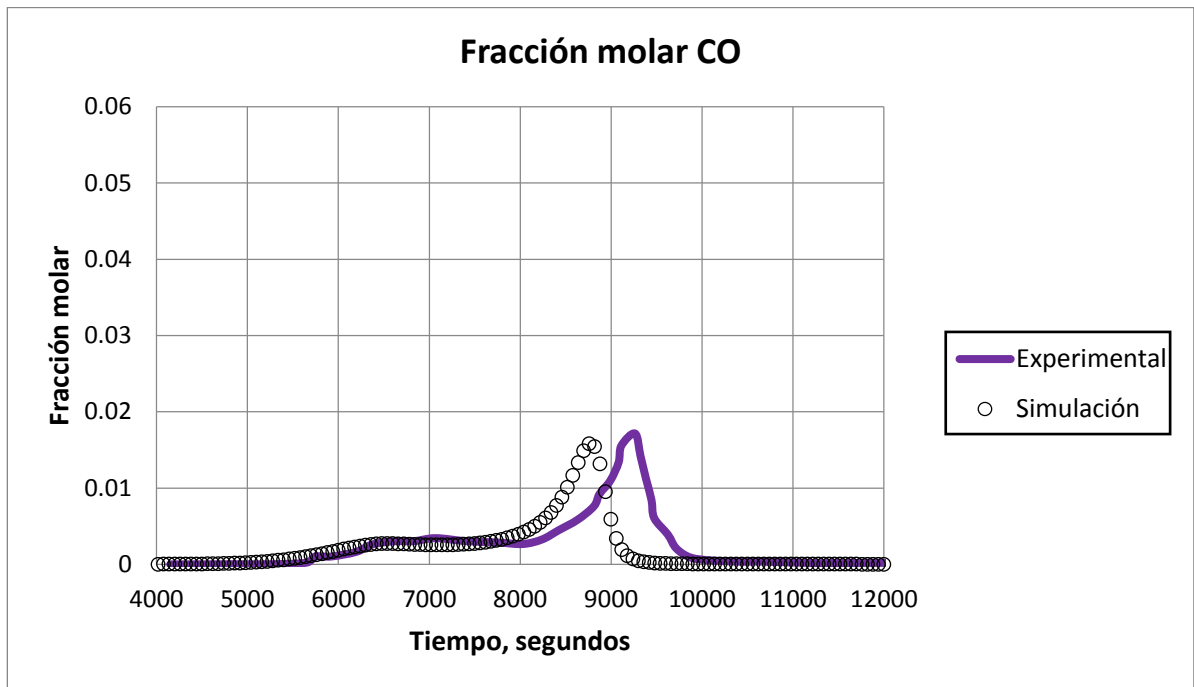




**Figura 34.** Resultados ajuste a 2.74 K/min







Una de las diferencias entre los datos experimentales y los de simulación son los tiempos en que se dan los picos máximos de temperatura y de gases efluentes. Una posible explicación es que la energía liberada de las reacciones exotérmicas es representada en la simulación mediante el valor de entalpía. Entre más grande sea dicho valor, el sistema alcanzara una mayor temperatura en un menor tiempo y por ende una producción de gases a un tiempo más temprano. A su vez, en las pruebas de laboratorio el gas debe recorrer un volumen muerto antes de llegar al analizador y ser reportado.

En conclusión, se observa un buen ajuste entre los datos, lo cual indica que el modelo de simulación permite representar no solo el comportamiento experimental, sino también el tiempo en que se dan las reacciones, su temperatura asociada y la cantidad de gases producidos lo cual es crítico para la aplicación del principio isoconversional.

## **4. APLICACIÓN DEL MÉTODO ISOCONVERSIONAL COMO HERRAMIENTA DIAGNÓSTICO**

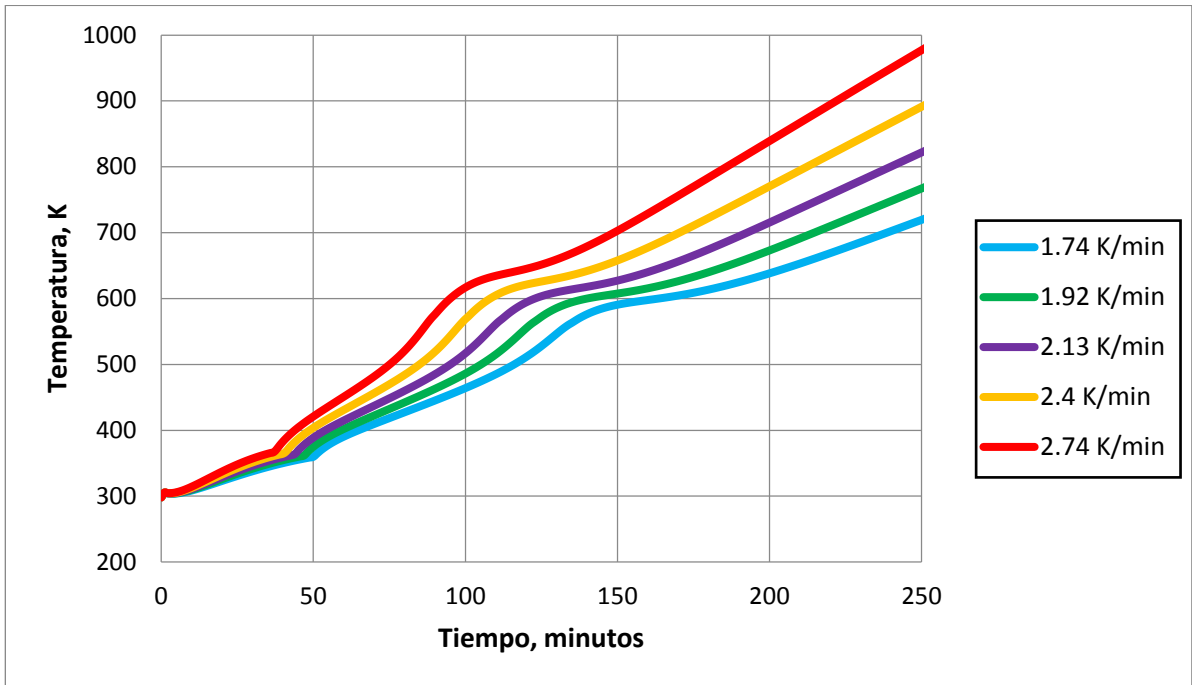
Para validar el modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano se seleccionó el método isoconversional de Friedman ya que no asume energías de activación constantes en un intervalo de integración como si lo hacen los métodos integrales. A su vez, según lo reportado en la literatura, el método de Friedman y el método avanzado de Vyazovkin son los más precisos para el estudio cinético del proceso de combustión *in situ*. En este capítulo se presentan los resultados de simulación usando el modelo cinético de reacción propuesto al crudo colombiano, los parámetros requeridos para la aplicación del método isoconversional, la huella digital isoconversional obtenida y el análisis de los resultados para determinar la validez del modelo.

