

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS,
COMBINADAS CON EL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*,
SOBRE UN CRUDO EXTRAPESADO DE LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO)**

Presentado ante la Ilustre

Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Amaro S., Jesús D.

Para optar al Título

de Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS, COMBINADAS CON EL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*, SOBRE UN CRUDO EXTRAPESADO DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO)

TUTOR ACADÉMICO: Prof. René Rojas

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Susana Martínez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por el Br. Amaro S., Jesús D.

Para optar al Título
de Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2013

Caracas, noviembre del 2013

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Jesús Amaro, titulado:

“Estudio del efecto de nanopartículas, combinadas con el proceso de combustión *in situ*, sobre un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Petróleo, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Violeta Willis

Jurado




Prof. Alberto Vegas

Jurado



Prof. René Rojas

Tutor Académico



Dra. Susana Martínez

Tutor Industrial



DEDICATORIA

A mis padres Nelly Seijas de Amaro y Pedro Amaro, por darme la vida y brindarme el estímulo y apoyo necesario para seguir adelante en mi carrera.

A mi hermano Arturo Amaro por estar pendiente de mí en las buenas y en las malas, y enseñarme a valorar las cosas.

En memoria de mis tíos Amado y Freddy Seijas que dios los tenga en su gloria. Los objetivos fueron alcanzados tíos.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** ante todo por darme la oportunidad de disfrutar y estudiar esta carrera y por permitirme mantener una actitud positiva ante todo reto y cumplir las metas que me he trazado.

A **mis padres y mi hermano** por sus consejos y sus visiones, son mi ejemplo de trabajo y esfuerzo por brindarme el apoyo incondicional de principio a fin durante estos 5 años de carrera, de ustedes he aprendido a levantarme luego de caer y empezar de nuevo si es necesario. A mi novia **Yoli** por ofrecerme su amor y cariño y aconsejarme en los momentos buenos y malos.

A **mis tías Omaira, Marlene y Ana, mi tío Amado, mi abuela Juanita y mis primos Luis y Luigui** que me brindaron su casa para culminar mis estudios en Caracas y me apoyaron con cariño en todo lo que podían. A **mis padrinos José, Miguel y Rosaura** que me dieron amor y que me ayudaron notablemente en obtener mi computadora portátil que gracias a ella pude realizar mis trabajos escritos.

Gracias a la **Universidad Central de Venezuela**, la primera casa de estudios del país que me dio una segunda casa para estos años de estudio y me brindó mi educación profesional. Así como a los **profesores** que colaboraron significativamente en mi formación como ingeniero tanto los de **escuela de Petróleo** y los del ciclo **básico** como los del **núcleo de Cagua** en los primeros 3 semestres de carrera, fueron de gran ayuda.

A mis **compañeros en general** de la escuela de petróleo que tanto me ayudaron y que desde Cagua estuvimos juntos estudiando como **Eliamayri Irima, Guillermo Ramírez, Pedro Loreto y Fernanda Velásquez**. Nos vemos en la Industria Petrolera y en cualquier parte del mundo, mucho éxito amigos colegas.

Un agradecimiento especial a mi cotutor de laboratorio en PDVSA-Intevep **Arturo Mendoza**, por guiarme en dirección correcta hacia la culminación exitosa de

este proyecto, a mis tutores del trabajo especial de grado como son la **Dra. Susana Martínez y el Prof. René Rojas**, gracias a los tres por darme su ayuda, paciencia y generosidad en el momento en que las necesité. Hago extensivo mi agradecimiento a todo el equipo de **PDVSA - Intevp**, por tomarse el tiempo de colaborar conmigo en todo y en las pruebas de laboratorio, lo más importante, específicamente a **Ronny Correia, Dixon Arellano, Deivi Oliveros, Oswaldo Albornoz, María Llamado Hiler Pereira y Gaudy Rodríguez**. Así como mis amigos tesistas y pasantes **Carlos Rodríguez, Jarek Bolívar y Roxana Ferreira**, gracias a todos.

Amaro S. Jesús D.

**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS,
COMBINADAS CON EL PROCESO DE COMBUSTIÓN *IN SITU*,
SOBRE UN CRUDO EXTRAPESADO DE LA FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO (FPO)**

Tutor Académico: Prof. René Rojas. Tutor Industrial: Dra. Susana Martínez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo

Año 2013, 170 p.

Palabras claves: combustión *in situ*, crudos extrapesados, nanopartículas, catalizador ultradisperso, mejoramiento, pruebas catalíticas, Faja Petrolífera del Orinoco (FPO).

Resumen: El presente trabajo considera la aplicación de un catalizador ultradisperso líquido nanoestructurado para mejorar el proceso de combustión progresiva *in situ*, sobre un crudo extrapesado de 8,5° API de la FPO en Venezuela, mediante nanopartículas por las reacciones generadas en el proceso. El catalizador base fue formulado como una nanoemulsión inversa con el precursor catalítico en su punto de saturación, y ésta fue mezclada con el crudo para ser introducida posteriormente en celdas para pruebas de combustión previamente empacadas con arena de yacimiento y saturadas con agua de formación. Se realizaron 5 pruebas, 3 térmicas (proceso de combustión convencional) y 2 catalíticas (agregando la nanoemulsión). Los resultados de las pruebas catalíticas evidenciaron un alto mejoramiento en el crudo, específicamente tanto en la viscosidad original del crudo como en su gravedad API, influyendo considerablemente en la movilidad del crudo a la hora de producirse. Otras ventajas observadas son: el aumento de las fracciones de saturados y aromáticos, la disminución de las fracciones de resinas y asfaltenos, alta generación de compuestos livianos, además de un incremento de hasta 93% de factor de recobro del crudo en el área contactada, promoviendo estabilidad de la combustión en los picos de temperaturas, en las velocidades del frente y en las concentraciones de CO, CO₂ y N₂, dándole al crudo un alto valor agregado en el mercado.

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABLAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
2. JUSTIFICACIÓN.....	4
3. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	5
4. OBJETIVOS.....	12
4.1 Objetivo General.....	12
4.2 Objetivos Específicos.....	12
5. ALCANCE.....	13
6. LIMITACIONES.....	14
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO.....	15
1. METODOS DE RECUPERACIÓN MEJORADA.....	15
1.1 Metodos Térmicos de Recuperación Mejorada.....	16
2. COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>	16
2.1. Procesos de Combustión <i>In situ</i>	17
2.1.1. <i>Combustión Progresiva</i>	17
a) Combustión Seca.....	17
b) Combustión Húmeda.....	22
2.1.2. <i>Combustión Inversa</i>	24
2.2. Ventajas de la Combustión <i>In situ</i>	26
2.3. Características del yacimiento vinculadas con Combustión <i>In situ</i>	27
2.3.1. <i>Factores Favorables</i>	27
2.3.2. <i>Factores Riesgosos</i>	28
2.4. Reacciones Químicas Asociadas a la Combustión <i>In situ</i>	28

2.4.1. Oxidación a Baja Temperatura (LTO).....	29
2.4.2. Reacciones de Pirólisis.....	30
2.4.3 Oxidación a Alta Temperatura (HTO).....	32
2.4.4. Cinética de Reacciones.....	34
2.4.5. Factores que Afectan las Reacciones de Oxidación.....	34
2.5. Pruebas a Nivel de Laboratorio en Tubos Combustión.....	35
a) Relación atómica Hidrógeno/Carbono del crudo quemado.....	37
b) Relación Oxígeno/Combustible.....	37
c) Relación Aire/Combustible.....	37
d) Requerimiento de combustible.....	37
e) Requerimiento de aire.....	37
f) Crudo quemado.....	37
g) Exceso de Aire.....	38
3. CATÁLISIS Y SU USO EN LA COMBUSTIÓN <i>IN SITU</i>	38
3.1. Influencia de Aditivos Catalíticos en el Proceso de Combustión <i>in Situ</i>	38
3.1.1. Efecto Catalítico en la Combustión <i>in situ</i>	39
3.2. Emulsiones.....	40
3.2.1. Macroemulsiones.....	42
3.2.2. Nanoemulsiones.....	42
3.2.2.1. Métodos de Preparación de Nanoemulsiones.....	43
a) Métodos de Dispersión / Alta Energía.....	43
b) Métodos Fisicoquímicos / Baja Energía.....	43
3.2.2.2. Importancia de las Nanoemulsiones.....	44
3.2.2.3. Alcance de Nanopartículas y Definición.....	45
3.3. Descripción del Área en Estudio.....	47
CAPÍTULO III	
MARCO METODOLÓGICO.....	50
1. Diseño de la Investigación.....	50
2. Niveles de Investigación.....	50
3. Definición de Variables.....	50

4. Población o muestra.....	51
5. Instrumentos.....	51
6. Análisis de Datos.....	52
6.1.CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SELECCIONADO.....	52
6.1.1. Propiedades y Composición de los Fluidos y Arena a utilizar.....	53
7. Procedimiento.....	56
7.1. FORMULACIÓN DE LA NANOEMULSIÓN CATALÍTICA.....	56
7.2. PRUEBAS DE COMBUSTIÓN.....	57
7.2.1. Empacado de la Celda.....	59
7.2.2. Medición de Permeabilidad al Gas.....	60
7.2.3. Saturación de la Celda con Agua y Medición de Permeabilidad.....	62
7.2.3.1. Saturación con Agua.....	63
7.2.3.2. Medición de Permeabilidad al Agua.....	64
7.2.4. Saturación de la Celda con Crudo y Medición de Permeabilidad.....	64
7.2.4.1. Saturación con Crudo.....	65
7.2.4.2. Medición de Permeabilidad efectiva al Crudo.....	67
7.2.5. Aislamiento Térmico de la Celda.....	67
7.2.6. Montaje de la Celda y Realización de la Prueba.....	70
7.2.6.1. Montaje de la Celda.....	70
7.2.6.2. Apertura de Camino.....	73
7.2.6.3. Rampa de Calentamiento.....	74
7.2.6.4. Ignición del Frente.....	75
7.3. ANÁLISIS POST-PRUEBA.....	76
7.3.1. Medición de Contenido de Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S).....	76
7.3.2. Separación del Agua Libre y del Crudo o Mezcla.....	77
7.3.3. Medición de Viscosidad.....	77
7.3.4. Medición de Densidad.....	77
7.3.5. Análisis SARA, Destilación Simulada, ICP (Fe, Ni, V), Carbono e Hidrógeno y Azufre total.....	78
7.3.6. Desempaque de la Celda.....	78

7.3.7. Separación del Agua Emulsionada en el Crudo o Mezcla.....	78
7.3.8. Análisis de los Gases.....	78
CAPITULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.....	80
1. PROPIEDADES DEL MEDIO POROSO.....	81
2. VISCOSIDAD.....	84
3. GRAVEDAD API.....	90
4. RECOBRO.....	93
5. PERFILES DE TEMPERATURA.....	98
6. GASES DE COMBUSTIÓN.....	106
7. PARÁMETROS ESTABILIZADOS DEL PROCESO.....	114
7.1. Relación Hidrógeno/Carbono (H/C).....	120
7.2. Relación Oxígeno/Combustible y Aire/Combustible (m ³ /Kg).....	122
7.3. Oxígeno (O ₂) Consumido (%).....	122
7.4. Requerimiento de combustible (Kg/m ³) y de Aire (m ³ CN/m ³).....	123
8. PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS LIVIANOS.....	125
9. ANÁLISIS SARA (SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFALTENOS) Y DESTILACIÓN SIMULADA DEL PRODUCTO LÍQUIDO..	130
10. PRODUCCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S).....	138
CAPITULO V	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	142
1. CONCLUSIONES.....	142
2. RECOMENDACIONES.....	145
BIBLIOGRAFÍA	146
APÉNDICE 1	150
CÁLCULOS TÍPICOS.....	151
APÉNDICE 2	169

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 1: Esquema de las ubicaciones de las diferentes zonas del proceso de combustión <i>in situ</i> seca desde el pozo inyector al productor.....	19
Figura N° 2: Visualización de las emulsiones simples	41
Figura N° 3: Gotas de agua sobre una superficie de madera tratada con BASF "Spray Lotus".....	46
Figura N° 4: Ubicación geográfica de la FPO en Venezuela y distribución de sus bloques de estudio y desarrollo.....	47
Figura N° 5: Organización de las principales compañías mixtas que trabajan en diversas áreas de la exploración, explotación y producción de crudo en la FPO	49
Figura N° 6: Equipos necesarios utilizados en parte del análisis experimental.....	51
Figura N° 7: Celda utilizada en el proceso de combustión.....	58
Figura N° 8: Esquema del empacado de la celda.....	59
Figura N° 9: Montaje para el empacado de la celda.	60
Figura N° 10: Diagrama de Flujo del Proceso para la medición de permeabilidad al nitrógeno.	61
Figura N° 11: Pantalla de la bomba utilizada en el proceso.	62
Figura N° 12: Diagrama de Flujo del Proceso para la saturación y medición de la permeabilidad al agua.	63
Figura N° 13: Diagrama de Flujo del Proceso para la saturación y medición de permeabilidad al crudo.....	66
Figura N° 14: Colocación de termocuplas externas o de pared.....	68
Figura N° 15: Colocación de mantas eléctricas.....	69
Figura N° 16: Colocación del aislante térmico.....	69
Figura N° 17: Diagrama de Flujo del sistema para la realización de las pruebas.....	70
Figura N° 18: Imagen del programa para el control del proceso de Combustión <i>In Situ</i>	72
Figura N° 19: Micrografía del Flash 2 de P4.....	80
Figura N° 20: Micrografía de Arena con Coque de P3	81

