

**ANÁLISIS CUALITATIVO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU
APLICADO A UN CRUDO COLOMBIANO A PARTIR DE PRUEBAS ARC
(CALORIMETRÍA DE RITMO ACELERADO)**

**DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO
FERNANDO AUGUSTO GIRALDO ANAYA**

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

2011

**ANÁLISIS CUALITATIVO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU
APLICADO A UN CRUDO COLOMBIANO A PARTIR DE PRUEBAS ARC
(CALORIMETRÍA DE RITMO ACELERADO)**

DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO

FERNANDO AUGUSTO GIRALDO ANAYA

Trabajo de grado para optar el título de

INGENIERO QUÍMICO

Director

Ingeniero Químico M. Sc Crisóstomo Barajas Ferreira

Codirector

Ingeniero Químico M. Sc Hernando Bottia Ramírez.

Ingeniero de Petróleos M. Sc Samuel Fernando Muñoz Navarro

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

*A mis padres Orlando y Luzmila, a
mi hermano Dany, y a toda mi
familia, por su apoyo incondicional*

A Diana Cristina.

A mis amigos de universidad.

Diego Armando.

*A mi madre María Teresa y a mi
Tío Javier Ricardo por su apoyo
durante toda mi carrera profesional.*

A mi familia

A Olga Lucía.

Fernando Augusto.

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y su cuerpo de profesores por nuestra formación profesional.

Al ingeniero Hernando Bottia Ramírez por brindarnos la oportunidad de trabajar en convenio con el ICP.

Al ingeniero Carlos Naranjo por su apoyo.

A nuestro director Crisóstomo Bajaras Ferreira por su disponibilidad e interés en el desarrollo del trabajo.

Al ingeniero Samuel Fernando Muñoz Navarro por brindarnos la oportunidad y el apoyo durante el tiempo compartido en el grupo de investigación de recobro mejorado GRM.

A los ingenieros Fabián Yatte, Jorge Mario Palma por su colaboración en el desarrollo de la tesis.

Al ingeniero Carlos Álvarez por su ayuda e interés en el tema.

A nuestros compañeros del GRM.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1 MARCO TEÓRICO	16
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 PRUEBAS SISTEMA 1 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA)	25
2.2 PRUEBAS SISTEMA 2 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA-AGUA)	25
2.3 PRUEBAS SISTEMA 3 (FRACCIÓN DE CRUDO-AIRE-ROCA)	25
2.4 PRUEBAS SISTEMA 4 (ACEITE DE LINZA-CRUDO-AIRE-ROCA)	26
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1 RESULTADOS SISTEMA 1 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA)	30
3.2 RESULTADOS SISTEMA 2 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA-AGUA) ...	34
3.3 RESULTADOS SISTEMA 3 (FRACCIÓN DE CRUDO-AIRE-ROCA)	35
3.4 RESULTADOS SISTEMA 4 (ACEITE DE LINAZA-CRUDO-AIRE-ROCA)	36
CONCLUSIONES	38
RECOMENDACIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Regímenes de reacción	18
Figura 2. Esquema del equipo ARC	22
Figura 3. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire/HWS	30
Figura 4. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire-roca/HWS	31
Figura 5. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire-roca/modo Isoage.....	32
Figura 6. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire/ modo flowing	33
Figura 7. dT/dt vs Temperatura / sistemas 1-4.....	34
Figura 8. dT/dt vs Temperatura / crudo-agua-roca.....	34
Figura 9. dT/dt vs Temperatura / asfaltenos, maltenos, roca.....	35
Figura 10. dT/dt vs Temperatura / crudo-aceite de linaza-roca.....	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones iniciales de todas las pruebas ARC	26
Tabla 2. Condiciones iniciales, pruebas 1 y 2	26
Tabla 3. Condiciones iniciales pruebas 3 y 4.....	27
Tabla 4. Condiciones iniciales, pruebas 5A, 5B y 5C.....	27
Tabla 5. Condiciones iniciales prueba 6A, 6B y 7.....	27
Tabla 6. Condiciones iniciales prueba ARC a aceite de linaza.....	28
Tabla 7. Condiciones iniciales prueba ARC a aceite de linaza-crudo-aire-roca	28
Tabla 8. Porcentaje de masa consumida de crudo.	48

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. DEMOSTRACIÓN EXPRESIÓN DE YANNIMARAS	42
ANEXO B. METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS POR MEDIO DE PRUEBAS ARC	46
ANEXO C. PORCENTAJE DE MASA CONSUMIDA DE CRUDO	48

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS CUALITATIVO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU APLICADO A UN CRUDO COLOMBIANO A PARTIR DE PRUEBAS ARC (CALORIMETRÍA DE RITMO ACELERADO)*

AUTORES: DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO, FERNANDO AUGUSTO GIRALDO ANAYA**

PALABRAS CLAVES: Combustión in situ, prueba ARC, autoignición, asfaltenos, maltenos

En este trabajo se estudió la reactividad de un crudo colombiano sometido a un proceso de combustión in situ mediante la utilización de un calorímetro de ritmo acelerado, equipo que permite simular: presión, temperatura y condiciones adiabáticas, propias de un yacimiento de petróleo, con el objetivo de medir y evaluar algunas variables características del yacimiento, fundamentales para determinar la factibilidad de implementación del proceso de combustión in situ. La universidad de Calgary llevó a cabo las pruebas en el equipo ARC a una presión inicial y temperatura inicial, de 3800 psia y 86 °C respectivamente (condiciones de yacimiento). Se realizaron cuatro pruebas iniciales utilizando el modo HWS, Isoage y Flowing para examinar la influencia de la roca, temperatura de ignición y autoignición. Luego las fracciones de asfaltenos y maltenos fueron evaluadas por separado, utilizando el equipo en modo HWS. También se examinó la influencia del agua sobre el sistema crudo-roca, al igual que la influencia del uso de aceite de linaza (linseed oil) como agente de ignición artificial. A partir de estos resultados, se hizo el análisis correspondiente de cada prueba con el objeto de explicar las características más importantes en cada una de ellas, como los regímenes de temperatura, tasas de calor liberado, inicio de la actividad exotérmica y temperatura de ignición. Posteriormente, partiendo del balance de masa y energía para el equipo ARC se demostró la ecuación que permite el modelamiento de la prueba y la estimación de sus parámetros cinéticos (ecuación de Yannimaras).

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería química, Crisóstomo Barajas Ferreira.

ABSTRACT

TITLE: QUALITATIVE ANALYSIS OF IN SITU COMBUSTION PROCESS APLIED TO A COLOMBIAN OIL USING ARC TEST (ACCELERATING RATE CALORIMETER)*

AUTORS: DIEGO ARMANDO MUÑOZ PINTO, FERNANDO AUGUSTO GIRALDO ANAYA **

KEY WORDS: in situ combustion, ARC test, self ignition, asphaltenes, malthenes

In this work, the reactivity of Colombian oil subjected to an in situ combustion process was studied using an accelerating rate calorimeter to simulate pressure, temperature and adiabatic conditions, all these typical of an oil reservoir, with the aim of measuring and evaluating reservoir characteristics variables, critical to determining the feasibility of implementing in-situ combustion process. The University of Calgary conducted the tests on the ARC device to an initial pressure of 3800 psi and an initial temperature of 86 °C (reservoir conditions). Four initial tests were conducted on HWS (Heat Wait Search), Isoage and Flowing modes to observe rock influence, ignition temperature and self-ignition. Then Asphaltenes and Malthenes fractions were evaluated separately using the ARC on HWS mode. The influence of water over the oil-rock system was evaluated too, as well as the influence of linseed oil like artificial ignition agent. From these results, the analysis was done for each test in order to explain the most important features in each, as temperature regimes, heat release rates, onset of exothermic activity and temperature of ignition. Then through mass and energy balances for the ARC unit was demonstrated the equation that allows the modeling of the test and the estimation of the kinetic parameters. (Yannimaras equation).

