

**HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE LOS  
PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL  
PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* A PARTIR DEL PRINCIPIO  
ISOCONVERSIONAL**

**MARIANA LÓPEZ HERNÁNDEZ  
SILVIA JULIANA RINCÓN PÉREZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE LOS  
PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL  
PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* A PARTIR DEL PRINCIPIO  
ISOCONVERSIONAL**

**MARIANA LÓPEZ HERNÁNDEZ  
SILVIA JULIANA RINCÓN PÉREZ**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química**

**Director**

**Jorge Mario Padilla Reyes  
Ingeniero de Petróleos, M. Sc.**

**Codirectores**

**Samuel Fernando Muñoz Navarro  
Ingeniero de Petróleos, M. Sc., M. Eng.**

**Jair Fernando Fajardo Rojas  
Ingeniero Químico, M. Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*A Dios por sus infinitas bendiciones.*

*A mis padres por formarme y amarme incondicionalmente y mostrarme que todo lo que me proponga lo puedo lograr.*

*A mi hermano por ser la guía y mejor ejemplo que puedo tener.*

*A Silvia por su paciencia, serenidad y positivismo a lo largo del desarrollo de este proyecto como compañera y amiga de vida.*

*A Fernando por su actitud y entusiasmo en todo momento.*

*A Jorge Padilla por su orientación y entrega.*

*Al profesor Samuel por permitirme ser parte de la familia GRM.*

*A GRM por acógame y enseñarme lecciones de vida.*

*Mariana López Hernández*

## DEDICATORIA

*A Dios por ser el motor de mi vida ya que sin él nada de esto sería posible.*

*A mi madre Zoraida Pérez por estar siempre ahí, por formarme de la manera adecuada y ser mi ejemplo a seguir.*

*A mi familia por tener siempre buenos consejos y guiarme por los mejores caminos para alcanzar grandes logros.*

*A Mateo por ser una gran compañía en mi vida y brindarme siempre su alegría.*

*A Mariana por ser una gran amiga y compañera de trabajo porque sin su apoyo y aporte esto no hubiese sido posible.*

*A Fernando Fajardo por ser un gran tutor y ejemplo a seguir.*

*A Jorge Padilla por tener siempre disposición y buena actitud para el desarrollo del trabajo.*

*Silvia Juliana Rincón Pérez*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander por la formación brindada durante nuestros años de permanencia en la institución.

A todos y cada uno de los docentes que aportaron parte de sus conocimientos en nuestro desarrollo personal y profesional.

A la Escuela de Ingeniería Química – UIS por contribuir en el desarrollo de nuestras actividades y acompañarnos hasta la finalización del proceso académico.

Al ingeniero Samuel Fernando Muñoz por permitirnos ser parte de la familia GRM en la cual pudimos conocer grandes personas y compartir experiencias significativas.

Al Ing. Jorge Padilla por su orientación y colaboración en la dirección de nuestro trabajo.

Al ingeniero Fernando Fajardo por su entrega, dedicación y buena disposición en todo momento; por todos sus consejos y por destinar parte de su tiempo en compartir sus conocimientos durante la estadía en GRM, siendo así un ejemplo a seguir para nosotras.

A los ingenieros Raúl Pinzón y Yohan Pabón por su disposición y orientación en la solución de problemas presentados a lo largo del desarrollo del proyecto.

A todas las personas que estuvieron presentes y aportaron en este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION.....	17
1.CONCEPTOS TEORICOS .....	20
1.1. Combustión <i>in situ</i> .....	20
1.1.1. Cinética de la combustión <i>in situ</i> .....	20
1.2. Reacciones involucradas .....	21
1.3. Modelos cinéticos de reacción .....	22
1.4. Pruebas de oxidación con rampa de temperatura.....	23
1.4.1. Métodos convencionales .....	24
1.4.2. Método isoconversional .....	26
1.5. Parámetros cinéticos.....	30
2.METODOLOGIA.....	31
3.ANALISIS DE RESULTADOS.....	33
4.CONCLUSIONES.....	36
5.RECOMENDACIONES .....	37
6.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	38
BIBLIOGRAFIA.....	40
ANEXOS .....	44

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Perfiles de temperatura y saturación de zonas de CIS.....	20
<b>Figura 2:</b> Determinación de la energía de activación a partir del principio isoconversional de Friedman .....	28
<b>Figura 3.</b> Metodología implementada para el cálculo de parámetros cinéticos.....	31
<b>Figura 4.</b> Perfil de consumo de Oxígeno Vs tiempo.....	33
<b>Figura 5.</b> Determinación de conversión a partir de datos experimentales.....	33
<b>Figura 6.</b> Desarrollo del método de Friedman .....	34
<b>Figura 7.</b> Fingerprint obtenido con la herramienta computacional “Calculadora Cinética”	34
<b>Figura 8.</b> Fingerprint obtenido en Excel.....	35
<b>Figura 9.</b> Ventana principal del simulador STARS.....	58
<b>Figura 10.</b> Comportamiento consumo de oxígeno en función del tiempo .....	59
<b>Figura 11.</b> Comportamiento consumo de oxígeno en función del tiempo (Glatz, 2012)....	59
<b>Figura 12.</b> Comportamiento consumo de oxígeno en función de temperatura .....	60
<b>Figura 13.</b> Comportamiento consumo de oxígeno en función de temperatura (Cinar, 2012) .....	60
<b>Figura 14.</b> Comportamiento temperatura en función del tiempo .....	61
<b>Figura 15.</b> Comportamiento temperatura en función del tiempo. (Chen, 2012) .....	61
<b>Figura 16.</b> Comportamiento consumo de oxígeno con respecto a la conversión.....	62
<b>Figura 17.</b> Comportamiento consumo de oxígeno con respecto a la conversión (Chen, 2012) .....	62
<b>Figura 18.</b> Comportamiento de temperatura en función de conversión .....	63
<b>Figura 19.</b> Comportamiento de temperatura en función de conversión (Chen, 2012).....	63

**Figura 20.** Comportamiento del fingerprint Calculadora Cinetica.....64

**Figura 21.** Comportamiento del fingerprint (Chen, 2012).....64

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Regiones desarrolladas en CIS .....	21
<b>Tabla 2.</b> Correlaciones para la aproximación del modelo de reacciones .....	29
<b>Tabla 3.</b> Datos de entrada para el cálculo de los parámetros a partir de pruebas <i>RTO</i> ...	31
<b>Tabla 4.</b> Datos obtenidos por pruebas <i>RTO</i> .....	53
<b>Tabla 5.</b> Datos obtenidos por pruebas <i>RTO</i> y diferencial de conversión .....	53
<b>Tabla 6.</b> Datos obtenidos por pruebas <i>RTO</i> , diferencial de conversión y logaritmo natural.....	54
<b>Tabla 7.</b> Datos obtenidos por pruebas <i>RTO</i> , diferencial de conversión, logaritmo natural y variable independiente de la función .....	54
<b>Tabla 8.</b> Datos obtenidos por pruebas <i>RTO</i> , diferencial de conversión, logaritmo natural y valores de los términos de la función ecuación 17 .....	54
<b>Tabla 9.</b> Ejemplo de datos para cálculo de la pendiente.....	55

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A</b> Manual de uso .....	44
<b>ANEXO B.</b> Programación de la herramienta computacional.....	53
<b>ANEXO C.</b> Funcionalidad de la “calculadora cinética”.....	58
<b>ANEXO D.</b> Comparación con trabajos basados en tratamiento de resultados de pruebas RTO mediante el método de Friedman publicados en la universidad de Stanford.....	59
<b>ANEXO E.</b> Diagrama de flujo de la programación en Matlab.....	65

## LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
<b>Ecuación 1.</b> Velocidad de reacción.....	22
<b>Ecuación 2.</b> Constante de velocidad de Arrhenius.....	23
<b>Ecuación 3.</b> Modelo de reacción.....	23
<b>Ecuación 4.</b> Reacción general de combustión .....	24
<b>Ecuación 5.</b> Velocidad de reacción para un reactor discontinuo .....	24
<b>Ecuación 6.</b> Velocidad de reacción reactor discontinuo en función de la presión parcial .....	25
<b>Ecuación 7.</b> Ajuste lineal de la velocidad de reacción de Bousaid y Ramey .....	25
<b>Ecuación 8.</b> Linealización de la constante de velocidad de Arrhenius.....	25
<b>Ecuación 9.</b> Velocidad de reacción en términos de conversión.....	27
<b>Ecuación 10.</b> Velocidad de reacción en términos de conversión reactor discontinuo.....	27
<b>Ecuación 11.</b> Linealización velocidad de reacción vs conversión reactor discontinuo.....	27
<b>Ecuación 12.</b> Modelo de reacción de Friedman .....	28
<b>Ecuación 13.</b> Linealización modelo reacción de Friedman por el factor pre-exponencial .....	28
<b>Ecuación 14.</b> Ejemplo de linealización de modelo de reacción de Vyazovkin .....	29
<b>Ecuación 15.</b> Factor de conversión de consumo de oxígeno a conversión .....	31
<b>Ecuación 16.</b> Expresión típica de una línea recta .....	32
<b>Ecuación 17.</b> Linealización de la expresión 11 para energía de activación promedio .....	32
<b>Ecuación 18.</b> Intercepto ajustado de la expresión 17 .....	32
<b>Ecuación 19.</b> Aproximación del factor pre-exponencial de Arrhenius.....	32
<b>Ecuación 20.</b> Calculo de diferenciales de conversión .....	53
<b>Ecuación 21.</b> Calculo del logaritmo natural del diferencial .....	53
<b>Ecuación 22.</b> Calculo del inverso de la temperatura .....	54
<b>Ecuación 23.</b> Calculo de coeficientes estequimétrico reacciones de oxidación.....	56

## RESUMEN

**TÍTULO:** HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU* A PARTIR DEL PRINCIPIO ISOCONVERSIONAL\*

**AUTORES:** Mariana López Hernández, Silvia Juliana Rincón Pérez\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Combustión in situ, cinética de reacción, principio Isoconversional, pruebas RTO, parámetros cinéticos.

La combustión in situ (CIS) es un método de recuperación mejorada de hidrocarburos. Consiste en la inyección de aire al yacimiento, buscando el desencadenamiento de reacciones químicas, principalmente exotérmicas, que generan la alteración de propiedades del crudo y conllevan a su desplazamiento por efectos térmicos. Este proceso tiene como objetivo principal la disminución de la viscosidad del crudo mediante el aumento de la temperatura, para mejorar teóricamente el rendimiento en la producción en campo. La técnica es reconocida por su alto rendimiento a escala de laboratorio, sin embargo, su aplicación a escala de campo es limitada por la falta de entendimiento de la cinética que describe al proceso, impidiendo su apropiado escalamiento.

Con el fin de mejorar la comprensión de la cinética de la CIS, en este trabajo se desarrolla una herramienta computacional capaz de calcular los parámetros cinéticos asociados a las reacciones químicas del proceso, como la energía de activación y el factor pre-exponencial, por medio de la implementación del método isoconversional, el cual ha sido validado para fines cinéticos por diferentes universidades, entre ellas la Universidad de Stanford. El principio isoconversional permite estimar directamente la energía de activación efectiva e indirectamente el factor pre-exponencial mediante la interpretación matemática de la información obtenida por pruebas RTO (Ramped Temperature Oxidation).

---

\*Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jorge Mario Padilla Ingeniero de Petróleos, M. Sc. Codirector: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Ingeniero de Petróleos, M. Sc. Y Jair Fernando Fajardo Rojas, Ingeniero Químico, M. Sc.

## ABSTRACT

**TITLE:** COMPUTATIONAL TOOL FOR THE CALCULATION OF KINETIC PARAMETERS INVOLVED IN THE IN SITU COMBUSTION PROCESS BASED ON THE ISOCONVERSIONAL PRINCIPLE \*

**AUTHORS:** Mariana López Hernández, Silvia Juliana Rincón Pérez\*\*

**KEYWORDS:** In situ combustion (ISC), kinetic reaction, isoconversional principle, RTO testing, kinetic parameters.

In situ combustion (CIS) is an enhanced oil recovery method. Based of air injection into reservoir. It allows development of chemical reactions, mainly exothermic, changing crude oil properties and leading displacement by thermal effects. This process aims to reduce the viscosity of crude oil by temperature increasing; Improving yield field production. The technique is recognized for its high performance at laboratory scale. However, field scale application is limited due to lack of understanding of kinetics process, preventing the proper scaling.

In order to improve the understanding of CIS kinetics, a computational tool is developed to calculate kinetic parameters associated to chemical reaction process such activation energy and pre-exponential factor. The isoconversional method has been validated for kinetic purposes by recognized universities like Stanford University. The isoconversional principle allows to directly estimate the activation energy effectively and indirectly the pre-exponential factor through the mathematical interpretation of the information obtained by RTO tests (Ramped Temperature Oxidation).

---

\* Graduate Project Thesis.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: Jorge Mario Padilla Petroleum Engineering, M. Sc. Codirector: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Petroleum Engineering, M.Sc. and Jair Fernando Fajardo Rojas, Chemical Engineering, M.Sc.

## INTRODUCCIÓN

La comparación entre el número de éxitos y fracasos de la Combustión *in situ* ha permitido reconocer a esta técnica como una opción poco viable para un proceso de recuperación mejorada de hidrocarburos [1]. Razón por la cual, se opta por la implementación de otro tipo de técnicas para extracción de crudo pesado y extrapesado; excluyendo la CIS a pesar de ser el proceso de mayor potencial de recuperación de crudos pesados a nivel experimental. Sin embargo, su éxito sólo es posible si se tiene la comprensión de las diferentes reacciones químicas en serie y paralelo desencadenadas en el proceso.