### **4.1. RESULTADOS DE SIMULACIÓN MODELO CRUDO COLOMBIANO**

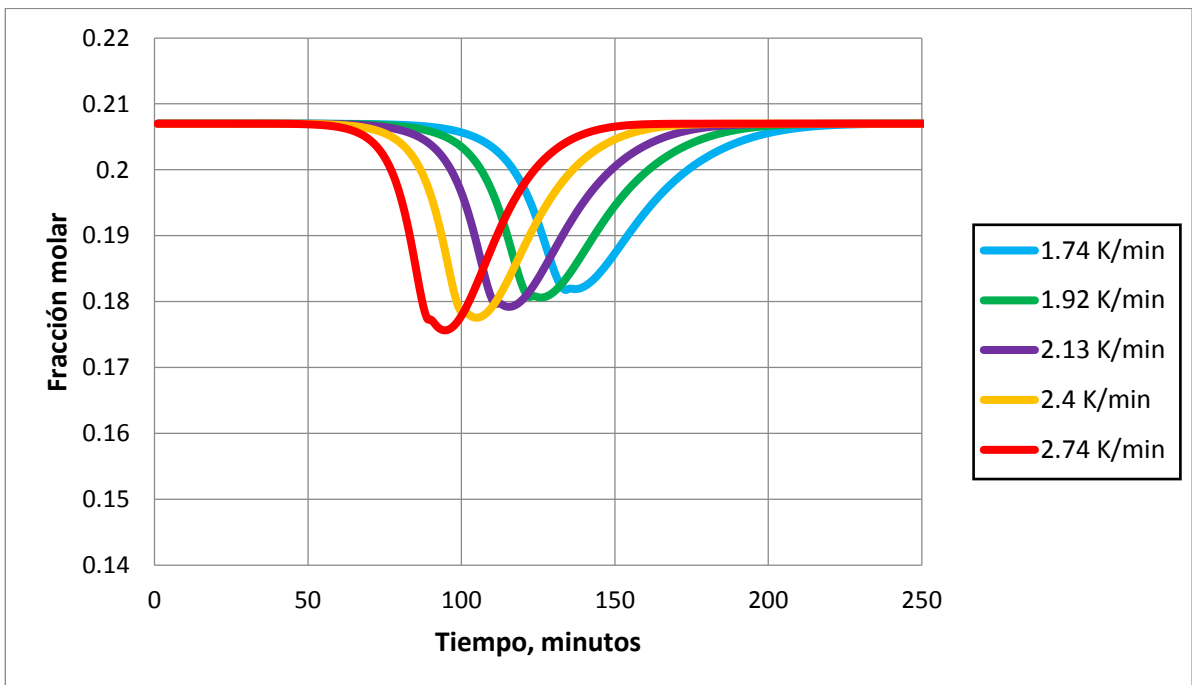
En esta sección se muestran las tendencias de perfiles de temperatura y gases efluentes obtenidas mediante simulación numérica usando el modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano. Se realizaron 5 corridas a diferentes tasas de calentamiento (1.74 – 1.92 – 2.13 – 2.4 – 2.74 K/min) tal como lo requiere la metodología para aplicar el método isoconversional.

Es importante resaltar que las tendencias obtenidas son uno de los parámetros claves para determinar la validez del modelo junto con la huella digital isoconversional. En la sección 3.3.3 se mostraron tendencias normales obtenidas a partir de un modelo cinético de reacción validado para un crudo pesado con fines comparativos.

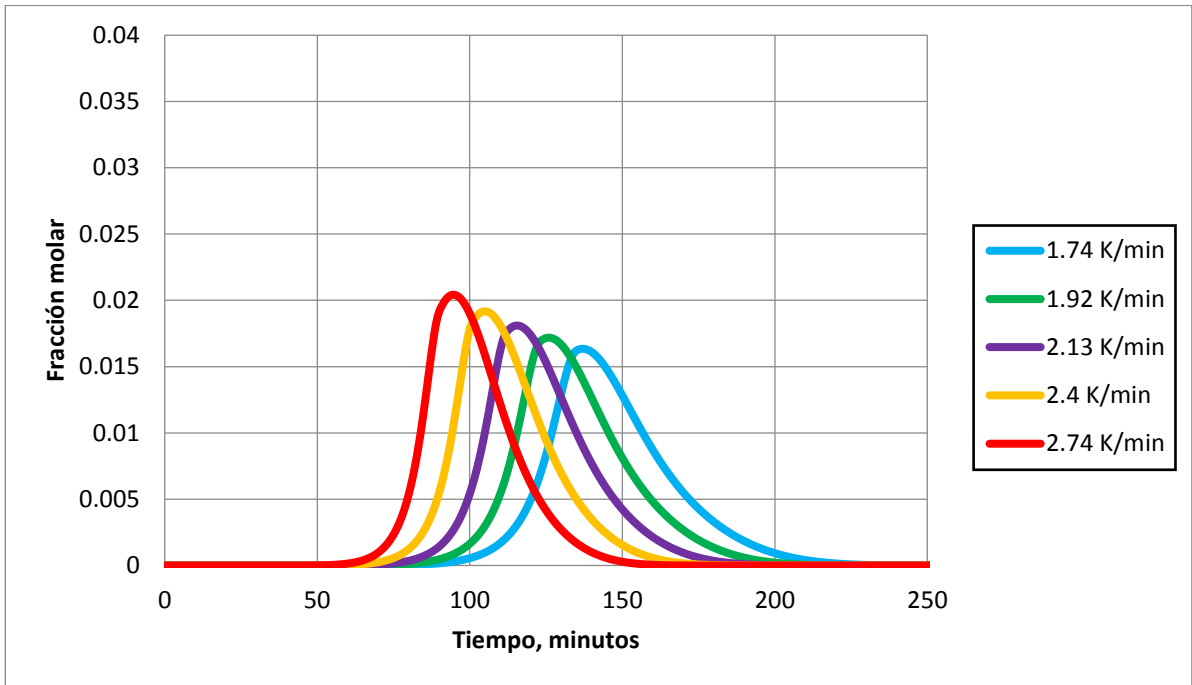
**Figura 35.** Perfiles de temperatura modelo crudo colombiano