* Work Degree

** Faculty of Physico-chemical Engineering. Chemical Engineering. Crisóstomo Barajas Ferreira.

INTRODUCCIÓN

La industria de los hidrocarburos es la principal fuente de energía y por lo tanto el elemento vital para la sustentación del desarrollo a nivel mundial. De aquí parte entonces, la importancia del estudio para el desarrollo e implementación de procesos de recobro mejorado, que permitan la ampliación de la cantidad de petróleo disponible para producción.

Aunque la noción de combustión in situ existe desde hace más de cincuenta años, es desde hace pocos que ésta técnica ha venido ganando terreno en el ideario general de la industria y entre los investigadores a nivel global como proceso de recobro; esto debido a diferentes factores como el conocimiento de la existencia de grandes reservas de crudo pesado y bitumen, el gran avance y consecuente disponibilidad de tecnología de punta, pero principalmente a la presión por la ya conocida disminución de las reservas de combustibles fósiles convencionales a nivel mundial.

El enfoque de este trabajo, fue el análisis cualitativo de un crudo presente en un yacimiento colombiano, candidato a la implementación de combustión in situ, con el objetivo de caracterizar su comportamiento al ser sometido a las condiciones propias de dicho proceso.

Los resultados obtenidos con el acercamiento dado por la prueba en el calorímetro de ritmo acelerado ARC (EV-Accelerating rate calorimeter), permitieron esclarecer particularidades y características del crudo como su temperatura de ignición, regímenes de temperatura y comportamiento frente a otros agentes como el agua y el aceite de linaza.

1 MARCO TEÓRICO

La combustión in situ, es un proceso de recobro mejorado que consiste en la inyección de aire al yacimiento, con la finalidad de generar una serie de reacciones que involucran la liberación de energía en forma de calor, y aumentan la temperatura del yacimiento. Se disminuye de esta forma la viscosidad del crudo, haciendo que la movilidad aumente y facilitando su posterior extracción. El término combustión in situ, generalmente se usa para describir dicho proceso en yacimientos de crudo pesado y bitúmenes, mientras que para crudos livianos recibe el nombre de inyección de aire a alta presión. (HPAI por sus siglas en inglés) [1]

El proceso de combustión in situ se lleva a cabo de tres diferentes formas: a) combustión frontal seca, b) combustión frontal húmeda, y c) combustión en reversa. [2]

REACCIONES QUÍMICAS DE UNA COMBUSTION IN SITU

Dentro de un proceso de combustión in situ, R. G Moore *et al* 1998 [3] proponen dos principales reacciones de oxidación: reacciones de adición de oxígeno y reacciones de rompimiento de enlaces. La primera reacción produce compuestos orgánicos como ácidos, aldehídos, alquilhidroperóxidos, etc; y la segunda reacción produce óxidos de carbono y agua.

Con el avance del estudio de la técnica, se asocia y clasifica este tipo de reacciones con rangos de temperatura y se catalogan en tres diferentes esquemas de reacción: reacciones de oxidación a baja temperatura (Low Temperature Oxidation, LTO, por sus siglas en inglés); reacciones de oxidación a temperatura intermedia o pirólisis (Intermediate Temperature Oxidation, ITO, por

sus siglas en inglés); y por último, reacciones de oxidación a alta temperatura (High Temperature Oxidation, HTO, por sus siglas en inglés).

Reacciones de oxidación a bajas temperaturas (LTO)

Durante el régimen LTO, se presentan las llamadas reacciones de adición de oxígeno; son exotérmicas y en el proceso de combustión in situ se presentan durante la fase inicial de disolución del oxígeno en el crudo. Esta oxidación que se presenta en los componentes del petróleo, se produce de manera espontánea dando paso a la introducción de los átomos de oxígeno elemental en estos componentes, formando así compuestos parcialmente oxigenados como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, peróxidos y poco o nada de óxidos de carbono, los cuales tienden a reaccionar rápidamente y polimerizarse entre ellos, produciendo compuestos más pesados y menos deseables como los Asfaltenos y una parte de coque.

Reacciones de oxidación a temperaturas intermedias (ITO)

El craqueo térmico o reacciones de pirolisis, se caracteriza por el cambio en la composición de los hidrocarburos cuando son calentados en ausencia de oxígeno. Aquí se presentan reacciones complejas de rompimiento de cadenas, rompimiento de enlaces carbono-carbono, deshidrogenación, isomerización y polimerización.

Las reacciones de craqueo de crudos pesados, ocurren por lo general a temperaturas superiores a 360°C, generando una gran variedad de productos. Más específicamente, los procesos de craqueo están acompañados de pérdida de átomos de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, y formación de gases livianos como metano, etano, óxidos de carbono, agua, amoníaco, sulfato de hidrógeno y

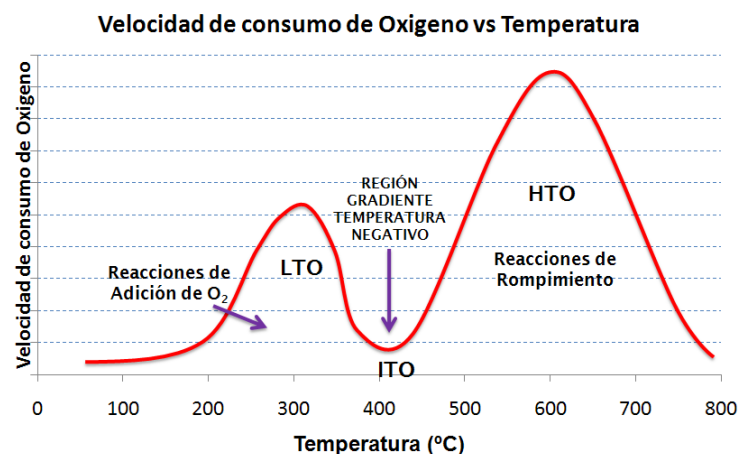
formación de coque. Esta formación de coque es de especial importancia en el proceso de combustión in situ, puesto que éste es considerado el combustible de primera mano para el avance del frente de combustión.

Reacciones de oxidación a altas temperaturas (HTO)

Estas son las reacciones tradicionales de combustión e involucran la oxidación destructiva de los hidrocarburos para producir óxidos de carbono (CO_2 , CO) y agua (H_2O). Son altamente exotérmicas, siendo por lo tanto, las causantes de que se sostenga el frente de combustión. Éstas son esencialmente reacciones de flujo heterogéneo que incluyen las fases: gas, líquido y sólido. Las reacciones de combustión del régimen (HTO) liberan mayor cantidad de calor que las reacciones del régimen LTO. [2]

Para concluir, estos rangos de temperatura se observan graficando ya sea la velocidad de consumo de oxígeno o la tasa de autocalentamiento vs la temperatura. Figura 1.

Figura 1. Regímenes de reacción



Fuente: SARATHI, S. Partha. "In Situ Combustion Handbook", BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999

CINÉTICA QUÍMICA DEL PROCESO

Para el proceso de combustión in situ, varios autores concluyen que se puede representar la cinética por medio de un modelo analítico simple, que relacione la velocidad de reacción como función de la concentración del hidrocarburo y la presión parcial del oxígeno: [4] [5] [13]

$$r_C = -\frac{dC}{dt} = K C^n P_{O_2}^m \quad (1)$$

donde:

C: concentración del hidrocarburo en cada momento.