El entendimiento de las características oxidativas del crudo, principalmente la cinética de las reacciones involucradas en la técnica de CIS, comprende la estimación de los parámetros cinéticos de dichas reacciones. Motivo por el cual, se busca un método de cálculo para estos - energía de activación y el factor pre-exponencial- por medio de métodos de aproximación numérica a partir de resultados de pruebas con rampas de temperatura del sistema roca-fluido (RTO).

Concretamente, existen dos formas de estudiar los parámetros asociados a la cinética de reacción: los métodos convencionales y el método isoconversional. Los primeros se basan en el pre-establecimiento de un esquema de reacciones y de órdenes de reacción con los cuales es posible la derivación o integración de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Svante Arrhenius [2]; el segundo busca establecer un sistema de reacciones a partir del análisis matemático de resultados experimentales, por medio del uso de múltiples ecuaciones de una sola etapa, con el objetivo de hacer predicciones cinéticas y estudiar los mecanismos de reacción que controlan el proceso [3], esto sin necesidad de partir de un modelo de reacciones preestablecido.

Existen diferentes modelos matemáticos que permiten evaluar la aplicabilidad de las técnicas de inyección de aire a nivel operacional [4][5][6], sin embargo, ninguno de ellos es definitivo. Dichos modelos no describen completamente el comportamiento de las reacciones que se desarrollan a diferentes condiciones en el yacimiento. Por lo cual, se estudian alternativas para entender, y de esta manera poder predecir mejor el comportamiento del fenómeno, respondiendo a los eventos que se puedan presentar y mantener el sistema bajo las mejores condiciones de operación. Con el paso del tiempo se han estudiado diferentes teorías como las de: Burguer y Sahuquet (1972), Hayashitani et al. (1978), Fassihi (1981), Adegbesan et al. (1986), Belgrave (1993), Freitag et al. (2005 y 2006), Sequera (2007), Cinar (2011), Glatz (2012), Nassar (2013), Chen (2014) (Padilla, 2016), entre otros; quienes describieron en sus investigaciones el análisis numérico para proponer modelos cinéticos que describan un comportamiento experimental del proceso de oxidación de crudo.

Adicionalmente, se debe tener en cuenta que el avance tecnológico tiene un papel fundamental en la aplicación de todas las ramas de la ciencia y la industria, en este caso específico, de las técnicas de recobro, ya que éstas han permitido el estudio de su factibilidad mediante la implementación de simuladores numéricos y de experiencias en laboratorio. Esto permite evaluar las técnicas con un enfoque práctico, seguro y rentable. Para los estudios de la cinética referente a la oxidación se conocen las dos formas anteriormente mencionados (convencional e isoconversional), sin embargo para efectos de esta investigación se tomó el método isoconversional en el tratamiento matemático, debido a que presenta ventajas con respecto al método convencional, no requiere del pre establecimiento de un modelo de reacciones que permite calcular la energía de activación de forma directa mediante el análisis de datos de laboratorio; Sin embargo, actualmente no hay una herramienta capaz de calcular los parámetros cinéticos asociados a diferentes modelos de reacción aplicando el método isoconversional; en respuesta a esta problemática real de la industria de los hidrocarburos, este trabajo consiste en el desarrollo de una herramienta computacional que permite

estimar la energía de activación, el factor pre-exponencial de Arrhenius y con esto la construcción de una gráfica entre la energía de activación efectiva en el sistema y la conversión del mismo, esta gráfica es única para cada tipo de hidrocarburo y es considerada la huella digital (Fingerprint) del sistema reactivo. El fingerprint permite identificar sistemas fluido-matriz con condiciones favorables para la implementación de procesos CIS, encontrar grupos de reacciones dominantes para posteriormente modelar el comportamiento experimental en simuladores numéricos comerciales, al igual que interpretar la cinética de cada una de las reacciones dominantes. Todo esto a partir del principio isoconversional debido a su fácil implementación, permitiendo una mejor comprensión de la cinética de reacciones involucradas en la técnica CIS de recuperación mejorada de hidrocarburos.

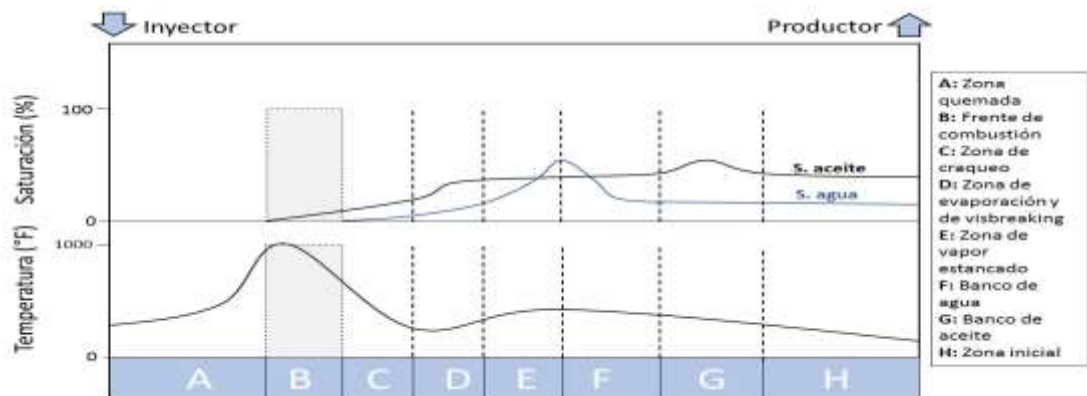
# 1. CONCEPTOS TEÓRICOS [4]

## 1.1. Combustión *In Situ*

La técnica de combustión *in situ* (CIS) consiste en la inyección de un gas con alto contenido de oxígeno, generalmente aire, en el yacimiento con el fin de alterar las propiedades físicas y químicas de los fluidos presentes en el mismo. Adicional a esto, se da lugar al desencadenamiento de reacciones químicas, que permiten el desarrollo de diversas zonas que conllevarán a la recuperación mejorada de hidrocarburos pesados y su desplazamiento por efecto térmico. Sin embargo, el método tiene una baja implementación debido a la complejidad involucrada en la comprensión de la cinética de las reacciones y al alto riesgo asociado a la operación del proceso en campo.

**1.1.1. Cinética de la combustión *in situ*.** Durante el desarrollo de la técnica de combustión *in situ* se generan diferentes zonas (Figura 1) entre el pozo inyector y el pozo productor como resultado de fenómenos asociados al transporte de masa, calor y momentum, así como consecuencia de las reacciones químicas que tiene lugar en el proceso. En la Tabla 1 se muestran características principales de cada una de las zonas.

**Figura 1:** Perfiles de temperatura y saturación de zonas de CIS



Modificado de: Brighman W.E, Castanier L. In situ combustión. Reservoir engineering. Ch. 16.

**Tabla 1.** Zonas desarrolladas en CIS

**A. Zona quemada:** Es la región que ha sido quemada, está llena de aire y contiene residuos sólidos sin quemar, puede presentar alteraciones minerales como consecuencia de las altas temperaturas.

**B. Frente de combustión:** Es la zona con mayor temperatura. Ocurren las reacciones HTO

**C. Zona de craqueo:** ocurren reacciones de deshidrogenación y de pirólisis.

**D. Zona de evaporación y de visbreaking:** En esta zona se llevan a cabo procesos de separación molecular y debilitamiento de enlaces por temperatura.

**E. Zona de vapor estancado:** Es la zona en la que parte de los vapores de hidrocarburo son condensados. Ocurre la disminución de la viscosidad del aceite por efecto térmico.

**F. Banco de agua:** Esta zona presenta una temperatura menor que la temperatura de saturación del vapor como consecuencia, hay un incremento en la saturación del crudo.

**G. Banco de aceite:** Se encuentra el aceite desplazado, más que todo, los livianos producidos por el craqueo térmico.

**H. Zona inicial:** Es la región que no ha sido alterada, pero que puede sufrir alteraciones por la movilidad del gas.

## 1.2. Reacciones involucradas [4]

**Reacciones a bajas temperaturas (LTO) o reacciones de adición:** son heterogéneas, exotérmicas, y causadas por la disolución del oxígeno en el crudo a temperaturas cercanas a los 400°F. Son las reacciones más importantes en el proceso de ignición. Además, contribuyen al aumento en la fracción de asfaltenos, en consecuencia la viscosidad del crudo, en la cantidad de combustible disponible para la combustión y disminuyen el contenido de resinas y aromáticos en el sistema. Los productos son principalmente hidrocarburos parcialmente oxigenados y agua.

**Reacciones a temperaturas intermedias (IT) o de pirolisis:** son homogéneas, endotérmicas, llevadas a cabo entre 400-550°F, involucran en sí mismas reacciones de deshidrogenación, craqueo y condensación. Como resultado de la etapa de destilación del proceso se obtienen hidrocarburos de tipo liviano y de tipo pesado como producto del craqueo y la deshidrogenación. Los primeros son

condensados y los segundos sufren reacciones de pirolisis. Finalmente, se obtienen como productos, monóxido de carbono, coque, dióxido de carbono y material rico en carbono muy similar al coque, siendo este el material combustible de la técnica y producto principal de esta etapa.

**Reacciones a altas temperaturas (HTO) o de rompimiento:** Son reacciones heterogéneas, exotérmicas, que ocurre por encima de los 650°F. Un proceso exitoso busca que estas predominen. Las HTO ocurren entre el combustible (Material muy similar al coque producto de las reacciones IT) y el oxígeno contenido en el aire inyectado, el objetivo de estas reacciones es lograr descomponer el combustible en hidrocarburos con un menor número de moléculas de carbono y liberar toda la energía del combustible para entregársela al sistema roca-fluido. Finalmente, los productos de la combustión son monóxido de carbono, agua, dióxido de carbono y energía.

### 1.3. Modelos cinéticos de reacción

Un proceso de combustión *in situ* (CIS) se caracteriza por modelos de reacción complejos, ya que contiene reacciones multi-etapa del crudo, que en sí mismo es una sustancia multi-componente. Estos modelos se deben estudiar en conjunto con la matriz de la roca debido a que el tipo de roca y su tamaño influyen en las vías de reacción.

La cinética es la velocidad de formación de una especie particular por unidad de volumen en un tiempo determinado, denominada velocidad de reacción. Para la mayoría de las reacciones esta velocidad está en función de la temperatura y de la concentración de los reactivos involucrados. La siguiente expresión representa la velocidad de reacción:

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

$K(T)$  = constante de velocidad

$F(C)$  = modelo de reacción

$$\frac{dC}{dt} = \text{velocidad de reacción}$$

Donde la constante de velocidad, es función de la temperatura y es expresada por la ecuación de Arrhenius

$$K(T) = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2)$$

*Ea: Energía de activación*

*T: temperatura absoluta*

*R: constante de los gases ideales*

*A: factor pre exponencial de Arrhenius*

La velocidad de reacción depende de la concentración de las especies que intervienen en la reacción, la cual se calcula experimentalmente. Según lo anterior, la siguiente expresión representa el modelo de reacción

$$F(c) = C_i^a C_j^b \quad (3)$$

Donde:

*a y b: ordenes de reacción respecto a los reactivos*

*C<sub>i</sub> y C<sub>j</sub>: concentraciones de los reactivos*

#### **1.4. Pruebas de oxidación rampa de temperatura (RTO)**

Los reactores de oxidación con rampa de temperatura son equipos compuestos de un sistema de inyección de gases en el cual se encuentra la muestra de matriz /fluido la cual se somete a un incremento lineal de temperatura controlado. Los reactores cuentan con un analizador de gases que cuantifican los componentes de combustión y permiten estimar la relación hidrógeno/carbono del combustible, la masa de carbono e hidrógeno quemado y la cantidad de combustible quemado por volumen de medio poroso. Adicional a ello, cuentan con un gasómetro que permite la medición del volumen total de gases producidos durante las pruebas,

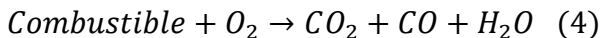
ese dato en conjunto con la composición de gases permite estimar el volumen de cada gas efluente.

Concretamente, se busca estudiar el comportamiento oxidativo del crudo bajo condiciones controladas y la estimación de parámetros cinéticos de las reacciones relevantes, con el fin de encontrar relaciones reales para ser utilizadas en simuladores numéricos de yacimiento y así predecir el desempeño en campo de la técnica. Los resultados finales esperados de las pruebas RTO son perfiles de temperatura, tasas de consumo de oxígeno, producción de CO<sub>2</sub>, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales.

Para la implementación de un análisis isoconversional es necesario la realización de mínimo 3 pruebas a 3 tasas de calentamiento diferentes, lo cual se desarrolla bajo las mismas condiciones operacionales (presión, masa de matriz y crudo, caudal de inyección de aire).

**1.4.1. Método convencional [2].** Un método convencional permite el estudio de la cinética basado en el pre establecimiento de un modelo de reacciones y de la derivación posterior de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Arrhenius y asumiendo los órdenes de reacción [3].

El análisis convencional presenta la combustión del crudo con un grupo de las especies combustibles, las cuales permiten describir la cinética mediante la siguiente expresión.



La velocidad de reacción se describe con la ecuación de Arrhenius, por lo cual quedará expresada en función de la constante de velocidad, la concentración del combustible y la presión parcial del oxígeno; según la Ecuación 4 presentada anteriormente la velocidad de reacción se puede expresar así:

$$-\frac{dC_{\text{combustible}}}{dt} = K(T) * P_{O_2}^a C_{\text{combustible}}^b \quad (5)$$

$$-\frac{dC_{combustible}}{dt} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} * P_{O_2}^a C_{combustible}^b \quad (6)$$

La ecuación anteriormente presentada es la empleada para describir la variación de combustible en unidad de tiempo y muestra tres parámetros desconocidos: (Ea) Energía de activación, (A) factor pre-exponencial de Arrhenius y (a y b) los órdenes de reacción con respecto a los reactivos.