Figura N° 21: Valores de las variaciones de viscosidades de todas las fracciones líquidas extraídas en cada una de las etapas de las pruebas de combustión.....	85
Figura N° 22: Viscosidades en las Etapas finales (Flash 5-Flash7) de la combustión.	88
Figura N° 23: Variación de la gravedad API a lo largo de las pruebas de combustión.	90
Figura N° 24: Recuperación de fluidos para cada prueba de combustión.....	94
Figura N° 25: Recuperación de crudo o mezcla para cada prueba de combustión...	94
Figura N° 26: Comportamiento del FR acumulado de crudo en las etapas de combustión para todas las pruebas.....	96
Figura N° 27: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de PC.....	98
Figura N° 28: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P1.	99
Figura N° 29: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P2.	100
Figura N° 30: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P3.	101
Figura N° 31: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P4.	102
Figura N° 32: Concentraciones de Gases de Combustión en PC.....	108
Figura N° 33: Concentraciones de Gases de Combustión en P1.	109
Figura N° 34: Concentraciones de Gases de Combustión en P2.	110
Figura N° 35: Concentraciones de Gases de Combustión en P3.	111
Figura N° 36: Concentraciones de Gases de Combustión en P4.	112
Figura N° 37: Variación de la temperatura registrada por una termocupla en función del avance del frente de combustión.	116
Figura N° 38: Comportamiento de los diferentes registros de temperatura para cada termocupla a lo largo de la celda durante el avance de la combustión.	116
Figura N° 39: Celda post combustión y apariencia de la arena luego de finalizar las pruebas.	117
Figura N° 40: Producción de compuestos livianos en las pruebas de combustión..	125
Figura N° 41: Distribución de producción de los compuestos livianos..	127
Figura N° 42: Distribución según la producción los alifáticos y olefinas.....	128
Figura N° 43: Distribución por producción de compuestos lineales y	

ramificados.....	128
Figura N° 44: Análisis SARA para únicamente el flash 6 de las pruebas.....	133
Figura N° 45: Destilación simulada para P1.....	135
Figura N° 46: Destilación simulada para P2.....	135
Figura N° 47: Destilación simulada para P3.....	136
Figura N° 48: Destilación simulada para P4.....	136
Figura N° 49: Producción de H ₂ S para las pruebas realizadas.....	138
Figura N° 50: Producción de Azufre para la prueba catalítica P3.....	140
Figura N° 51: Gráfico Q vs ΔP de la permeabilidad al agua para la prueba P1.....	156
Figura N° 52: Visualización de la Nanoemulsión al momento de su agitación.....	169
Figura N° 53: Micrografía por óptica de la emulsión luego de 30 minutos de agitación.....	170
Figura N° 54: Micrografía por óptica de la emulsión luego de 1 hora de agitación.....	170

LISTA DE TABLAS

Tabla N° 1: Resumen de proyectos de combustión <i>In Situ</i> en Venezuela	7
Tabla N° 2: Propiedades del crudo original y de las mezclas con el crudo, seleccionadas a partir de un campo de la FPO.....	53
Tabla N° 3: Propiedades del agua de yacimiento formulada y la que fue extraída de las pruebas 1 y 2 luego de saturar y medir permeabilidad al agua.....	54
Tabla N° 4: Composición de la arena de yacimiento seleccionada y la que fue extraída de la prueba 1 luego de saturar y medir permeabilidad al agua	55
Tabla N° 5: Propiedades de la roca calculadas en cada una de las celdas utilizadas en las pruebas.....	82
Tabla N° 6: Volumen y saturaciones de los fluidos en las celdas de las pruebas.....	83
Tabla N° 7: Valores de las variaciones de viscosidades de todas las fracciones líquidas extraídas en cada una de las etapas de las pruebas de combustión	83
Tabla N° 8: Variación de la gravedad API a lo largo de las pruebas de combustión..	91
Tabla N° 9: Comportamiento del factor de recobro acumulado de crudo en las etapas de combustión para todas las pruebas	96
Tabla N° 10: Variación de Picos de temperatura para cada prueba de combustión..	103
Tabla N° 11: Tiempo en realizarse cada prueba desde el momento de la ignición hasta el cierre del aire.....	103
Tabla N° 12: Variación del agua producida gaseosa para cada prueba.	114
Tabla N° 13: Variación de los tiempos, distancia y velocidades estables con su respectivo pico de temperatura para cada prueba de combustión.....	118
Tabla N° 14: Concentraciones Normalizadas estables de los Gases de Combustión y sus respectivos volúmenes en la zona estabilizada.....	119
Tabla N° 15: Parámetros estabilizados para cada una de las pruebas de combustión realizadas.....	120
Tabla N° 16: Composición de Saturados para cada prueba realizada.....	130

Tabla N° 17: Composición de Aromáticos para cada prueba realizada.....	131
Tabla N° 18: Composición de Resinas para cada prueba realizada.....	131
Tabla N° 19: Composición de Asfaltenos para cada prueba realizada.....	132
Tabla N° 20: Calibración del sensor de presión para la medición de permeabilidad al agua de la prueba P1	155
Tabla N° 21: Valores experimentales de caudal y caída de presión.....	155
Tabla N° 22: Velocidad del frente para la prueba P1.....	157

INTRODUCCIÓN

Actualmente, es de gran importancia para la industria petrolera el campo de los crudos pesados y extrapesados, debido al agotamiento de las reservas de crudos livianos y medianos, por ello, en Intevep se han orientado esfuerzos hacia su exploración, extracción, explotación, mejoramiento y refinación. Esto fundamentalmente debido a que las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados a nivel mundial las posee Venezuela en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), siendo necesario estudiar y desarrollar tecnologías que permitan incrementar en recobro promedio de este tipo de crudos, porque su producción es de vital importancia para la economía nacional. Las tecnologías existentes en tal sentido se dividen en dos categorías: térmicas y/o catalíticas (Ames, 1995).

La Combustión *In Situ*, se encuentra dentro de los métodos térmicos de recuperación mejorada, desarrollada con el objeto de facilitar la movilidad del crudo pesado y extrapesado, a través de la disminución de su viscosidad y aumentando su gravedad API, propiedades que se logran, entre otros procedimientos, al inyectar aire comprimido y quemar el crudo, generando calor y liberando los componentes más volátiles y livianos, ya que la reacción es exotérmica. En este proceso de combustión, se obtiene como subproducto coque, el cual funge, al mismo tiempo, como combustible permitiendo mantener el frente de combustión (Sarathi, 1999).

La vía catalítica representa un desafío en la actualidad, ya que los catalizadores convencionales no han dado resultados sólidos hasta ahora para este tipo de crudo, debido a los problemas de transferencia de calor y de transporte de masa que se presentan (Abuhesa, M. y Hughes, R., 2008). Se hace necesario fabricar sistemas catalíticos capaces de coadyuvar en la transformación de los crudos extrapesados de manera eficiente y convertirlos así en productos de mayor valor agregado que cumplan con los estándares de calidad (Ramírez, 2007).

Sobre la base de las consideraciones anteriores, se han realizado estudios donde se combina el proceso de combustión con aditivos, que mejoran el efecto que

tiene dicho proceso térmico sobre la calidad y cantidad de los productos de reacción (Reyes, 2010). Estas sustancias por lo general han sido catalizadores sólidos porosos basados en uno o múltiples metales de transición (Ramírez, 2007), sin embargo, también están en estudio los catalizadores líquidos (Reinoza, 2012).

En este trabajo especial de grado, se plantea la combustión como base para el mejoramiento de una muestra de crudo extrapesado procedente de la FPO empleando un sistema de reacción que simula físicamente las condiciones del yacimiento a escala de laboratorio. Además, el proceso será combinado con un aditivo que para este caso es una nanoemulsión contentiva del precursor catalítico, basada en un metal de transición, con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de combustión y aprovechar al máximo la mayor cantidad de sitios activos disponibles.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La combustión *in situ* se presenta como una de las alternativas tecnológicas para recuperar el crudo pesado y extrapesado de los yacimientos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). No obstante, incrementar el factor de recobro se ha vuelto cada vez más complicado, principalmente por las características físicas del crudo, que es extremadamente viscoso y de movilidad limitada, incluso cuando se provocan caídas de presión en los pozos de producción. Una opción para incrementar esta movilidad de manera notable es aumentar significativamente la temperatura del crudo, condiciones que generan gases contaminantes, lo que dificulta mantener un ambiente limpio en los alrededores.

La combustión convencional mejora considerablemente las características fisicoquímicas del crudo y el factor de recobro, pero este proceso pudiese no ser lo suficientemente rápido, ya que no posee algún agente que imprima velocidad al frente de combustión con el fin de lograr tiempos de reacción cortos. Es por ello que se trabaja en la optimización del proceso a través del uso de aditivos, por ejemplo catalizadores (sólidos o líquidos) que aceleren la reacción de combustión, promoviendo un quemado más eficaz que el convencional, justo en el área de contacto entre el crudo y el aire, creando mayor cantidad de coque, que a su vez se convierte en combustible para mantener el frente de combustión.

Es de resaltar que existen diferentes tipos de combustión, a saber, la combustión progresiva, la combustión reversa y la combustión húmeda. De todas ellas, la modalidad menos riesgosa para el yacimiento es la combustión progresiva, por ello es la base de este trabajo de grado. En esta tecnología, el barrido del crudo se lleva a cabo en una sola dirección, permitiendo que el frente no se regrese y se mantenga estable; en cambio la combustión reversa pudiese ocasionar taponamiento

permanente en el yacimiento porque el crudo comienza su combustión en el pozo de producción y se mueve hacia el inyector, contracorriente al flujo de fluido, lo que provoca que parte del coque generado no se quemara como combustible y se aloje en los poros; por otra parte en la combustión húmeda, las tasas óptimas de agua necesarias a inyectar son muy difíciles de determinar, ya que se ven afectadas por las heterogeneidades del yacimiento, además de que dicha agua debe ser compatible con el agua de la formación del yacimiento y su litología de manera que no reaccione.

Por lo antes expuesto, es clara la necesidad de continuar trabajando para optimizar el proceso de combustión *in situ* progresiva, acelerándolo con catalizadores, con el fin de incrementar el factor de recobro y mejorar la calidad de los productos.

2. JUSTIFICACIÓN

Es conocido que la combustión *in situ* promueve un incremento sustancial del factor de recobro en comparación con otros procesos de recuperación mejorada (ya sean térmicos, químicos o de gas miscible), alcanzando más de un 60 % (Moore, 1998), y al acelerar su reacción a través del uso de catalizadores, dicha combustión pudiese arrojar resultados aún más favorables. Como se mencionó, los catalizadores convencionales no han resultado apropiados para tratar crudos pesados, por ello se propone emplear un catalizador fluido ultradisperso, el cual será preparado en una matriz propia de una corriente del destilado de crudo pesado y que por ello posee gran afinidad con el material a tratar, lo que redundará en una excelente dispersión y homogeneización del catalizador en el medio. Al combinar el catalizador ultradisperso basado en un metal de transición en forma de nanoemulsión inversa (que tendrá gotas de agua de tamaño nanométrico, donde estará disuelto el precursor catalítico) se pretende aprovechar la posibilidad de generar nanopartículas *in situ* con capacidad para acelerar la velocidad de la reacción de combustión y posiblemente mejorar las características fisicoquímicas del crudo extrapesado. Se emplearán nanopartículas con la idea de aprovechar al máximo la mayor cantidad de sitios activos disponibles, los cuales se incrementan al disminuir el tamaño de gota.

3. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

La combustión *in situ* es un proceso de recuperación de petróleo atractivo y es capaz de recobrar un alto porcentaje de petróleo en su medio natural (*in situ*), siempre que el proceso sea diseñado correctamente e implementado en un yacimiento adecuado (Sarathi, 1999).

A continuación se presentan las reseñas históricas sobre el proceso de Combustión *In Situ* (CIS) y estudios específicos que se han realizado:

La Combustión *In Situ* es la técnica de recuperación térmica más antigua, los primeros proyectos en esta área datan de mediados de la segunda década del siglo XX. Según Lewis (1916) los operadores de un campo en Ohio (EEUU) crearon la práctica de la inyección de aire caliente dentro de la formación productora para mitigar los problemas de deposición de parafinas. Al realizar una inyección prolongada del aire caliente en el yacimiento, esto resultó en la autoignición del crudo *in situ*. Lewis (1917) lo atribuyó a la presencia de CO₂ y al bajo contenido de oxígeno del gas producido para la reacción química entre el crudo *in situ* y el oxígeno del aire.

En 1930, Osgood en su trabajo “Increasing the recovery of Petroleum” presentó las historias de casos detallados de procesos de inyección de aire entre 1915 a 1925. Al hablar del proyecto de inyección de aire, la empresa Empire Company señaló en 1925 que solo el 60% del aire introducido era recuperado y que este gas consistía principalmente de dióxido de carbono y nitrógeno, mientras que el oxígeno había reaccionado en el yacimiento, este cambio fue interpretado como un proceso de combustión lenta (Sarathi, 1999).

En 1947, Magnolia Petroleum Company y Sunclair Oil and Gas Company comenzaron a hacer investigaciones a escala de laboratorio para comprender los parámetros que controlaban el proceso de Combustión *In Situ*. Tanto las investigaciones de los laboratorios de Magnolia como Sunclair culminaron en pruebas piloto de campo en Oklahoma. Estas pruebas piloto realizadas en 1950

fueron exitosas y encaminaron un rápido desarrollo de esta tecnología para mejorar el factor de recobro de petróleo (Sarathi, 1999).