P_{O_2} : presión parcial de oxígeno.

m: orden de la reacción respecto al hidrocarburo.

n: orden de la reacción respecto al oxígeno.

K: constante de velocidad.

En este caso, el orden total de la reacción estaría dado por “m + n”.

La constante de velocidad se determina mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

donde E_a es la energía de activación, A es el factor pre-exponencial, y R es la constante universal de los gases. [6]

MODELOS DE REACCIONES

Por razones de simplificación y debido al gran número de reacciones presentes en el proceso, en el planteamiento de los modelos de reacciones de combustión in

situ, el crudo se representa mediante grupos de componentes tales como las fracciones SARA.

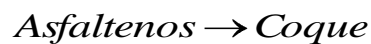
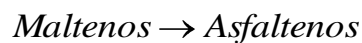
Entre los modelos más importantes se encuentran: el modelo de Belgrave [7], el modelo de Jia [8], y el modelo de Sequera [9], desarrollados a partir de datos experimentales obtenidos en pruebas realizadas con bitumen de Athabasca.

El modelo desarrollado por Belgrave fue el punto de partida de los otros dos modelos. Belgrave planteó su modelo a partir de experimentos realizados a bitumen de Athabasca, empleando maltenos, asfaltenos, gas y coque, como grupos de componentes para representar el crudo. Su modelo está representado de la siguiente forma:

Para régimen LTO



Para régimen ITO



Para régimen HTO



Estos modelos fueron desarrollados a partir de datos experimentales, obtenidos de diversas pruebas de laboratorio como RTO y pruebas isotérmicas de Adegbesan [14], para el caso de las reacciones LTO; los experimentos de Hayashitani [15], para el caso de las reacciones ITO y experimentos de Thomas para el caso de las reacciones HTO, siendo más exactos los últimos dos modelos, ya que son una versión mejorada del modelo de Belgrave.

HERRAMIENTAS Y TÉCNICAS

Los estudios cinéticos de las reacciones de combustión in situ son desarrollados mediante una variedad de técnicas. Estas técnicas se dividen en dos categorías: cualitativas y cuantitativas. Las técnicas cualitativas emplean instrumentos de análisis térmico como el Analizador térmico diferencial (DTA), el Analizador termogravimétrico (TGA), el Calorímetro de escaneo diferencial (DSC) y el Calorímetro de tasa acelerada (ARC). Las técnicas cuantitativas más representativas son las RTO (oxidación a temperatura de rampa) y las pruebas isotérmicas.

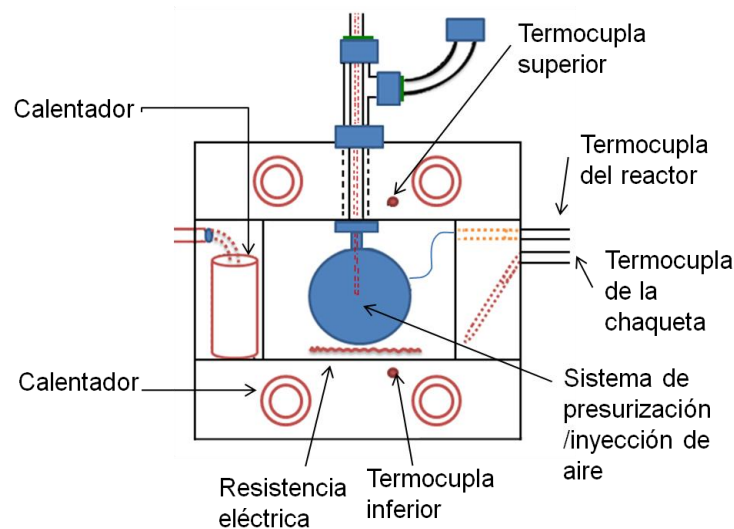
El análisis cualitativo será el objetivo de este estudio al aplicar la técnica de calorimetría de tasa acelerada (ARC) a un crudo colombiano pesado. El conocimiento de la técnica, junto al estado del arte nos proporciona argumentos para el posterior análisis de los resultados.

ARC Ó CALORÍMETRO DE RITMO ACELERADO

El dispositivo ARC (accelerating rate calorimeter) es un instrumento que fue desarrollado a principios de los años 80, para estudiar la cinética de las reacciones exotérmicas a altas presiones, en el rango de temperatura de interés. [2]

El ARC consiste en: un pequeño reactor esférico, resistencias eléctricas encargadas de proporcionar energía al reactor en una primera etapa, una chaqueta térmica provista de calentadores para otorgarle al sistema su característica de operación adiabática, y dispositivos de control de temperatura, presión y calor.

Figura 2. Esquema del equipo ARC



Fuente: Adaptado de SARATHI, S. Partha. "In Situ Combustion Handbook", BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999

La prueba ARC puede ser llevada a cabo para dos sistemas diferentes. El primer sistema es un sistema cerrado, es decir, una cantidad inicial fija de reactivos son suministrados al reactor. El segundo es un sistema semicontinuo (flowing) donde el oxígeno, componente del aire, ingresa al sistema en forma de flujo, el cual se inyecta hasta finalizado el proceso de combustión.

El calorímetro ARC presenta ciertas ventajas sobre las demás pruebas de escaneo calorimétrico como la TGA o la DSC, porque permite un mayor acercamiento a las condiciones reales del yacimiento, ya que puede operar a presiones de hasta 10.000 psi; esto proporciona un mejor entendimiento del comportamiento exotérmico de los sistemas roca/fluido. También proporciona una

idea más cuantitativa del desempeño del proceso de combustión in situ, aplicado a un yacimiento en particular.

En esta prueba las variables medidas son la temperatura y la presión total del sistema para cada tiempo, de allí que los resultados experimentales generalmente se presentan como diagramas de la tasa de calor liberado ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) vs temperatura, en escala logarítmica. [11]

Tipos de pruebas ARC

Scanning o Heat wait search (HWS): el equipo ARC es programado para incrementar la temperatura del sistema en pasos predeterminados. Después de un periodo de espera, generalmente de 20 a 60 minutos, si una reacción exotérmica es detectada, el aceite se quema adiabáticamente. Cuando inicia la reacción el calor suministrado por el equipo, deja de emplearse para el aumento de la temperatura de la muestra y se utiliza para asegurar la condición adiabática de la operación. [10]

Isothermal aging (or isoaging): implica mantener la muestra (aceite, roca, y aire) a temperatura y presión de yacimiento por un periodo determinado, generalmente de cinco a siete días. A medida que la reacción tiene lugar, la temperatura del sistema se incrementa lentamente hasta que se genera una reacción exotérmica sostenida. La ignición en una prueba ARC, se define como la temperatura a la cual, la transferencia de calor libre supera el umbral preestablecido en el equipo y produce una reacción exotérmica autosostenida. [10]

Procedimiento general de una prueba ARC

Una prueba ARC comienza cuando una cantidad de reactivos son depositados dentro del reactor y llevados a condiciones iniciales de temperatura y presión,

equivalentes a las del yacimiento. Transcurridos 15 minutos y si el sistema no detecta una tasa de calor mayor a 0,03 – 0,04°C/min, la temperatura del reactor es incrementada en 10°C. Este procedimiento se realiza hasta detectar un incremento significativo en la temperatura, debido a las reacciones exotérmicas entre el oxígeno y el petróleo. Cuando esto sucede, se interrumpe el suministro de calor al reactor y se ajusta la tasa de calor en los límites del sistema para simular un modo de operación adiabático, el cual se mantiene hasta alcanzar una temperatura de 900°F donde se da por finalizada la prueba. [2]

Aplicabilidad de los resultados de una prueba ARC

La prueba ARC se basa en un modelo de reacción simple, considerando la ecuación de velocidad de Arrhenius (ecuación 2), un balance de masa para un sistema cerrado y un balance de energía para un sistema adiabático, con el fin de determinar una ecuación que relacione las variables medidas en la prueba. Estas consideraciones fueron tenidas en cuenta por Yannimaras y Tiffin en 1998, obteniendo la siguiente expresión [2]:

Ecuación de Yannimaras

$$\frac{dT}{dt} = kC_0^{n-1} (T_F - T_0) \left(\frac{T_F - T}{T_F - T_0} \right)^n \quad (3)$$

Por medio de esta ecuación se calculan los parámetros cinéticos de Arrhenius (energía de activación y factor pre-exponencial). Para ver el procedimiento de cálculo, remitirse al ANEXO B.