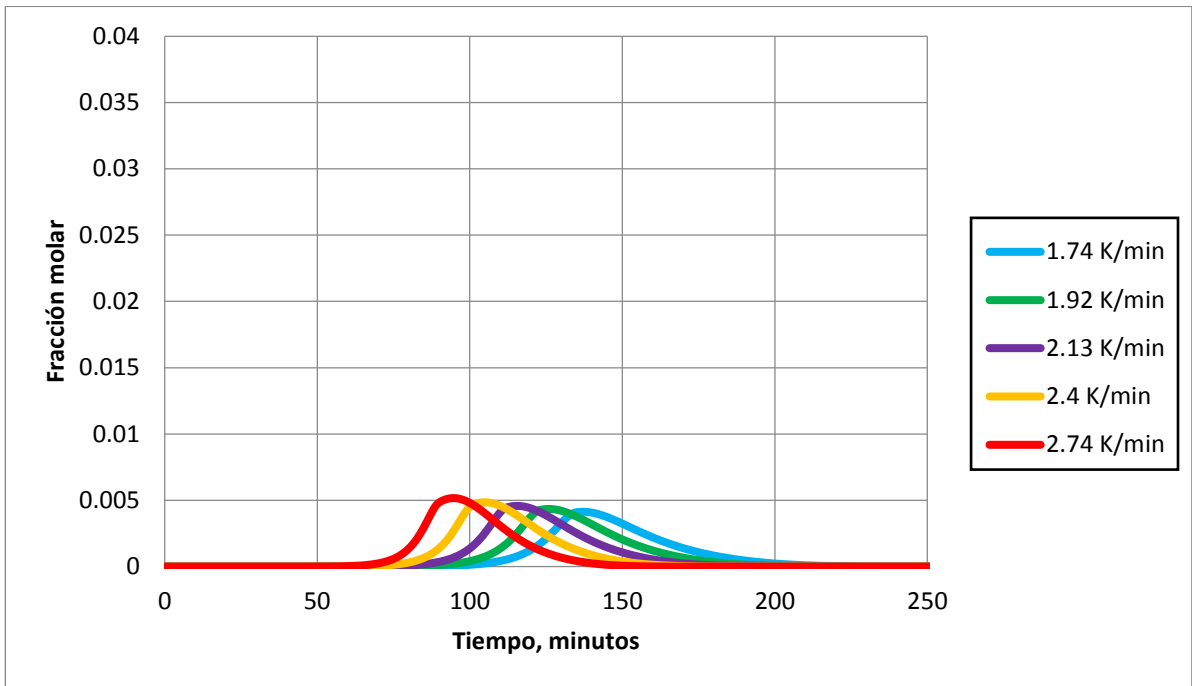
**Figura 36.** O<sub>2</sub> pozo productor modelo crudo colombiano



**Figura 37.** Producción CO<sub>2</sub> modelo crudo colombiano



**Figura 38.** Producción CO modelo crudo colombiano



Como se puede observar en la figura 35, la tendencia en los perfiles de temperatura es normal, registrando en cada corrida el pico de temperatura debido a las reacciones exotérmicas. Sin embargo en las figuras 36, 37 y 38 no se registran tendencias normales del comportamiento oxidativo del hidrocarburo.

Es conocido que la curva de consumo de oxígeno, o en este caso la fracción molar de oxígeno, debe presentar dos picos: uno para LTO y otro para HTO, pudiendo así identificar la región de gradiente de temperatura negativo la cual es característica en un proceso CIS. Es claro que el modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano no permite representar dicho comportamiento probablemente debido a que tan solo incluye una única especie de coque así como una sola reacción para la quema del mismo. A su vez, no incluye una reacción que represente la transformación del coque en uno menos reactivo a medida que incrementa la temperatura a lo cual se atribuye la aparición de la región de gradiente de temperatura negativo. En conclusión, para que un modelo cinético de reacción permita representar las tendencias experimentales mediante simulación numérica requiere de dos especies distintas de coque uno para LTO y otro para HTO, así como una reacción que represente la transformación de un coque altamente reactivo en uno de menor reactividad.

#### **4.2. VALIDACIÓN DEL MODELO CON EL MÉTODO ISOCONVERSIONAL**

En este estudio el parámetro decisivo para la validación del modelo fue la huella digital isoconversional del hidrocarburo ya que en su tendencia contiene gran cantidad de detalles respecto al comportamiento oxidativo. Por lo general, un modelo cinético de reacción es validado al comparar la huella digital isoconversional experimental con la obtenida mediante simulación numérica. Para este caso no se contó con la huella digital experimental, sin embargo la obtenida mediante datos de simulación debe representar un comportamiento típico.

**4.2.1. Identificación de parámetros para la aplicación del método isoconversional:** Teniendo en cuenta que se seleccionó el método isoconversional de Friedman (ecuación 16), fue necesario establecer los parámetros de entrada necesarios para obtener la huella digital isoconversional.

El principio isoconversional establece que se deben aplicar diferentes programas de calentamiento; por lo tanto, el primer parámetro a tener en cuenta son datos de temperatura a diferentes tiempos. El segundo parámetro hace referencia a su nombre y es la conversión. La conversión es definida como el cambio en masa acumulado dividido por la masa original<sup>39</sup> y es posible calcularla a partir de datos de pruebas de celda cinética tal como se da en la ecuación 29.

$$X = \frac{\int_0^t \Delta x_{O_2}(t) dt}{\int_0^{\infty} \Delta x_{O_2}(t) dt} \quad \text{(Ecuación 29)}$$

Dónde X representa la conversión y  $\Delta x_{O_2}$  es el consumo de oxígeno en función del tiempo. El consumo de oxígeno puede ser calculado a partir de la ecuación 30.