En 1965 en Canadá, la empresa Crescent Point Energy Trust utilizó Combustión *In Situ* en tres proyectos, obteniendo una producción de 6250 BPD. El proyecto abarcó un área de 32,5 km², con 25 pozos inyectoros y 78 pozos productores, todos verticales. El yacimiento tenía una porosidad de 26%, una permeabilidad entre 930 y 1265 mD y una profundidad de 2900 pies, conteniendo un crudo de 18 °API (Sarathi, 1999).

A partir de 1970 en Estados Unidos se activó un proyecto en el campo Bellevue, el cual se llevó a cabo en un área de 0,8 Km², con 15 pozos inyectoros y 90 pozos productores verticales. Las características del yacimiento eran: porosidad 32%, permeabilidad 650 mD, crudo de 19 °API y una producción de 400 BPD, obtenida a una profundidad de 400 pies.

En el lapso comprendido desde 1959 hasta 1977 en Venezuela se han llevado a cabo 4 proyectos de Combustión *In Situ* en los campos Miga, Tía Juana, Melones y Morichal. Los resultados de estos 4 proyectos pueden ser resumidos de la siguiente manera (Villalba, 1994):

- Los problemas más comunes fueron la corrosión y las altas temperaturas en los pozos productores.
- La dirección hacia donde se movía el frente de combustión fue guiada esencialmente por las características del yacimiento.
- El crudo producido fue mejorado en alrededor 4 °API, y la viscosidad fue reducida sustancialmente.
- Los precios del crudo de la época y los altos costos de mantenimiento de la planta compresora hicieron de estos proyectos antieconómicos.

En la Tabla N° 1 se presenta un resumen de los proyectos de combustión *In Situ* en Venezuela.

Tabla N° 1: **Resumen de proyectos de Combustión *In Situ* en Venezuela**

Proyecto	Inicio (año)	Profundidad (pies)	Recuperación (%)	°API	Viscosidad (cP)
Tía Juana	1959	1585	50%	12-16	500
Morichal	1960	4000	60%	9-12	400-1850
Miga	1964	4050	25%	13-14	280-430
Melones	1977	3000	-	10-12	50

Estos proyectos no resultaron convincentes, debido a que el estudio preliminar no fue exhaustivo, además para la época no se contaba con los avances tecnológicos de hoy en día y por lo tanto la técnica no resultó atractiva como para proseguir con su implementación en los yacimientos venezolanos.

En India, desde 1991, la empresa ONGC (Oil and Natural Gas Corporation Ltd) ha venido aplicando la tecnología de Combustión *In Situ* en los campos Balol, Lanwa, Santhal y Bechraji, mientras que en China desde 1996 la empresa China Nacional de Petróleo (CNPC), ha aplicado la tecnología en el yacimiento Kerxing, con buenos resultados (Sarathi, 1999).

A pesar de la larga historia de la Combustión *In Situ* y el éxito comercial de muchos proyectos en campo, el proceso no ha encontrado una amplia aceptación entre los operadores y diferentes empresas, debido al excesivo número de fallas en los estudios iniciales (Lewis, 1916; Osgood, 1930). La mayoría de estos fracasos pueden atribuirse a la inadecuada aplicación del proceso en pobres prospectos, es decir, que no han sido aplicados en yacimientos en donde se presumía una gran acumulación de hidrocarburos recuperables (Sarathi, 1999).

Las causas más comunes de las fallas de las pruebas piloto realizadas, han sido por la falta de continuidad del yacimiento, canalización o desviación (*bypassing*) del aire inyectado, las pobres características de la combustión del crudo, la capacidad de compresión insuficiente, conduciendo esto al fracaso de los proyectos (Sarathi, 1999).

Tomando en cuenta la tecnología más actual en la planificación, implementación, operación y administración de la inyección de aire (*fireflood*), el operador puede minimizar el riesgo de fallas en dicho proceso.

El análisis de los proyectos exitosos (Magnolia Petroleum Company y Sunclair Oil and Gas Company, 1947; Crescent Point Energy Trust, 1965), indica que el proceso es aplicable a una amplia gama de yacimientos, y las posibilidades de fallas pueden ser minimizadas a través de la selección cuidadosa del yacimiento y la adopción de prácticas prudentes de ingeniería.

El proceso de Combustión *In Situ* ha sido exitoso a nivel mundial con recuperación adicional superior al 45% en proyectos como en India, Rumania, China, entre otros (Sarathi, 1999).

Todos los antecedentes antes expuestos se refieren al uso de pozos verticales, pero en la actualidad existe una nueva alternativa donde se propone un arreglo que comprende el uso de un pozo vertical para la inyección de aire y un pozo horizontal para la producción, uno de estos arreglos se patentó con el nombre de THAI (Toe-to-Heel Air Injection). Este nuevo esquema se comenzó a reportar a partir de 1991 en Canadá y fue desarrollado con la iniciativa de mejorar los crudos en el subsuelo a través del craqueo térmico y algunas transformaciones controladas por reacciones. El recobro de crudo en este proceso se obtiene por el drenaje gravitacional favorecido por el pozo horizontal sumado al efecto de la combustión, lo que permite recobrar mayor cantidad de crudo. Esta tecnología fue patentada en Canadá.

Una variación del proceso anterior, es el proceso Capri el cual cuenta con el mismo arreglo de un pozo inyector vertical y un pozo productor horizontal pero con la variante de que en el pozo productor se encuentra un catalizador (NiMo y CoMo) que permite la mejora sustancial del crudo (Xia y Greaves, 2002). Este proceso ya se aplicó en una prueba piloto en Whitesands, Canadá.

Al igual que el proceso Capri existen varias investigaciones que proponen el uso de catalizadores en el proceso de Combustión *In Situ* para buscar la mejora en el subsuelo del crudo y así evitar los altos costos en el uso de diluyente. Este tipo de tecnología ha venido tomando mucho auge en los últimos tiempos debido a las grandes reservas de crudo extrapesado y bitumen que se encuentran en Venezuela y Canadá, respectivamente.

En 1996, Weissman indicó que con la adición de un catalizador de níquel/alúmina usando un crudo de 18 °API, se incrementó en 8 puntos la gravedad API y se removió el 50% de azufre en el crudo producido (Weissman, 1996). Una respuesta similar fue reportada por Moore y colaboradores en 1999 y 2008 respectivamente.

En 2005, He, Chen y colaboradores reportaron la aplicación de aditivos de sales metálicas para mejorar el rendimiento de la combustión, mediante la propuesta de intercambiar dichas sales con arcilla como mecanismo para crear sitios activos que mejoren las reacciones de oxidación y de combustión entre el crudo y el oxígeno. Además, evaluaron las superficies de arena y arcilla con escaneos de microscopía electrónica para verificar el intercambio de cationes y la alteración de las propiedades de superficie por las sales metálicas. Al finalizar los experimentos concluyeron que los aditivos catalíticos que modifican la cinética de la reacción de oxidación aportaron en el rendimiento promedio de un proceso de combustión.

En 2007, Ramírez y colaboradores, reportaron el uso de un catalizador líquido basado en molibdeno, cobalto, níquel y hierro en pruebas de laboratorio. Este catalizador órgano-metálico fue mezclado previamente con el crudo pesado de 12,5

°API a razón de 750 ppm. Los resultados obtenidos mostraron las ventajas del uso de catalizadores en relación con el proceso de combustión convencional, ya que se observó un incremento en la producción de crudo, un frente de combustión más rápido, mayor eficiencia en la combustión y mayores temperaturas en el comienzo de la combustión.

En 2008, Ramírez y colaboradores, realizaron el mismo tipo de experimento, pero esta vez usando una mezcla de un catalizador basado en una solución iónica de níquel (500 ppm), con el mismo crudo del experimento anterior; los resultados obtenidos reflejaron una importante reducción de la viscosidad, un incremento en la recuperación de crudo de 77,67% a 85%, un frente de combustión más rápido, una mayor eficiencia en el proceso, requiriendo menor cantidad de aire por cantidad de hidrocarburo y obteniendo mayores temperaturas en el proceso (alrededor de 600 °C) reduciendo además el contenido de azufre, resinas y asfáltenos en el crudo producido.

En 2008, Abuhesa y Hughes, realizaron un estudio para la comparación entre el proceso de Combustión *In Situ* convencional y el proceso de Combustión *In Situ* con el uso de catalizadores. En este estudio utilizaron un crudo de 19,8 °API y ejecutaron experimentos con y sin catalizador, además de evaluar la inyección de agua junto con el aire, lo que se denomina combustión húmeda. Los resultados mostraron que la presencia de catalizador promovía las reacciones de combustión y el crudo resultante fue mejorado en un máximo de 11 puntos en su gravedad API, sin embargo encontraron que la mayor cantidad de crudo recuperado se logró durante la combustión húmeda sin catalizadores, mientras que la menor recuperación se observó durante la combustión con solo la inyección de aire y el uso de catalizadores. El equipo donde realizaron las pruebas consistía en un tubo cilíndrico de acero inoxidable 316, de 53 cm de altura y 5,3 cm de diámetro interno, utilizando un catalizador basado en cobalto y molibdeno (CoMo), que se colocó a la salida del tubo para que el crudo producido pasara por esa etapa de catalizador.

En 2009, Picasso y colaboradores, estudiaron por primera vez el uso de una serie de catalizadores nanoestructurados, pero en este caso para la eliminación de n-hexano por combustión. Además, el método sol-gel fue el aplicado en este trabajo para sintetizar las nanopartículas del metal utilizado. Encontraron que las nanopartículas fueron menos activas que el mismo material en estado másico, y lo atribuyeron a la alta dispersión de las nanopartículas en el soporte.

Por último en Intevp, Reyes (2010) utilizó un catalizador de matriz FCC en Combustión *In Situ* a través de pruebas de desplazamiento, obteniendo excelentes valores de estabilidad de la combustión y disminución de viscosidades, no obstante por ser un catalizador sólido su homogeneización en el crudo no fue la más adecuada. Por esa razón Reinoza (2012), usó catalizadores líquidos basados en un metal con propiedades craqueantes y un agente hidrogenante en arena de yacimiento, para que se dispersara de una manera más adecuada en el medio de la carga de crudo. De igual manera Rodríguez (2012), hizo el mismo estudio que Reinoza con la diferencia de que utilizó variaciones de agua destilada y arena sintética o inerte.

La innovación en este Trabajo Especial de Grado para las pruebas de Combustión *In Situ*, es la aplicación de un catalizador líquido ultradisperso constituido por una sal de un metal de transición como precursor que se encontrará en la fase agua en una nanoemulsión inversa, con el propósito de obtener mayor dispersión de las nanopartículas generadas y a la vez una mayor cantidad de sitios catalíticos activos. De esta manera se vislumbra un futuro potencial para la recuperación mejorada de petróleo empleando Combustión *In Situ*, pero más satisfactoria desde el punto de vista catalítico.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Estudiar el efecto del uso de nanopartículas basadas en un metal de transición sobre el mejoramiento de crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) en el proceso de combustión *in situ*.

4.2 Objetivos Específicos

- Preparar nanoemulsiones como transporte del catalizador a partir de una sal de un metal de transición en la fase acuosa, la cual servirá como precursor catalítico.
- Caracterizar los componentes del sistema de reacción (crudo, agua y arena) antes y después de los experimentos. Empleando las técnicas de análisis fisicoquímicos al crudo, ya sea de viscosidad, densidad, destilación simulada, análisis SARA, contenido de azufre y metales, de agua libre y emulsionada. Así como medición de porosidad y permeabilidad (absoluta y efectiva) de la roca.
- Realizar la combustión *in situ* a través de pruebas con celdas especiales, empacadas con arena de yacimiento, y saturadas con agua de formación y crudo extrapesado de un campo de la FPO (prueba control).
- Realizar la combustión *in situ* aplicada sobre crudo de campo de la FPO utilizando una fracción de una corriente del destilado de crudo pesado (pruebas térmicas).
- Realizar la combustión *in situ* aplicada sobre crudo del campo de la FPO utilizando una nanoemulsión basada en un metal de transición (pruebas catalíticas).
- Analizar el comportamiento de todas las pruebas de combustión y comparar los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas con los de las térmicas.

5. ALCANCE

En esta investigación se establece la realización de pruebas de combustión *in situ* progresiva a escala de laboratorio, que simulen físicamente lo que ocurre realmente en un yacimiento, tomando en cuenta las condiciones de presión y temperatura de yacimiento y las fases presentes (crudo, gas y agua), las cuales se caracterizarán antes y después de las pruebas. Las pruebas se elaborarán con arena, crudo extrapesado y agua de formación de un campo de la FPO.

Como innovación para acelerar la velocidad de reacción de la combustión progresiva, se procederá a introducir en el crudo extrapesado un catalizador ultradisperso de un metal de transición.

En este caso se propone emplear como catalizador, nanoemulsiones del tipo agua en aceite, donde el agua podría servir de transporte para los precursores catalíticos y el aceite podría estar constituido de los mismos hidrocarburos provenientes del crudo. El uso de nanoemulsiones en las condiciones de reacción conllevaría a la generación *in situ* de nanopartículas (no mayores a 50 nm), lo que maximizaría la cantidad de sitios catalíticos en el sistema, haciendo posible emplear cantidades muy pequeñas de los precursores (Martínez y Rodríguez, 2011).

