

CINÉTICA DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN SITU: UNA DISCUSIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS

María Carolina Ruíz Cañas¹, Hernando Bottia Ramirez², Samuel Fernando Muñoz Navarro³

RESUMEN

La combustión in situ es un método térmico de recobro mejorado de crudos pesados en el que una porción del petróleo se quema (cerca del 10%) a causa de la reacción con oxígeno o cualquier gas oxidante con el fin de generar energía en forma de calor. En el proceso de combustión, el aire inyectado reacciona con el aceite del yacimiento desencadenando las reacciones de baja temperatura (LTO, Low Temperature Oxidation) o reacciones de adición de oxígeno, posteriormente ocurren las reacciones de cracking (ITO, Intermediate Temperature Oxidation) las cuales producen el coque necesario para la combustión. Con el aumento de la temperatura se producen las reacciones de alta temperatura (HTO, High Temperature Oxidation) en las cuales se consume el combustible generando con esto el frente de combustión.

En este artículo se realiza una revisión de la cinética en procesos de combustión in situ, con énfasis en la combustión frontal seca para crudos pesados, que recopila los mecanismos de reacción de cada uno de los regímenes de temperatura y los modelos de reacción ampliamente reportados en la literatura junto con la cinética asociada a los mismos. Estos incluyen los modelos de Belgrave, Benham y Poettmann, Sequera, Kapadia, y Pruden entre otros.

El conocimiento de la cinética constituye un punto de partida para el análisis de procesos de combustión in situ, es necesario realizar pruebas de laboratorio con las que se pueda determinar la cinética de la reacción y determinar el conjunto de modelos de reacciones que mejor represente el comportamiento oxidativo del crudo objeto de estudio. El objetivo final de dicha revisión es determinar el modelo que mejor represente el comportamiento oxidativo de un crudo Colombiano.

Palabras clave: Crudo pesado, Combustión in-situ, Reacciones Químicas, Yacimiento, Reactor, Modelos cinéticos.

KINETICS OF IN SITU COMBUSTION PROCESS: A REVIEW OF KINETIC MODELS

ABSTRACT

In situ combustion is a thermal enhanced heavy oil recovery method in which a portion of the oil is burned (approximately 10%) due to the reaction with oxygen or any other oxidant gas with the purpose of generating energy as heat. In this process air reacts with the reservoir oil (in situ) resulting the low temperature reactions (LTO, Low Temperature Oxidation) or addition reactions, later the cracking reactions take place (ITO, Intermediate Temperature Oxidation) which produce the coke necessary for the combustion. As the temperature increase, the high temperature reactions occur (HTO, High Temperature Oxidation) in which the fuel is consumed generating the combustion front.

In this article is done a theoretical review of the kinetics on In Situ Combustion processes, with emphasis on dry frontal combustion for heavy oil, which collects the reactions mechanisms of each of the temperature regimes (low temperature or addition, intermediate temperature of thermal cracking and high temperature or breaking bonds) and the reaction models widely reported on the literature with the kinetic associated to there. These include the following models: Belgrave, Benham and Poettmann, Sequera, Kapadia, and Pruden, between others.

Knowledge of the kinetics constitute an start point for the process analysis on In Situ Combustion, its importance lies that for making an In Situ Combustion project, is necessary to make laboratory tests to determine the kinetics of the reaction and also, to establish the whole set of reactions that best represent the oxidative behavior of the studied oil. The final objective of this review is to establish the most representative kinetic models for the Colombian crude.

Keywords: Heavy Oil, In-situ Combustion, Chemical Reaction, Reservoirs, Reactor, Kinetics model.

1. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. maria.ruiz@grmuis.com.

2. Instituto Colombiano del Petróleo- ECOPEPETROL. Bucaramanga. Colombia. hernando.bottia@ecopetrol.com.co

3. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. samuel@uis.edu.co.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas más antiguas y eficientes en el recobro de crudo pesado es la combustión in situ. El origen de esta técnica data del año de 1911 [1]. Cumberland Oil Company en el Sureste de Ohio realizó inyección de aire húmedo al yacimiento con el fin de mitigar los problemas de deposición de parafinas. De acuerdo al análisis de los gases producidos (bajo contenido de oxígeno y presencia de gases de combustión como dióxido de carbono CO₂) se concluyó la ocurrencia de la reacción de combustión en el yacimiento.

A partir de 1950, se han llevado a cabo más de 162 proyectos piloto de combustión in situ (CIS). En abril de 1992 la producción incremental diaria de aceite de procesos CIS fue aproximadamente de 4700 BOPD (8 proyectos) en USA, 8000 BOPD (10 proyectos) en la Unión Soviética; 7300 BOPD (3 proyectos) en Canadá y 12000 BOPD (5 proyectos) en Rumania [1]. Actualmente solo 4 proyectos son comercialmente activos en el mundo y dada la complejidad de la misma en Colombia aún no se ha implementado.

A pesar de su alta eficiencia térmica, esta técnica no ha tenido gran auge debido al excesivo número de fallas del proceso, principalmente al ineficiente control del mismo y al desconocimiento de los fenómenos ocurridos en la técnica [2]. En la Tabla 1 y 2 se muestran las eficiencias de barrido y los factores de recobro típicos de un proceso CIS.

Tabla 1. Eficiencia de barrido de proyectos de combustión In Situ.

| Campo, Localización | Areal | Vertical | Volumétrica |
|---------------------|-------|----------|-------------|
| South Belridge, CA | 100 | 59.6 | 59.6 |
| South Oklahoma | 85 | - | 26 |
| Shannon Pool, WY | 43 | 100 | 43 |

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

Tabla 2. Eficiencia de recuperación de proyectos de combustión In Situ.

| Campo, Localización | Factor de recuperación de aceite (%OOIP) |
|----------------------------|--|
| South Belridge, CA | 56.7 |
| Robinson, IL | 31.9 |
| May Libby, LA | 68.0 |
| Suplacu de Barcau, Rumania | 47.5 |
| Miga, Venezuela | 11.6 |

Fuente: SPE 1987 – 46 PEH – P.