$$\Delta x_{O_2} = x^o_{O_2} - x'_{O_2} \quad \text{(Ecuación 30)}$$

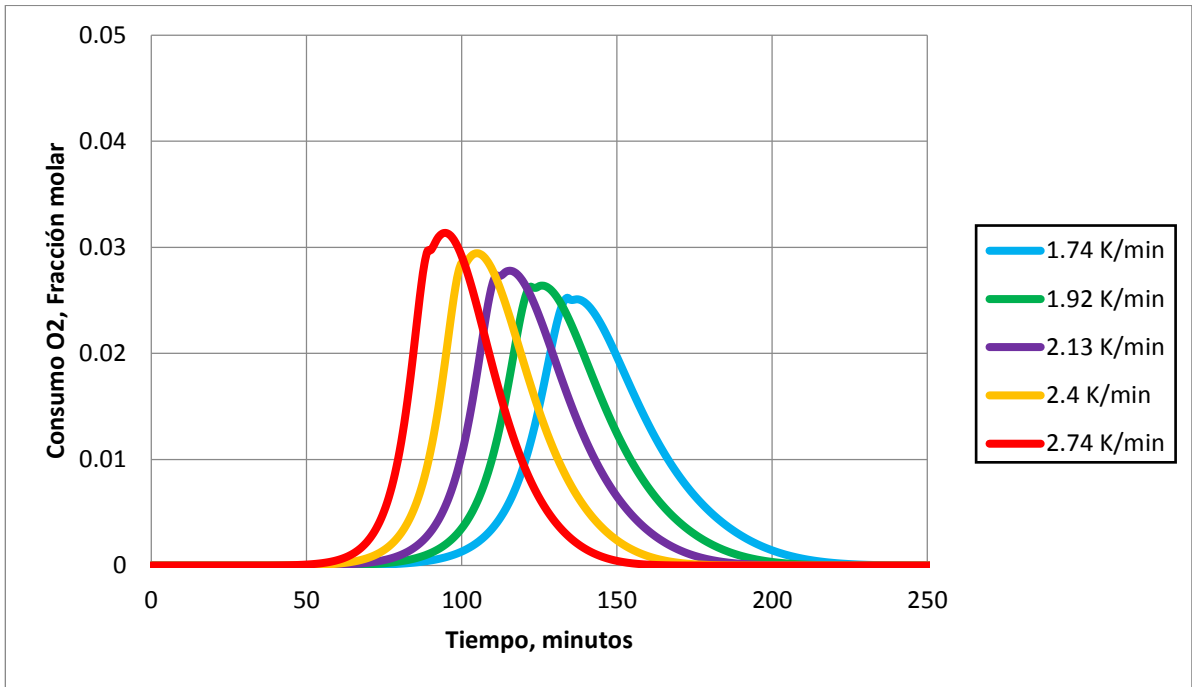
Dónde el primer valor representa la fracción molar de oxígeno a la entrada del sistema y el segundo valor es la fracción molar de oxígeno reportada a la salida.

En las figuras 39 y 40 se presenta el consumo de oxígeno y la conversión en función del tiempo, calculados a partir de las ecuaciones 29 y 30 usando los datos obtenidos de las corridas de simulación para el modelo propuesto a un crudo colombiano.

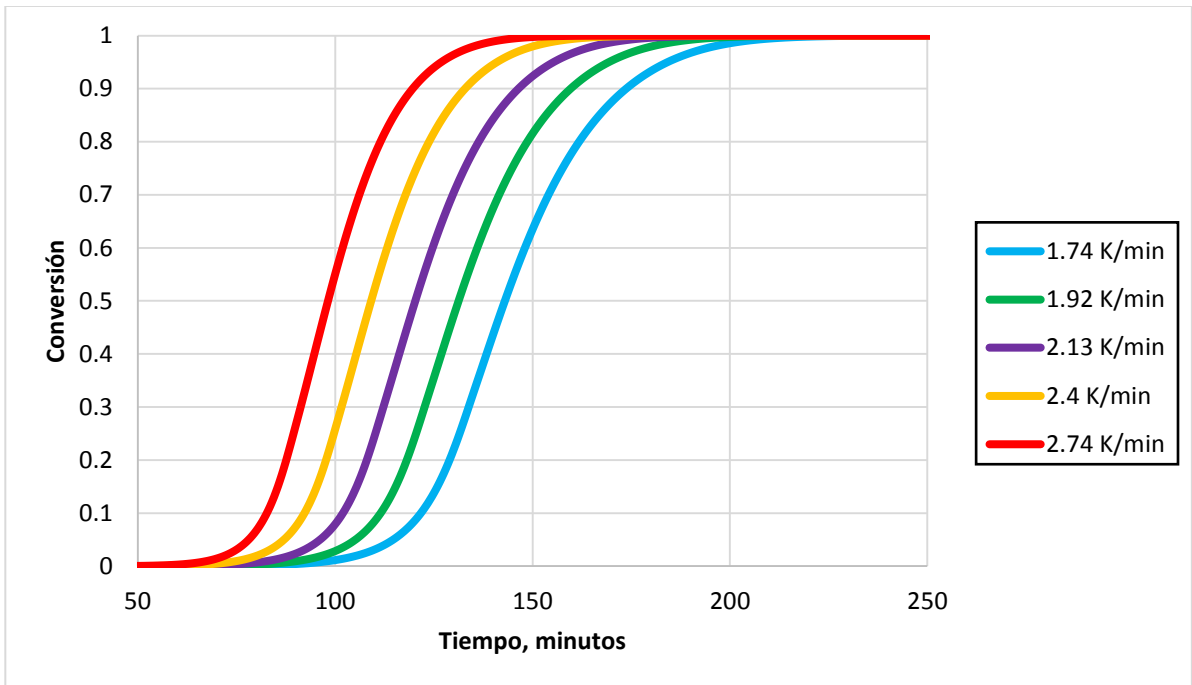
---

<sup>39</sup> CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012, 34p.

**Figura 39.** Consumo de oxígeno vs tiempo



**Figura 40.** Conversión vs tiempo



#### **4.2.2. Datos consistentes para la aplicación del principio isoconversional:**

Como se mostró anteriormente, para experimentos de celda cinética, es complicado alcanzar una temperatura lineal dentro de la celda cinética debido al calor liberado a partir de la oxidación del crudo. Basado en esta premisa Bo Chen realizó un estudio para establecer las condiciones bajo las cuales los datos obtenidos de pruebas de celda cinética son consistentes para la aplicación del método isoconversional.