Bousaid y Ramey (1968) iniciaron con el estudio de estos parámetros ajustando curvas lineales a la Ecuación 5 de la siguiente manera:

$$\log\left(-\frac{\frac{dC_{combustible}}{dt}}{P_{O_2}}\right) = b * \log(C_{combustible}) + \log(K) \quad (7)$$

Para estos estudios, ellos asumieron órdenes de reacción igual a uno (1) con respecto al oxígeno, cabe resaltar que como datos conocidos se cuenta con la concentración del combustible y la presión parcial del oxígeno, esto permite determinar el orden de reacción con respecto al combustible (*b*) y la constante de la velocidad de reacción (*K*). Posteriormente, determinaron los parámetros cinéticos por medio de la linealización de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2), con el fin de determinar la energía de activación a partir de la pendiente que representa la ecuación.

$$\log(K) = \log(A) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Sin embargo, es necesario asumir un comportamiento isotérmico lo cual es muy difícil de obtener, esto se debe a que las condiciones isotérmicas para reacciones altamente exotérmicas son complejas de establecer, restándole coherencia al método convencional.

El análisis convencional presenta otro punto débil y es que requiere de un modelo de reacciones que describan el proceso previamente establecido, es decir, es necesario realizar una serie de suposiciones en la determinación de los parámetros cinéticos, además los parámetros cinéticos son derivados del análisis de un único ensayo RTO, lo que constituye una gran desventaja según lo presentado por Cinar (2011) y Padilla (2016). Finalmente, se puede decir que el análisis de tipo convencional se limita por el número de suposiciones y como consecuencia causa incertidumbre entre el comportamiento estimado y el real.

**1.4.2. Método isoconversional.** El análisis de tipo isoconversional centra su análisis en las características oxidativas del sistema matriz/fluido bajo estudio evitando la implementación de esquemas de reacciones complejos. Lo anterior significa que no requiere tener un modelo de reacción para el cálculo de los parámetros cinéticos de Arrhenius. Cabe resaltar que las reacciones desencadenadas durante el proceso ocurren en serie y paralelo, las cuales son difíciles de describir mediante un modelo de reacción. Sin embargo, es necesario implementar pruebas RTO para caracterizar dichas reacciones, para ello se emplean entre 3 - 5 tasas de calentamiento.

En 1964 Friedman establece que, para un mismo valor de conversión, la velocidad de reacción es únicamente función de la temperatura, esto permite simplificar cálculos. Permitiendo que a diferentes tasas de calentamiento el valor de  $f(C)$  es dependiente de la concentración de reactivos, la cual puede ser expresada en función de la conversión ( $X$ ), que a su vez puede estimarse a partir del consumo de oxígeno, siendo este último un valor de salida de las pruebas RTO. Por lo tanto, el principio isoconversional establece que la velocidad de reacción es función de un factor de conversión, el cual representa la relación entre el consumo total de oxígeno y el consumido a un tiempo determinado, eliminando la dependencia de los órdenes de reacción. Con base en lo anterior y relacionándolo

con la Ecuación 1 que describe la velocidad de reacción, anteriormente especificada se presenta la Ecuación 9 en términos del factor de conversión:

$$R_c = K(T) * f(X) \quad (9)$$

Para un reactor discontinuo:

$$R_c = -\frac{dX}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} * f(X) \quad (10)$$

Donde:

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

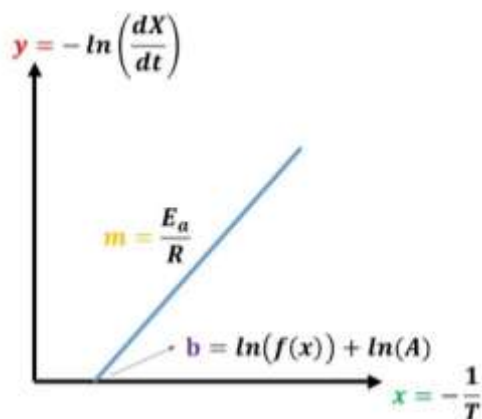
$\frac{dX}{dt}$  = velocidad de reacción

Ahora bien, para la implementación del análisis isoconvensional se deben realizar experimentos a diferentes tasas de calentamiento, seguido de ello es posible el cálculo de la energía de activación por métodos de tipo diferencial e integral. Los métodos diferenciales permiten calcular la energía de activación a partir de la velocidad de reacción y los perfiles de temperatura, a diferencia de los métodos integrales los cuales implementan información de temperatura y tasa de calentamiento. Los más implementados son los métodos diferenciales esto se debe a su simpleza [7].

Friedman (1964) propone la determinación de la energía de activación por medio del cálculo de la pendiente que describe la linealización (Figura 2) de la Ecuación 10 (Ecuación 11), a su vez se puede determinar el intercepto b que corresponde al factor pre-exponencial y el modelo de reacciones, los cuales deben asumirse constantes para las diferentes tasas de calentamiento.

$$-\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(f(X)) + \ln(A) \quad (11)$$

**Figura 2:** Determinación de la energía de activación a partir del principio isoconversional de Friedman



Por otro lado, para el cálculo del factor pre-exponencial y del orden de reacción Friedman (1964) propone la determinación de una aproximación de estos factores por medio de la siguiente expresión:

$$f(X) \cong (1 - X) \quad (12)$$

Donde  $f(X)$  corresponde al modelo de reacción y  $X$  la conversión. Al reemplazar la Ecuación 12 en el intercepto de la Ecuación 11 y realizar linealización de la ecuación se obtiene:

$$\ln(A) * f(X) \cong \ln A + \ln(1 - X) \quad (13)$$

El procedimiento consiste en ajustar el intercepto por medio del cálculo de la energía de activación promedio para el rango de conversión a analizar, con este valor y la Ecuación 11 se determina nuevamente el intercepto, siendo éste nuevo un valor ajustado. Seguido de ello, se grafica el intercepto ajustado (parte izquierda de la Ecuación 13 contra  $(1 - X)$ ), esto permite estimar el factor pre-exponencial; no se determina el orden de reacción, ya que en los estudios de cinética asociados a procesos de CIS se asumen reacciones de primer orden, lo

anterior para evitar problemas de estabilidad numérica y convergencia durante la simulación numérica de yacimientos [8].

Asimismo, Vyazovkin (2015) propone la determinación de una aproximación del factor pre-exponencial por medio de la implementación de algunas correlaciones, presentadas en la Tabla 2. Las cuales al ser reemplazadas en el intercepto de la Ecuación 11 y realizar linealización de la Ecuación se obtiene, por ejemplo, para la Ley de potencia 4 la siguiente expresión:

$$\ln(A) * f(X) \cong \ln A + 4 * X^{\frac{3}{4}} \quad (14)$$

El procedimiento es similar al propuesto por Friedman, la diferencia consiste en que el método propuesto por Vyazovkin únicamente permite aproximar el factor pre-exponencial.

**Tabla 2.** Correlaciones para la aproximación del modelo de reacciones [9].

Modelo de reacción	$f(X)$
<b>Ley de potencia 4</b>	$4 * X^{\frac{3}{4}}$
<b>Ley de potencia 3</b>	$3 * X^{\frac{2}{3}}$
<b>Ley de potencia 2</b>	$2 * X^{\frac{1}{2}}$
<b>Ley de potencia 2/3</b>	$\frac{2}{3} * X^{-\frac{1}{2}}$
<b>Avrami-Erofeev 4</b>	$4 * (1 - X) * [-\ln(1 - X)]^{\frac{3}{4}}$
<b>Avrami-Erofeev 3</b>	$3 * (1 - X) * [-\ln(1 - X)]^{\frac{2}{3}}$
<b>Avrami-Erofeev 2</b>	$2 * (1 - X) * [-\ln(1 - X)]^{\frac{1}{2}}$
<b>Difusión en 1 dimensión</b>	$\frac{1}{2 * X}$
<b>Difusión en 2 dimensiones</b>	$[-\ln(1 - X)]^{-1}$

<b>Difusión en 3 dimensiones</b>	$\frac{3}{2} * (1 - X)^{\frac{2}{3}} * \left[ 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1}$
----------------------------------	---

**1.5. Parámetros cinéticos:** son constantes características de la velocidad de las reacciones, permiten describir la cinética del proceso.

**Energía de activación:** es una barrera energética que las moléculas de los reactivos deben superar para que se lleve a cabo la reacción [2].

**Factor pre-exponencial:** representa la frecuencia con que colisionan exitosamente las moléculas reaccionantes. [8]

**Fingerprint:** consiste en una representación gráfica de la energía de activación aparente vs conversión, indica que las reacciones dominantes cambian con la temperatura y que a niveles de conversión se estiman diferentes energías de activación; permite estudiar las características oxidativas del sistema matriz/fluido analizado, encontrar reacciones dominantes.

## 2. METODOLOGÍA

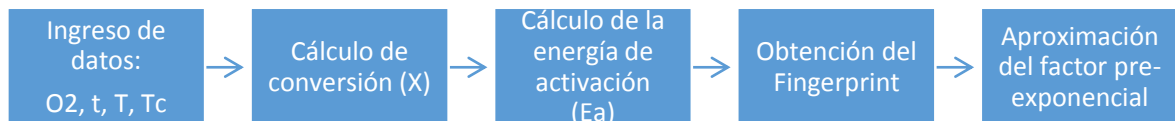
Para la determinación de la energía de activación y el factor pre-exponencial se debe tener en cuenta los datos obtenidos por las pruebas RTO, ver Tabla 3.

**Tabla 3.** Datos de entrada para el cálculo de los parámetros a partir de pruebas RTO.

	Datos	Nomenclatura
1.	Tiempo	t
2.	Consumo de oxígeno	O <sub>2</sub>
3.	Temperatura (Máx 550°C)	T
4.	Tasas de calentamiento	T <sub>c</sub>

A partir de lo anterior se prosigue con los pasos representados en el siguiente esquema:

**Figura 3.** Metodología general implementada para el cálculo de parámetros cinéticos



### Cálculo de conversión:

Para determinar la conversión, se dispone de los datos experimentales de consumo de oxígeno y tiempo de prueba, con los cuales se realiza una gráfica la cual se aproxima a una línea recta. Posteriormente, se determina el área bajo la curva utilizando aproximaciones numéricas, con el fin de calcular el consumo en cada rango de tiempo y dividirla en el consumo total; dando lugar al valor de conversión para cada rango de tiempo de la siguiente forma [10]:

$$X = \frac{\int_0^t \Delta x O_2 dt}{\int_0^\infty \Delta x O_2(t) dt} \quad (15)$$

### Cálculo de energía de activación

Para determinar la energía de activación se requiere la implementación de la Ecuación 11, reorganizada a continuación, la cual se asemeja a una línea recta:

$$-\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = E_a * \left(-\frac{1}{RT}\right) + \ln(f(x)) + \ln(A) \quad (11)$$

$$y = m * x + b \quad (16)$$

En base en lo anterior, se gráfica:

$$-\left(\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)\right) \text{ vs } -\frac{1}{RT}$$

Esto permite determinar la energía de activación **Ea** y el intercepto **b**.

### Obtención del Fingerprint

Una vez obtenidos los valores de la energía de activación se prosigue a la obtención de la gráfica de Energía de Activación Efectiva vs Conversión, más conocida como Fingerprint. Esta gráfica permite determinar los regímenes de reacción presentes a lo largo del proceso.

### Aproximación del factor pre-exponencial

Para la estimación del factor pre-exponencial, es necesario realizar un ajuste de datos por medio del cálculo de la energía de activación promedio en la región que se desea analizar, es por esto que se establece un rango de conversión. A partir de lo anterior se realiza el mismo procedimiento de ajuste lineal de la Ecuación 13 con el fin de determinar el valor del intercepto ajustado [11].

$$-\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = E_{aprom} * \left(-\frac{1}{RT}\right) + \ln(f(x)) + \ln(A) \quad (17)$$

Con el valor del intercepto ajustado y la selección de un modelo de reacción (Friedman o uno de los propuestos en la Tabla 2), se determina la aproximación del valor pre-exponencial despejando la Ecuación 14.

$$b_{ajustado} = \ln(f(x)) + \ln(A) \quad (18)$$

$$A = \exp[(b_{ajustado}) - \ln(f(x))] \quad (19)$$

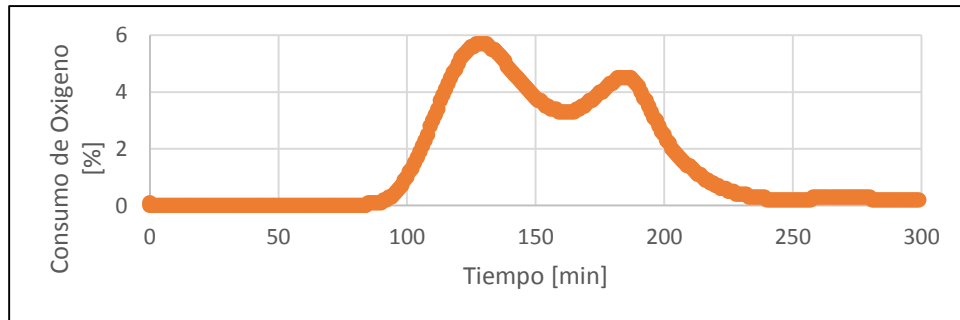
### 3. ANALISIS DE RESULTADOS:

#### VALIDACIÓN DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL “CALCULADORA CINÉTICA”

Para efectos de validación de la herramienta se utilizó un crudo pesado Colombiano, con gravead API de 8.8, peso molecular de 473 g/mol; las condiciones de operación fueron 1200 psi y las tasas de calentamiento para el desarrollo de las pruebas RTO (Ramped Temperature Oxidation) fueron 1.5, 1.7 y 2°C/min.