Actualmente los proyectos más importantes a nivel mundial de CIS son el campo Suplacu de Barcau (Rumania); Balol y Santhal (India); Bellevue (Lousiana, USA), produciendo más de 3450 bbl/día, 15 860 bbl/día y 320 bbl/día respectivamente, con una cantidad total de crudo pesado producido de 15 000 bbl/día por CIS [3].

Una de las pruebas más utilizadas para evaluar la cinética del proceso, es la prueba de oxidación con rampa de temperatura programada (RTO por sus siglas en inglés), en ella se reproduce a escala laboratorio la combustión que podría suceder a nivel de campo utilizando un reactor del tipo flujo pistón (PFR) de lecho empacado a condiciones de yacimiento [4].

Debido a la necesidad de conocer y evaluar los fenómenos químicos que ocurren en un proceso de combustión in situ, y establecer las reacciones que describirían la reactividad del crudo es necesario realizar una revisión de los modelos cinéticos de procesos de combustión in situ, que puedan determinar cuál será el mejor modelo cinético que represente el comportamiento oxidativo y los cambios químicos de un crudo pesado colombiano.

2. PRUEBA RTO

La prueba RTO se aplica a crudos con potencial para procesos de combustión in situ, con el fin de determinar sus características oxidativas; en particular, la cinética de las reacciones del sistema roca-fluido, definición de los regímenes de oxidación y la transición del régimen de baja a alta temperatura de oxidación conocida como “región de gradiente de temperatura negativo” con el objetivo final de proporcionar reacciones reales para ser utilizados en simuladores térmicos de yacimiento para predecir el desempeño en campo [5].

Esta información no puede obtenerse utilizando los datos de experimentos de tubo de combustión (TC) debido a los procedimientos de encendido estándar (y temperaturas) asociados con las pruebas TC [6]. En general, los experimentos RTO son operados de tal manera que se aplica una rampa de temperatura al sistema roca - fluidos del yacimiento evaluado, manteniendo además las condiciones iniciales del núcleo y se envasa en un reactor donde se mantiene la presión de yacimiento evaluando sus características oxidativas a medida que aumenta la temperatura, permitiendo analizar los distintos regímenes de temperatura que se presentarían en el yacimiento objeto de estudio [7].

El equipo utilizado para la prueba [8] (Figura 1) consiste en dos reactores tubulares idénticos montados en un

bloque de calentamiento común (de aluminio), uno al lado del otro; el anular entre la pared del reactor de salida y el bloque se llenan con mineral de aislamiento (bloque adiabático).

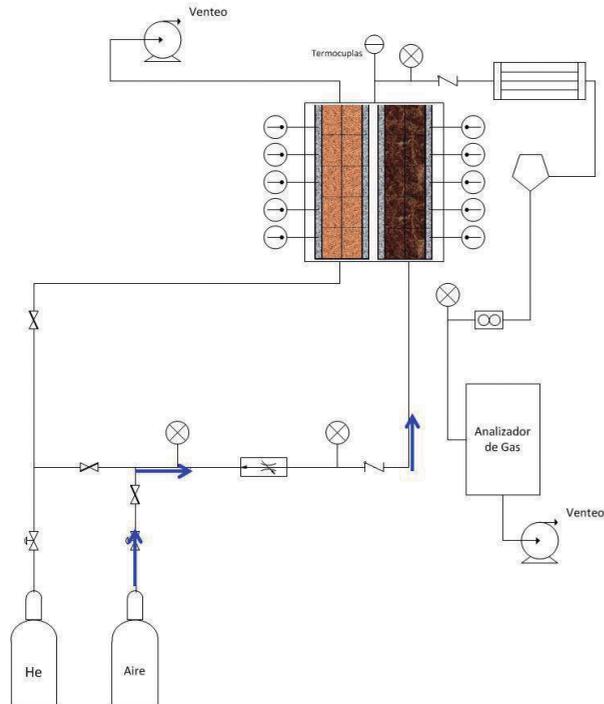


Figura 1. Esquema de una prueba RTO.

El reactor activo contiene un núcleo (core) el cual está saturado con aceite y agua, mientras que el reactor de referencia contiene un núcleo limpio (seco) [8]. El gas inerte fluye a través del reactor activo, mientras que ambos simultáneamente son calentados a la misma tasa fija. Con esto se busca comparar las temperaturas obtenidas en las celdas de prueba y de referencia para establecer las condiciones de reacciones endotérmica y exotérmica [9]. Se miden las temperaturas de los reactores, la composición del gas producido y el análisis del núcleo activo después de la prueba, lo cual permite determinar el comportamiento del modo oxidativo y de la transición.

La celda cinética (reactor activo) [10] consiste principalmente en un reactor unidimensional (flujo axial) tubular tipo PFR (Plug Flow Reactor) de lecho empacado que opera a condiciones adiabáticas (aislado), en el cual se realiza un monitoreo mediante termocuplas de la temperatura a lo largo del reactor (en cinco puntos en el centro del núcleo), además usando cromatografía de gases se determinan los perfiles de concentración de los productos de la reacción. El calor se suministra por medio de calentadores (calentamiento controlado),

los cuales se ubican de tal manera que se asegure la transferencia de calor uniforme a lo largo del reactor (Figura 2).

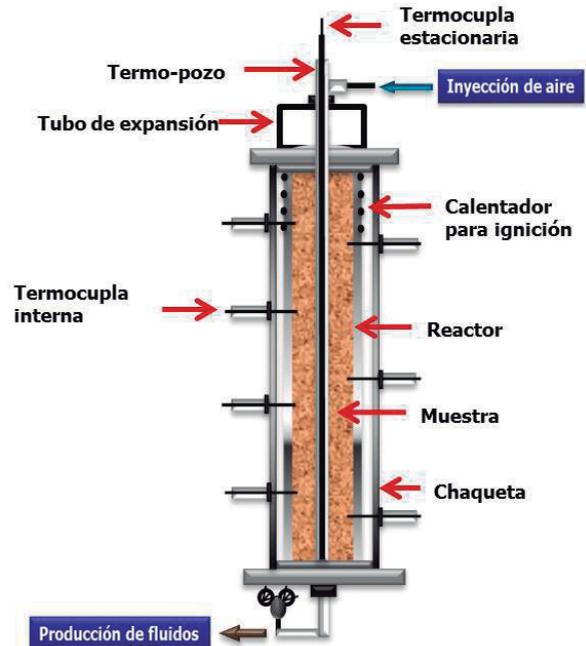


Figura 2. Esquema de una celda cinética (reactor PFR de lecho empacado) para pruebas RTO.