Las condiciones establecidas para determinar la consistencia de los datos obtenidos son<sup>40</sup>:

- Al graficar la temperatura contra la conversión, las curvas relacionadas a las mayores tasas de calentamiento deben estar sobre las menores y no debe haber intersección entre ellas.
- Al graficar  $\ln (dX/dt)$  contra  $-1/RT$ , la conexión de los puntos de diferentes tasas de calentamiento a la misma conversión deben seguir una tendencia lineal y dicha tendencia es la energía de activación a la conversión X.

En las figuras 41 y 42 se ilustran las gráficas requeridas para determinar la validez de los datos obtenidos mediante simulación usando el modelo cinético propuesto a un crudo colombiano.

---

<sup>40</sup> CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012, 20p.

Figura 41. Temperatura vs conversión

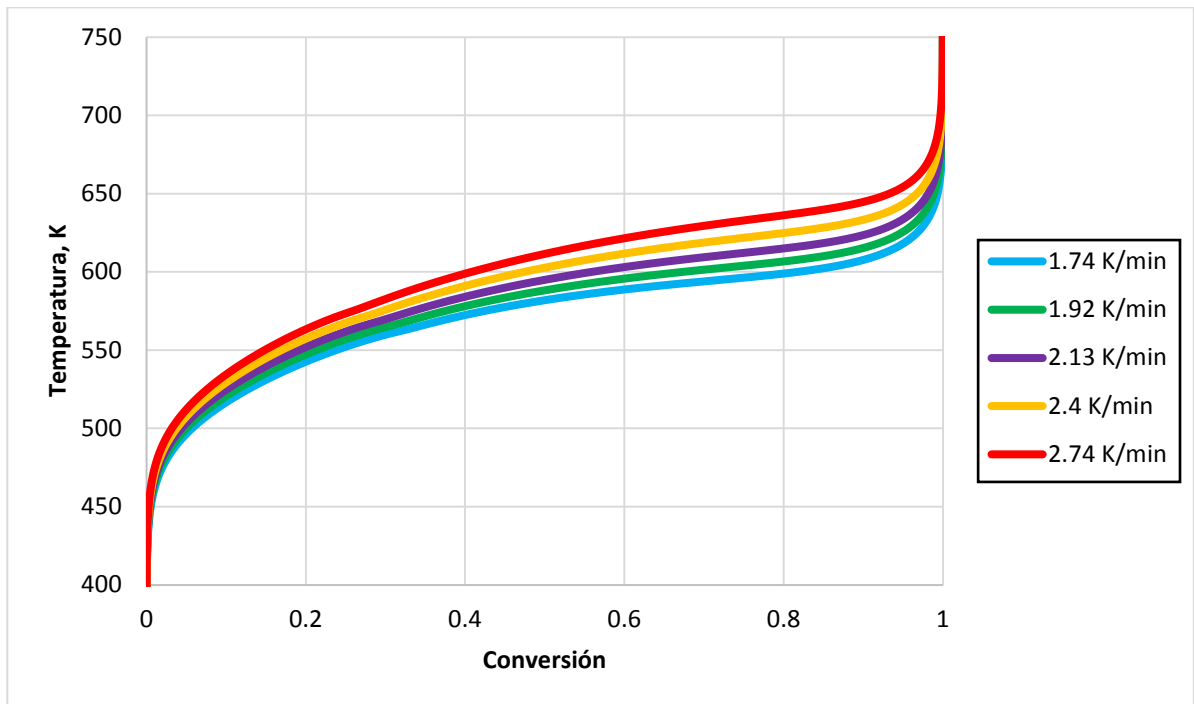
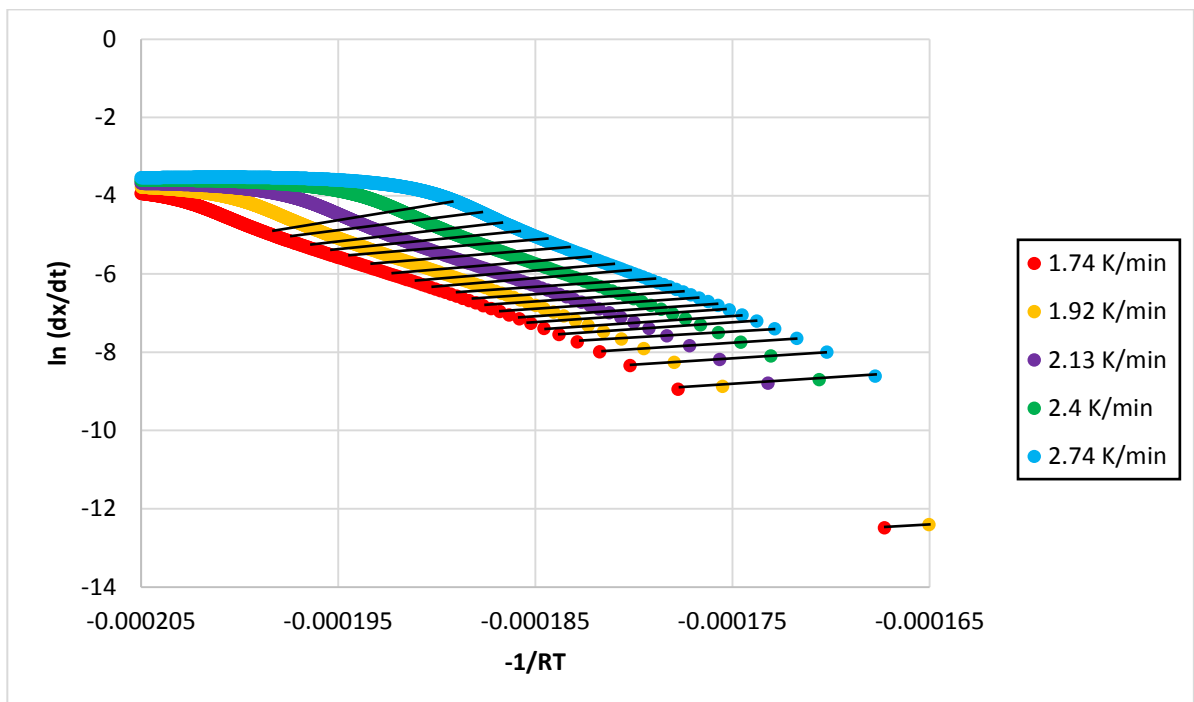


Figura 42.  $\ln(dx/dt)$  vs  $-1/RT$



En la figura 41 se puede observar que las mayores tasas de calentamiento están por encima de las menores y que a su vez, no se presenta intersección entre las curvas. Por otro lado en la figura 42, se muestra que al unir los puntos de diferentes tasas de calentamiento a una misma conversión (líneas negras) se observa una tendencia lineal. En este sentido, los datos obtenidos mediante simulación numérica usando el modelo cinético para un crudo colombiano son consistentes.