La presencia del catalizador en el proceso de combustión *in situ* en comparación con el proceso de combustión convencional, pudiese ser una ventaja en el incremento en la producción de crudo, por ejemplo un frente de combustión más rápido, mayor eficiencia en la combustión, mayor recobro y picos de temperaturas estables al comienzo y a lo largo de la combustión (entre 400 y 600 °C aproximadamente), requiriendo menor cantidad de aire por cantidad de hidrocarburo y reduciendo el contenido de azufre, resinas y asfáltenos en el crudo producido (Ramírez; 2007 y 2008).

6. LIMITACIONES

Como limitante, en comparación con otros procesos térmicos de recuperación mejorada de petróleo, la combustión *in situ* es altamente compleja, lo que dificulta notablemente su entendimiento, debido a la diversidad de etapas y reacciones que tienen lugar durante todo el proceso, desde el pozo inyector al productor (entrada y salida de la celda). A continuación se mencionan algunas restricciones:

- Pueden existir problemas operacionales, asociados con la combustión, que deben ser evaluados constantemente con un gran nivel de seguridad y requieren un mayor grado de sofisticación técnica para resolverlos; estos pueden ser falta de continuidad del yacimiento (en este caso la celda), las características deficientes para la combustión del crudo, la capacidad de compresión insuficiente del aire, entre otros (Sarathi 1999).
- La dirección hacia donde se mueve el frente de combustión se guía esencialmente por las características del yacimiento (celda), es por ello que no es conveniente la presencia de fracturas pronunciadas que desvíen los caminos preferenciales del frente de combustión en la arena empacada.
- La complejidad del proceso de combustión *in situ* obstaculiza el desarrollo de simuladores numéricos, los cuales deberían ser más sofisticados para la predicción del rendimiento completo del proceso en el yacimiento (Sarathi 1999).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En el siguiente capítulo se abordan los aspectos teóricos que dan base al trabajo de investigación.

1. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN MEJORADA

La recuperación mejorada de petróleo se define como la extracción de petróleo por inyección de materiales que no son naturales en el yacimiento (Lake, 1989). Esta definición fue asumida por la industria petrolera venezolana en el año 1998, cuando se realizó el primer congreso de recuperación mejorada de PDVSA en Caraballeda, donde se llegó a la siguiente definición (Álvarez, 2006):

“La recuperación mejorada de petróleo involucra a todos los procesos que incrementen económicamente el recobro de hidrocarburos, mediante la inyección de fluidos y energía al yacimiento”.

Los métodos de recuperación mejorada se pueden dividir en los siguientes grupos:

- a) Químicos:
 - Inyección de Polímeros.
 - Inyección de Surfactantes.
 - Inyección de Soluciones Alcalinas.
- b) Miscibles:
 - Inyección de Gas Enriquecido.
 - Inyección de CO₂.
 - Inyección de N₂.
 - Microorganismos
- c) Térmicos:
 - Inyección Alterna de Vapor.
 - Inyección Continua de Vapor.
 - Inyección de Agua Caliente.
 - Combustión *In Situ*.

1.1. Métodos Térmicos de Recuperación Mejorada

Se conoce por recuperación térmica, a todo proceso donde se inyecta u origina energía térmica en el yacimiento, con el fin de aumentar la recuperación de petróleo (Finol, s.f.).

El objetivo principal en la aplicación de métodos térmicos es la reducción de la viscosidad del petróleo y/o vaporizarlo, lo que trae como consecuencia una mayor movilidad, conduciéndolo así hacia los pozos productores, y por tanto son especialmente utilizados para petróleo altamente viscoso, pero también se pueden usar para petróleos de viscosidades bajas.

Adicionalmente, a efecto de la reducción de la viscosidad, también se presentan los efectos de:

- d) Vaporización de fracciones livianas.
- e) Cambio de mojabilidad de la roca (siendo mayoritario al agua).
- f) Expansión de roca y fluidos.

Entre las técnicas de recuperación térmica más utilizadas se encuentran la inyección de vapor, que puede ser continua o cíclica, y la inyección de aire al yacimiento conocida como Combustión *In Situ*.

2. COMBUSTIÓN *IN SITU*

Combustión *In Situ* (ISC por sus siglas en inglés “*In Situ Combustion*”) es básicamente un proceso de inyección de gas para la recuperación de petróleo. A diferencia de un proceso convencional de inyección de gas, en un proceso de ISC, el calor se utiliza como un coadyuvante para mejorar el recobro. El calor se genera dentro del yacimiento (*in situ*) por la quema de una porción del petróleo. La combustión es sostenida mediante la inyección de aire o de un gas rico con oxígeno a la formación. A menudo este proceso también se llama “*fireflood*” (inyección de fuego o aire caliente) para connotar el movimiento del frente de combustión dentro

del yacimiento. El petróleo es impulsado hacia el pozo productor por un empuje vigoroso del gas (gases de combustión) y un empuje de agua (agua de la combustión y el agua de formación recondensada).

El incentivo original para el desarrollo del proceso ISC fue el enorme volumen de petróleo viscoso, difícil de recuperar, que permanece en el yacimiento después de la producción primaria. Su uso se restringe generalmente a los yacimientos de petróleo pesado no susceptibles al vapor.

2.1. Procesos de Combustión *In Situ*

Basándose en la dirección de la propagación del frente de combustión en relación con el flujo de aire, el proceso se puede clasificar como de combustión progresiva o hacia adelante y combustión inversa o reversa.

2.1.1. Combustión Progresiva

En el proceso progresivo, el frente de combustión avanza en la dirección general del flujo de aire, mientras que en combustión inversa, el frente de combustión se mueve en una dirección opuesta a la del flujo de aire. Para el año 1999 sólo la combustión progresiva estaba siendo practicada en el campo. La combustión progresiva es clasificada en “combustión progresiva seca” y “combustión progresiva húmeda”. En el proceso seco, sólo aire o aire enriquecido con oxígeno es inyectado en el yacimiento para mantener la combustión. En el proceso húmedo, aire y agua están ambos inyectados a la formación a través del pozo inyector.

a) Combustión Seca

En este proceso, el aire (o aire enriquecido) caliente a más de 280°C es inyectado a través de un pozo inyector, de manera que al comenzar a irrumpir en la zona productora de la formación, dicho aire ignita y promueve una quema del petróleo y el agua en el yacimiento por un corto tiempo (pocos días). La ignición está generalmente inducida mediante quemadores de gas de fondo de pozo, calentadores

eléctricos, o por la inyección de un agente pirofórico (tales como el aceite de linaza) o un fluido como el vapor de agua.

En algunos casos, se produce la autoignición del crudo *in situ*. Para que esto ocurra, la temperatura del yacimiento debe ser mayor que 180 ° F y el petróleo debe ser suficientemente reactivo.

Una vez encendido el frente de combustión es sostenido por un flujo continuo de aire. La combustión o frente de fuego puede imaginarse como un resplandor latente al rojo vivo que pasa a través del yacimiento. A medida que el frente de combustión se mueve lejos del pozo de inyección, se desarrollan varias zonas de los pozos caracterizados en el yacimiento entre el inyector y el productor. Estas zonas son el resultado de calor, transporte de masa y las reacciones químicas que se producen en un proceso de Combustión *In Situ* progresiva.

La porción superior de la Figura N° 1 muestra la distribución de la temperatura desde el pozo de inyección al productor. La ubicación de las diferentes zonas del proceso de combustión se representa en la parte inferior.

Dicho esquema es una representación idealizada de un proceso de combustión progresiva, propuesto a partir de experimentos de revestimiento de tubo o celda de combustión. En el campo hay transiciones entre todas las zonas. El concepto representado es más fácil para visualizar y obtener un mayor entendimiento sobre el proceso de combustión.

A partir del pozo de inyección, las zonas representadas son:

1. La zona quemada;
2. La zona de combustión;
3. La zona de craqueo y vaporización;
4. La zona de condensación (meseta de vapor);
5. El banco de agua;
6. La zona de petróleo;
7. La zona nativa.

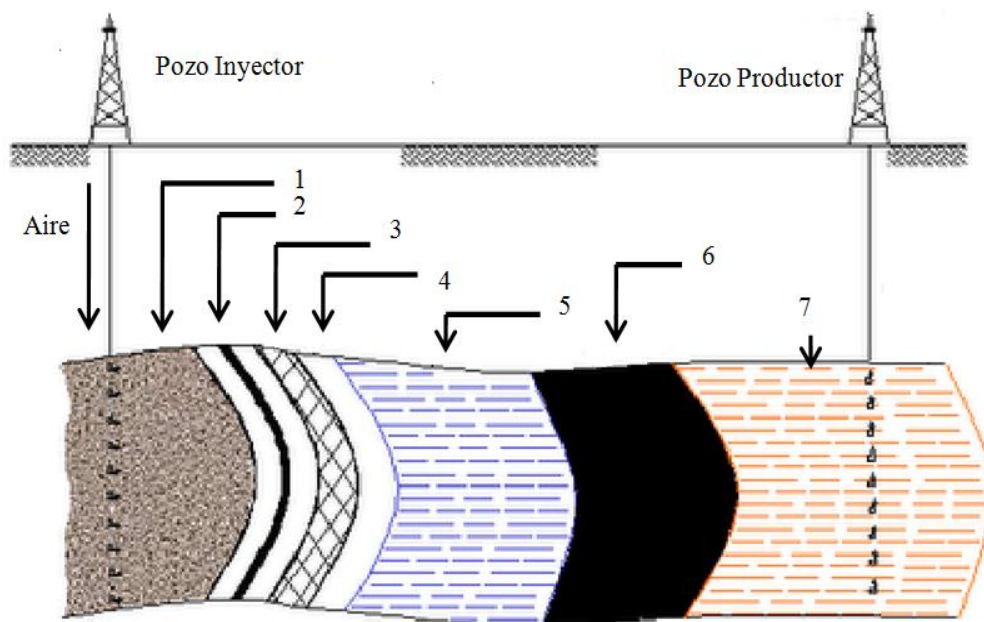
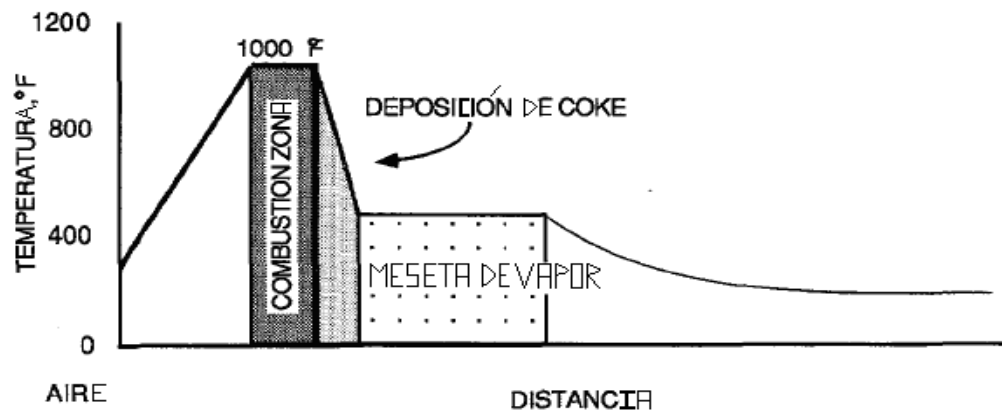


Figura N°1: Esquema de las ubicaciones de las diferentes zonas del proceso de combustión *in situ* seca desde el pozo inyector al productor. (Sarathi, 1999).

Estas zonas se mueven en la dirección del flujo de aire y se caracterizan como sigue:

La zona adyacente al pozo inyector es la zona quemada, y es el área donde la combustión tuvo lugar. A menos que la combustión sea completa, que generalmente no es el caso en el campo, la zona quemada puede contener algún residuo sólido orgánico no quemado, generalmente denominado coque. Algunos análisis de núcleos tomados de la parte quemada en el campo indicaron que dicho material posee 2% de coque y compuestos saturados con aire (aire mezclado). Esta zona se somete a la

temperatura más alta durante un periodo prolongado, que por lo general presenta alteración mineral. Debido a la afluencia o influjo continuo del aire de ambiente, la temperatura en la zona quemada incrementa la temperatura de la formación entre la combustión y el pozo inyector en las proximidades de la zona de combustión.

Inmediatamente delante de la zona quemada esta la zona de combustión. La zona de combustión es donde la reacción entre el oxígeno y el combustible tiene lugar generando calor. La zona de combustión es una región muy estrecha (usualmente no más de unas pocas pulgadas de grosor) donde la oxidación a alta temperatura (quema) tiene lugar principalmente para producir agua y los gases de combustión: dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). El combustible es predominantemente coque, que se forma en la zona de craqueo térmico justo por delante de la zona de combustión. El coque no es carbono puro, pero es un material orgánico deficiente de hidrógeno con una relación de hidrógeno atómico al carbono (H/C) entre 0,6 y 1,6, dependiendo de la condiciones de descomposición térmica (coquificación). La temperatura alcanzada en esta zona depende esencialmente de la naturaleza y de la cantidad de combustible consumido por unidad de volumen de la roca.

Justamente, aguas abajo de la zona de combustión se encuentra la zona de craqueo / vaporización. En esta zona la alta temperatura generada por el proceso de combustión causa que los componentes más ligeros del crudo se vaporicen y los componentes más pesados se pirolícen (craqueo térmico). Los extremos livianos vaporizados son transportados aguas abajo por los gases de combustión, se condensan y se mezclan con el crudo nativo. La pirólisis genera CO_2 , hidrocarburos, gases orgánicos y residuos orgánicos sólidos. Este residuo, normalmente definido como coque, se deposita sobre la roca.