En las Tablas 3 y 4 se presentan los parámetros de diseño y las condiciones operacionales de la prueba RTO [8].

Tabla 3. Parámetros de diseño de un equipo RTO.

| Parámetros de diseño | |
|-------------------------------------|-------------|
| Tipo de reactor | PFR (axial) |
| Diámetro nominal [mm] | 25 |
| Diámetro interno [mm] | 22,1 |
| Longitud interna [mm] | 320,7 |
| Número de termocuplas | 5 |
| Espaciamiento de termocuplas [mm] | 50,8 |
| Material de bloque de calentamiento | Aluminio |

Tabla 4. Condiciones operacionales de una prueba RTO.

| Condiciones operacionales | |
|---------------------------------------|-----------|
| Gas inyectado | Aire |
| Concentración de oxígeno, %mol (Aire) | 21 |
| Presión, Psia | P yac. |
| Tasa de calentamiento, °C/h | 40 |
| Set Point Temperatura máxima, °C | 260 - 350 |

Los resultados de la prueba consisten principalmente en perfiles de temperatura y gases inertes como N_2 y

He (en la fase inicial), tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales [11].

Las consideraciones generales para dicha prueba cinética son las siguientes [12]:

- Con respecto a factores operacionales, se debe utilizar una velocidad de calentamiento promedio.
- La naturaleza del portamuestras debe ser inerte; la posición de las termocupas debe ser constante para reproducir resultados de alta precisión.
- El tipo de atmósfera o gas de purga a utilizar depende del proceso que se desee investigar. Dicha atmósfera puede ser de tipo estático o dinámico y activo o inerte. Generalmente se prefiere trabajar con flujo de gas con atmosfera estática, ya que se puede modificar en caso de ocurrir una reacción de descomposición.

2.1 VARIABLES INVOLUCRADAS EN LA PRUEBA

Estas variables son esencialmente las que están relacionadas con el proceso de reacción de combustión: parámetros cinéticos, órdenes de reacción, parámetros operacionales y de producción de fluidos. A su vez, es posible determinar un tipo de reacción según el comportamiento de estas variables y además relacionarlas con otras variables de tipo técnico y operacional que permiten evaluar el desempeño del proceso: requerimiento de aire, requerimiento de combustible, relación aire-combustible, relación aire-aceite y tasas de inyección [13].

La figura 3 muestra las variables identificadas para el desarrollo de la investigación [14].



Figura 3. Factores que afectan un proceso CIS. Directamente relacionados o que se vean influenciados por la cinética de la reacción.

2.2 RESULTADOS DE LA PRUEBA RTO

Los resultados de la prueba consisten principalmente en perfiles de temperatura y gases inertes como N₂ y He (en la fase inicial), tasas de consumo de oxígeno, producción de CO₂, CO, cantidad de fluidos producidos e hidrocarburos residuales. En la Figura 4 se muestran los resultados de una prueba RTO donde se destaca en la parte izquierda (rampa de temperatura) las reacciones LTO y en la zona de máxima temperatura constante las reacciones de alta temperatura o HTO (a una temperatura de 350°C) [15].

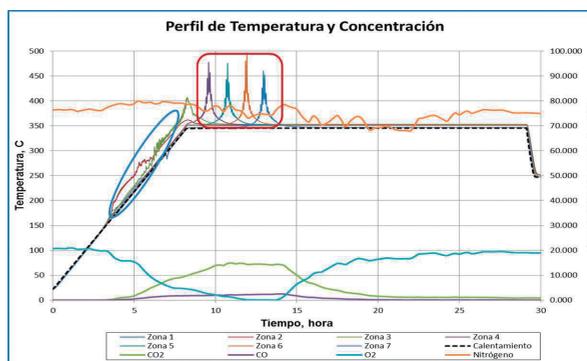


Figura 4. Tasa de consumo de oxígeno, resultados obtenidos en una prueba RTO realizada por Xytel.

3. ESTUDIO CINÉTICO

La cinética de reacciones de oxidación ha sido ampliamente estudiada, ya que esta constituye una importante fuente de energía que puede ser utilizada para múltiples aplicaciones, principalmente en crudos pesados [16] [17] [18].

La tasa de oxidación de crudo en un medio poroso, R_c, puede ser descrito como se muestra a continuación [2] [19]:

$$R_c = - \frac{dC_f}{dt} = k P_{O_2}^a C_f^b \quad (1)$$

La constante de reacción, k, es usualmente función de la temperatura, siguiendo la Ley de Arrhenius [20]:

$$k = A_r \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Reemplazando,

$$R_c = - \frac{dC_f}{dt} = A_r P_{O_2}^a C_f^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

En reacciones heterogéneas, la constante de Arrhenius, A_r, es una función del área superficial de la roca [20] [21][22].

4. REACCIONES QUÍMICAS

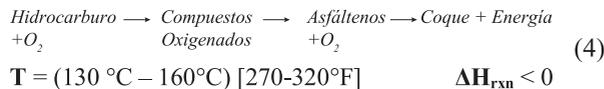
Las reacciones químicas asociadas a procesos de combustión in-situ son numerosas y se producen en diferentes rangos de temperatura [23]. En general, con el fin de simplificar los estudios, los investigadores agruparon estas reacciones en tres clases: oxidación a baja temperatura (LTO); oxidación a temperatura intermedia (ITO); y oxidación a alta temperatura (HTO) [24].

4.1 REACCIONES LTO

Son reacciones heterogéneas (de gas - líquido) y generalmente producen compuestos parcialmente oxigenados (alcoholes, aldehídos, entre otros) [25].