**4.2.3. Aplicación del principio isoconversional:** El método isoconversional de Friedman fue programado en Matlab para obtener los datos de energía de activación efectiva asociados a la conversión y así representar la huella digital isoconversional asociada al modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano.

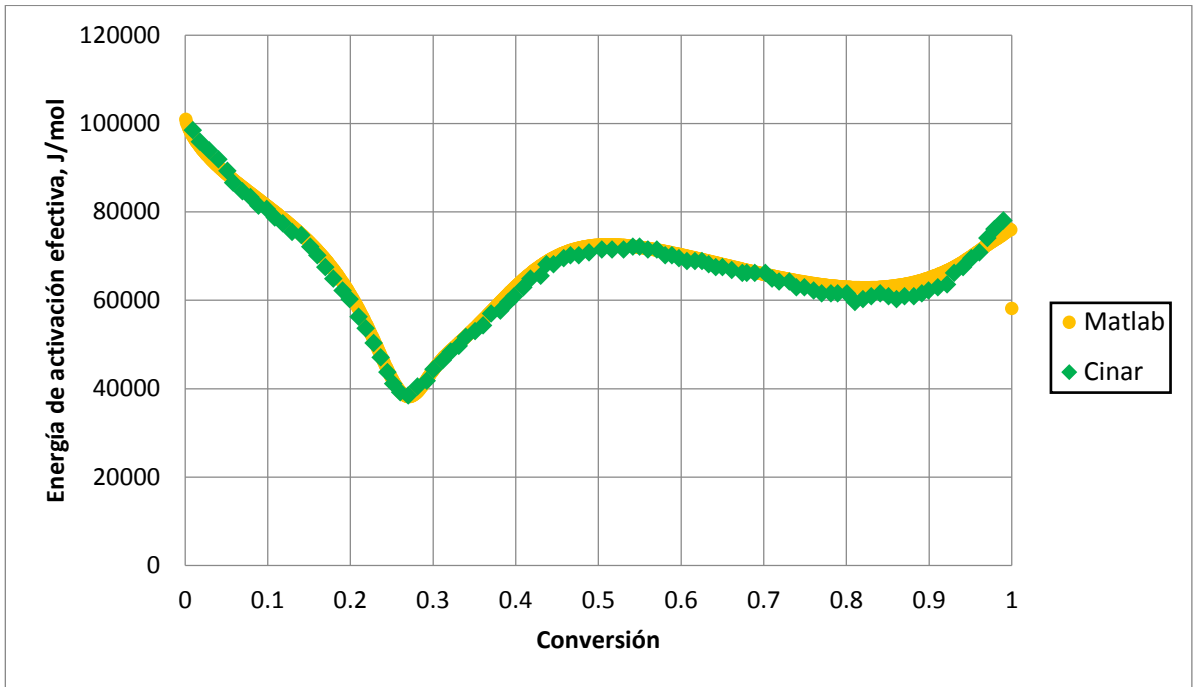
Con el fin de comprobar que el método este bien programado, se tomaron los datos obtenidos en simulación usando el modelo de Cinar, se cargaron a Matlab y la huella digital isoconversional obtenida fue comparada con la reportada en el trabajo de investigación de Cinar<sup>41</sup>.

En la figura 43 se muestra la comparación de las huellas digitales isoconversionales. Se observa un buen ajuste entre los datos arrojados por Matlab y los reportados en la literatura, lo cual indica que el método está bien programado y puede ser usado para validar el modelo propuesto a un crudo colombiano. Por otro lado, es útil para observar una tendencia normal en la huella digital isoconversional donde se presenta la forma en “V” característica de la región de gradiente de temperatura negativo y es posible identificar regímenes de reacción como el HTO a altas conversiones.

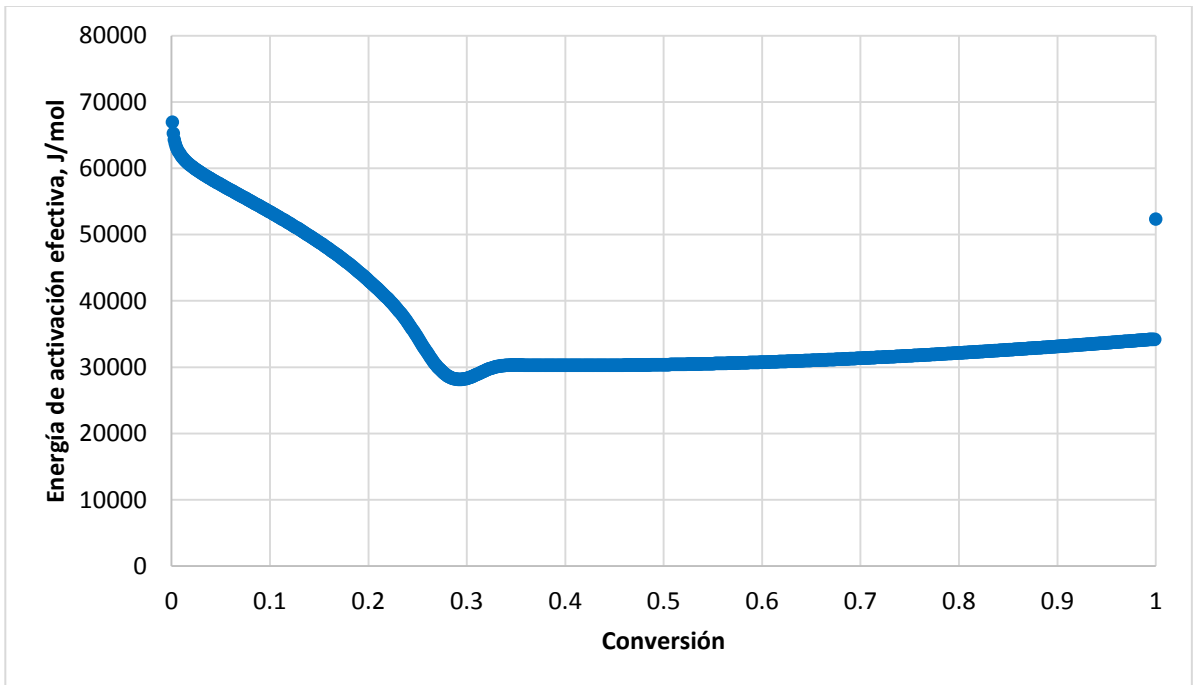
---

<sup>41</sup> CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011. 175p.