Se desarrolló el método de Friedman en Excel con el fin de comprobar la veracidad de los resultados obtenidos con la herramienta “Calculadora Cinética”, para lo cual se tomaron los datos de salida de las pruebas RTO mostrados en la Figura 5 y se determinó la conversión mediante el método de los rectángulos que permite el cálculo del área total bajo la curva en el perfil de consumo de oxígeno [%] en contra de tiempo [min], y con esto calcular la conversión para cada tiempo. (Figura 4).

**Figura 4.** Perfil consumo de Oxígeno Vs tiempo

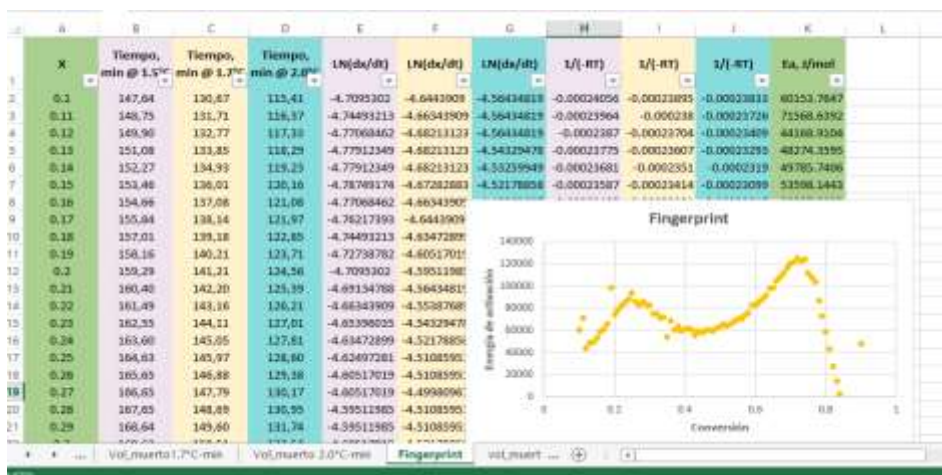


**Figura 5.** Determinación de conversión a partir de datos experimentales

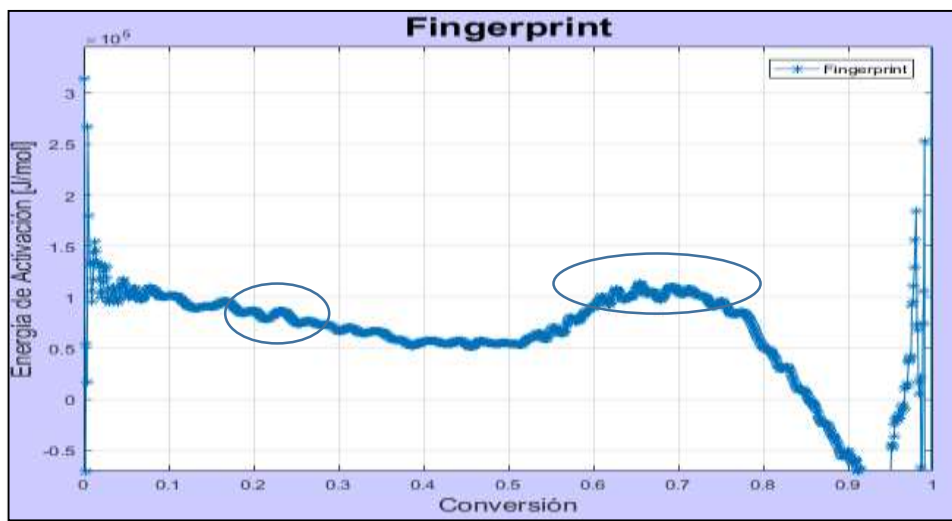
Tiempo [min]	%O2	LPM_O2	%CO	%CO2	T_Ext [°C]	T_Int [°C]	Tpromedio	Area Rectangulo	Sumatoria de Areas	Conversion, X
0	0	0	0	0.046	25.0635	26.006	259.234	0	0	0
1	0	0	0	0.045	25.0535	25.998	259.1487	0	0	0
2	0	0	0	0.046	26.6813	26.982	259.1129	0	0	0
3	0	0	0	0.045	26.9992	26.049	259.1997	0	0	0
4	0	0	0	0.045	29.5676	26.066	259.2167	0	0	0
5	0	0	0	0.046	31.9776	26.188	259.2688	0	0	0
6	0	0	0	0.044	32.1629	26.30	259.464	0	0	0
7	0	0	0	0.044	34.4701	26.460	259.6105	0	0	0
8	0	0	0	0.044	36.4827	26.737	259.8874	0	0	0
9	0	0	0	0.044	37.6239	27.023	300.1736	0	0	0
10	0	0	0	0.044	38.9367	27.294	300.4447	0	0	0
11	0	0	0	0.044	40.7909	27.639	300.7838	0	0	0
12	0	0	0	0.044	42.1616	28.004	301.1541	0	0	0
13	0	0	0	0.044	43.5115	28.476	301.6262	0	0	0
14	0	0	0	0.044	45.1763	28.951	302.1038	0	0	0
15	0	0	0	0.044	46.5888	29.470	302.6204	0	0	0
16	0	0	0	0.044	48.0734	30.056	303.2065	0	0	0
17	0	0	0	0.044	49.7337	30.589	303.7396	0	0	0
18	0	0	0	0.044	51.0269	31.231	304.3813	0	0	0
19	0	0	0	0.044	52.6048	31.878	305.0282	0	0	0
20	0	0	0	0.044	54.1569	32.566	305.7162	0	0	0
21	0	0	0	0.048	55.5712	33.226	306.4767	0	0	0
22	0	0	0	0.044	57.0913	34.047	307.1974	0	0	0
23	0	0	0	0.043	58.6972	34.810	307.9606	0	0	0
24	0	0	0	0.048	60.9466	35.588	308.7387	0	0	0
25	0	0	0	0.043	61.625	36.427	309.5776	0	0	0
26	0	0	0	0.043	63.1073	37.378	310.5262	0	0	0
27	0	0	0	0.048	64.6288	38.277	311.4277	0	0	0
28	0	0	0	0.042	66.1629	39.180	312.2903	0	0	0
29	0	0	0	0.043	67.6078	40.137	313.115	0	0	0

Seguidamente, se dio lugar a la aplicación del método de Friedman con los datos obtenidos, teniendo en cuenta que la cantidad de datos calculados serán menores a 1000 iteraciones realizadas por MATLAB, en este caso se desarrolló el método de los rectángulos para obtener el área bajo la curva (Conversión total) con 100 datos igualmente espaciados, lo cual permitió la obtención de menor cantidad de datos para el gráfico del Fingerprint en Excel como se puede observar en la Figura 6.

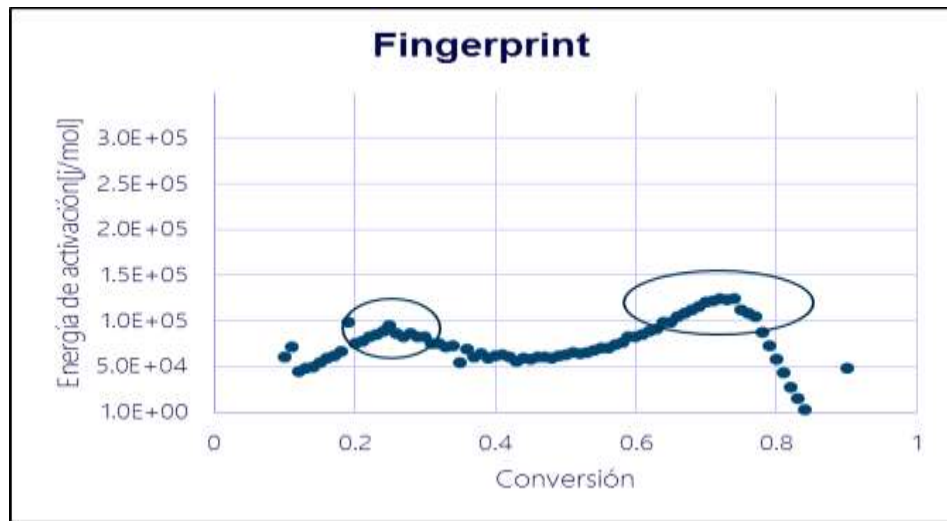
**Figura 6.** Desarrollo del método de Friedman



**Figura 7:** Fingerprint obtenido con la herramienta computacional “Calculadora Cinética”



**Figura8:** Fingerprint obtenido con la validación en Excel



En las Figuras 7 y 8 se observan similitudes tanto en el comportamiento como en los valores calculados; el máximo del pico de consumo en HTO (segundo pico) se encuentra a aproximadamente 120.000 [J/mol] para los tres casos y el de LTO (Primer pico) se presenta en 80.000 [J/mol] aproximadamente en las dos Figuras, se debe tener en cuenta que la cantidad de datos como se mencionó anteriormente en el perfil presentado por Matlab es de 1000, dando lugar a mayor ruido para el gráfico; según lo anterior es posible afirmar que la herramienta computacional entrega resultados confiables y adecuados para los datos suministrados.

Adicional a ello, con los resultados obtenidos se pueden identificar los tres régimen de reacción de un proceso de combustión *in situ* LTO, IT, HTO. Para ello, se debe realizar la superposición de la gráfica de energía de activación versus conversión con la gráfica de consumo de oxígeno versus conversión. Esto con el fin de dar paso a la selección del rango de conversión adecuado y a partir de ello poder calcular la energía de activación que permitirá finalmente el cálculo de la aproximación del factor pre exponencial de Arrhenius.

#### 4. CONCLUSIONES

- Las gráficas obtenidas por medio de la “Calculadora cinética” desarrollada en el presente trabajo de investigación, muestran comportamientos similares a previos modelamientos matemáticos realizados en Excel, trabajos anteriores asociados al método isoconversional y tendencias iguales a estudios realizados por la universidad de Stanford, por lo que puede ser considerada como una herramienta confiable.
- La implementación de la herramienta desarrollada favorece el estudio de aplicación de la técnica de combustión *in situ* debido que permite obtener información de la cinética a priori y con esto predecir su comportamiento a escala campo.
- La superposición de la gráfica de consumo de oxígeno versus conversión sobre el fingerprint permite determinar los regímenes de reacción característicos de un proceso de combustión *in situ* permitiendo de esta manera la identificación de los rangos de reacción para los cuales estas ocurren y a su vez para el cálculo de la aproximación del factor pre exponencial y la energía de activación promedio.
- El desarrollo de herramientas software para el tratamiento de datos de laboratorio permite de manera práctica la obtención de los valores de cinética química necesarios para el desarrollo de modelos de predicción tanto analíticos como numéricos en el proceso de combustión *in situ*, logrando incrementar en un futuro la aplicabilidad de la técnica a escala campo.

## 5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda la lectura previa del manual de uso para la ejecución de la herramienta computacional con el fin de llevar a cabo una implementación adecuada de la “Calculadora cinética” y con esto obtener los resultados esperados.
- Es necesario implementar mínimo tres tasas de calentamiento, obtenidas por pruebas RTO, para la ejecución de la aplicación desarrollada para tener una ejecución exitosa.
- Para próximas investigaciones enfocadas a programación en modelamiento cinético de procesos de combustión *in situ* mediante el principio isoconversional, se podrá mejorar la herramienta mediante la implementación de otro modelo de reacción que no suponga relación entre el coque 1 y coque 2 quemado como sucede en el modelo de reacciones de Cinar 2011.
- Para complementar la herramienta, en próximos trabajos de investigación se puede implementar la gráfica de  $1/T$  Vs Conversión, la cual permite descartar las pruebas RTO que no brindan datos adecuados del crudo, para realizar un análisis más detallado y con mejor enfoque.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] ISLAM, M, N/H RESEARCH, A CHAKMA, U CALGARY, y S FAROUQ. «State of the art of In Situ combustion modeling and operations.» *Society of Petroleum Engineers*, 1989: 105-115.
- [2] CINAR, M, B HASCAKIR , L CASTANIER, y A KOVSCEK. «Predictability of crude oil In Situ Combustion by the isoconversional kinetics approach.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 537-545
- [3] VARGAS, A. *Implementacion del metodo isoconversional como herramienta diagnostica para un modelo cinetico de reaccion propuesto a un proceso de combustion In Situ en un crudo Colombiano*. Bucaramanga, 2016.
- [4] SARATHI, P. *In Situ combustion handbook-Principles and practices*. Oklahoma: Petroleum Technologies, 1999.
- [5] SIBBALD, L, MOORE, R, BENNION, W. *In Situ Combustion Process Study With a Combined Experimental/Analytical Approach*. U. of Calgary, 1991.
- [6] GATES, C, RAMEY, H. *A Method for Engineering In Situ Combustion Oil Recovery Projects*, Febrero 1980.
- [7] PADILLA, J. *Desarrollo de un modelo cinetico a partir de analisis isoconversional para describir un proceso de combustion In Situ*. Bucaramanga, Abril de 2016.
- [8] CHEN, B. *Investigation of In Situ combustion kinetivs using the isoconversional principle*. United States, Standford University , November de 2012.
- [9] VYAZOVKIN, S. *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*.

Birmingham:Springer.2015

[10] CINAR, M, L CASTANIER, A KOVSCEK, y U STANFORD. «Isoconversionalkinetic analysis of the combustion of heavy hydrocarbons.» *Society of Petroleum Engineers*, 2009: 2-15.

[11] PADILLA, J, y M TRUJILLO. *Aproximacion del factor pre-exponencial empleando el principio isocnversional*. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander.