Estas reacciones se caracterizan por la baja o nula producción de óxidos de carbono y un descenso en la tasa de reacción de oxígeno a temperaturas en el rango de 130°C – 160°C (270 – 320 °F). Se promueve principalmente por bajos flujos de aire en la zona de oxidación debido principalmente a heterogeneidades del yacimiento y canalización del aire. Además, aumenta el contenido de asfaltenos del crudo y disminuye el contenido de resinas y aromáticos, 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 [26], [27].

Esta reacción se evidencia por un rápido aumento de la tasa de absorción de oxígeno y la generación de óxidos de carbono, sin embargo su rasgo distintivo, es una disminución en la tasa de reacción del oxígeno a temperaturas entre 450 y 540°F [28].



Esto da lugar a la región de gradiente de temperatura negativo, en la que la rata de absorción de oxígeno disminuye a medida que aumenta la temperatura [5].

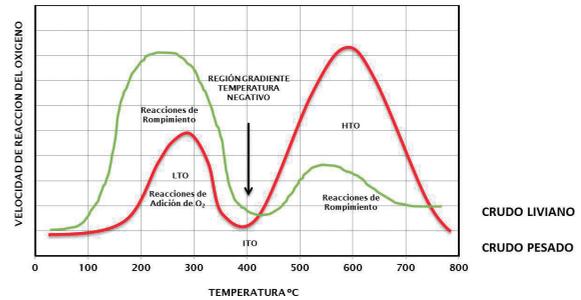


Figura 5. Región del gradiente negativo de temperatura – gráfica temperatura vs tasa de absorción de oxígeno.

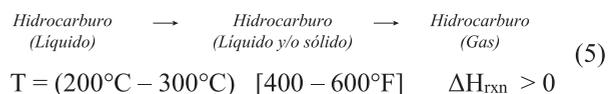
4.2 REACCIONES ITO

La formación de combustible implica reacciones de craqueo y/o pirólisis de hidrocarburos las cuales conducen a la formación de coque [29].

A temperatura intermedia ocurre la pirólisis del aceite. En estas reacciones ocurre la deposición del combustible (coque) para el mantenimiento del proceso. Son reacciones endotérmicas y en general se dan en tres etapas: Destilación, visbreaking y formación de coque [30].

En la primera etapa (destilación), el aceite pierde la mayoría de sus fracciones livianas. A temperaturas alrededor de los 400 – 540 °F, se presenta el visbreaking o fraccionamiento del crudo donde los hidrocarburos pierden átomos de hidrógeno 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) [31].

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 [32].

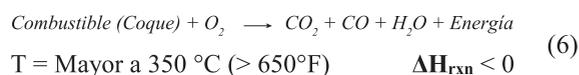


4.3 REACCIONES HTO

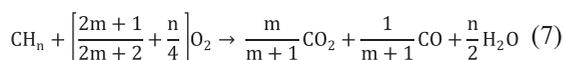
Son reacciones heterogéneas, en la cual el oxígeno reacciona con el aceite no oxidado, el combustible y los compuestos oxigenados para producir óxidos de carbono y agua [33].

La combustión es un conjunto de reacciones de oxidación con desprendimiento de calor que se producen entre dos elementos: el combustible y el comburente (oxígeno). Se distingue de otros procesos de oxidación, por ser procesos de oxidación rápida y con presencia de una llama estable [34].

A continuación se presenta la ecuación que representa este proceso:



Si se asume también que el combustible está compuesto de solo carbono e hidrógeno, la relación H/C sea n y la relación CO/CO_2 de los gases de chimenea es igual a m entonces la estequiometría de las HTO estaría dada por [6]:



El cálculo de la relación H/C es calculada tanto por análisis del combustible de una muestra tomada cerca de la zona de combustión como por un balance de materia en la fase gaseosa solamente en la zona de combustión a alta temperatura [35].

El calor generado en esta reacción provee la energía térmica para sostener y propagar el frente de combustión [36].

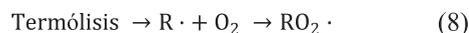
5. MECANISMOS DE REACCIÓN

A continuación se presentan los mecanismos de reacción para cada tipo de reacción que ocurre en un proceso de combustión in situ, en orden de realización. [37]

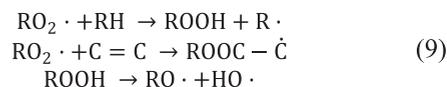
5.1 REACCIONES DE ADICIÓN

El mecanismo de reacción ampliamente aceptado para la oxidación del bitumen es la iniciación por formación de radicales libres por termólisis y oxígeno molecular a un radical hidroperóxido (\cdot) de la siguiente manera:

Iniciación por radicales libres de la reacción en cadena:



Pasos de la propagación en cadena:



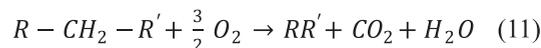
Pasos de la terminación de la reacción en cadena
Productos moleculares:



Los hidrocarburos reaccionan con agentes oxidantes gaseosos como oxígeno y ozono, líquidos como peróxidos y ácido nítrico y sólidos como percloratos.

Las principales reacciones de oxidación presentes en el método de combustión in situ para recobro mejorado son:

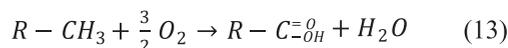
1. Combustión completa:



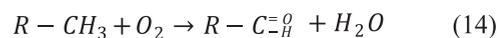
2. Combustión incompleta:



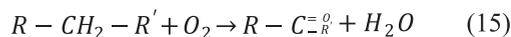
3. Oxidación a ácidos carboxílicos:



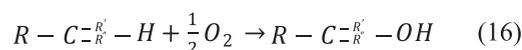
4. Oxidación a aldehídos:



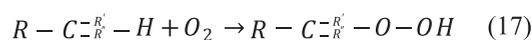
5. Oxidación a cetonas:



6. Oxidación a alcoholes:



7. Oxidación a peróxidos:



Las primeras dos reacciones ocurren a altas temperaturas y es de éstas de donde se obtiene la energía necesaria para sostener y propagar el frente de combustión. Las demás reacciones son de adición de átomos de oxígeno a la cadena de hidrocarburos. Éstas ocurren a bajas temperaturas.