**Figura 43.** Comparación huella digital isoconversional



**Figura 44.** Huella digital isoconversional modelo crudo colombiano



En la figura 44 se presenta la huella digital isoconversional obtenida para el modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano. Es claro que la tendencia observada no corresponde a la oxidación del hidrocarburo. A bajas conversiones entre 0 y 0.3 se observa una tendencia normal en donde la energía de activación disminuye a medida que la conversión aumenta. Sin embargo, de este punto en adelante se observa una energía de activación casi constante en un amplio rango de conversión (0.3 – 1). Esto es inusual en un proceso de combustión donde ocurren múltiples reacciones de forma simultánea, lo cual se debe ver reflejado en una variación de la energía de activación sobre la conversión. Tal como es citado en un artículo escrito por Vyavovkin: “una independencia de la energía de activación sobre la conversión, es un signo de un proceso de una sola etapa”<sup>42</sup>.

También se puede asumir a partir de la huella digital isoconversional que inicialmente el proceso se ve dominado por la segunda reacción LTO con una energía de activación alrededor de 70000 J/mol y que a partir de la conversión 0.3 el proceso es dominado por la reacción HTO planteada con una energía de activación entre 30000 y 35000 J/mol.

Probablemente la reacción HTO planteada en el esquema de reacción domina a lo largo del proceso debido a que el valor asignado al calor liberado en las reacciones LTO es muy alto del orden de  $\times 10^6$  y el valor de energía de activación para HTO es bajo. A su vez, los valores de energía de activación de las reacciones ITO son muy altos, lo cual explica el alto valor de entalpía de reacción asignado a las reacciones LTO. En conclusión, el modelo cinético planteado para un crudo colombiano presenta valores inusuales en los parámetros cinéticos y a su vez no tiene en cuenta dos especies de coque diferentes para quema a altas y bajas temperaturas así como una reacción que modele la transformación del

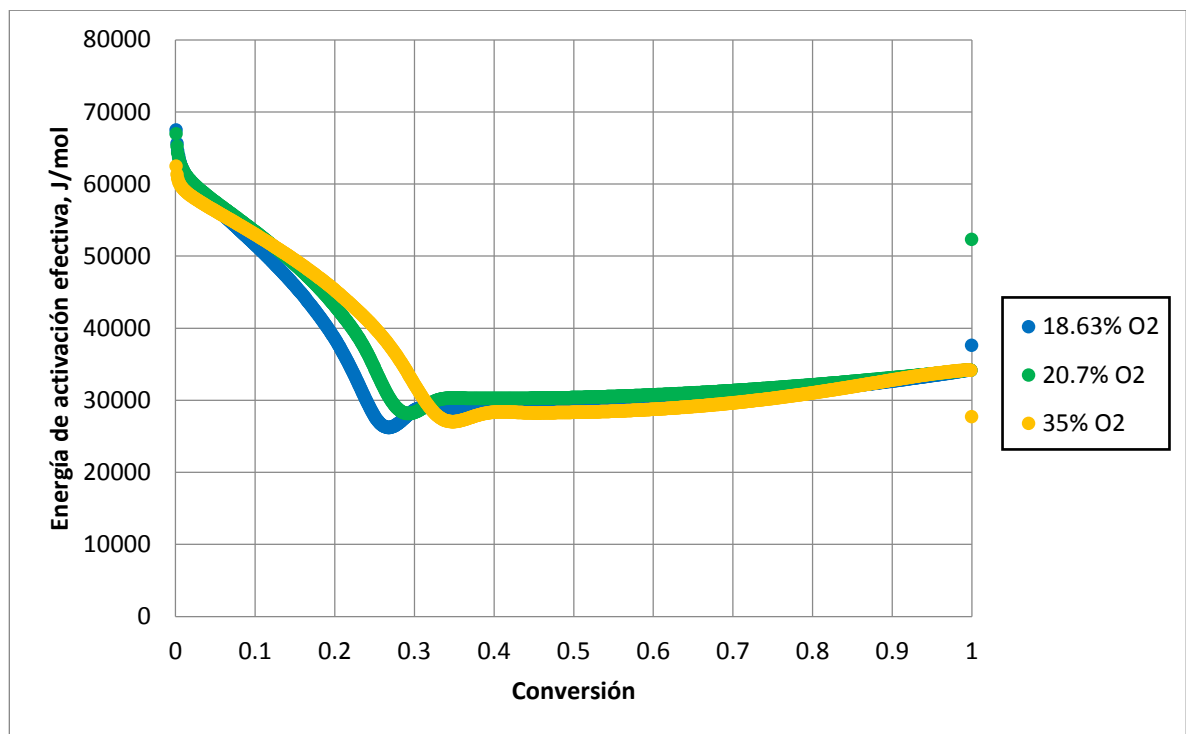
---

<sup>42</sup> VYAZOVKIN, Sergey y SBIRRAZZUOLI, Nicolas. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. June 8 of 2006, USA. 1515-p.

mismo lo cual se ve reflejado en tendencias anormales en los gases efluentes, consumo de oxígeno y la huella digital isoconversional.

Con el fin de comprobar el carácter libre de modelo del principio isoconversional, se realizaron 3 corridas a diferentes concentraciones de oxígeno. Los resultados se muestran en las figuras 45 y 46.

**Figura 45.** Huella digital isoconversional con diferentes concentraciones de oxígeno



Se puede observar que el principio isoconversional es independiente de la concentración de oxígeno utilizada en el gas de entrada, sin embargo, no se aconseja trabajar con altos valores (35% O<sub>2</sub>) ya que a pesar de que refleja la misma tendencia en la huella digital, los valores de energía de activación se relacionan con mayores conversiones en relación con las curvas de bajas concentraciones de oxígeno.