¹ Para mayor detalle de la demostración de esta ecuación, remitirse al ANEXO A.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental que se llevó a cabo sobre las muestras del crudo colombiano y roca (core) suministradas por Ecopetrol a los laboratorios de la universidad de Calgary.

2.1 PRUEBAS SISTEMA 1 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA)

Se realizaron cuatro pruebas sobre un crudo colombiano, utilizando la técnica de calorimetría de ritmo acelerado. Las condiciones iniciales de las pruebas 1 y 2, y las pruebas 3 y 4, se resumen en las tablas 2 y 3 respectivamente.

2.2 PRUEBAS SISTEMA 2 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA-AGUA)

Se realizaron tres pruebas (5A, 5B y 5C) sobre muestras de crudo colombiano, aire y agua, contenidas en el equipo ARC bajo el modo HWS, con el fin de evaluar el impacto del agua sobre el proceso.

Las condiciones iniciales de cada prueba, se resumen en la tabla 4.

2.3 PRUEBAS SISTEMA 3 (FRACCIÓN DE CRUDO-AIRE-ROCA)

El crudo fue caracterizado en fracción de maltenos y fracción de asfaltenos, con el propósito de observar el comportamiento de estas fracciones durante la prueba ARC.

Se realizaron dos pruebas (6A y 6B) a la fracción de asfaltenos, y una prueba 7 a la fracción de maltenos como lo resume la tabla 5.

2.4 PRUEBAS SISTEMA 4 (ACEITE DE LINZA-CRUDO-AIRE-ROCA)

Se realizó una prueba (prueba 8) al sistema aceite de linaza-aire-roca y una prueba (prueba 9) al sistema aceite de linaza-crudo-aire-roca, utilizando el equipo ARC como sistema cerrado y en modo HWS.

Las condiciones iniciales se observan en las tablas 6 y 7 respectivamente.

Tabla 1. Condiciones iniciales de todas las pruebas ARC

Temperatura inicial (°C)	86
Presión inicial (psig)	3800

Fuente: Los autores

Tabla 2. Condiciones iniciales, pruebas 1 y 2

Parámetro	Prueba 1	Prueba 2
Condiciones iniciales		
Crudo inicial (g)	0,2029	0,1958
Roca inicial (g)	0,0000	1,0220
ARC set up		
Tipo de corrida	Cerrado-HWS	Cerrado-HWS
Reacción	Crudo–aire	Crudo–aire-roca

Fuente: Los autores

Tabla 3. Condiciones iniciales pruebas 3 y 4

Parámetro	Prueba 3	Prueba 4
Condiciones iniciales		
Crudo inicial (g)	0,2328	0,2042
Roca inicial (g)	1,0289	1,0573
ARC set up		
Tipo de corrida	Cerrado Isoage/HWS	Flowing-HWS
Reacción	Crudo–aire-roca	Crudo –aire-roca

Fuente: Los autores

Tabla 4. Condiciones iniciales, pruebas 5A, 5B y 5C

Parámetro	Prueba 5A	Prueba 5B	Prueba 5C
Condiciones iniciales			
Fluido de mezcla	74% crudo y 26% agua	74% crudo y 26% agua	70% crudo y 30% agua
Crudo inicial (g)	0,2106	0,1962	0,2258
Roca inicial (g)	1,0268	0,9962	1,0034
Agua inicial (g)	0,0737	0,0700	0,0982
ARC set up			
Tipo de corrida	Cerrado-HWS	Cerrado-HWS	Cerrado-HWS
Reacción	Fluido de mezcla-aire	Fluido de mezcla-aire	Fluido de mezcla-aire

Fuente: Los autores

Tabla 5. Condiciones iniciales prueba 6A, 6B y 7

Parámetro	Prueba 6A	Prueba 6B	Prueba 7
Condiciones iniciales			
Fracción	Asfaltenos	Asfaltenos	Maltenos
Crudo inicial (g)	0,2031	0,2091	0,1999
Roca inicial (g)	1,0699	1,0483	1,0680

ARC set up			
Tipo de corrida	Cerrado-HWS	Cerrado-HWS	Cerrado-HWS
Reacción	Asfaltenos- roca-aire	Asfaltenos- roca-aire	Maltenos- roca-aire

Fuente: Los autores

Tabla 6. Condiciones iniciales prueba ARC a aceite de linaza

Parámetro	Prueba 8
Condiciones iniciales	
Temperatura inicial (°C)	86
Presión inicial (psig)	3800
Aceite de linaza inicial (g)	0,1976
Roca inicial (g)	1,0583
ARC set up	
Tipo de corrida	Cerrado /HWS
Reacción	Aceite de linaza -aire-roca

Fuente: Los autores

Tabla 7. Condiciones iniciales prueba ARC a aceite de linaza-crudo-aire-roca

Parámetro	Prueba 9
Condiciones iniciales	
Mezcla	70,9% crudo + 29,1% aceite de linaza
Crudo inicial (g)	0,1463
Aceite de linaza inicial (g)	0,0600
Roca inicial (g)	1,0252
ARC set up	
Tipo de corrida	Cerrado /HWS
Reacción	Mezcla -aire-roca

Fuente: Los autores

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tratar de conocer el comportamiento de un crudo es el objetivo fundamental a la hora de pensar en realizar un proceso de combustión in situ, es aquí donde la prueba ARC toma su importancia, debido a que permite observar la exotermicidad, la capacidad de autoignición, la acción de sustancias como el agua y el aceite de linaza (linseed oil) en el proceso y dar un estimativo de los parámetros cinéticos. También permite simular las condiciones que se observarían dentro de un yacimiento (temperatura, presión y condiciones adiabáticas). Se tiene que aclarar que aunque muchas veces estas características no se observan en dicha prueba, como por ejemplo una autoignición, esto no significa que no es posible recuperar el crudo por un proceso de combustión in situ.