## BIBLIOGRAFÍA

ABU-KHAMSIN, S, RAMEYH, y H RAMEY. «Reaction kinetics of fuel formation for In-Situ combustion.» *Society of Petroleum Engineers*, 1988: 1308-1316.

ANIS, M, M HWANG, y A ODEH. «A sensitivity study of the effect of parameters on results from an In-Situ combustion simulator.» *Society of Petroleum Engineers*, 1983: 260-264.

BAZARGAN, M, y otros. «A combined experimental and simulation workflow to improve predictability of In Situ combustion.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 2-10.

BELGRAVE, J, R MOORE, M URSENBACH, y D BENNION. «A comprehensive approach to In Situ combustion Modeling.» *Society of Petroleum Engineers* 1 (s.f.): 99-105.

BHATTACHARYA, S, J BELGRAVE, D MALLORY, R MOORE, M URSENBACH, y A MEHTA. «Investigation of thermal fingerprint in accelerating enhanced oil recovery processes.» *Society of Petroleum Engineers*, 2016: 2-14.

BOUSAID, S, y J RAMEY. «Oxidation of crude oil in porous media.» *American institute of Mining, Metallurgical, and petroleum Engineers Inc* 243 (1968): 137-147.

BURGUER, J, y B SAHUQUET. «Chemical aspects of In Situ combustion-Heat of combustion and kinetics.» *American institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*. 253 (1972): 410-418.

CARUTHERS, R. «High temperature oxidation of crude oil in porous media.» *Texas petroleum research committee*, s.f.: 1-13.

CHEN, B. *Investigation of In Situ combustion kinetics using the isoconversional principle*. United States, Stanford University , November de 2012.

CINAR, M. *Kinetics of crude oil combustion in porous media. Interpreted using isoconversional methods*. United States, Stanford University, Agosto de 2011.

CINAR, M, B HASCAKIR , L CASTANIER, y A KOVSCEK. «Predictability of crude oil In Situ Combustion by the isoconversional kinetics approach.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 537-545.

CINAR, M, L CASTANIER, A KOVSCEK, y U STANFORD. «Isoconversional kinetic analysis of the combustion of heavy hydrocarbons.» *Society of Petroleum Engineers*, 2009: 2-15.

COAST, K. «In Sit combustion model.» *Intercomp resource development and engineering*, 1980: 533-549.

DECHELETTE, B, J CHRISTENSEN, O HEUGAS, G QUENAULT, y J BATHUA. «Air injection- Improve determination of the reaction scheme with ramped temperature experiment and numerical simulation.» *Society of Petroleum Engineers*, 2003: 1-15.

GATES, C, RAMEY, H. *A Method for Engineering In Situ Combustion Oil Recovery Projects*, Febrero 1980.

GLATZ, G. «In-Situ Combustion Kinetics of a Central European crude for thermal EOR.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 1-18.

GLATZ, G, B HASCAKIR, L CASTANIER, T CLEMENS, y R KOVSCEK. «Kinetics cell and combustion tube results for a central European crude oil.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 2-20.

ISLAM, M, N/H RESEARCH, A CHAKMA, U CALGARY, y S FAROUQ. «State of the art of In Situ combustion modeling and operations.» *Society of Petroleum Engineers*, 1989: 105-115.

KLOCK, K, y B HASCAKIR. «Simplified reaction kinetics model for In Situ combustion .» *Society of Petroleum Engineers*, 2015: 4-8.

MAJIDI, R, S MISKA, U TULSA, y J ZHANG. «Fingerpint of mud losses into natural or induced fractures.» *Society of Petroleum Engineers*, 2011: 4-11.

MOORE , R, C LAURESHEN, M URSENBACH , S MEHTA, y J BELGRAVE . «Combustion/oxidation behavior of Athabasca oil bitumen .» *Society of Petroleum Engineers*, 1996: 2-6.

MOORE, R, J CHEN, S MEHTA , M URSENBACH, y T HARDING. «Kinetic modelling of the In-Situ combustion process for Athabasca oil sands.» *Journal of Canadian petroleum Technology*, 2015: Enero.

MOORE, R, M URSENBACH, C LAURESHEN, J BELGRAVE, y S MEHTA. «Ramped temperature oxidation analysis of Athabasca oil sands bitumen.» *Journal of Canada petroleum technology* 38, nº 13 (1999): 1-10.

NISSEN , A, Z ZHU, A KOVSCEK, L CASTANIER, y M GERRITSEN. «Upscaling kinetics for field-scale In Situ combustion simulation.» *Society of Petroleum Engineers*, 2015: 158-168.

PADILLA , J, E RODRIGUEZ, L TRUJILLO, L NIÑO, y S MUÑOZ. «Evaluating the potential of an In Situ combustion process using the isoconversional principle.» *Society of Petroleum Engineers*, 2016: 2-10.

PADILLA, J. *Desarrollo de un modelo cinetico a partir de analisis isoconversional para describir un proceso de combustion In Situ*. Bucaramanga, Abril de 2016.

PADILLA, J, y M TRUJILLO. *Aproximacion del factor pre-exponencial empleando el principio isocnversional*. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, s.f.

SARATHI, P. *In Situ combustion handbook-Principles and practices*. Oklahoma: Petroleum Technologies, 1999.

SIBBALD, L, MOORE, R, BENNION, W. *In Situ Combustion Process Study With a Combined Experimental/Analytical Approach*. U. of Calgary, 1991.

THIEZ, P, y A LEMONNIER. «An In-Situ combustion reservoir simulator with a new representation of chemical reactions.» *Society of Petroleum Engineers*, 1990: 285-292.

VARGAS, A. *Implementacion del metodo isoconversional como herramienta diagnostica para un modelo cinetico de reaccion propuesto a un proceso de combustion In Situ en un crudo Colombiano*. Bucaramanga, 2016.

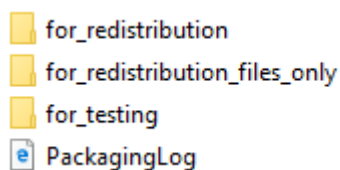
VYAZOVKIN, S. *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Birmingham:Springer.2015

YOUNGREN, G. «Development and application of an In-Situ combustion reservoir simulator.» *Society of Petroleum Engineers*, 1980: 39-48.

## ANEXOS

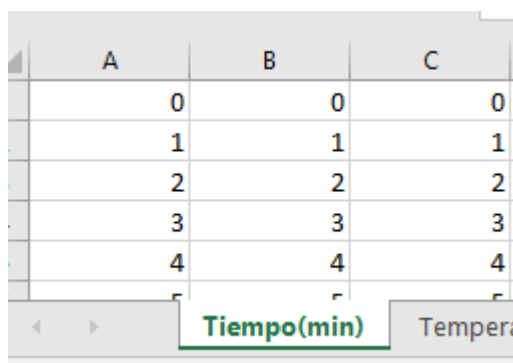
### ANEXO A. MANUAL DE USO

1. Abrir la carpeta “Calculadora Cinética”, ésta contiene tres carpetas.



2. Abrir la carpeta “for\_redistribution\_files\_only”
3. Desplazar a esta carpeta un documento en formato de EXCEL con los siguientes parámetros:
  - La primera hoja debe contener **tiempos**, de la siguiente manera.

Ejemplo:



A screenshot of an Excel spreadsheet showing a table with three columns labeled A, B, and C, and five rows of data. The values in the rows are 0, 1, 2, 3, and 4. The column headers are A, B, and C. The spreadsheet is titled 'Tiempo(min)' and 'Temperatura'.

	A	B	C
	0	0	0
	1	1	1
	2	2	2
	3	3	3
	4	4	4

Donde las columnas A, B, C corresponden a 3 tasas de calentamiento diferentes de las pruebas RTO y los datos dentro de las respectivas columnas hacen referencia al tiempo en minutos de dichas tasas.

- La segunda hoja debe contener **temperaturas**, de la siguiente manera.

Ejemplo:

	A	B	C	D
	299,15	299,26	298,41	
	299,11	299,29	298,39	
	299,2	299,31	298,49	
	299,22	299,45	298,63	
	299,29	299,65	298,79	
	299,45	299,77	298,91	

← → | Tiempo(min) | Temperatura(K)

Donde las columnas A, B, C corresponden a 3 tasas de calentamiento diferentes de las pruebas RTO y los datos dentro de las respectivas columnas hacen referencia a la temperatura en Kelvin de dichas tasas.

- La tercera hoja debe contener **consumo de oxígeno**, de la siguiente manera.

Ejemplo:

	A	B	C	D	E
	0,00025	0,000192	0,000145		
	0,000248	0,00019	0,000143		
	0,000247	0,000188	0,000143		
	0,000247	0,000187	0,000142		
	0,000245	0,000185	0,000142		
	0,000243	0,000183	0,000141		

← → | Tiempo(min) | Temperatura(K) | Consumo de O2

Donde las columnas A, B, C corresponden a 3 tasas de calentamiento diferentes de las pruebas RTO y los datos dentro de las respectivas columnas hacen referencia al consumo de oxígeno en de dichas tasas.

- La cuarta hoja debe contener las **tasas de calentamiento** utilizadas para cada una de las pruebas, de la siguiente manera:

	A	B	C	D	E	F	G
1	1,5	1,7	2				
2							

← → | Tiempo(min) | Temperatura(K) | Consumo de O2 | Tasas de calentamiento

Listo

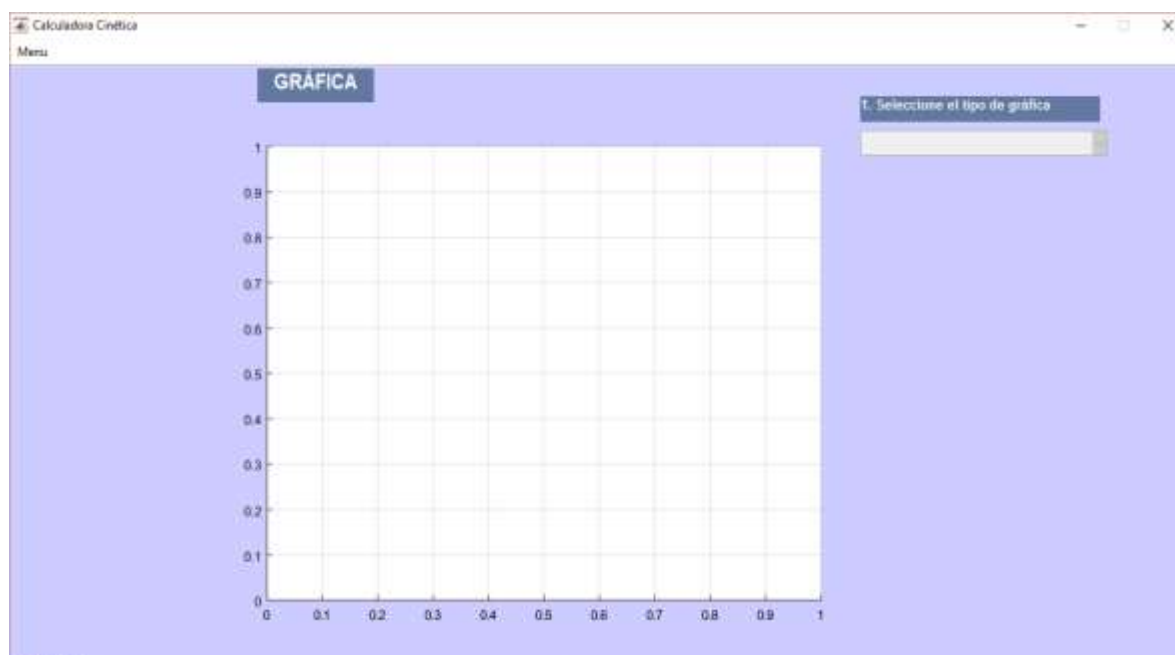
Nota 1: observe que para denotar decimales debe ser con comas (,) o punto (.), dependiendo de la configuración del EXCEL.

Nota 2: observe que no hay que dejar espacio entre columnas o filas.

4. Descargue el compilado **MATLAB Runtime Version 9.0 o superior** del siguiente link (dependiendo del sistema operativo que posea):

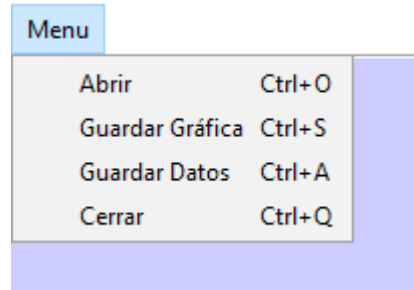
<https://www.mathworks.com/products/compiler/mcr.html>

5. Ejecute la aplicación “Calculadora Cinética.exe” contenida en la carpeta “for\_redistribution\_files\_only”, inmediatamente se abrirá la ventana que se muestra a continuación:

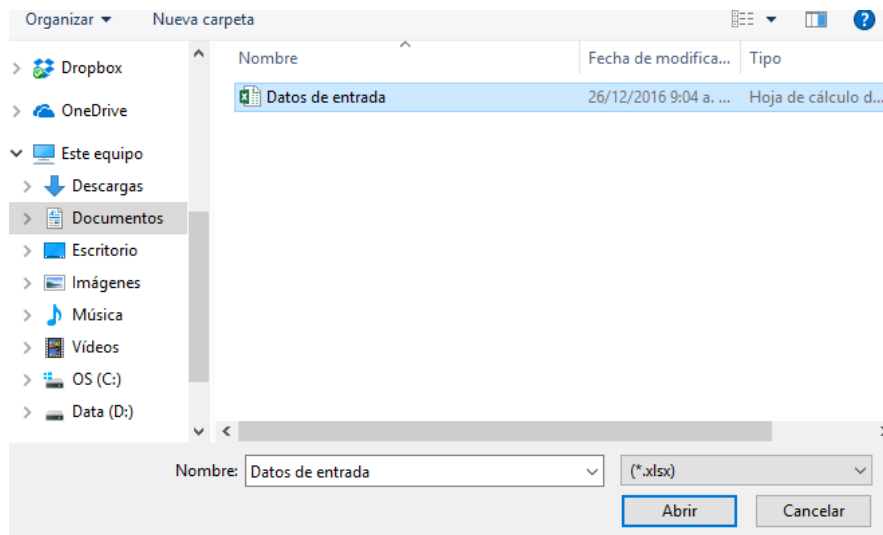


## Ventana Principal: Menú

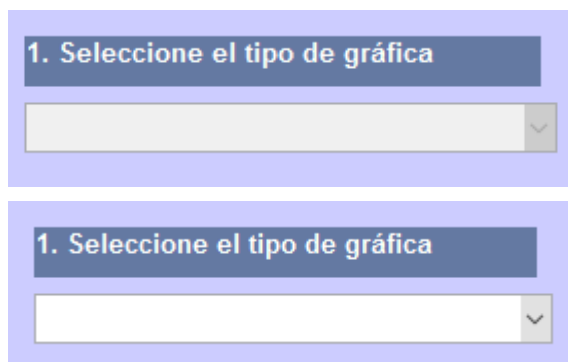
6. En la parte superior izquierda se encuentra el “Menú”, despliegue las opciones, seleccione abrir o presione Ctrl+O.