## 5. CONCLUSIONES

El método isoconversional como herramienta diagnóstica indica que el modelo cinético de reacción propuesto a un crudo colombiano no permite representar el comportamiento oxidativo del hidrocarburo adecuadamente, lo cual se atribuye principalmente a que en su esquema de reacción no se incluyen dos especies de coque diferentes, uno para LTO y otro para HTO, así como una reacción que represente la transformación de un coque altamente reactivo en uno de menor reactividad.

El observar en la huella digital isoconversional del hidrocarburo una independencia de la energía de activación frente a la conversión indica un proceso de una sola etapa y por ende un modelo cinético de reacción no válido.

El análisis isoconversional es independiente de la concentración de oxígeno usada en el gas de entrada, sin embargo, se encontró que a altos valores de concentración, la huella digital isoconversional tiende a estar fuera de rango a pesar de que conserva la misma tendencia.

## 6. RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de celda cinética a 5 tasas de calentamiento diferentes con el crudo en estudio para obtener la huella digital isoconvensional experimental y a partir de esta plantear y validar un modelo cinético de reacción consistente aplicando la metodología planteada por Cinar y Chen.

Determinar cómo influye el cambio de ciertos parámetros operacionales como la presión, tasa de inyección y temperatura inicial sobre la huella digital isoconvensional obtenida.

Determinar cómo influye el valor de los parámetros cinéticos sobre la huella digital isoconvensional manteniendo el mismo esquema de reacciones a partir de un modelo cinético de reacción válido.

Identificar la ignición en la huella digital isoconvensional y encontrar su utilidad para el estudio de dicho fenómeno.

## BIBLIOGRAFÍA

ADAGULU D; AKKUTLU, I. Combustion front behavior in porous media with catalytic agents. SPE. 99635. 2006.

BAZARGAN, M; CHEN, B; CINAR, M; GLATZ, G; LAPENE, A; ZHU, Z; CASTAINER, L; GERRITSEN, M; KOVSCEK, R. A combined experimental and simulation workflow to improve predictability of in situ combustion. SPE 144599.

BELGRAVE, J; MOORE, R; URSENBACH, M; BENNION, D. Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. SPE/DOE 20250.

CHEN, Bo. Investigation of in situ combustion kinetics using the isoconversional principle. Stanford University 2012.

CHEN, Bo; CASTAINER, M; KOVSCEK, R. Consistency measures for isoconversional interpretation of in-situ combustion reaction kinetics.

CINAR, Murat. Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods. Stanford University 2011.

CINAR, Murat; HASCAKIR, B; CASTAINER, M; KOVSCEK A. Predictability of crude oil in-situ combustion by the isoconversional kinetic approach.. September 2010. SPE 148088.

CINAR, Murat; CASTANIER, M; KOVSCEK, A; STANDFORD U. Isoconversional kinetic analysis of the combustion of heavy hydrocarbons. SPE 120995.

CINAR, Murat; CASTANIER, M; KOVSCEK, A; STANDFORD U. Improved analysis of the kinetics of crude-oil in-situ combustion. SPE 113948.

DONELLY, J; ADEGBESAN, K; MOORE, R; BENNION, D. Low-temperature-oxidation kinetic parameters for in-situ combustion: numerical simulation. SPE 12004-PA.

DRICI, O y VOSSOUGH, S. Study of the surface area effect on crude oil combustion by thermal analysis techniques. Journal of petroleum technology.1985.

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

GLATZ, G. In-situ combustion kinetics of a central European crude for thermal EOR. SPE 152363-STU.

GUTIERREZ, D; MOORE, R; MEHTA, S; URSENBACH, M; SKOREYKO, F. The challenge of predicting field performance of air injection projects based on laboratory and numerical modeling. JCPT. 2009.

HAYASHITANI, Masao. Thermal cracking models for Athabasca oil sands oil. 1978. SPE 7549.

JIA, N; MOORE, R; MEHTA, S; URSENBACH, M; HANCOCK, M. Kinetic modeling of thermal cracking and low temperature oxidation reactions. SPE. 2003-214. 2003.

KHANSARI, M; KAPADIA, P; MAHINPEY, N; GATES, L. Kinetic models for low temperature oxidation subranges based on reaction products. SPE. 165527. 2013.

KOVSCHEK, R; CASTAINER, M; GERRITSEN, G. Improved predictability of in-situ combustion enhanced oil recovery. SPE 165577-PA.

MAMORA, D; Kinetics of in situ combustion. Stanford University, 1993.

MAMORA, D; New findings in low-temperature oxidation of crude oil. SPE. 29324. 1995.

MILLOUR; BELGRAVE, J; MOORE, R; URSENBACH, M; BENNION, D. An expanded compositional model for low temperature oxidation of Athabasca bitumen. JCPT 81-03-02.

MORTEN, R; MARGOT, G; THOMSEN, P; MICHELSEN, M; STENBY, E. Efficient reaction integration for in-situ combustion simulation. 2006.

OLIVEROS, Luis. Determinación de parámetros de diseño y evaluación técnica de procesos de combustión in situ a partir de pruebas de tubo de combustión. Bucaramanga 2011.

PALACIO, C. Evaluación de yacimientos prospectos para la implementación de procesos de combustión in situ mediante analogías. Bucaramanga 2010.

REN, Y; FREITAG, N; MAHINPEY, N. A simple kinetic model for coke combustion during an in situ combustion (ISC) process. SPE. 2005-110. 2005.

REYES, Yorleth y MENDEZ, Gilberto Alejandro. Metodología integrada para el monitoreo y seguimiento de yacimientos sometidos a procesos de combustión in situ. Bucaramanga 2013, Universidad Industrial de Santander – GRM.

RODRIGUEZ, Ruddy. Efecto de los minerales y los metales pesados sobre las reacciones asociadas a las técnicas de combustión in situ y hpai. GRM, Bucaramanga. 2014.

RUIZ, María Carolina. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas ramped temperature oxidation (RTO). Bucaramanga 2013. Universidad Industrial de Santander – GRM. 2013.

SARATHI, Partha. In Situ Combustion Handbook – Principles and Practices. Oklahoma, 1999.

SHYAMOL, C; A study of oxidation reaction kinetics during an air injection process. The University of Adelaide, Australia 2009.

VYAZOVKIN, Sergey y SBIRRAZZUOLI, Nicolas. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. June 8 of 2006, USA.

ZEINAB, K; PUNITKUMAR, K; NADER, M; LAN, G. Kinetic models for low temperature oxidation subranges based on reaction products. SPE 165527.