Adyacente a la zona de craqueo esta la zona de condensación. Dado que el gradiente de presión dentro de esta zona es por lo general bajo, la temperatura dentro de la zona oscila entre 300 y 550 °F y depende de la presión parcial del agua en la fase de vapor. Por lo tanto, la zona de condensación se refiere a menudo como la

meseta de vapor. El vapor de hidrocarburo que entra en esta zona se condensa y se disuelve en el crudo. Dependiendo de la temperatura, el petróleo también puede someterse a "*visbreaking*" en esta zona, que es un proceso que consiste en transformar el residuo pesado proveniente de una torre de destilación de petróleo en compuestos más ligeros, a través de la disminución de la viscosidad. *Visbreaking* es una forma leve de craqueo térmico. Esta región contiene vapor, petróleo, agua, y los gases de combustión, a medida que estos fluidos se mueven hacia el pozo productor. Las pruebas de campo indican que la meseta de vapor se extiende desde 10 hasta 30 pies por delante del frente de combustión.

En el borde delantero de la meseta de vapor, donde la temperatura es más baja que la temperatura de condensación de vapor, se forma un banco de agua caliente. Este banco se caracteriza por una saturación de agua mayor que la saturación original. Un banco de petróleo se ubica después del banco de agua. Esta zona contiene todo el petróleo que ha sido desplazado desde las zonas aguas arriba.

Más allá del banco de petróleo se encuentra la zona no perturbada que aún no se ve afectada por el proceso de combustión, excepto por un posible incremento en la saturación de gas debido al flujo de gases de combustión (CO_2 , CO y N_2).

El mecanismo de transporte de fluidos en general en un proceso de combustión es una secuencia muy compleja de empujes de gas (gases de combustión), empuje de agua (agua de formación recondensada y el agua de la combustión), empuje de vapor, empuje de gas miscible y de solvente.

Aunque el enfoque del concepto de banco descrito anteriormente, da una idea del proceso de combustión, este no es una verdadera representación del comportamiento de campo. En el campo, las diversas zonas no son fácilmente identificadas y existen considerables solapamientos entre ellas. Además, las ubicaciones relativas de las diversas zonas y la secuencia en que se producen también pueden ser diferentes a la descrita anteriormente.

Esta diferencia surge principalmente debido a la naturaleza heterogénea del yacimiento, que hace que el fluido y los flujos de calor sean diferentes en varios puntos de la región de combustión.

La distribución del fluido dentro de cada una de estas zonas se ve influenciada por el perfil de temperatura así como por las características de la permeabilidad relativa de la formación. Las propiedades químicas del petróleo que quedó atrás por el banco de vapor determinan la cantidad de coque que se estableció, que a su vez determina la cantidad de aire que debe ser inyectado para consumir este coque.

b) Combustión Húmeda

En el proceso de combustión progresiva seca, gran parte del calor generado durante la combustión se almacena en la arena quemada detrás del frente ardiendo y no se utiliza para el desplazamiento del petróleo. La capacidad calorífica del aire seco es baja y, en consecuencia, el aire inyectado no puede transferir calor desde la matriz de arena tan rápido como este es generado. El agua, por otra parte, puede absorber y transportar el calor de forma más eficiente de lo que puede el aire. Si el agua se inyecta junto con el aire, gran parte del calor almacenado en la arena quemada se puede recuperar y ser transportado hacia adelante. La inyección de agua al mismo tiempo o de forma intermitente con el aire es comúnmente conocida como combustión húmeda, parcialmente extinguida. La relación de la tasa de agua inyectada con respecto a la tasa de aire, influye en la velocidad del frente progresivo de combustión y en el comportamiento del desplazamiento del petróleo.

El agua inyectada absorbe el calor de la zona quemada, se vaporiza, pasa a través del frente de combustión, y libera el calor que se condensa en las secciones más frías del yacimiento. Por lo tanto, el crecimiento de los bancos de vapor y agua por delante del frente de combustión se acelera, dando como resultado un movimiento del calor más rápido y el desplazamiento del petróleo. El tamaño de estos bancos y la tasa de recuperación de petróleo son dependientes de la cantidad de agua inyectada.

Dependiendo de la relación aire-agua inyectada, el proceso de combustión húmeda se clasifica como “combustión húmeda incompleta”, “combustión húmeda normal” y “súper húmeda o extinguida”. A tasas bajas (combustión húmeda incompleta), el agua inyectada genera vapor sobrecalentado, a medida que se mueve hacia el frente de combustión. En este caso, el agua inyectada falla en recuperar todo el calor de la zona quemada. A mayor tasa de inyección de agua (combustión húmeda normal), el agua inyectada recuperará todo el calor de la zona quemada. Incluso a una tasa de inyección de agua aún mayor (combustión súper húmeda) la temperatura máxima en el frente de combustión declina. La presión de operación influye en la temperatura de la zona de combustión durante la combustión súper húmeda.

Los estudios de laboratorio y pruebas de campo han demostrado que la combustión asistida por agua reduce la cantidad de petróleo quemado como combustible. Este comportamiento aumenta la cantidad de petróleo desplazado pero, más importante, disminuye la cantidad de aire necesario para quemar un volumen especificado del yacimiento. El mecanismo que origina el depósito de combustible para ser disminuido durante la combustión húmeda se cree que es la mayor disponibilidad de hidrógeno en la zona de combustión. Una parte del depósito de combustible hidrogenado y se convierte en movable, moviéndose fuera de la región de combustión sin quemar. La disminución en el depósito de combustible y requerimiento de aire puede ascender a más de 25% de mejoría en la eficiencia del proceso.

Combustión extinguida (súper húmeda) es una modificación del proceso de combustión húmeda que intenta disminuir el requerimiento de aire aún más. El proceso no incrementa la recuperación de petróleo, pero aumenta la velocidad del frente de combustión y reduce los costos de compresión. Se inyecta agua en mucha mayor proporción que la combustión húmeda normal. El calor aumentado, transportado por el vapor a medida que pasa a través de frente de combustión, hace que las temperaturas de combustión disminuyan. La temperatura se hace menor que la requerida para la combustión en el borde posterior del frente haciendo que el oxígeno

pase a través de la región sin reaccionar. Por lo tanto, una porción del depósito de combustible es desviada, reduciendo los requerimientos de aire.

Combustión extinguida es más aplicable en yacimientos de crudo pesado y menos factible para crudos de alta gravedad API con bajo depósitos de combustible.

Las tasas óptimas de agua son muy difíciles de determinar, ya que se ven afectadas por heterogeneidades del yacimiento. La segregación de los fluidos podría resultar en la extinción del frente del fuego y sacrificar algunos de los beneficios previstos del proceso. Sólo la experiencia operando en un yacimiento en particular permitirá la selección de la mejor relación agua / aire para maximizar el recobro y la economía.

En resumen, el proceso de combustión seca quema parte del crudo y desplaza el resto, pero en este caso el aprovechamiento del calor es deficiente para el desplazamiento del petróleo, mientras que en procesos de combustión húmeda se quema una menor cantidad de crudo como combustible, y la utilización de calor y el desplazamiento de petróleo son más eficientes, lo que resulta en la mejora de las tasas de recuperación. El aspecto más importante de la combustión parcialmente extinguida es que el frente de combustión avanza a una velocidad más rápida debido a la quema de sólo una parte del depósito de combustible. Esto da como resultado la corta vida del proyecto y el requerimiento de aire comprimido es reducido en comparación con la combustión seca.

2.1.2. Combustión Inversa

En crudo pesado, la combustión progresiva en el yacimiento es a menudo plagada con problemas de inyectividad ya que el petróleo debe fluir desde la región calentada y estimulada hacia las secciones más frías del yacimiento. El petróleo viscoso se vuelve menos móvil y tiende a crear barreras para el flujo. Este fenómeno es especialmente predominante en los crudos muy viscosos y arenas bituminosas. La combustión inversa se ha propuesto y se ha encontrado técnicamente factible en

pruebas de laboratorio. La zona de combustión se inicia en el pozo de producción y se mueve hacia el inyector, contracorriente al flujo de fluido. El aire inyectado tiene que viajar a través del yacimiento para ponerse en contacto con la zona de combustión. El concepto básico de la combustión inversa es que la mayor parte del calor permanece entre el pozo de producción y el petróleo cuando este es movilizado. Por lo tanto, una vez que el petróleo comienza a moverse, se produce muy poco enfriamiento para inmovilizarlo.

Los principios de funcionamiento de combustión inversa no se entienden tan bien como aquellos para el modo progresivo. Aunque, el proceso de combustión es esencialmente el mismo, su movimiento no se controla por la tasa de consumo de combustible, pero sí por el flujo de calor. Los tres factores necesarios para la quema son el oxígeno, el combustible y la temperatura elevada. Durante la combustión inversa, el oxígeno está presente desde el pozo de inyección a la zona de combustión y el combustible está presente a lo largo de la formación. El factor que determina donde se produce la combustión es la alta temperatura que se genera en el pozo de producción durante la ignición. A medida que el calor generado durante la combustión eleva la temperatura del yacimiento en la dirección del inyector, el fuego se mueve en esa dirección. El frente de combustión no puede moverse hacia el productor, siempre y cuando todo el oxígeno se consuma en el mismo. Por lo tanto, el proceso de combustión busca las fuentes de oxígeno, pero puede moverse solamente tan rápido a medida que el calor pueda generar las temperaturas elevadas.

La porción del petróleo quemado por combustión progresiva e inversa es diferente. La combustión progresiva quema solo el residuo coque, mientras que el combustible quemado en combustión reversa se trata de hidrocarburos de peso molecular intermedio. Esto es debido a que todo el petróleo móvil tiene que moverse a través de la zona de combustión. Así, la combustión inversa consume un mayor porcentaje del petróleo *in situ* en comparación con la combustión progresiva. Sin embargo, el movimiento del petróleo a través de la zona de alta temperatura resulta en un aumento considerable en el craqueo del crudo, mejorando su gravedad. El proceso

de mejoramiento de la combustión inversa es muy deseable para los depósitos de hidrocarburos similares al alquitrán o bitumen.

La causa principal de falla en campo para combustión inversa ha sido la tendencia de ignición espontánea cerca del pozo de inyección. Sin embargo, los proyectos con arenas bituminosas están siendo considerados para intentar utilizar la combustión inversa a lo largo de las fracturas para precalentar la formación. A medida que la zona quemada se acerca al pozo de inyección, la tasa de aire se incrementa, y un *fireflood* normal progresivo se inicia.

2.2. Ventajas de la Combustión *In Situ*

En comparación con otros procesos de recuperación mejorada de petróleo, la combustión *in situ* es altamente compleja. Esta complejidad no fue bien entendida por la mayoría de los operadores que realizaron los estudios iniciales de combustión, contribuyendo a la idea errónea de que la combustión *in situ* es un proceso propenso a problemas que posee baja probabilidad de éxito. La probabilidad de alguna falla del proyecto de combustión, se puede minimizar reconociendo sus limitaciones y diseñando un proyecto de gran conformidad.

Adicionalmente, el proceso en cuestión a condiciones de laboratorio presenta las siguientes ventajas:

- Térmicamente, es el proceso de recuperación de petróleo más eficiente y rentable en la recuperación de petróleo pesado y extrapesado (Sarathi, 1999).
- Se utiliza el aire, lo menos costoso y el fluido más fácilmente disponible como fase inyectante.
- El crudo producido mejoraría notablemente su movilidad, aumentando su gravedad API y disminuiría su viscosidad así como también, los problemas de refinación, de corrosión, entre muchos otros problemas, ya que se producirían crudos livianos directamente.

- A pesar de que la combustión *in situ* progresiva genera coque, este coque no se desperdiciaría por fenómenos de taponamiento de los poros en el yacimiento (en este caso la celda) y perjudicando así la producción, sino que sería aprovechado como combustible constante, que mantendría el frente de combustión de manera estable (Sarathi, 1999).
- En campo se trata de un proceso ideal para la producción de petróleo en formaciones de poco espesor. Desde el punto de vista económico el proceso es rentable y ha sido implementado en cuerpos de arena que varían en espesor de 4 a 150 pies; sin embargo, se ha demostrado que es más eficaz en los espesores de 10-50 pies, con un mejor barrido del crudo y menores pérdidas de calor (Sarathi, 1999).
- El proceso ha demostrado ser rentable en la recuperación de petróleo extrapesado y pesado (8-20 °API), con alto contenido de metales pesados (Níquel y Vanadio) en yacimientos no muy profundos.
- La presión del yacimiento no tiene efecto sobre el éxito técnico del proceso.
- La permeabilidad de la formación tiene un efecto mínimo sobre el proceso.
- El proceso puede ser implementado como un seguimiento a los procesos de inyección de agua y de vapor.
- Proyectos de combustión permiten el uso de un mayor espaciamiento de pozos y pueden resultar en un mayor recobro de petróleo último, en comparación con otros métodos térmicos.

2.3. Características del yacimiento vinculadas con Combustión *In Situ*

2.3.1. Factores Favorables

- Alta temperatura del yacimiento.

- Porosidad > 18%.
- Baja permeabilidad vertical.
- Continuidad lateral buena.
- Múltiples capas de arena fina.
- Competencia de sobrecarga considerable.
- Alto buzamiento.
- Perfil de permeabilidad uniforme

2.3.2. Factores Riesgosos

- Fracturas considerables.
- Grandes capas de gas.
- Empuje de agua muy abundante.
- Yacimiento altamente heterogéneo.