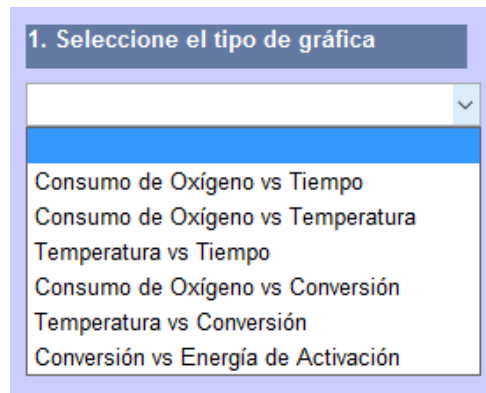
7. Abra el documento de EXCEL



8. Espere un momento mientras la información carga, nótese que el menú cambia de color gris a color blanco cuando se encuentra habilitada:



9. En la parte superior derecha se encuentra un menú desplegable en el cual se podrá seleccionar el tipo de gráfica que desea obtener:



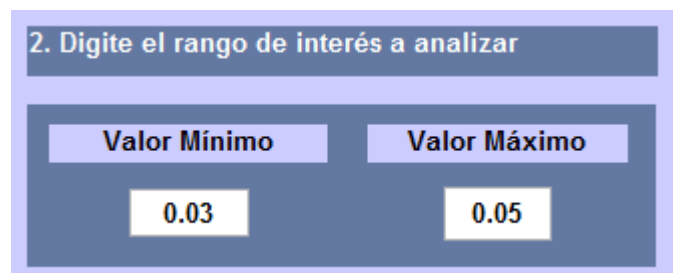
Para las primeras 5 opciones se obtendrá la correspondiente visualización gráfica y su tabla de datos correspondiente las cuales pueden ser guardadas por medio de las opciones del menú principal

**Ctrl+S** Permite guardar la gráfica en formato de imagen

**Ctrl+A** Permite guardar los datos en un archivo de Excel.

Ahora bien, para el caso de la última gráfica “Conversión vs Energía de Activación” (Fingerprint), continúe con el paso 10.

10. En la gráfica “Conversión vs Energía de Activación”, se habilitan la opción de establecer un rango de conversión de interés a analizar.



*Nota:* ingrese el rango utilizando el símbolo punto (.) como notación de decimales.

11. Seleccione el método de aproximación numérica que desea utilizar para el cálculo de los parámetros cinéticos:

3. Seleccione el método que desea implementar

Ley de Potencia (4)  
Ley de Potencia (3)  
Ley de Potencia (2)  
Ley de Potencia (2/3)  
Friedman  
Avrami-Erofeev (4)  
Avrami-Erofeev (3)  
Avrami-Erofeev (2)  
Difusión en una dimensión  
Difusión en dos dimensiones  
Difusión en tres dimensiones

Lo cual permitirá obtener las aproximaciones de la energía de activación promedio y el factor pre-exponencial:

3. Seleccione el método que desea implementar

Ley de Potencia (P4)

4. Resultados

Energía de Activación Promedio [J/mol]	92574.7
Factor Pre-exponencial [1 / min]	0.0770028

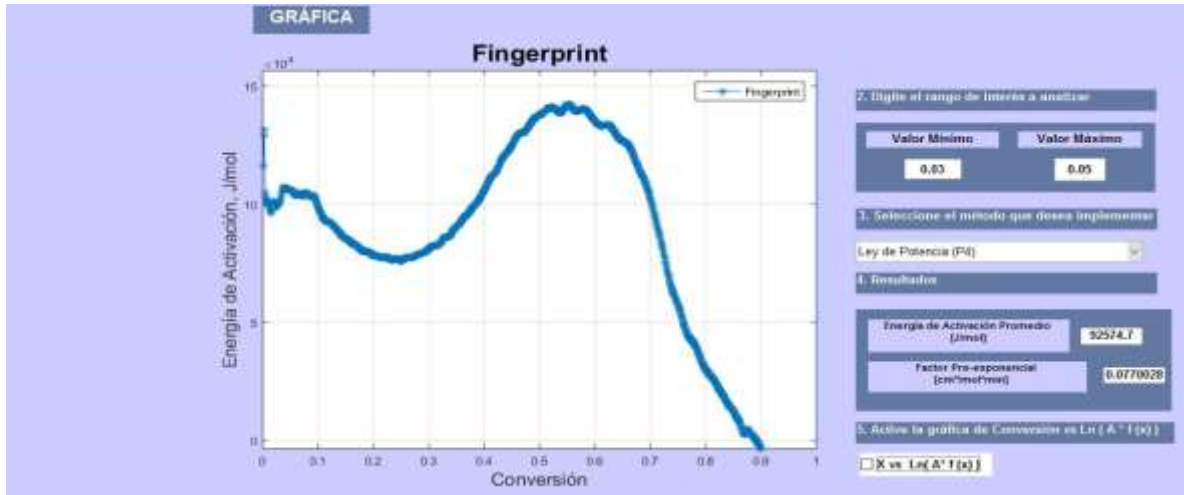
12. Adicionalmente, hay una opción para graficar “Conversión vs Ln (A\*f(x))” superpuesta con la gráfica de “Energía de activación vs Conversión”.

5. Active la gráfica de Conversión vs Ln ( A \* f ( x ) )

X vs Ln( A \* f ( x ) )

13. Como se dijo anteriormente, puede descargar las gráficas por medio del menú principal o por medio de Ctrl+S en formato .jpg y las tablas en formato .xlsx

Ejemplo: Gráfica Energía de Activación vs Conversión:



Ejemplo: Tabla correspondiente a Gráfica Energía de Activación vs Conversión

	A	B	C	D	E
1	0	0	92574,7	0,0770028	
2	0,002	128609,216	0	0	
3	0,003	131284,164	0	0	
4	0,004	102960,861	0	0	
5	0,005	104874,055	0	0	
6	0,006	101414,098	0	0	
7	0,007	100574,652	0	0	
8	0,008	102119,796	0	0	

Hoja1

Listo

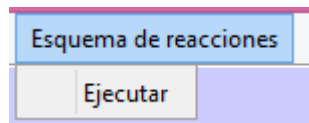
Nota: la columna A corresponde al eje X, es decir, conversión; la columna B corresponde al eje Y, es decir, energía de activación, la celda C1 corresponde a la energía de activación promedio y la celda D1 corresponde al factor pre-exponencial del rango establecido.

### Ventana secundaria: Esquema de reacción (Sugerido)

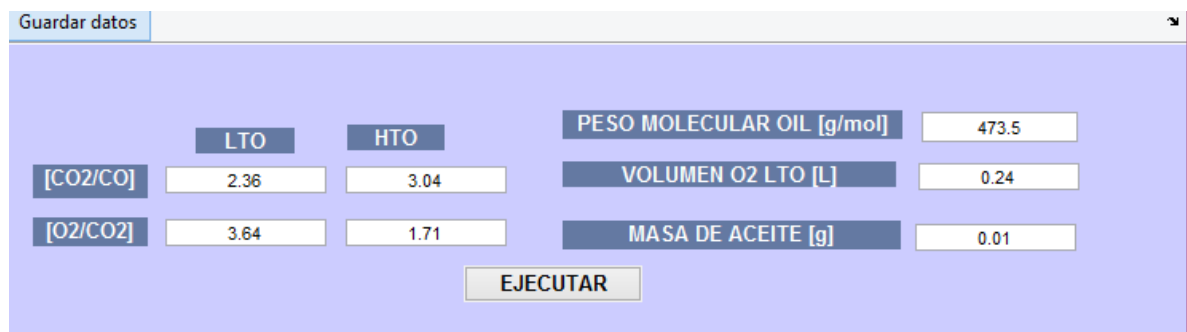
El esquema de reacción sugerido al usuario para el desarrollo del análisis de la cinética de las reacciones desarrolladas en el proceso de combustión *In Situ* fue el propuesto por Cinar en su tesis Doctoral (2011).

-En esta ventana se podrán obtener datos como los coeficientes de las reacciones características del proceso de Combustión *In situ*, los pesos moleculares para el desarrollo matemático del programa y la entalpía para las zonas relevantes del proceso (LTO Y HTO) enfocado en las cuatro reacciones propuestas por Cinar (2011) en las cuales se encuentran dos reacciones de combustión, una de oxidación a baja temperatura y una de pirolisis.

#### 1. Ejecutar la ventana Esquema de reacciones



2. Ingresar los datos referentes a relación de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ , peso molecular del aceite (g/mol), volumen de  $\text{O}_2$  consumido (L) y la masa de aceite (g), posteriormente dirigirse al botón ejecutar.

A screenshot of a data input window. The window has a light blue header bar with the text 'Guardar datos'. The main area is light blue and contains several input fields. There are two columns of inputs for 'LTO' and 'HTO'. The first row has inputs for '[CO2/CO]' with values 2.36 and 3.04. The second row has inputs for '[O2/CO2]' with values 3.64 and 1.71. To the right of these are three larger input fields: 'PESO MOLECULAR OIL [g/mol]' with value 473.5, 'VOLUMEN O2 LTO [L]' with value 0.24, and 'MASA DE ACEITE [g]' with value 0.01. At the bottom center is a button labeled 'EJECUTAR'.

Nota: En la ventana se podrá observar el esquema de reacción y sus coeficientes estequiométricos sugeridos, siendo este el esquema de reacción propuesto por Cinar (2011).

Guardar datos

LTO: 2.36, HTO: 3.04, PESO MOLECULAR OIL [g/mol]: 473.5  
 [CO2/CO]: 3.64, [O2/CO2]: 1.71, VOLUMEN O2 LTO [L]: 0.24, MASA DE ACEITE [g]: 0.01

EJECUTAR

SISTEMA DE REACCIONES

1 Oil + (480.7107) O2 = (842.4355) Coque1 + (0) H2O  
 1 Coque1 + (2.5567) O2 = (0.29762) CO + (0.70238) CO2 + (3.411) H2O  
 1 Coque1 = (1.3797) Coque2  
 1 Coque2 + (1.2867) O2 = (0.24752) CO + (0.75248) CO2 + (0.82099) H2O

	HTO	MTR**	LTO	ADICIÓN
Entalpía [J/mol]	5.3873e+05	0	1.0704e+06	2.0126e+08
Ea [J/mol]	0	0	0	0

	MW (g/mol)
Coque 1	18.8219
Coque 2	13.6420
O2	32
CO2	44
CO	28
H2O	18
OIL	473.5000

-Adicionalmente, se presenta la opción de descargar las Tablas de pesos moleculares y entalpías.

EsquemaReacciones

Guardar datos

Tabla Entalpía  
 Tabla Pesos moleculares

Entalpías

	A	B	C	D
1	553228.527	0	768400.941	1009507.61
2	0	0	0	0
3				

Pesos Moleculares

	A
1	15.9294118
2	13.74
3	32
4	44
5	28
6	18
7	456
8	

## ANEXO B. PROGRAMACIÓN DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL

La programación de la herramienta computacional se llevó a cabo en el software MATLAB cuyo lenguaje de programación es tipo M.

### 1. Ingreso de datos (Datos de entrada):

Para ello se creó un documento .exe en el cual se incluyeran los datos arrojados por pruebas de tipo RTO. Los datos son consumo de oxígeno, tiempo en segundos y temperatura en grados Kelvin. Ahora bien, fue necesario realizar la conversión de consumo de oxígeno a conversión por medio del cálculo del área de la gráfica de tiempo (eje x) vs consumo de oxígeno (eje y). Seguido de ello, se determina el área bajo la curva para un tiempo dado y se divide por el área total de la función, este valor sería la conversión obtenida a dicho tiempo. Hasta el momento se tendría los datos de la Tabla 4.

**Tabla 4.** Datos obtenidos por pruebas RTO.

Consumo de oxígeno (O)			Tiempo (segundos)			Temperatura (kelvin)			Conversión		
O1	O3	O5	t1	t3	t5	T1	T3	T5	X1	X3	X5
O2	O4	O6	t2	t4	t6	T2	T4	T6	X2	X4	X6
...	...	...	...	..	...	...	...	...			