En reacciones LTO los asfáltenos son casi despreciables como reactivos, mientras que los aromáticos y resinas son moderados en términos de liberación de calor. A temperaturas intermedias, la contribución de los compuestos saturados al calor liberado decae, mientras que compuestos más pesados como asfáltenos y aromáticos dominan a altas temperaturas. En HTO los asfáltenos domina la liberación de calor y domina el proceso en términos de flujo de calor.

En una reacción exotérmica, cuando la energía liberada por esta no es retirada del sistema, en este caso del yacimiento, entonces la temperatura comenzará a incrementarse. Al aumentar la temperatura, la velocidad de reacción aumenta, con lo cual se libera más energía. Con esto se favorece la descomposición de los productos primarios de oxidación consiguiendo así que después de producida la ignición se tenga buenas probabilidades de llegar a una combustión completa.

5.2 REACCIONES DE CRACKING TÉRMICO

Los mecanismos de reacción son diferentes para cada una de las diferentes clases químicas o funciones, debido principalmente a los radicales compartidos entre especies, los cuales hacen de la química de todo el bitumen diferente de la química de los componentes individuales [39]. De hecho se ha encontrado que la pirólisis de todo el bitumen produce menos coque que la suma del coque producido separadamente por pirólisis de cada fracción SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos). Esto supone que las fracciones más pesadas asfáltenos y resinas, inhiben las reacciones secundarias de saturados y aromáticos y por tanto decrece la formación de coque.

En general hay dos tipos de reacciones de cracking térmico: reacciones primarias mediante las cuales los componentes de altas masas moleculares se descomponen en componentes de bajos pesos moleculares y reacciones secundarias en las cuales los productos de las reacciones primarias se combinan para formar un producto con más alta masa molecular que

los reactivos. Al final de 1930 y comienzos de 1940 se estableció que las reacciones de cracking ocurren a través de un mecanismo de radicales libres [2] [38]. En ésta pueden ocurrir tres diferentes tipos de reacciones:

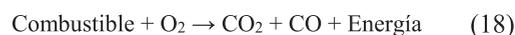
Tabla 5. Mecanismos de reacciones de cracking térmico.

| | |
|--|--|
| Deshidrogenación 400 °F – 540 °F | Los átomos de H son arrancados de las moléculas, los átomos de C no son alterados. |
| Craqueo >550 °F | Se rompen los enlaces C-C. Se forman moléculas más pequeñas |
| Condensación >550 °F | El número de carbonos en la molécula aumentan |

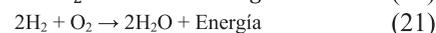
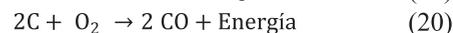
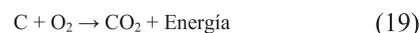
A mayor temperatura y mayor longitud de cadena se presenta mayor cantidad de productos de pirólisis puesto que más reacciones son posibles.

5.3 REACCIONES DE ROMPIMIENTO O “BOND SCISSION”

El mecanismo de las reacciones HTO o “bond scission” es el rompimiento de los enlaces C-C y C-H para generar energía producto de estas reacciones [40].



Reacciones principales:



6. MODELOS CINÉTICOS

En procesos de combustión in situ se presentan reacciones a diferentes temperaturas, para cada uno de estos se desarrollan modelos para su estudio. Los trabajos reportados en la literatura sobre la cinética del proceso de combustión in situ y los modelos cinéticos más importantes desarrollados a partir de diferentes pruebas de laboratorio y ajuste mediante simulación numérica [41][42][43][44][45][46][47], se presentan en las Tablas 3 y 4. En las tablas 5,6 y 7 se presentan los aportes más importantes en el desarrollo de modelos cinéticos para régimen de baja, intermedia y alta temperatura respectivamente [50].

Tabla 3. Estudios de cinética para combustión in situ encontrados en la literatura.

| ESTUDIOS CINÉTICOS | | | |
|--|-------|--|--|
| AUTOR | FECHA | TÍTULO | SÍNTESIS |
| C.Y. Lin, W.H. Chen, and W.E. Culharn | 1984 | New kinetic models for thermal cracking of crude oils in In – Situ Combustion processes | Cracking térmico |
| K.O. Adegbesan, J.K. Donnelly, R.G. Moore, D. W. Bennion | 1986 | Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for In situ Combustion numerical simulators | Modelo LTO |
| Nazik A. Noureldin and Donald G. Lee | 1987 | Chemical changes accompanying the low temperature oxidation of heavy oil. | Modelo LTO |
| J.D.M Belgrave, M.G Ursenbach, D.W. Benion | 1990 | A comprehensive approach to in situ combustion modeling | Estudio del modelamiento de las reacciones que intervienen durante un proceso de combustión in situ. |
| Moore, Belgrave, Mehta, Ursenbach, Lareshen. | 1992 | Some insights into the low-temperature and high-temperature In-Situ Combustion kinetics. | Modelo LTO |
| Jia, n., Moore, r., Mehta, s., Ursenbach, m. And Hancock, m. | 2003 | Kinetic Modelling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions | Modelo ITO |
| B. Sequera, R.G. Moore, S.A. Metha, M.G. Ursenbach | 2010 | Numerical simulation of in – situ combustion experiments operated under low temperature conditions | Modelo de Sequera y sequera mejorado (LTO) |

Fuente: Autor.