2.4. Reacciones Químicas Asociadas a la Combustión *In Situ*

La naturaleza de las reacciones químicas producidas, así como los efectos de calentamiento que inducen en la combustión *in situ*, dependen de las características del sistema petrolero del yacimiento a evaluar. Los minerales de la roca yacimiento y el contenido de arcilla del yacimiento se sabe que influyen en las reacciones de formación de combustibles y su combustión posterior.

Las reacciones químicas asociadas con el proceso de combustión *in situ* son numerosas y se producen sobre diferentes intervalos de temperatura. Generalmente, con el fin de simplificar los estudios, los investigadores agrupados dividen estas

reacciones en tres clases: (1) oxidación a baja temperatura (LTO), (2) reacciones de formación de combustible a temperaturas intermedias, y (3) oxidación a alta temperatura (HTO) o combustión del residuo de hidrocarburo sólido (coque).

- Las reacciones LTO son heterogéneas (gas / líquido) y en su mayoría resultan en la producción de compuestos parcialmente oxigenados, con pocos o sin óxidos de carbono.
- Las reacciones de formación de combustible a temperaturas intermedias involucran rompimiento o craqueo-pirólisis de hidrocarburos, lo que conduce a la formación de coque (un material pesado rico en carbono, con fracciones de hidrocarburo de baja volatilidad).
- Las reacciones de combustión del combustible a alta temperatura son heterogéneas, en donde el oxígeno reacciona con el petróleo no oxidado, el combustible y los compuestos oxigenados para dar óxidos de carbono y agua.

2.4.1. Oxidación a Baja Temperatura (LTO)

Durante la combustión *in situ* los hidrocarburos presentes inicialmente en el petróleo experimentan dos tipos de reacciones con el oxígeno (aire inyectado) dependiendo de la temperatura predominante. Esas reacciones que ocurren a temperaturas inferiores a 400 °F se definen como la oxidación a baja temperatura (LTO) y la oxidación a alta temperatura (HTO). A diferencia de la HTO, que produce CO₂, CO, y agua (H₂O) como sus productos de reacción primaria, LTO produce agua e hidrocarburos parcialmente oxigenados tales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, e hidroperóxidos (Burger et al., 1972). Por esta razón las LTO pueden considerarse como reacciones de adición de oxígeno, y se produce incluso a una temperatura de yacimiento baja y es causada por la disolución de oxígeno en el crudo. El grado de disolución depende de la velocidad de difusión de las moléculas de oxígeno en el petróleo (Burger et al., 1972) a temperatura de yacimiento. Los crudos livianos son más susceptibles a LTO que los crudos pesados.

Reacciones LTO son muy complejas y no son fáciles de entender. Sin embargo, se cree que consisten en la condensación de componentes de bajo peso molecular a productos de alto peso molecular.

LTO se ha demostrado que aumenta la viscosidad del petróleo original, el rango de ebullición y su densidad (Alexander y otros, 1962). Además, incrementan la cantidad de combustible disponible para la combustión (Al-Saadon, 1970) y promueven una disminución sustancial del petróleo constituido por las fracciones de menor punto de ebullición (Dabbous y Fulton, 1974).

Es muy difícil asignar un rango de temperatura a la región LTO porque las reacciones de óxido de carbono comienzan a ocurrir a temperaturas entre 270 °F y 320 °F. Las reacciones LTO se evidencian por un rápido incremento en la tasa de consumo de oxígeno, así como por la generación de óxidos de carbono, pero su principal característica es la disminución de la tasa de reacción de oxígeno a temperaturas en el rango de 450-540 °F, conduciendo a gradientes de temperatura negativos, que es un intervalo de temperatura en el que la tasa de consumo de oxígeno disminuye a medida que aumenta la temperatura (Moore, 1993).

2.4.2. Reacciones de Pirólisis

Como la temperatura del yacimiento aumenta, el petróleo experimenta un cambio químico llamado pirólisis. Son reacciones de oxidación a temperaturas intermedias (ITO) que a menudo se denominan reacciones de deposición de combustibles, porque son responsables de la deposición del "coque" para la combustión posterior.

Además la pirólisis tiene lugar mientras no exista la acción de algún catalizador en el crudo. Las reacciones de pirólisis en el crudo son principalmente homogéneas (gas-gas) y endotérmicas, (absorción de calor) e implican tres tipos de reacciones: deshidrogenación, craqueo y condensación. En las reacciones de deshidrogenación los átomos de hidrógeno se separan de las moléculas de

hidrocarburos, mientras que quedan los átomos de carbono intactos. En las reacciones de craqueo, los enlaces carbono-carbono de las moléculas del hidrocarburo pesado se rompen, lo que resulta en la formación de moléculas de hidrocarburos con menor número de átomos de carbono (más pequeño). En el caso de reacciones de condensación, el número de átomos de carbono en las moléculas aumenta lo que conduce a la formación de hidrocarburos ricos en carbonos más pesados. El tipo de petróleo y la estructura química de sus hidrocarburos constituyentes determinan la velocidad, extensión y diversidad de las reacciones de pirólisis.

En general hidrocarburos de cadena corta (metano hasta el butano) se someten a deshidrogenación y las moléculas más grandes se someten a craqueo.

Estudios de pirólisis sobre crudos pesados en laboratorios (14-16 °API) de California (Abu-Khamsin et al., 1988) indican que la pirólisis del crudo en el medio poroso pasa por tres etapas superpuestas: destilación, reducción de viscosidad (*visbreaking*), y la coquización o coquificación. Durante la destilación, el crudo pierde la mayor parte de sus fracciones livianas y medianas. A altas temperaturas (400-540 °F) se produce craqueo leve del petróleo (reducción de viscosidad) donde el hidrocarburo pierde pequeños grupos laterales y los átomos de hidrógeno para formar compuestos menos ramificados, que son más estables. A temperaturas aún más altas, (encima de 550 °F) el petróleo remanente en el medio poroso craquea convirtiéndose en una fracción volátil y en un residuo no volátil pobre en hidrógeno y rico en carbono llamado "coque".

El coque se define como la fracción de un crudo insoluble en tolueno y generalmente contiene 80-90% de carbono y 3-9% de hidrógeno. Tanto la reducción de viscosidad como las reacciones de craqueo producen gas hidrógeno y algunos hidrocarburos ligeros en la fase de gas.

La secuencia propuesta para las reacciones de pirolisis es la siguiente (Sarathi, 1999):

- Crudo extrapesado genera maltenos.
- Maltenos generan asfaltenos.
- Los asfaltenos generan coque.
- Los asfaltenos generan gas.

Los maltenos son la fracción soluble en hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición. Están constituidos por anillos aromáticos, nafténicos y con muy pocas cadenas parafínicas. Generalmente existe mayor proporción de maltenos que de asfaltenos cuando se habla de asfaltos (Bagci, 2001).

Los asfaltenos son una familia de compuestos químicos orgánicos del petróleo crudo y representan los compuestos más pesados y por tanto, los de mayor punto de ebullición. Son, estadísticamente, un conjunto de compuestos muy similares entre sí, constituidos por una elevada cantidad de anillos aromáticos unidos entre sí por cadenas de tipo parafínico y con polaridad relativamente alta (proporcionada mayoritariamente por la presencia de heteroátomos y metales). Son insolubles en los maltenos del propio crudo cuando se provoca su desestabilización. A nivel de laboratorio se definen como la fracción orgánica del crudo que es insoluble en n-parafinas (por ejemplo n-heptano) y solubles en compuestos aromáticos (por ejemplo tolueno o benceno).

2.4.3. Oxidación a Alta Temperatura (HTO)

La reacción entre el oxígeno en el aire inyectado y el coque a temperaturas superiores a 550 °F, se denomina oxidación a alta temperatura (HTO) o reacciones de combustión. El dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), y agua (H₂O) son los productos principales de estas reacciones. HTO son reacciones heterogéneas (gas-sólido y gas-líquido) y se caracterizan por el consumo de todo el oxígeno en la fase gaseosa.

El calor generado a partir de estas reacciones proporciona la energía térmica necesaria para sostener y propagar el frente de combustión. Los estudios indican, sin embargo, HTO es predominantemente una reacción de flujo heterogéneo y el proceso de quema implica una serie de fenómenos de transporte.

Combustión (oxidación) es una reacción de superficie controlada y se puede dividir en los siguientes pasos (Scarborough y Cady, 1982):

1. Difusión de oxígeno desde la corriente de la masa gaseosa a la superficie del combustible.
2. La absorción del oxígeno en la superficie del combustible.
3. La reacción química con el combustible.
4. La desorción (en un sólido, fenómeno que consiste en abandonar por encima de cierta temperatura los gases que ha absorbido o adsorbido) de los productos de la combustión.
5. La difusión de los productos fuera de la superficie y dentro de la corriente de la masa gaseosa.

Si alguno de estos pasos es inherentemente más lento que los pasos restantes, el proceso de combustión en conjunto será controlado por ese paso. Las reacciones químicas generales (paso 3) proceden en una tasa mucho más rápida que los procesos de difusión.

El tema de si la velocidad de reacción química o la tasa de difusión de oxígeno controlan el proceso de combustión es controversial. Algunos investigadores sostienen que la tasa de combustión en general depende de la concentración de oxígeno (presión parcial) en o cerca del frente de combustión (Scarborough y Cady, 1982).

2.4.4. Cinética de Reacciones de Combustión

La cinética de la reacción determinará si una reacción es lenta o rápida al estudiar los factores que determinan la velocidad y el mecanismo, es decir, la etapa o serie de etapas en las que ocurre el cambio. La velocidad de la reacción corresponderá a la rapidez con que tiene lugar una reacción; durante el cambio, la concentración de los reactantes disminuirá, mientras que la concentración de los productos aumentará. La velocidad media, entonces, se medirá a través del cambio de concentración en un periodo determinado de tiempo. El estudio de la cinética de la reacción para el proceso de Combustión *In Situ* es necesario porque permite obtener la siguiente información:

1. Caracterizar la reactividad del petróleo.
2. Determinar las condiciones necesarias para conseguir la ignición y/o para determinar si el autoencendido se llevará a cabo en el yacimiento bajo la inyección de aire.
3. Comprender mejor la naturaleza del combustible formado y su impacto en la combustión.
4. Establecer los valores de los parámetros de los modelos cinéticos (velocidad de reacción) utilizados en la simulación numérica de los procesos de ISC.

2.4.5. Factores que Afectan las Reacciones de Oxidación

Dos de los factores más importantes en el proceso de combustión *in situ* son la formación de combustible y la combustión. Los procesos físicos y químicos que gobiernan la capacidad de un crudo para depositar combustible y su posterior combustión (oxidación), influyen fuertemente en la economía de un proyecto de combustión. También la deposición de poco combustible puede limitar la formación de un frente de combustión sostenido y estable. Del mismo modo, una deposición importante de combustible resultará en un alto requerimiento de gas oxidante.

La velocidad de propagación del frente de combustión y el requerimiento de aire depende de la extensión de las reacciones de oxidación exotérmica, que son controladas por la cinética de estos procesos. Las investigaciones indican que la naturaleza y la composición de la roca del yacimiento y las características del petróleo influyen en las características termo-oxidativas de los crudos de los yacimientos. La arcilla y el contenido metálico de la roca, así como su área superficial, tienen una profunda influencia sobre la tasa de deposición de combustible y su oxidación.

Las arcillas y arenas finas, tienen un área superficial específica muy alta. Estudios indican que la presencia de arcillas y arenas finas en la matriz favorecen la formación de coque. Las arcillas son catalizadores ácidos sólidos y sus actividades catalíticas están relacionadas con la densidad de sitios ácidos y la fuerza del ácido, las cuales aumentan al incrementarse el contenido de arcilla. El éxito de la combustión *in situ* es atribuido a la influencia de la mineralogía de la roca (generalmente más de 10% de limo y de arcilla) en la reacción de formación de combustible.

Se sabe que los metales y aditivos metálicos también afectan la naturaleza y la cantidad de combustible formado. Los metales se utilizan como catalizadores en las industrias de procesos de refinación de petróleo y químicos, para acelerar la oxidación de hidrocarburos y reacciones de craqueo. En estudios realizados para investigar el efecto de contaminación por metales en reacciones de craqueo de hidrocarburos, se encontró que varios metales promueven la formación de coque y el efecto catalítico, los cuales son: Cu, V, Cr, Zn y Ni (Sarathi, 1999).

2.5. Pruebas a nivel de laboratorio en tubos de combustión.

Los tubos de combustión son simuladores físicos y representan una pequeña parte del yacimiento simulado a escala de laboratorio, con la restricción de flujo unidimensional (Prasad y Slater, 1986). Las pruebas en dicho dispositivo permiten la simulación de la propagación del frente de combustión y la naturaleza de las reacciones químicas dinámicas resultantes en condiciones de yacimiento.

Debido a que la naturaleza de propagación del frente de combustión es controlada por las reacciones químicas y la permeabilidad relativa característica del yacimiento, los resultados de las pruebas en tubos de combustión pueden proporcionar un sentido cualitativo para la aplicación en campo. Por lo tanto, las pruebas en tubos de combustión se han aceptado como método para producir datos confiables que describan el proceso de Combustión *In Situ* (Sarathi, 1999).