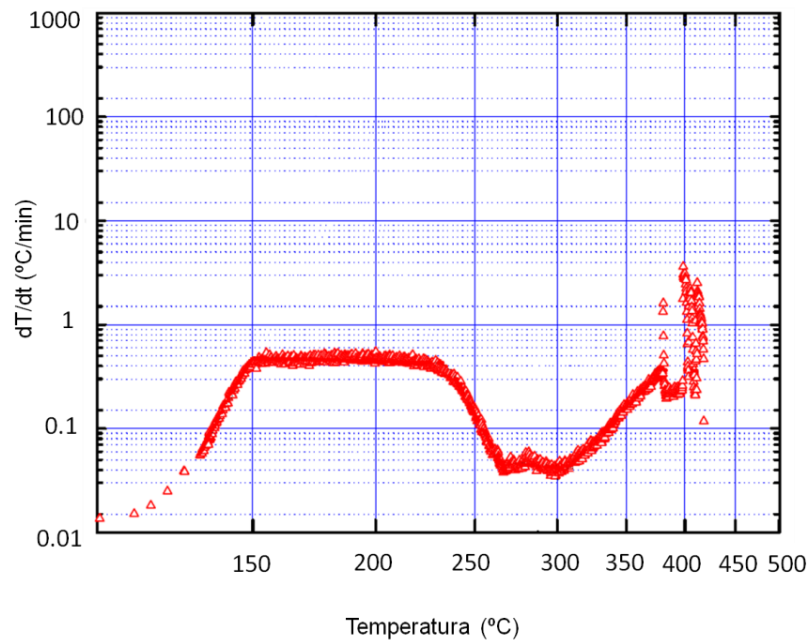
A pesar que los parámetros cinéticos se calculan a partir de pruebas ARC, la suposición de una reacción simple como modelo de reacción, resta representatividad al significado de los mismos debido a que este modelo no considera las múltiples reacciones que ocurren en el proceso de combustión in situ. Además de ello, la prueba ARC debe complementarse con otra prueba cualitativa como la TGA (termogravimétrica) para el cálculo de los mismos. Esta no es la mejor alternativa, debido a que las dos pruebas no son llevadas a iguales condiciones de temperatura y presión, lo cual genera un error porque el comportamiento del crudo no va a ser el mismo.

El análisis sobre los resultados de las pruebas se hizo con ayuda de los datos experimentales reportados por la universidad de Calgary y con base en el modelo de reacción de Belgrave. Estos resultados son representados en gráficas que relacionan el cambio de la temperatura con respecto al tiempo vs el inverso de la temperatura en escala logarítmica.

3.1 RESULTADOS SISTEMA 1 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA)

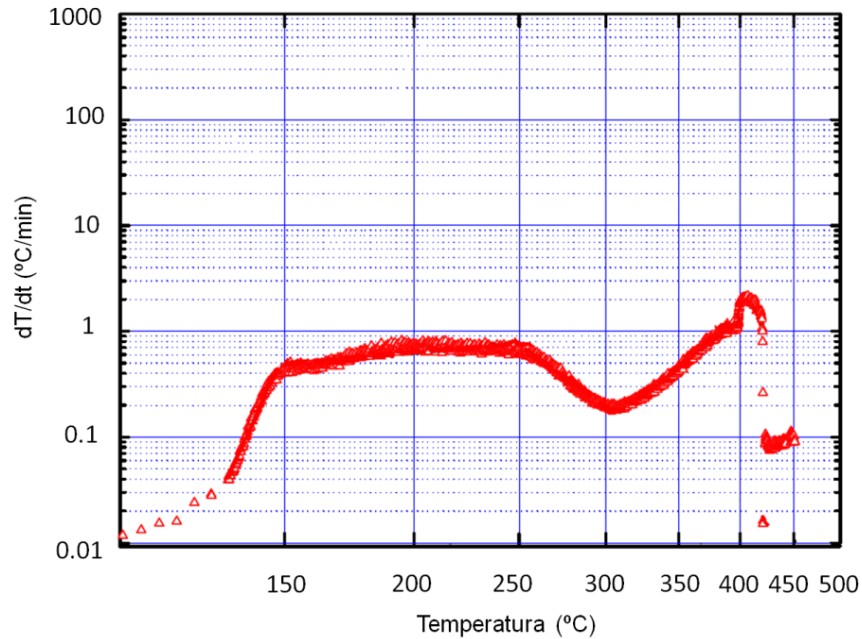
Las pruebas 1, 2 y 4 determinaron que la temperatura de ignición es 132°C para el crudo colombiano, a diferencia de la prueba 3 en donde la temperatura de ignición es menor (112°C). Se entiende como temperatura de ignición, la temperatura a partir de la cual la tasa de calentamiento del sistema, supera un umbral de 0,04°C/min (umbral establecido para estas pruebas).

Figura 3. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire/HWS



Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

Figura 4. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire-roca/HWS

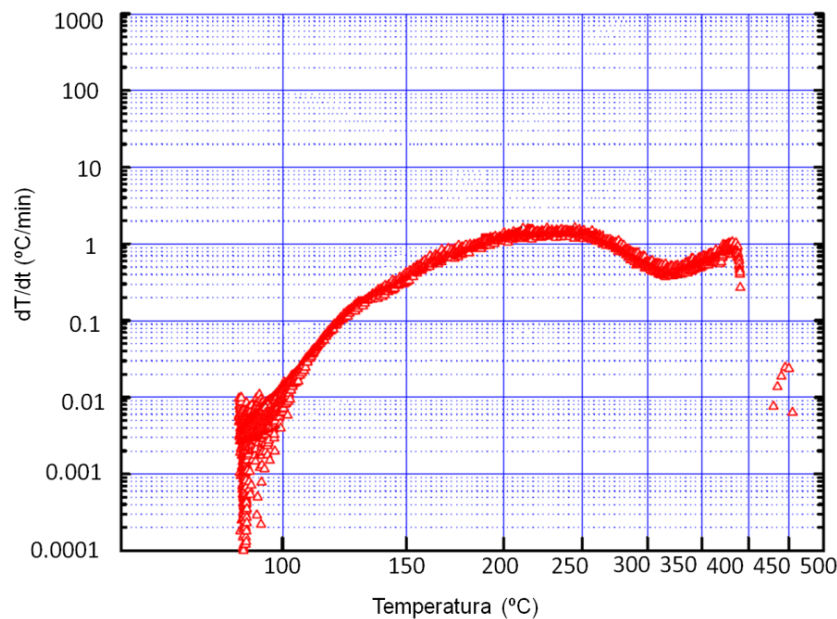


Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

De las figuras 3 y 4 se concluye que: la actividad exotérmica presentada en las pruebas 1 y 2 posee comportamiento similar desde la temperatura de ignición hasta una temperatura de 150°C. Durante este rango de temperatura se producen las reacciones de adición de oxígeno (maltenos produciendo asfaltenos y asfaltenos produciendo coque), lo que conlleva a la liberación de energía debido a su carácter exotérmico. A partir de esta temperatura las pruebas 1 y 2 presentaron una marcada disminución en su tasa de calentamiento, observándose para la prueba 1 un comportamiento horizontal hasta una temperatura de 236°C aproximadamente, y una pendiente negativa desde esta temperatura hasta una temperatura igual a 267°C. Estos cambios de pendiente reflejan claramente la propagación y el consecuente dominio de las reacciones intermedias en el proceso, en otras palabras, las reacciones de asfaltenos produciendo coque y gas, se incrementan absorbiendo el calor liberado durante la reacción de los maltenos.

Estas reacciones anteceden al régimen HTO, si el crudo reaccionante no presenta exotermicidad luego de esta serie de reacciones intermedias, el frente de combustión no se propagará y por lo tanto el proceso de combustión in situ no tendrá éxito. Al igual que en la prueba 1, la prueba 2 presentó una disminución en la liberación de calor para el intervalo de temperaturas de 150°C a 252°C, pero con una pendiente mayor. A partir de esta temperatura la prueba 2 presentó su respectiva pendiente negativa hasta una temperatura de 306°C. También se observó que la prueba 2 presentó un comportamiento más exotérmico frente a la prueba 1, esto se debe a la mayor área de contacto entre el crudo y el oxígeno, proporcionada por la acción de la roca.