Tabla 4. Antecedentes históricos de modelos cinéticos para procesos de combustión in situ.

| PRINCIPALES MODELOS CINÉTICOS | | | |
|-------------------------------|-------|---|--|
| AUTOR MODELO | FECHA | COMENTARIOS | SÍNTESIS |
| Hayashatani. | 1978 | Se basa en el cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch a temperaturas en el rango de 300 – 450°C. | Se proponen ocho reacciones se con 6 pseudocomponentes o grupos: Coque (C), Asfáltenos (A), Crudos pesados (HO), Crudos medianos (MO), crudos ligeros (LO) y Gases (G). |
| Haidar – Philips | 1985 | Se basa en datos provenientes del cracking térmico del bitumen de Athabasca en un reactor batch con y sin presencia de la arena. Los datos experimentales fueron recolectados a temperaturas en el rango de 400 – 420°C. | El modelo propuesto para solo bitumen, sin arena, se basa en los datos de Hayashatani y da exactamente el mismo modelo expuesto anteriormente. Se observó un efecto catalítico sobre la matriz de la arena. |
| Mazza – Cormack | 1988 | Datos experimentales del cracking térmico del bitumen Athabasca en un reactor batch en un rango de temperaturas de 365 – 441 °C. | Propone 10 reacciones basadas en 6 grupos: Saturados (S), Aromáticos (Ar), Resinas (R), Asfáltenos (A), Coque (C) y volátiles (G). |
| Gray – Berruti | 1988 | Modelo no publicado desarrollado por el Dr Murray Gray y subsecuentemente revisado por el Dr Franco Berruti de Syncrude Canada Ltda. | Propone tres reacciones de primer orden, basados en seis grupos de hidrocarburos: Residuos No – volátiles (NVR), Residuos Volátiles (VR), Gasóleo pesado (HGO), Gasóleo ligero (LGO), Residuos ligeros (Gas) y Coque. |
| Belgrave& Moore | 1990 | Propuesto a partir de los resultados de las pruebas desarrolladas por Adegbesan en un reactor Batch agitado semi-continuo con bitumen de Athabasca a condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno de 60°C - 150°C y 50 - 2233 kPa respectivamente. | Se comparan con los datos presentados por Hayashitani. Este modelo de reacción propone la interacción de dos pseudocomponentes: Maltenos y Asfáltenos. |
| Belgrave & Moore | 1990 | Belgrave et al agrupa la producción de los óxidos de carbono, como . | Modelo HTO: Combustión Convencional. La estequiometría presentada por Belgrave et al para la reacción es: |
| Jia | 2003 | Se basa en los errores que presentaba el modelo Belgrave y los corrigió teniendo en cuenta que la producción de Coque se desarrolla por la reacción de Asfáltenos no disueltos. Las pruebas sobre este modelo también se basan en el estudio de Hayashitani sobre un bitumen Athabasca. | Es un modelo para cracking térmico a temperaturas intermedias. Dicho autor propone que estas reacciones ocurren en dos etapas: Termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque. En resumen el proceso consiste en que a partir de los asfáltenos producidos de la reacción de maltenos y que son solubles en los máltenos mismos, se llega a un punto de máxima solubilidad, después del cual los asfáltenos tienden a precipitarse y posteriormente formar coque. |

Fuente: Autor.

Tabla 5. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de adición.

| AÑO | AUTOR | APORTE |
|-------------|----------------------------|---|
| 1972 | Burguer y Sahuquet | De acuerdo al mecanismo de reacción, deduce las reacciones de oxidación. |
| 1981 | Boduszynski | Deduce que la cantidad de asfáltenos se incrementan mientras que los aromáticos decrecen durante la reacción. |
| 1982 | Adegbesan | Propone reacciones de oxidación para bitumen de Athabasca con 2 pseudocomponentes (Máltenos y Asfáltenos) |
| 1984 | Babu y Cormack | Propone reacciones de oxidación para bitumen de Athabasca con 3 pseudocomponentes (Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) en 3 pasos |
| 1990 – 1992 | Belgrave, Ursenbach et al. | Propone reacciones de oxidación caracterizando el bitumen en Máltenos y Asfáltenos |
| 2010 | Sequera, Ursenbach | Primera en caracterizar el bitumen con fracciones SARA. |
| 2010 | Sequera LTO2 | Encuentra falencias en su modelo e incluye reacciones de formación de COx y un producto intermedio ResinI (Hidroperóxido) |

Fuente: Autor.

Tabla 6. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de cracking.

| AÑO | AUTOR | APORTE |
|------|--------------------|--|
| 1972 | Burguer y Sahuquet | Propuso que el carbono que se depositaba en la matriz se formaba por pirólisis. |
| 1978 | Hayashitani | Propone 8 reacciones con 6 pseudocomponentes |
| 1985 | Yoshiki – Philips | Modelo de descomposición del Bitumen en Coque, Aceite y gas |
| 1985 | Millour | Modelo de tiempo de inducción o formación de coque, a partir de datos de Hayashitani |
| 1986 | Banarjee | 4 reacciones con 4 pseudocomponentes que forman únicamente coque |
| 1988 | Mazza – Cormarck | 10 reacciones basadas en análisis SARA |
| 1990 | Belgrave y Moore | 2 pseudocomponentes |
| 1991 | Deo | 3 reacciones 6 pseudocomponentes. |
| 1998 | Gray – Berrutti | 3 reacciones 6 pseudocomponentes |
| 2003 | Jia | Propone 2 etapas: termólisis de máltenos y asfáltenos y producción de coque. |
| 2010 | Kapadia | Modifica el esquema de Hayashitani y añade 6 reacciones más |

Fuente: Autor.

Tabla 7. Aportes en los modelos cinéticos de reacciones de rompimiento de enlaces.

| AÑO | AUTOR | APORTE |
|------|----------------------|---|
| 1958 | Martin et al. | Encontró que la velocidad del frente de combustión es directamente proporcional al flux de aire y a la tasa de oxígeno consumida. |
| 1958 | Benham y Poettmann | Describieron la estequiometría de la combustión del combustible |
| 1963 | Wilson et al. | Estableció la dependencia de la velocidad del frente de combustión |
| 1966 | Penberty y Ramey | Determinó una ecuación para la velocidad del frente |
| 1981 | Fassihi | Asume que el combustible durante HTO puede ser carbono |
| 1982 | Guntermann et al. | Reacciones de generación de hidrógeno |
| 1985 | Thomas et al. | Reacción de oxidación del Coque durante la combustión de Bitumen |
| 1990 | Belgrave y Moore | Agrupar la producción de óxidos de carbono y encuentra la relación CO_2/CO . |
| 1993 | Babushok y Dakdancha | Propone reacciones de consumo de hidrógeno. |
| 2009 | Yang y Gates | Combustión del metano y otros gases combustibles. |

Fuente: Autor.