La principal desventaja de las pruebas en tubos de combustión es que son datos no escalados. Por lo cual, los datos obtenidos de ellos no pueden ser escalados y por lo tanto realizar correlaciones directas de los resultados del tubo de combustión al yacimiento no genera buenos resultados. Sin embargo la experiencia ha mostrado, que ya que las pruebas se hacen con el crudo y la arena proveniente del yacimiento bajo condiciones de operación apropiadas, las reacciones químicas y la estequiometría de la reacción en el tubo será muy parecida a la que ocurre en el yacimiento, esto debido a que la estequiometría de las reacciones son controladas por la temperatura, la presión y las características químicas del crudo. El comportamiento de la combustión en el tubo, sin embargo, no será igual a como ocurre en el yacimiento ya que es afectado por la tasa de flujo y las saturaciones de los fluidos (González, 2007).

Aunque las pérdidas de calor en el tubo de combustión se consideran distintas a las que ocurren en el yacimiento, una analogía directa existe entre los dos sistemas. El yacimiento esta naturalmente aislado por los estratos tanto inferior como superior y las pérdidas de calor son relativamente bajas con respecto al calor generado. El tubo de laboratorio tiene altas perdidas de calor debido a su construcción de acero y a la limitada cantidad de calor generado. Para disminuir estas pérdidas y sostener el frente de combustión, se colocan resistencias eléctricas alrededor del tubo. Estas resistencias mantienen el proceso con las menores pérdidas de calor posible, es decir, las resistencias aumentan la temperatura de la pared del tubo manteniendo una temperatura menor sin interferir con el mecanismo del proceso, por lo tanto el calor a

través del tubo empacado representa lo que pudiera ocurrir en el yacimiento salvo algunas excepciones.

Como se mencionó, las pruebas en tubos de combustión representan exactamente los mecanismos de reacciones. Por lo tanto, los resultados a escala de laboratorio predicen satisfactoriamente el comportamiento de la zona de combustión, lo que permite determinar los parámetros que rigen el proceso, a saber:

- a) **Relación atómica Hidrógeno/Carbono del crudo quemado:** que no es más que la relación entre el hidrógeno y el carbono del crudo consumido.
- b) **Relación Oxígeno/Combustible:** es el mínimo volumen de oxígeno necesario para quemar una unidad de masa de combustible.
- c) **Relación Aire/Combustible:** es el volumen de aire requerido para quemar una unidad de combustible y es función de la cantidad de hidrógeno y carbono en el combustible y de la relación nitrógeno/oxígeno del aire.
- d) **Requerimiento de combustible:** es la masa de coque o residuo rico en carbono que resulta del craqueo térmico y de la destilación del crudo residual próximo al frente de combustión. Depende de una variedad de factores relacionados a las propiedades de los fluidos (viscosidad del petróleo, gravedad específica, características de destilación, saturación de agua y de gas), las propiedades de la roca (permeabilidad, porosidad y contenido de mineral), la tasa de inyección de aire, la concentración de oxígeno, la temperatura y la presión.
- e) **Requerimiento de aire:** es la cantidad de aire que se requiere inyectar para quemar un determinado volumen de roca. Es un factor importante ya que determina la relación aire inyectado/ petróleo desplazado (Finol, s.f.).
- f) **Crudo quemado:** se refiere a la cantidad de crudo utilizado para mantener el frente de combustión.

- g) **Exceso de Aire:** no es más que la cantidad de aire u oxígeno que no reaccionó con el combustible.

3. CATÁLISIS Y SU USO EN LA COMBUSTIÓN *IN SITU*.

Catálisis es el fenómeno de alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador. Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción altera químicamente el mecanismo por el que transcurre la misma, modificando la velocidad con la que la transformación química se aproxima a su estado de equilibrio.

3.1. Influencia de aditivos catalíticos en el proceso de Combustión *In Situ*

En ausencia de pérdidas de calor, se ha conseguido que los aditivos metálicos solubles en agua dentro de los sistemas petróleo/roca mejoran la autosustentabilidad del frente de combustión y las cualidades del crudo producido. En general, esto se atribuye a cambios en la morfología y propiedades superficiales del medio poroso, delante de la región de combustión. Los efectos del catalizador sobre la combustión se han interpretado en términos de la llamada “naturaleza dual”:

- i. Modificación de la cinética de las reacciones de oxidación dentro del frente de combustión; a saber, cambios en la superficie específica del combustible, el factor de frecuencia y la energía de activación.
- ii. Aumento de la deposición de hidrocarburos debido a un incremento de la superficie específica del medio poroso.

Estos efectos serán discutidos con base en el modelo de Akkutlu y Yortsos del frente de combustión, publicado en 2009.

3.1.1. *Efecto catalítico en la Combustión in situ*

Este efecto agrupa los cambios en la energía de activación, factor de frecuencia y superficie específica del combustible:

1. *Energía de activación.* Un incremento de la energía de activación implica que las interacciones que originan las transformaciones químicas de los reactantes, deben superar una mayor barrera energética asociada a la fortaleza de los enlaces, que han sido modificados por la presencia del catalizador. A diferencia de la predicción para un sistema estático, la elevación de la energía de activación produce que la propagación dinámica unidimensional de las regiones de reacción sea a temperaturas más altas. Esto es estrictamente cierto para la relación energía-temperatura en las zonas o regiones donde exista HTO.
2. *Efecto del factor de frecuencia.* Un aumento del factor de frecuencia implica un incremento proporcional en la velocidad de reacción y por tanto se espera que la propagación de las regiones de reacción y sus temperaturas, aumenten. Además, se observa que los cambios en las temperaturas de la región HTO son mucho menores a los causados por la variación en la energía de activación.
3. *Superficie específica del combustible.* La influencia de la superficie específica del combustible debe ser idéntica a la del factor de frecuencia.
4. *Efecto combinado de la energía de activación y factor de frecuencia.* A menudo, sólo se considera que la variación en la energía de activación es un indicador de actividad catalítica. Sin embargo Drici y Vassoughi (citados por Akkutlu, Yortsos, y Adagulu-Dermidal, 2010) mostraron la falsedad de esta proposición indicando la existencia de un efecto de compensación entre el factor de frecuencia y la energía de activación en las reacciones HTO y LTO, según la ecuación: $\log(k) = m \cdot E + c$; donde “k” es el factor de frecuencia, “E” la energía de activación, m y c son constantes dadas por Drici y Vossoughi (1985) y validas para varios óxidos de metal.

5. *Efecto de la deposición de combustible en la combustión in situ.* La superficie específica del combustible y el combustible generado no es lo mismo que el área superficial del medio poroso, aunque existe una correlación entre ésta y la cantidad de combustible generado. Se ha argumentado que los agentes catalíticos pueden cambiar el área superficial del medio poroso y, consecuentemente, variar la deposición de hidrocarburos, afectando la temperatura en el yacimiento. Así, se espera que exista una influencia en la dinámica de las regiones de reacción.

Con el uso de catalizadores en el proceso de Combustión *In Situ* se espera que se generen una serie de ventajas con respecto a la Combustión *In Situ* original, entre las cuales se encuentran (Ramírez y otros, 2008):

- Incremento en la producción de petróleo.
- Frentes de combustión más rápidos.
- Mayor eficiencia en la combustión, lo que quiere decir que se utiliza menos aire para quemar la misma cantidad de crudo.
- Reducción en el contenido de sulfuros, resinas y asfáltenos en el crudo producido.
- Aumento de °API.
- Disminución de la viscosidad.

Vistos algunos detalles relacionados a la catálisis en los procesos de combustión, en los próximos párrafos se abordará el tema de las emulsiones, debido a que éstas se presentan como una opción para transportar precursores catalíticos que pueden a su vez solubilizarse fácilmente con el petróleo pesado.

3.2. Emulsiones

Son sistemas dispersos y termodinámicamente inestables, pues su evolución en el tiempo resulta en un decrecimiento de la energía libre de Gibbs. Sin embargo, los mecanismos cinéticos involucrados en la ruptura de la emulsión pueden ser tan lentos que la emulsión correspondiente puede ser considerada como estable. Están

constituidas al menos por dos componentes inmiscibles entre sí, como agua y aceite estando uno de ellos disperso dentro del otro (que es la fase continua) en forma de gotas estabilizadas por un surfactante o tensoactivo.

Las emulsiones son sistemas fuera de equilibrio que requieren agitación para generarse y sus propiedades dependen de la físico-química del sistema, es decir, de la naturaleza de los componentes (salinidad, tipo de tensoactivo, componente oleoso, temperatura y presión del sistema), del método de preparación y del orden de adición de los componentes.

Pueden ser clasificadas de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa como simples; es decir, si se trata de una emulsión aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés: water and oil) o agua en aceite (W/O), y a veces son múltiples si la fase continua también se dispersa en gotas.

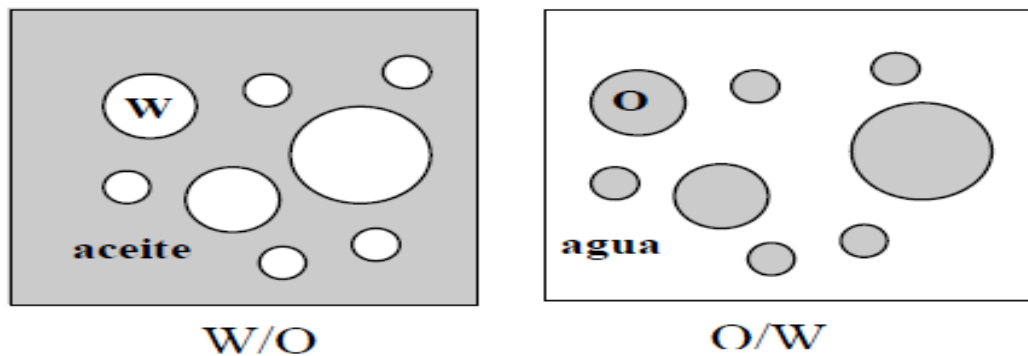


Figura N°2: **Visualización de las emulsiones simples** (Becher, 1972).

La forma de distribución de tamaño de gota en las emulsiones y sus cambios son claves para la evolución de las mismas (Figura N°2). Si existe presencia de dos modos indica dos procesos separados de agitación, y pudieran estar relacionados con la mezcla de dos emulsiones o una agitación inapropiada. Una distribución asimétrica con una larga cola en el tamaño de gota más grande, particularmente en escala logarítmica, es señal de un mezclado incompleto. El incremento de la frecuencia (tamaño) con el paso del tiempo indica futuros problemas de estabilidad.

3.2.1. Macroemulsiones

Las macroemulsiones son dispersiones líquido-líquido, con tamaños de gota típicos entre 1-100 μm (que puede extenderse en casos especiales por debajo de 0,5 μm o por encima de 500 μm). En este rango, las gotas son por lo general suficientemente grandes como para asentarse por efecto de la gravedad. Estas emulsiones tienen un aspecto turbio y presentan baja estabilidad cinética.

3.2.2. Nanoemulsiones

Son aquellas emulsiones que poseen tamaño de gotas entre 50 y 500 nm, y baja polidispersidad, que generalmente, les confiere una alta estabilidad cinética. Son de apariencia translúcida o transparente, pero no necesariamente, el color depende del tipo de aceite utilizado. No requieren concentraciones de surfactante tan elevadas para su formación (de 1 a 3%). Algunos estudios han mostrado que son más estables cuando está presente una fase de cristal líquido (Martínez y Segovia, 2011).

Las nanoemulsiones poseen tamaños comprendidos entre las microemulsiones y las macroemulsiones. El término nanoemulsión ha sido adoptado en los últimos años debido a que, además de ser más conciso, señala la dimensión del tamaño de gota de la emulsión en el orden de nanómetros evitando malinterpretaciones con el término de microemulsión, que son sistemas termodinámicamente estables y necesitan una mayor cantidad de surfactante, entre 15 y 30% (Martínez y Segovia, 2011).

Debido a que las nanoemulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, no pueden formarse espontáneamente y por lo tanto requieren de la aplicación de energía para su formación, que puede ser alta o baja.

A raíz de que los precursores catalíticos que se emplearán en este trabajo están basados en nanoemulsiones se procederá a explicar detalladamente la preparación de este tipo de sistemas.

3.2.2.1. Métodos de Preparación de Nanoemulsiones

a) Métodos de Dispersión / Alta Energía

En estos métodos, el tamaño y la polidispersidad de las gotas de las nanoemulsiones dependen de los parámetros de formulación tales como la energía aplicada y el tiempo durante el proceso de emulsión, la cantidad de surfactante y la naturaleza de los componentes.

Entre los equipos de dispersión más eficaces para producir nanoemulsiones están los homogeneizadores de alta presión y los generadores de ultrasonido, la energía que suministran estos equipos produce suficiente cizalla para romper las gotas de la emulsión en otras más pequeñas (Forgiarini, 2001).

b) Métodos Físicoquímicos / Baja Energía

Cuando en un sistema en equilibrio termodinámico cambian las variables, como la temperatura y la composición (salinidad, relación O/W, etc), éste pasa a una condición de desequilibrio con una energía libre mayor. En éstas condiciones se producen transiciones de fases que, en sistemas conteniendo surfactante, producen emulsiones con tamaño de gota pequeño. Entre los métodos físicoquímicos utilizados para obtener nanoemulsiones se encuentra el de la temperatura de inversión de fases (PIT por sus siglas en inglés, *phase inversion temperature*), donde se produce la inversión de una emulsión O/W a W/O (o viceversa) por disminución de temperatura (o por incremento) (Forgiarini, 2001).