### 2. Cálculo de diferenciales de conversión

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X2 - X1}{t2 - t1} \quad (20)$$

**Tabla 5.** Datos obtenidos por pruebas RTO y diferencial de conversión.

Conversión (X)			Tiempo (t)			Temperatura (T)			dX/dt		
X1	X3	X5	t1	t3	t5	T1	T3	T5	Dx/dt 1	...	...
X2	X4	X6	t2	t4	t6	T2	T4	T6	...	...	...

### 3. Cálculo del logaritmo natural del diferencial

$$-\left(\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)\right) \quad (21)$$

**Tabla 6.** Datos obtenidos por pruebas RTO, diferencial de conversión y logaritmo natural.

Conversión (X)			Tiempo (t)			Temperatura (T)			dX/dt			-ln(dx/dt)		
X1	X3	X5	t1	t3	t5	T1	T3	T5	Dx/dt 1	...	...	..	...	...
X2	X4	X6	t2	t4	t6	T2	T4	T6	...	...	...	...	...	...

4. Calcular el inverso de la temperatura

$$-\frac{1}{RT} \quad (22)$$

$$R = 8,314 \frac{J}{K * mol}$$

**Tabla 7.** Datos obtenidos por pruebas RTO, diferencial de conversión, logaritmo natural y variable independiente de la función

Conversión (X)			Tiempo (t)			Temperatura (T)			dX/dt			-ln(dx/dt)			-1/RT		
X1	X3	X5	t1	t3	t5	T1	T3	T5	Dx/dt 1	...	...	..	...	...	...	..	...
X2	X4	X6	t2	t4	t6	T2	T4	T6	...	...	...	...	...	...	...	...	...

5. Teniendo en cuenta la ecuación

$$-\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = E_a * \left(-\frac{1}{RT}\right) + \ln(f(x)) + \ln(A) \quad (17)$$

$$y = m * x + b \quad (18)$$

Se encuentran los valores de las pendientes y de los interceptos por medio de graficar **y vs x**, para ello se utilizan los tres valores de cada fila.

**Tabla 8.** Datos obtenidos por pruebas RTO, diferencial de conversión, logaritmo natural y valores de los términos de la función Ecuación 17.

Conversión (X)			Tiempo (t)			Temperatura (T)			dX/dt			-ln(dx/dt)			-1/RT			Ea	ln(f(x)) + ln(A)
X1	X3	X5	t1	t3	t5	T1	T3	T5	Dx/dt 1	...	...	Y1	Y3	Y5	X1	X3	X5	m1	B1
X2	X4	X6	t2	t4	t6	T2	T4	T6	...	...	...	Y2	Y4	Y6	X2	X4	X6	m2	B2

EJEMPLO: Para encontrar  $m_1$  y  $b_1$  empleo los datos de la primera fila correspondientes a  $-\ln(dx/dt)$  y  $-1/RT$ , es decir,

**Tabla 9.** Ejemplo de datos para cálculo de la pendiente

$-\ln(dx/dt)$	$-1/RT$
Y1	X1
Y3	X3
Y5	X5

A partir de este momento se tienen los siguientes datos:

- Consumo de oxígeno
- Conversión
- Tiempo
- Temperatura
- Energía de activación
- Intercepto de la Ecuación 17

Se continúa la programación de las gráficas enlistadas a continuación:

- 1) Tiempo vs conversión
- 2) Tiempo vs consumo de oxígeno
- 3) Tiempo vs energía de activación
- 4) Temperatura vs consumo de oxígeno
- 5) Tiempo vs temperatura
- 6) Conversión vs temperatura
- 7) Conversión vs energía de activación

#### 6. Ingreso de intervalo deseado por el usuario

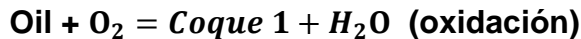
La Gráfica 7, cuenta con una programación especial pues permite el ingreso de datos que hacen referencia al rango de conversión que se quiere analizar. Con esos datos se puede determinar la energía de activación. Esto con el fin de que el usuario sea libre de escoger el intervalo que desee.

## 7. Cálculo del factor pre exponencial

Ahora bien, seguido de ello se programa una lista en la cual se pueda seleccionar el modelo de reacción deseado y con este se recalcula el valor del intercepto, ajustado a dicho modelo de reacción. Posterior a ello se logra la determinación de la aproximación del factor pre exponencial de Arrhenius

## 8. Determinación de los coeficientes estequiométricos del esquema de reacción planteado por Cinar (2011)

Seguidamente, se programan las siguientes ecuaciones que permiten el cálculo de los coeficientes de HTO y LTO de las cuatro reacciones planteadas por Cinar para caracterizar la combustión *In situ*:

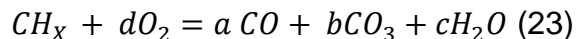


-Datos de ingreso

$m = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$  ;  $n = \frac{\text{O}_2}{\text{CO}}$  ; Peso molecular del aceite; Volumen de O<sub>2</sub> LTO; Masa del aceite

## 9. El programa mediante las siguientes ecuaciones determina los coeficientes estequiométricos:

-Para las reacciones de oxidación:



Donde:

$$Z = 2mn - 1 - 2m$$

$$x = \frac{2z}{1 + m}$$

$$a = \frac{1}{1 + m}$$

$$b = \frac{m}{1 + m}$$

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

$$d = \frac{mn}{1 + m}$$

#### 10. Determinación de la entalpía para cada zona (LTO Y HTO)

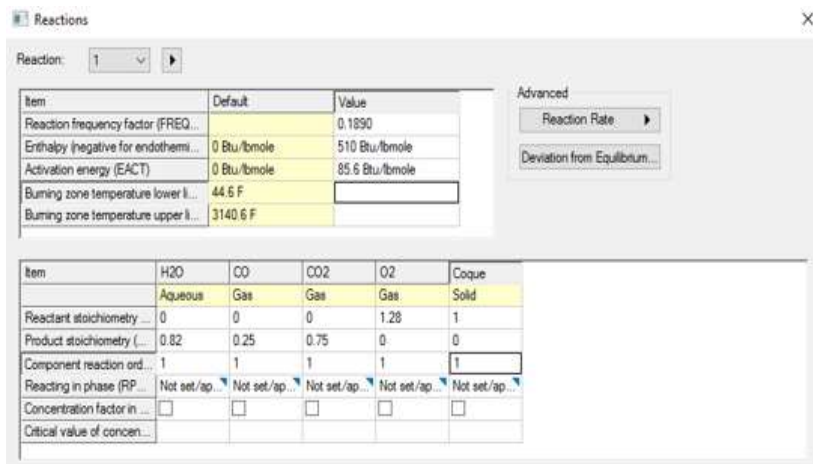
Se tienen en cuenta los coeficientes del oxígeno calculados para las dos reacciones de combustión y tomando como base de cálculo 100 Kcal/mol O<sub>2</sub> para reemplazarlos de la siguiente forma se obtiene la entalpía:

Entalpía= Coeficiente estequiométrico del oxígeno para las reacción 1 o 2 de combustión \*4186.8\*100

## ANEXO C. FUNCIONALIDAD DE LA “CALCULADORA CINETICA”

Teniendo en cuenta que STARS es un simulador térmico y avanzado de procesos en yacimientos, que permite el modelado de procesos de recuperación mejorada que involucran vapor, disolventes, aire o productos químicos, para el desarrollo de este modelado el usuario debe suministrar información del yacimiento, la cual obtiene de hacer un análisis y cálculos previos; sin embargo la herramienta computacional “Calculadora Cinética” brinda dichos datos como se puede observar en la Figura 10, siendo estos los datos calculados mediante la herramienta en Matlab a partir de los datos de salida de las pruebas RTO; por lo cual se considera como un programa óptimo para reducir el proceso de estudio de yacimientos en simuladores como STARS y predecir su comportamiento en campo.

Figura 9. Ventana principal del simulador STARS



The screenshot shows the 'Reactions' window in the STARS software. It features a 'Reaction' dropdown set to '1'. The main area contains two tables: one for reaction parameters and one for stoichiometry.

Item	Default	Value
Reaction frequency factor (FREQ...)		0.1890
Enthalpy (negative for endothermi...)	0 Btu/lbmole	510 Btu/lbmole
Activation energy (EACT)	0 Btu/lbmole	85.6 Btu/lbmole
Burning zone temperature lower li...	44.6 F	
Burning zone temperature upper li...	3140.6 F	

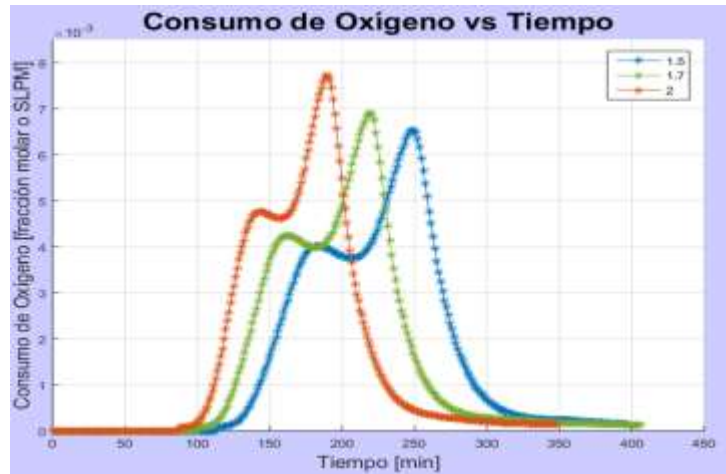
Advanced settings include 'Reaction Rate' and 'Deviation from Equilibrium'.

Item	H2O	CO	CO2	O2	Coque
	Aqueous	Gas	Gas	Gas	Solid
Reactant stoichiometry ...	0	0	0	1.28	1
Product stoichiometry (...)	0.82	0.25	0.75	0	0
Component reaction ord...	1	1	1	1	1
Reacting in phase (RP...)	Not set/ap...	Not set/ap...	Not set/ap...	Not set/ap...	Not set/ap...
Concentration factor in ...	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Critical value of concen...					

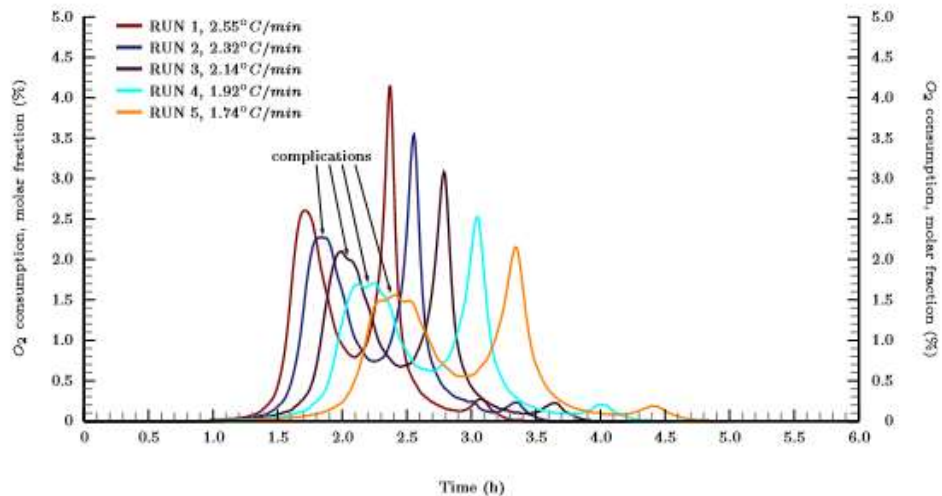


**ANEXO D. COMPARACION CON TRABAJOS BASADOS EN TRATAMIENTO DE RESULTADOS DE PRUEBAS RTO MEDIANTE EL METODO DE FIREDMAN PUBLICADOS EN LA UNIVERSIDAD DE STANFORD (Chen 2011) (Cinar 2012)**

**Figura 10.** Comportamiento consumo de oxígeno en función del tiempo.

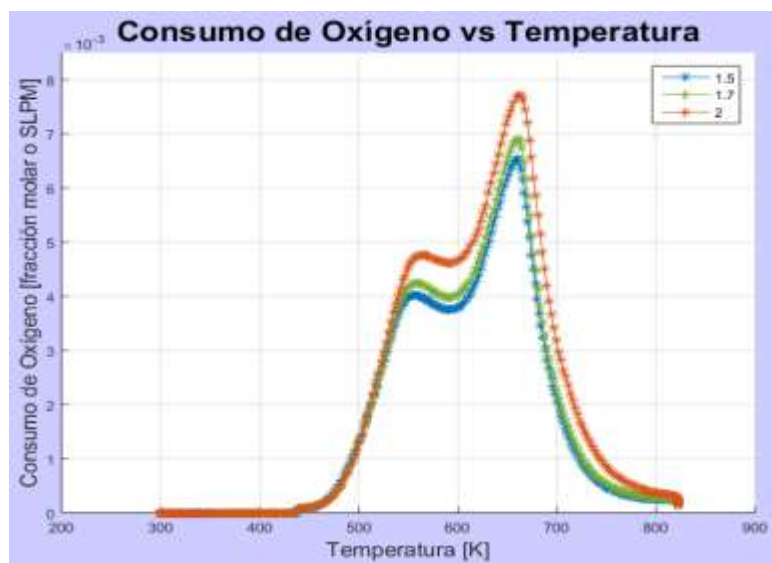


**Figura 11.** Comportamiento consumo de oxígeno en función del tiempo. (Glatz, 2012)

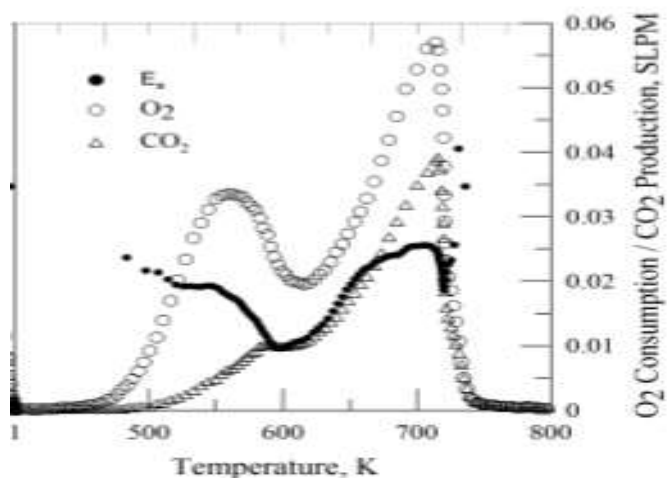


En la Figura 10 se puede apreciar que a mayor tasa de calentamiento mayor es el consumo de oxígeno, esto sucede porque el aceite es consumido en un menor tiempo en el reactor. Este comportamiento es típico comparado con los resultados obtenidos por la Universidad de Stanford observados en la Figura 11, en los cuales el primer pico representa la región LTO y el segundo a la HTO.