Con el fin de aclarar las agrupaciones realizadas por los diferentes investigadores [48] se presenta en la figura 6, donde se divide químicamente el crudo pesado,

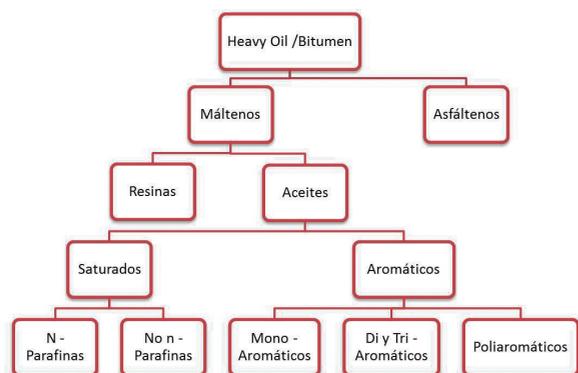


Figura 6. Agrupación por pseudocomponentes.

6.1 COMPARACIÓN DE MODELOS

En la tabla se muestra el desarrollo científico alcanzado con los modelos de régimen de baja temperatura o adición, intermedia temperatura o cracking térmico y alta temperatura o rompimiento de enlaces.

Para el desarrollo en las reacciones de adición actualmente se puede observar que los más significativos y que se utilizan actualmente son los que caracterizan la alimentación (crudo) con dos pseudocomponentes, una fracción liviana y una fracción pesada, produciendo compuestos de alto peso molecular productos de la oxidación parcial del crudo. También, están los que la caracterizan por medio de un análisis SARA, aunque aumenta un poco la complejidad a la hora de simular el proceso mediante la inclusión de estas reacciones.

En las reacciones de cracking térmico se puede observar que debido a que cada modelo propone diferentes agrupamientos o pseudocomponentes para sus modelos cinéticos, es difícil compararlos, sin embargo se observa que los modelos evaluados en este estudio incluyen dos tipos básicos, el primer tipo es un modelo que caracteriza su alimentación en términos del modelo de pseudocomponentes [49], y el segundo tipo son aquellos modelos propuestos solamente para una reacción de descomposición para el bitumen. Los modelos de Pruden y Yoshiki Philips son del segundo tipo.

Finalmente los aportes más significativos en los modelos cinéticos de alta temperatura o rompimiento de enlaces los presentan los científicos Benham y Poettmann los cuales describieron una ecuación química para representar el proceso de combustión del coque producto

de las reacciones previas en el proceso de Combustión In Situ. Posterior a este el estudio estuvo encaminado a determinar las relaciones óptimas CO_2/CO , H/C entre otras para una mejor eficiencia de la combustión.

7. CONCLUSIONES

Los mecanismos de reacción marcan las pautas para la construcción de un modelo de reacción coherente con los procesos que se llevan a cabo en el yacimiento.

El análisis de los resultados experimentales de la prueba de celda cinética o RTO (Ramped Temperature Oxidation) me permiten identificar los componentes más importantes para el balance de masa y estequiometría del modelo de reacciones.

Los pseudocomponentes son la base para desarrollar modelos de reacción debido a la gran cantidad de materiales y compuestos presentes en procesos de reacción en la Combustión in Situ, lo cual hace muy complejo evaluar el proceso por componentes individuales.

Los modelos cinéticos constituyen la base fundamental sobre la que se construye el modelo de simulación y el desarrollo tecnológico de un proyecto de Combustión In Situ, ya que las reacciones que se plasman en dichos modelos reflejan la producción futura del yacimiento y el tiempo en el que éste irá a producir.

8. AGRADECIMIENTOS

Grupo de Investigación Recobro Mejorador GRM-UIS. ICP-Ecopetrol. Línea de Investigación CIS-GRM.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SARATHI S. Partha. In-situ combustion handbook, principles and practices. BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999.
2. BURGUER J., SOURIEAU P. & COMBARNOUS M., Thermal Methods of oil Recovery. Institut francais du pétrole publications. Editions Technip. 1986.
3. MOORE, R. LAURENSHEN, C. UNSERBACH, M. METHA, S. BELGRAVE, J. A Canadian Perspective on In-Situ Combustion. University of Calgary. 1999.