Figura 5. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire-roca/modo Isoage

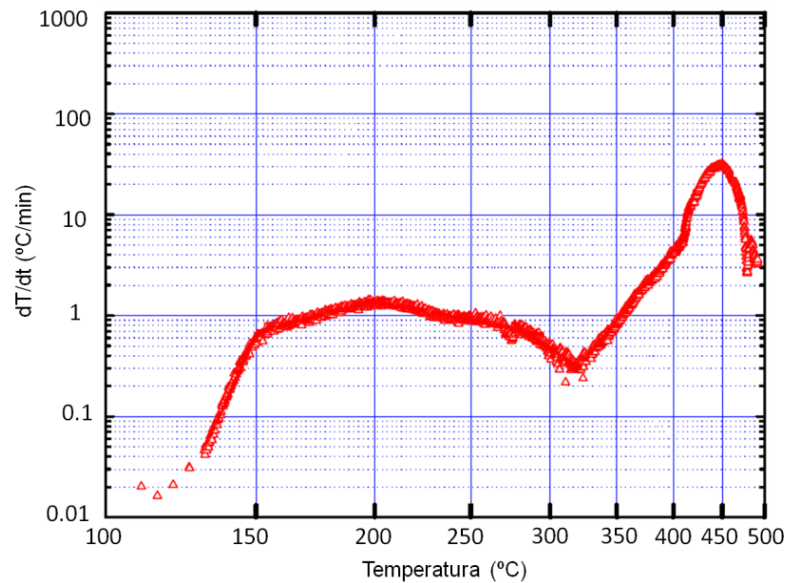


Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

Durante el análisis de la prueba isoage, los resultados obtenidos (figura 5), permiten observar que el crudo colombiano presentó reactividad, aproximadamente a temperatura de yacimiento (86°C) a los 4 días y medio después de ser contactado con aire. En esta prueba no existe incremento gradual

de la temperatura por parte del equipo por lo que el comportamiento (reactividad) mostrado por el crudo se debe solamente a la naturaleza del mismo.

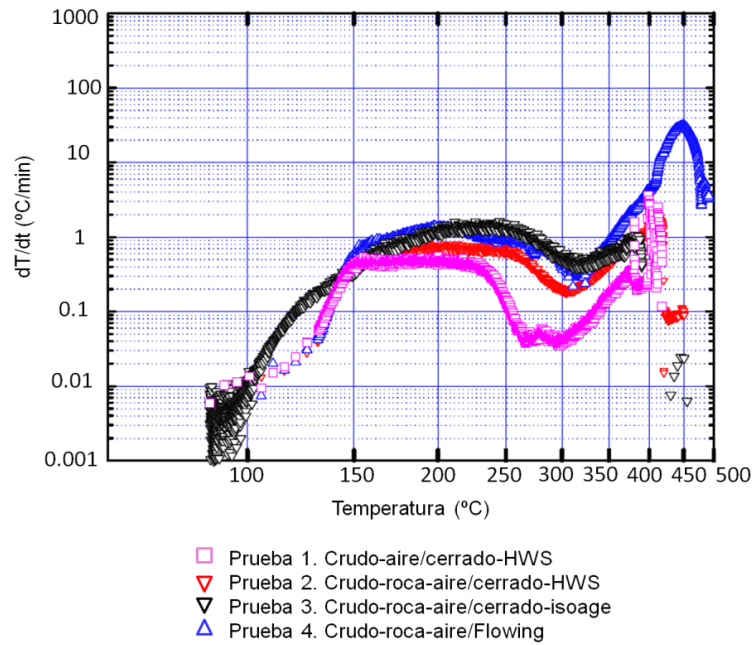
Figura 6. dT/dt vs Temperatura /Crudo colombiano-aire/ modo flowing



Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

La prueba 4 presentó un comportamiento análogo a las pruebas 1 y 2 en cuanto a las características de la gráfica (dT/dt vs temperatura) en los regímenes LTO e ITO, pero diferente en el régimen HTO donde este presentó un incremento significativo en la liberación de calor, debido a la presencia de oxígeno (figura 7), factor limitante para las pruebas 1 y 2.

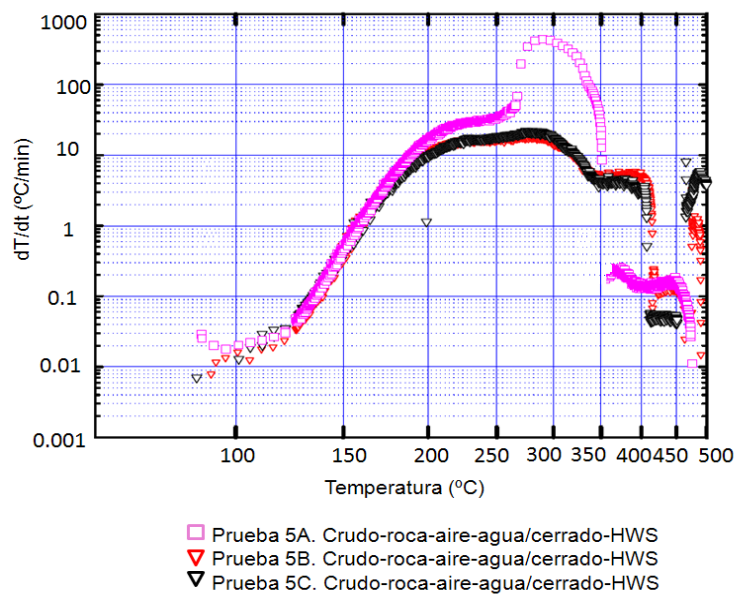
Figura 7. dT/dt vs Temperatura / sistemas 1-4



Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

3.2 RESULTADOS SISTEMA 2 (CRUDO COLOMBIANO-AIRE-ROCA-AGUA)

Figura 8. dT/dt vs Temperatura / crudo-agua-roca

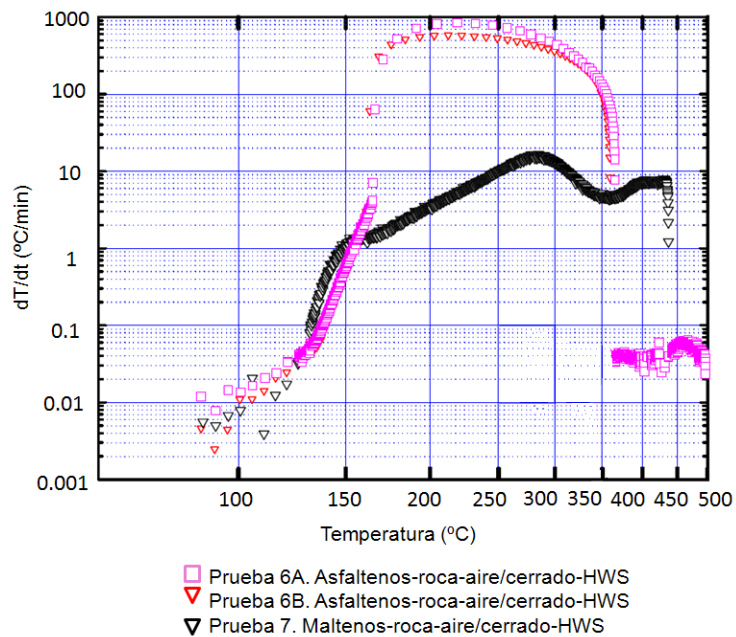


Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

En las pruebas realizadas en presencia de agua (pruebas 5A, 5B y 5C) la actividad exotérmica del crudo fue mayor a las 4 pruebas realizadas sobre el sistema 1, sin embargo las características de forma de las gráficas siguen siendo las mismas, excepto en el régimen de dominio de las reacciones HTO (figura 8), donde el sistema no evidenció suficiente reacción que permitiera sostener el frente de combustión. Este comportamiento se asemeja al que ocurre en un proceso combustión superhúmeda, en donde el aumento de calor transportado por el vapor cuando pasa a través del frente de combustión, hace que la temperatura de combustión disminuya, ocasionando que una parte del coque producido no reaccione (reacciones en régimen HTO). Sin embargo este sistema consumió un mayor porcentaje del crudo presente en la muestra (Ver ANEXO C), lo cual no es característico del proceso de combustión húmeda, el cual busca reducir los requerimientos de aire y crudo quemado.