**Figura 12.** Comportamiento consumo de oxígeno en función de temperatura.



**Figura 13.** Comportamiento consumo de oxígeno en función de temperatura. (Cinar, 2012)



En la Figura 12 se puede observar que la región de reacciones LTO se presenta entre 300 K hasta aproximadamente 600 K y la región HTO está comprendida entre los 600 K hasta aproximadamente 810 K, comportamiento similar al presentado en la Figura 13 en la cual se presentan las regiones LTO y HTO en un rango aproximado de temperaturas.

Figura 14. Comportamiento temperatura en función del tiempo.

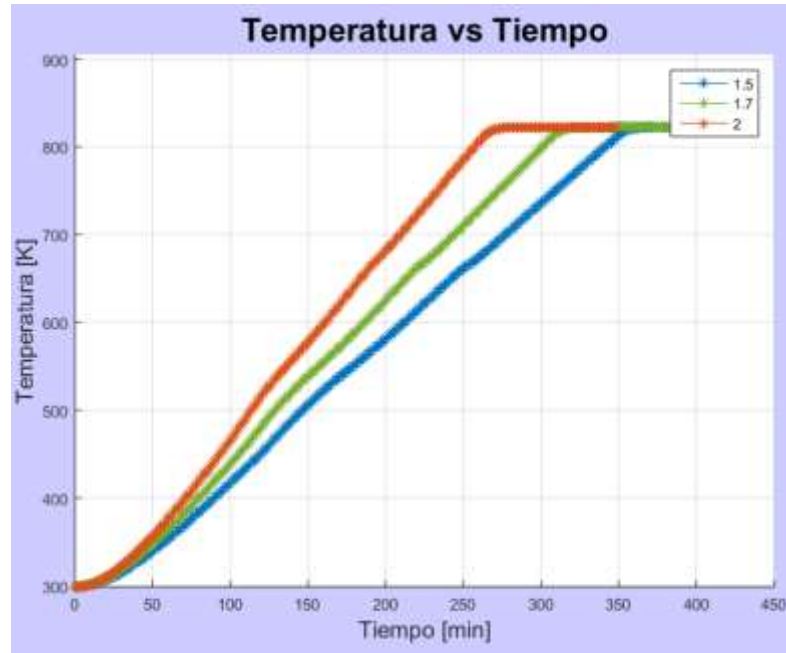
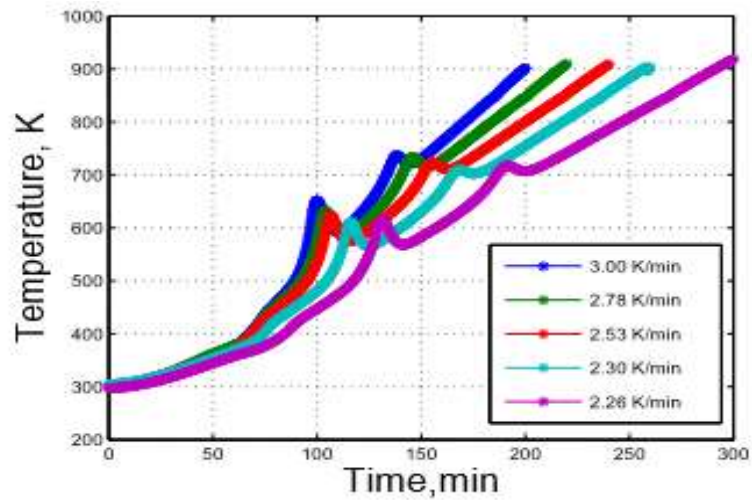
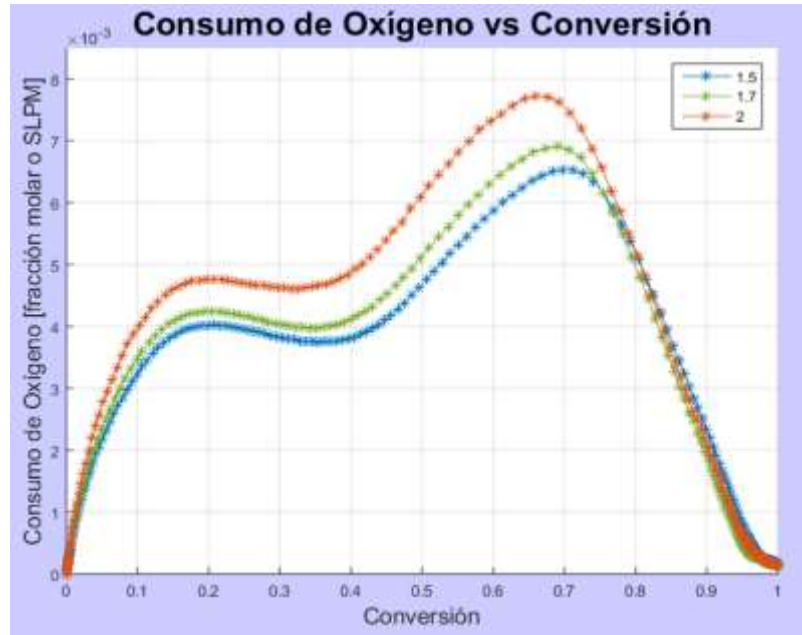


Figura 15. Comportamiento temperatura en función del tiempo. (Chen, 2012)

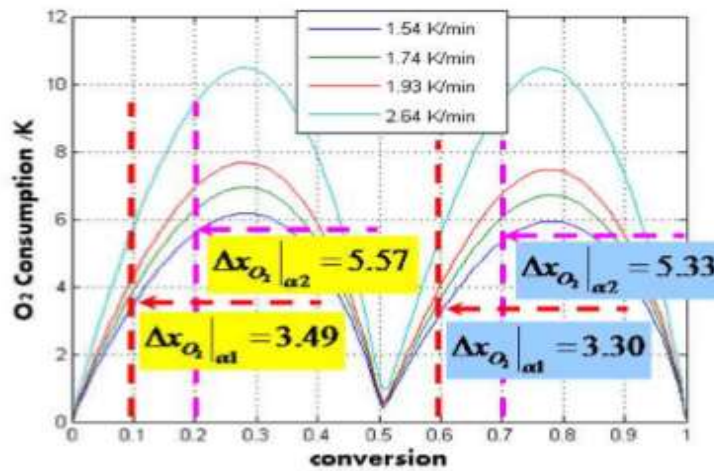


En la Figura 14 se puede observar la presencia de dos picos relevantes, estos corresponden a las dos regiones características de oxidación, la región LTO y la HTO. Sin embargo, en la Figura 15 estas regiones no son reconocidas de una manera clara esto es influenciado por la reactividad del crudo de estudio.

**Figura 16.** Comportamiento consumo de oxígeno con respecto a la conversión.



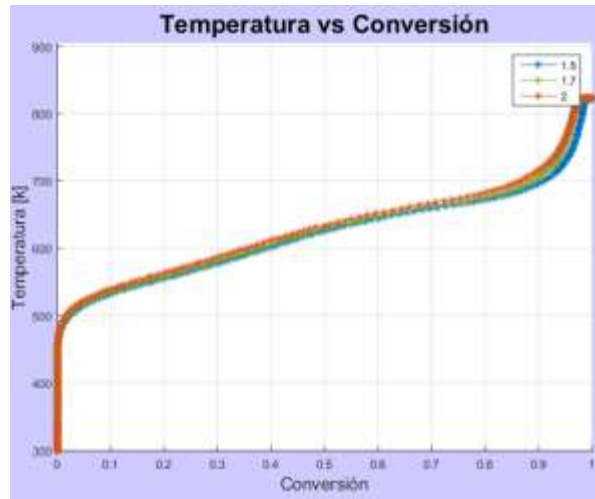
**Figura 17.** Comportamiento consumo de oxígeno con respecto a la conversión. (Chen, 2012)



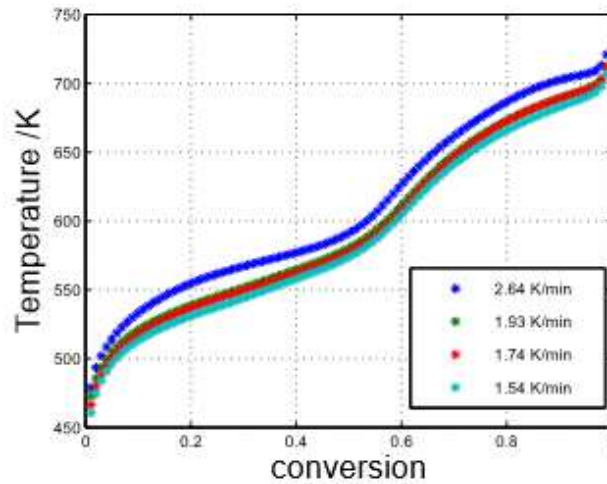
(b) O<sub>2</sub> consumption vs. conversion

En la Figura 16 se puede observar que en la primera zona de reacciones se consume el 40% de oxígeno y en la segunda zona se consume el 60% restante, el comportamiento observado es similar al obtenido en la Figura 17, a diferencia de los porcentajes de consumo de oxígeno que para este caso son del 50% para cada una de las regiones.

**Figura 18.** Comportamiento de temperatura en función de conversión.

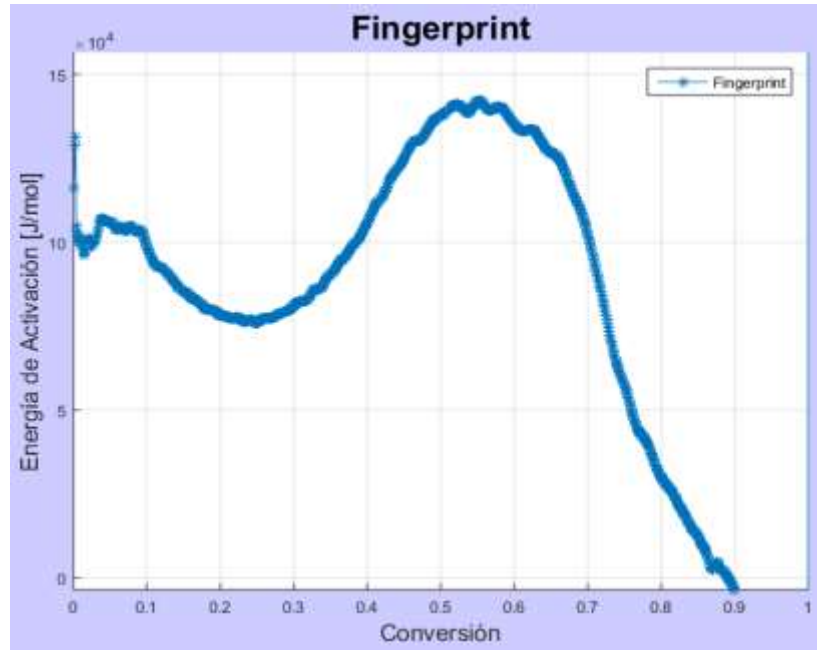


**Figura 19.** Comportamiento de temperatura en función de conversión. (Chen, 2012)

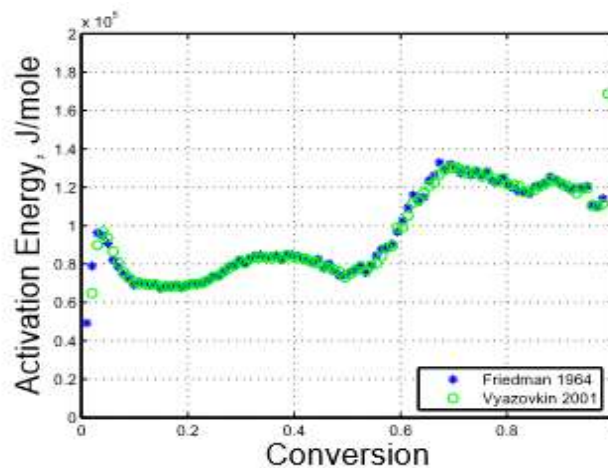


En la Figura 18 se observa que la temperatura aumenta con el incremento de la tasa de calentamiento y también con el incremento de conversión, este comportamiento se corrobora mediante la Figura 19 presentada por la Universidad de Stanford.

**Figura 20.** Comportamiento del fingerprint.



**Figura 21.** Comportamiento del fingerprint. (Chen, 2012)



La Figura 20 permite determinar las tres zonas presentadas en el proceso las cuales son las LTO, ITO, HTO; estas se identifican por medio de los picos presentes en la gráfica. La identificación de las zonas permite determinar la energía de activación promedio a partir de los rangos de conversión. Adicional a ello, se puede corroborar el resultado obtenido por medio de la Figura 21 en la cual se observan las regiones mencionadas anteriormente.

## ANEXO E. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PROGRAMACIÓN