4. BELGRAVE, J. MOORE, G. URSENBACH, M. BENNION, W. A Comprehensive approach in situ combustion modeling. SPE 20250. 1990.
5. GUTIERREZ D., Et al. The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection projects based on laboratory and numerical modelling.
6. BENHAM, A. POETTMANN, F. The Thermal Recovery Process - An analysis of Laboratory Combustion Data. Petroleum Trans. AIME.1958.
7. METHA. Oxidation and ignition behavior of saturated hydrocarbon samples with crude oils using TG/DTG and dta thermal analysis. University of Calgary. SPE 2002-201.
8. MOORE, UNSERBACH, BELGRAVE Et al. Ramped Temperature Oxidation: Analysis of Athabasca Oil Sands Bitumen. Special Edition. Vol 38, No.13. 1999.
9. MOORE G, UNSERBACH M, METHA. Numerical Simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. University of Calgary. Canadian international petroleum conference. Calgary Alberta Canada. 2007.
10. MOORE G, LAURSEN C J, BELGRAVE J, URSENBACH M, METHA R. In situ Combustion: New Ideas for an Old Process. Department of chemical & petroleum engineering. University of Calgary. Calgary Alberta Canada. Vol. 11. 1994. pp 1-33.
11. J.H.BAE. Characterization of crude oil for fireflooding using thermal analysis methods. SPE 6173.
12. FASSIHI, BRIGHAM, RAMEY. Reaction kinetics of In – Situ Combustion: Part I. Observations.
- [13] GREAVES M. & XIA T., Recent Laboratory Results of THAI and Its Comparison with Other IOR Processes; próximo piloto a iniciarse en Alberta. SPE 59334, pl. 2000.
14. HERNANDEZ, Roberto. Metodología de la Investigación. 4ta Edición. Pag. 241.
15. RUIZ, María Carolina. Desarrollo de un modelo cinético de un proceso de combustión in situ a partir de pruebas RTO. Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, 2013.
16. CHOPEY. Nicolas. Handbook of Chemical Engineering Calculations. Third Edition. Edición Web.
17. FOGLER, S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2 Ed. Prentice Hall. 1986.
18. CHICUTA, A. TREVINSON, O. Experimental Study on In-situ Combustion of Brazilian Heavy Oil. UNICAMP-SPE 122036. 2009.
19. RAMEY, H. In-situ Combustion. Published in “Recovery of Hydrocarbons beyond the primary stage” tras World Petroleum Congress Moscow URSS. 1971.
20. SMITH, J. Ingeniería de la Cinética Química. CECSA. 2001.
21. CRAFT, B. HAWKINS, M. Applied Petroleum Reservoir Engineering. Prentice Hall. 1990.
22. AZERBAIDZHANSKOE, N. Heat Treatment of oil and increase recovery of oil. SPE. 22356, USA. 1975. 17p
23. MUSTONI, Jorge L. Pan American Energy. Experiencias en la implementación de proyectos de combustión in- situ. Workshop sobre EOR. B. Aires, Noviembre 8 y 9 del 2007.
24. GREEN, Don & WILLHITE, G Paul; “Enhanced Oil Recovery, Libro Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2003.
25. SEQUERA, B. MOORE, R. METHA, R. URSENBACH, M. Numerical simulation of in situ combustion experiments operated under low temperature conditions. Universidad de Calgary. 2007.
26. ISLAM, A.VERNA, S.M. FAROUQ ALÍ. In Situ Combustion – The essential Reaction kinetics.
27. DONNELLY AND R GORDON MOORE. Thermal Cracking models for Athabasca oil Sands. University of Calgary. SPE 7549
28. GLATZ G. SPE 152363 – STU. In Situ Combustion kinetics of a central european crude for thermal EOR., Stanford University.
29. JIA, N., MOORE, R., MEHTA, S., URSENBACH,

- M. and HANCOCK, M., Kinetic Modelling of Thermal Cracking and Low Temperature Oxidation Reactions; paper 2003-214.
30. HEATHER R. WILCOTT. A Chemical reaction kinetic study into the low severity pyrolysis of Athabasca Bitumen. Tesis de maestría. Departamento de ingeniería química y petróleos. Calgary, Alberta. 1998.
31. MAMORA, Daulat D. Kinetics of in situ combustion. Universidad de Stanford, 1993. Disertación, departamento de ingeniería de petróleo. Tesis doctorado.
32. KOK, M. V. y KARACAN, C. O. "Behavior and Effect of SARA Fractions of Oil During Combustible".
33. LLUCH U. José. Tecnología y margen de refino del petróleo. ISE (Instituto Superior de la Energía). Ediciones Díaz de Santos. España. 2008.
34. GONZALES S. César & ALVAREZ C., Mario. Estequiometría. Primera edición. Publicaciones UIS. 1985. COMBUSTION
35. MAJERRISON D.M, FASSIHI M.R, A procedure for scaling heavy oil combustion tube results to a model field, SPE/DOE 24175, 1992.
36. URSENBACH M,G. An overview of laboratory in situ combustion Behavior of Athabasca oil sands. University of Calgary. 1998.
37. RUIZ, María, YATTE, Andrés, MUÑOZ, Samuel. Reacción y difusión: dos factores claves en la técnica de combustión in-situ. Revista Fuentes. 2012.
38. LEVENSPIEL. Octave. Chemical Reaction Engineering. Ed. Wiley.1964.
39. TRAMBOUZE, P. VAN LANDEGHEN, H. WAOQUIER, J. Chemical Reactors; Design/ Engineer/Operation. TECHINIP Editions. 1988.
40. RUIZ, María Carolina, et al. Influencia del modelo de fluidos en el desarrollo de modelos cinéticos en procesos de Combustión In Situ. Trabajo técnico presentado En: SPE WVPS Second South American Oil and Gas Congress (Porlamar, Edo. Nueva Esparta, Venezuela), 2013.
41. KALOGERAKIS, R. LUUS. Improvement of Gauss-Newton Method for Parameter Estimation through the Use of Information Index. University of Toronto.1983.
42. LAKE, L. Enhanced Oil Recovery. Prentice-Hall. 1989.
43. TURTA, A. BHATTACHARYA, R. CONDRACHI A. Current status of commercial in situ combustion projects worldwide 2007. JCPT.
44. P,B Crawford and C, Chu. Capítulo VI In situ combustion, "Improve oil Recovery", Pag 251. Interstate oil Compact comission.1983.
45. PEROZO, H. MENDOZA, A. TEXEIRA, J. ALVAREZ, A. MÁRQUEZ, J. ORTEGA, P. VASQUEZ, P. The In-situ Combustion Pilot Project in Bare Field, Orinoco Oil Belt, Venezuela. PDVSA INTEVEP, SPE 144484. 2011.
46. PETIT, H. Experimental Evaluation of In-situ Combustion in naturally consolidated cores. Institut Français du Pétrole Publications. JCPT. 1990.
47. CROOKSTON, R. CULHAM, O. Numerical Simulation Model for Thermal Recovery Processes. SPE 6724. Canada. 1985. 18p.
48. CHU, Chie. "State of art. Review fireflood field projects. SPE
49. UNSERBACH, M.G., MOORE, R.G. Laboratory In Situ Combustion Behavior of Athabasca Oil Sands. PETSOC 5593 – 01, p1. 1993.
50. RUIZ, María. Estudio de la cinética de procesos de combustión in situ: Una revisión de modelos cinéticos. Trabajo técnico presentado En: V CONGRESO DE PRODUCCIÓN Y DESARROLLO DE RESERVAS (Rosario - ARGENTINA), 2013.

Recepción: 18 de Junio de 2013

Aceptación: 2 de Junio de 2014