3.3 RESULTADOS SISTEMA 3 (FRACCIÓN DE CRUDO-AIRE-ROCA)

Figura 9. dT/dt vs Temperatura / asfaltenos, maltenos, roca

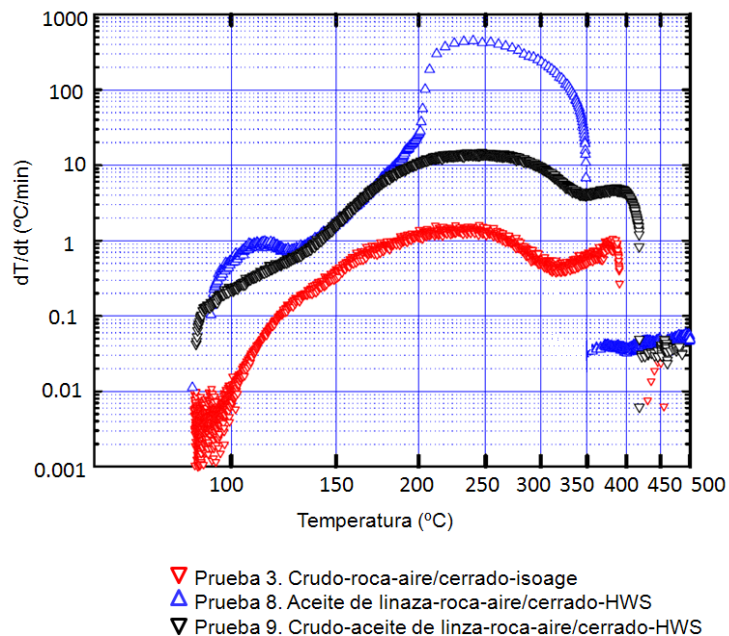


Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

La fracción de asfaltenos como se observa en la figura 9, presentó gran actividad exotérmica. Este comportamiento se asocia con una posible reacción del carbono como fuente de combustible. De la misma figura se comprueba el comportamiento de los maltenos, en el rango de reacciones de baja temperatura. Las fracciones aisladas del crudo colombiano, reflejaron un comportamiento más exotérmico comparado al del crudo total; esto se debe a que en el crudo los productos obtenidos de sus respectivas reacciones, se inhiben entre sí en la región de temperaturas de 150-250°C.

3.4 RESULTADOS SISTEMA 4 (ACEITE DE LINAZA-CRUDO-AIRE-ROCA)

Figura 10. dT/dt vs Temperatura / crudo-aceite de linaza-roca



Fuente: EV-Accelerating rate calorimeter

De la prueba 9, se observó que al adicionar un agente de ignición como es el caso del aceite de linaza, sobre el crudo colombiano, mejoró la tasa de calor producido por las reacciones, esto se debe a que el aceite de linaza hace que sea mejor

aprovechado el oxígeno dentro de las reacciones. Al ser comparados los datos experimentales de esta prueba, con la prueba isoage, como se observa en la figura 10, se aprecia claramente la ventaja de usar un agente de ignición artificial, frente a la ignición espontánea que aunque sucede, como bien se demuestra en la prueba isoage, esta demora en suceder y no genera una tasa de calor que permita asegurar una autoignición sostenida ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

CONCLUSIONES

Se resalta la actividad exotérmica presentada por el crudo espontáneamente a temperatura de yacimiento durante la prueba isoage, que aunque no generó una tasa de calor que superara el umbral establecido para el equipo hasta una temperatura superior, si permitió observar la reactividad natural del crudo al ser contactado con aire, y sugiere que es posible llevar a cabo un proceso de combustión in situ como método de recobro.

De acuerdo con los resultados, los mejores desempeños para estas pruebas se observaron al adicionar agua y aceite de linaza, que corresponden en otras palabras a una combustión húmeda y a la utilización de un agente de ignición artificial respectivamente. Sin embargo, la combustión con presencia de agua presentó mejores tasas de calentamiento, lo que sugiere que un proceso de combustión in situ húmeda es la mejor opción como proceso de recobro mejorado para este crudo.

Los parámetros cinéticos calculados a través de pruebas ARC, carecen de representatividad, debido a que estas pruebas no consideran las múltiples reacciones que ocurren en el proceso de combustión in situ. Además de ello, la prueba ARC debe complementarse con otra prueba cualitativa como la TGA (termogravimétrica) para el cálculo de los mismos, lo que conlleva a un error, dado que las dos pruebas no son llevadas a iguales condiciones de temperatura y presión.

RECOMENDACIONES

El cálculo de los parámetros cinéticos se debe hacer por medio de pruebas cuantitativas, como pruebas RTO o celdas isotérmicas, e incorporando un modelo de reacción que represente las diferentes reacciones que ocurren en el proceso de combustión in situ.

BIBLIOGRAFÍA

1. GUITIERREZ, D. The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection Projects Based on Laboratory and Numerical Modelling. Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 48, No. 4, pp. 23-34, April 2009.
2. SARATHI, S. Partha. "In Situ Combustion Handbook", BDM Petroleum Technologies. Oklahoma. January 1999
3. MOORE, R.G., MEHTA, S.A., URSENBACH, M.G., and LAURESHEN, C.J., Strategies for Successful Air Injection-Based IOR Processes; paper 235 presented at 7th UNITAR International Conf. on Heavy Crude and Tar Sands, Beijing, October 27 – 30,1998.
4. REN, Y. FREITAG, N.P. MAHINPEY, N. A Simple Kinetic Model for Coke Combustion During an In Situ Combustion (ISC) Process; paper presented at the Petroleum Society's 6th Canadian International Petroleum Conference (56th Annual Technical Meeting), Calgary, Alberta, Canada, June 7 – 9, 2005
5. N. MAHINPEY et al. In situ combustion in enhanced oil recovery (EOR). Tylor & Francis group, LLC. pp 995-1021
6. O. LEVENSPIEL. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial reverté, S.A. E8º ed. 1986.
7. BELGRAVE. J. MOORE, R.G A Comprehensive Approach to In-Situ Combustion Modeling. U. of Calgary. Volume 1, No 1, pp. 98-107. SPE. paper: 20250. April 1993
8. JIA, N. Moore R.G, METHA, S.A. URSENBACH, M.G. HANCOCK, M. Kinetic Modelling of Thermal racking and Low Temperature Oxidation Reactions. Paper presented at the Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, June 10 – 12, 2003. Paper 2003-214

9. SEQUERA, B. Numerical Simulation of In Situ Combustion Experiments Operated under Low Temperature Conditions. Paper presented at the Petroleum Society's 8th Canadian International Petroleum Conference (58th Annual Technical Meeting), Calgary, Alberta, Canada, June 12 – 14, 2007
- 10.H.K. SARMA, N. YAZAWA. Screening of Three Light-Oil Reservoirs for Application of Air Injection Process by Accelerating Rate Calorimetric and TG/PDSC Tests. Journal of Canadian Petroleum Technology, March 2002
- 11.YANNIMARAS D, SPE, and D.L. Tiffin. Screening for in situ combustion at reservoir conditions by accelerating rate calorimeter. Volume 10, N^o 1, pp 36-39 February 1995. Paper 27791-PA
- 12.M. GREAVES et al. Influence of reservoir rock and fluids on crude oil oxidation using an accelerating rate calorimeter. Trans IChemE, Vol 78, part A, pp. 715-719. July 2000
- 13.Burger, J. G., and Sahuquet, B. C.: "Chemical Aspects of In-Situ combustion Heat of combustion and Kinetics," Soc. Pet. Eng. J. (October, 1972), pp. 410-422.
- 14.Adegbesan K.O, Donnelly J.K, Moore R.G, Bennion D.W. Low-Temperature-Oxidation Kinetic Parameters for In-Situ Combustion: Numerical Simulation. SPE Reservoir Engineering, November 1987.
- 15.Hayashitani, M. Thermal cracking models for athabasca oil sands oil. University of Calgary .SPE, paper 7549.

ANEXOS

ANEXO A. DEMOSTRACIÓN EXPRESIÓN DE YANNIMARAS.

- Balance de masa en el equipo ARC:

(Masa que entra) - (Masa que sale) - (Masa que reacciona) = (Masa que se acumula).
 $(0) \qquad \qquad \qquad (0)$

Masa que reacciona = masa que se acumula

$$-r_A V = V \frac{dC_A}{dt} \quad (1)$$

$$-r_{oil} = \frac{dC_{oil}}{dt} \quad (2)$$

Dónde: $-r_{oil} = -r_A$ definida como la velocidad de reacción del reactivo (hidrocarburo) y se define como:

$$-r_{oil} = -K C_{oil}^n p_{O_2}^m \quad (3)$$

dónde K es la constante de Arrhenius, C_{oil} es la concentración del petróleo; p_{O_2} es la presión parcial del oxígeno, V es el volumen del reactor, y “n” y “m” son los órdenes de reacción respetivamente.

Despreciando el efecto de la presión parcial del oxígeno, debido a que éste siempre se encuentra en exceso y reemplazando (3) en (2) se obtiene:

$$\frac{dC_{oil}}{dt} = -K C_{oil}^n \quad (4)$$

Partiendo de la definición de la conversión “X” en términos de la concentración C_{oil}

$$X = \frac{C_0 - C_{oil}}{C_0} \quad (5)$$

$$; \quad C_{oil} = C_0(1 - X) \quad (6)$$

$$\frac{dC_{oil}}{dt} = -C_0 \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

Reemplazando (6) y (7) en (4):

$$C_0 \frac{dX}{dt} = K[C_0(1-X)]^n \quad (8)$$

La ecuación (8) expresa ahora el balance de masa del reactor en términos de la conversión.

Aplicando un balance de energía para un sistema adiabático, se obtiene la conversión en términos de la temperatura (conversión térmica).

$$X = \alpha = \frac{T - T_0}{T_f - T_0} \quad (9)$$

- Balance de Energía

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q + W_s - \sum_{i=1}^n F_{i0}(H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_{rxn})(-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{p_i}} \quad (10)$$

Consideraciones: (Sistema adiabático $Q = 0$),

(No hay trabajo sobre el sistema $W_s = 0$), (Sistema cerrado, flujo $F_{i0} = 0$).

De las consideraciones anteriores el balance de energía se reduce a:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{rxn})(-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{p_i}} \quad (11)$$

Se asume que C_p de la mezcla reaccionante no varía durante la reacción

$$\sum_{i=1}^n N_i C_{p_i} \cong N_{A0} C_{p_s}$$

Entonces el balance de energía se convierte en:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{rxn})(-r_A V)}{N_{A0} C_p} \quad (12)$$

Balance molar para el componente reaccionante

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (13)$$

N_A = número de moles del combustible en el ARC

Despejando dt en el balance de molar para A; $dt = \frac{dN_A}{r_A V}$ (14)

Se expresa la ecuación de balance de energía (ecuación 12) en su forma diferencial

$$dT = \frac{(-\Delta H_{rxn})(-r_A V)}{N_{A0} C_{PS}} dt \quad (15)$$

Reemplazando (14) en (15):

$$dT = \frac{(-\Delta H_{rxn})(-r_A V)}{N_{A0} C_{PS}} \frac{dN_A}{r_A V}$$

Se asume que la entalpia de reacción es independiente de la temperatura y se integra:

$$T - T_0 = \frac{(\Delta H_{rxn})(N_A - N_{A0})}{N_{A0} C_{PS}} \quad (16)$$

La entalpia de reacción ΔH_{rxn} se estima a partir de la ecuación 16 con la condición de frontera, asumiendo que la reacción llega a su finalización a una temperatura final T_f .

$$-\Delta H_{rxn} = C_{ps}(T_f - T_0) \quad (17)$$

Reemplazando (17) en (16):

$$T - T_0 = \frac{-C_{ps}(T_f - T_0)(N_A - N_{A0})}{N_{A0} C_{PS}} \quad (18)$$

La conversión del componente A (combustible) se define como:

$$\alpha = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (19)$$

Reemplazando (19) en (18) y cancelando Cps;

$$T - T_0 = \alpha * (T_f - T_0) \quad ; \quad \alpha = \frac{(T - T_0)}{(T_f - T_0)} \quad (9)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{(T_f - T_0)} \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

Sustituyendo (18),(19) en (20):
$$\frac{C_0}{(T_f - T_0)} \frac{dT}{dt} = K \left[C_0 \left(1 - \frac{T - T_0}{T_f - T_0} \right) \right]^n \quad (21)$$

Reordenado:
$$\frac{dT}{dt} = k C_0^{n-1} (T_f - T_0) \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right)^n \quad (22)$$

ANEXO B. METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS POR MEDIO DE PRUEBAS ARC.

Partiendo de la ecuación de Yanimaras y reordenando:

$$\frac{dT}{dt} = kC_0^{n-1} (T_F - T_0) \left(\frac{T_F - T}{T_F - T_0} \right)^n \quad (1)$$

$$K' = \frac{(T_f - T)^{n-1}}{(T_f - T_0)^n} \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

$$K' = kC_0^{n-1} \quad (3)$$

Datos experimentales de pruebas TGA son usados para obtener k

Por el método de Segal y Fatus (1976) [2]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (5)$$

W_0 : peso inicial

W_f : peso final

W : peso en cada
tiempo

se aplica logaritmo a las ecuación (4), se asume que $\log(da/dt)$ es constante: $\log K$

$$\log(1-\alpha) = \frac{E}{4.575} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\log K}{n} \quad (6)$$

Se grafica $\log(1-\alpha)$ vs $(1/T)$ y se obtiene la energía de activación y el orden de reacción. Luego estos valores son reemplazados en la ecuación (4) para obtener A. Por último se utiliza la ecuación de Arrhenius para encontrar k en el rango de temperatura deseado.

Con los valores de k se calcula K' por medio de la ecuación (3). Graficando K' vs T en escala log se obtiene "n" ecuación (2). La energía de activación y el factor pre exponencial son calculado de la gráfica $\ln K'$ vs $(1/T)$.

$$\ln(K') = \ln(AC_0^n) - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

ANEXO C. PORCENTAJE DE MASA CONSUMIDA DE CRUDO.

Tabla 8. Porcentaje de masa consumida de crudo.

Prueba	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Masa consumida (%)
Prueba 1	202,9	195,5	3,647
Prueba 2	195,8	188,5	3,728
Prueba 3	232,8	228,9	1,675
Prueba 4	204,2	202,3	0,931
Prueba 5A	210,6	109,0	48,24
Prueba 5B	196,2	136,5	30,4
Prueba 5C	225,8	109,5	51,5
Prueba 6A	203,1	192,9	5,02
Prueba 6B	209,1	190,6	8,85
Prueba 7	199,9	116,5	41,7
Prueba 9	146,3	62,18	57,5