Otro método para obtener nanoemulsiones es el punto de inversión de la emulsión (EIP por sus siglas en inglés *emulsion inversion point*), en el cual se produce una inversión de fases W/O a O/W por adición de agua en sistemas constituidos por agua, surfactante y aceite sin necesidad de una fuerte agitación y a temperatura constante (Martínez y Segovia, 2011).

Otro mecanismo relaciona la emulsión espontánea con la condensación y el crecimiento de gotas formadas en un sistema supersaturado y estabilizadas por surfactantes, o con la formación de fases de cristal líquido lamelar al entrar en contacto mezclas de agua, surfactante y aceite (Forgiarini, 2001).

La emulsión espontánea ocurre cuando la emulsión se forma al entrar en contacto con los componentes del sistema, en ausencia (o con poca) agitación. Debido a que las emulsiones son inestables, es imposible que éstas se formen espontáneamente. Si las fases líquidas no se encuentran inicialmente en equilibrio, se considera que cierto proceso dinámico tal como: difusión, fluctuaciones térmicas, o una tensión interfacial ultrabaja, conduce a la emulsión cuando las fases se han puesto en contacto sin agitación (Forgiarini, 2001).

3.2.2.2. Importancia de las Nanoemulsiones

Las propiedades de las nanoemulsiones, como sistemas fuera del equilibrio, no sólo dependen de las variables de composición, sino también de la preparación, ruta de emulsión, la agitación y el tiempo de emulsificación. El objetivo de optimización de las nanoemulsiones consiste en explotar sus ventajas con respecto a las emulsiones convencionales (es decir, macroemulsiones) mínimo tamaño de gota y polidispersidad baja en cuanto al tamaño (la menor posible sería la óptima).

Debido a la necesidad de controlar el tamaño de gota y lograr un sistema monodisperso, se ha planteado evaluar el uso de surfactantes naturales (biosurfactantes), en la preparación de nanoemulsiones inversas agua en aceite. Este biosurfactante forma micelas y cambia la tensión superficial de los líquidos. Se ven afectadas al pH de la solución, ya que a altos pH sufren hidrólisis, formándose una materia prima del biosurfactante de menor peso molecular.

El concepto de emulsiones se vislumbra con gran potencial para aplicaciones en la industria petrolera. Se busca que se empleen emulsiones del tipo agua en aceite, donde una matriz de la corriente del destilado de crudo pesado se encuentre como

fase aceite en la emulsión W/O; mientras que, como fase agua se emplean soluciones acuosas de sales de metales con potencial catalítico. De esta forma se aprovecha la emulsión como transporte y dispersor de los precursores catalíticos en la valorización de residuos de vacío y/o cargas pesadas. Debido a que el precursor catalítico se encuentra disperso en la matriz orgánica y una vez que esta entra en contacto con el residuo de vacío comienza la formación *in situ* de las partículas catalíticas, se ha tendido a denominar a este tipo de formulación como catálisis ultradispersa.

Se ha comprobado que la formulación de la emulsión tal como se plantea genera tamaños de partículas entre 1 nm y 0,5 μm (Martínez et al., 2011). Si se toma en cuenta el hecho de que a menor tamaño de partícula mayor en el área superficial expuesta para la catálisis, entonces la generación de partículas con tamaños superiores a 50 nm conduce a la pérdida de sitios activos en el catalizador. Por ello, se propone formular nanoemulsiones, que promuevan nanopartículas en las cuales los tamaños de gota no superen los 500 nm. Lo que se espera de esta propuesta es que el nanoconfinamiento del metal en la gota conlleve a la obtención de distribuciones de tamaño de partículas más estrechas, que generen un incremento en la conversión por efecto de mayor disposición de sitios activos, tanto para las tecnologías existentes como en las nuevas tecnologías basadas en catálisis ultradispersa.

Ahora bien, como finalmente se pretende obtener nanopartículas a partir de la emulsión es necesario entrar en la definición de algunos conceptos relacionados al tema.

3.2.2.3. Alcance de las Nanopartículas y Definición

"Nanopartícula" es un término muy general que se utiliza a menudo para englobar los materiales que se describen mejor con otros términos. Ocasionalmente se ha utilizado para describir dendrímeros (Holister, 2003).

Las nanopartículas son a menudo cristalinas y terminan siendo referidas como nanocristales. Que pueden ser materiales de masa nanocristalina, es decir, aquellos

que contienen elementos cristalinos en nanoescala pero no nanocristales separados. Tienen el tamaño de algunos nanómetros (1-50 nm), y sus propiedades tanto físicas como químicas son diferentes a las que presenta el material en la escala de los centímetros (Holister, 2003).

Las nanopartículas del tamaño de un nanómetro (Figura N°3) presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas: a) la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen y b) una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Esta modificación conlleva a variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales (Holister, 2003).



Figura N°3: **Gotas de agua sobre una superficie de madera tratada con BASF "Spray Lotus"**. El recubrimiento combina nanopartículas con polímeros hidrofóbicos (BASF, Alemania)

3.3. Descripción del Área en Estudio

Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)

La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) es el territorio que ocupa la franja meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela (Figura N°4), al sur de los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, paralela al curso del río Orinoco. Abarca una extensión de 600 Km de este a oeste y 70 Km en dirección Norte a Sur, con un área aproximada de 55.314 Km². Se estima que la FPO contiene 296.500 millones de barriles de crudo extrapesado como reservas probadas. La porción de la Faja del Orinoco explorada está conformada por cuatro bloques: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo (Proyecto Magna- PDVSA, 2013).



Figura N°4: **Ubicación geográfica de la FPO en Venezuela y distribución de sus bloques de estudio y desarrollo**

El crudo de la FPO posee la menor viscosidad asociada a la mayoría de los crudos pesados, y a pesar de tener una °API extremadamente baja, es posible bombearlo sin el costo de calentamiento para obtener unos cientos de barriles por día. Se estima que la región contiene 1.360 mil millones de barriles de Petróleo Original En Sitio (POES) (Proyecto Magna- PDVSA, 2013).

La FPO ha sido estudiada a partir de 1968, estos estudios conllevaron a Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA) a realizar una importante campaña de investigación para evaluar técnicas de producción en frío y en caliente. Se comprobó que las propiedades del yacimiento eran típicas de areniscas someras, no consolidadas. Las estimaciones originales indicaron que no más del 5% del POES (7 a 10 °API) podría recuperarse sin calentamiento. A finales de la década de 1980 el costo de calentamiento no favoreció la viabilidad comercial del desarrollo de la faja, sin embargo, más tarde varios factores se combinaron para mejorar esa situación. Se necesitaban mayores producciones de crudo para un desarrollo económicamente viable, pero los regímenes de producción más altos generaban una importante producción de arena y requerían bombas de fondo de pozo más poderosas. Los pozos horizontales resolvieron el primer problema, permitiendo tasas de flujo más altas con menos caídas de presión, y por tanto, minimizando los problemas de producción de arena. Las técnicas de producción en frío en los pozos horizontales generaron un factor de recuperación similar al de la inyección cíclica de vapor en pozos verticales a un costo mucho más bajo (Proyecto Magna- PDVSA, 2013).

A mediados de los 90, los pozos horizontales habían comenzado a resultar efectivos en materia de costos, mientras que las bombas de cavidad progresiva y las eléctricas sumergibles habían evolucionado para manejar crudos pesados y grandes volúmenes. La tecnología resultaba entonces apropiada para el desarrollo comercial del petróleo pesado de la Faja. Actualmente, existen diferentes empresas internacionales que trabajan en conjunto con la empresa petrolera nacional (PDVSA) en el desarrollo de tecnologías para la exploración, producción y refinación de crudo de la FPO. En la siguiente figura se muestra la distribución primaria y secundaria de algunos campos en la FPO, así como la organización de algunas empresas que prestan (o han prestado) sus servicios petroleros en los últimos años (Proyecto Magna-PDVSA, 2013).

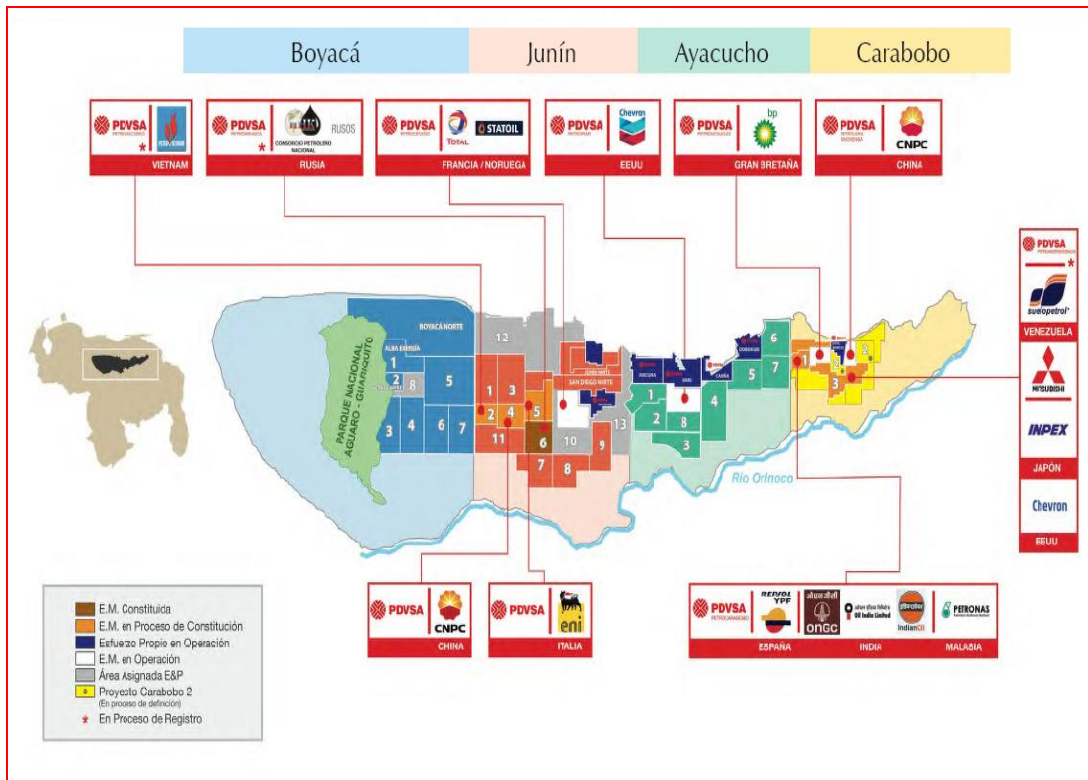


Figura N°5: Organización de las principales compañías mixtas que trabajan en diversas áreas de la exploración, explotación y producción de crudo en la FPO

La Figura N° 5 representa las empresas mixtas de PDVSA que vinculan entre sí a lo largo de toda la Faja para una mejor explotación de la misma.

Como se demuestra los crudos de la FPO son esenciales para el desarrollo económico y social del país, por ello un crudo proveniente de dicha región será el objeto de estudio en este trabajo.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

1. Diseño de la Investigación

La presente investigación es realizada por medio de una investigación experimental, debido a que se representan una serie de características que vinculan en forma natural como un instrumento para fomentar una innovación tecnológica, en este caso, la aplicación de un catalizador ultradisperso en un proceso de combustión *in situ*. Esto se realiza mediante instancias de promoción inicial del proyecto y la evaluación del mismo. De esta manera se designa la incorporación del conocimiento científico y tecnológico, con el objeto de crear o modificar un proceso productivo, para cumplir un fin valioso para la industria petrolera, el cual es el mejoramiento del crudo extrapesado.

2. Nivel de Investigación

Estableciendo un criterio de nivel de investigación se determinó que la misma es una investigación descriptiva, debido a que el desarrollo metodológico se basa en explicar un procedimiento que ya ha sido planteado (pruebas de combustión), innovando la implementación de un catalizador ultradisperso nanoestructurado.

3. Definición de Variables

Los indicadores a tomar en cuenta fueron todos los que influyen en el mejoramiento de la producción, ya sean cambios en las propiedades fisicoquímicas del crudo tanto como productos generados en el proceso. Están desglosados en viscosidad, gravedad API, factor de recobro, perfiles de temperatura, gases de combustión, parámetros estabilizados, producción de compuestos livianos, análisis SARA, destilación simulada y producción de H₂S.

4. **Población y muestra:** tanto la población como la muestra es un crudo de la FPO.

5. **Instrumentos.**



Bolsas de recolección de gases



Equipo de recolección y cuantificación de gases



Centrífuga



Reómetro



Cromatógrafo de Gases

Figuras N° 6: Equipos necesarios utilizados en parte del análisis experimental.

6. Análisis de Datos

6.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA SELECCIONADO

Debido a que se quiere estudiar el efecto de un catalizador en el proceso de combustión, se procedió a trabajar con el sistema evitando el uso de cualquier aditivo, para garantizar que los resultados obtenidos fueran solo por el efecto del catalizador y no por otras variables que no entran en juego durante este Trabajo Especial de Grado. Para llevar a cabo las pruebas experimentales de combustión se deben simular en la práctica las condiciones específicas de un determinado yacimiento de la FPO, para lo cual se emplearan muestras de arena de yacimiento y crudo extrapesado, sin gas en solución, es decir, crudo muerto, esto para que la manipulación del mismo fuera menos complicada durante la realización de las pruebas.

El agua a utilizar en las pruebas será de carácter sintético (formulada en la Gerencia de Exploración y Producción-Esquemas de Explotación de PDVSA-Intevep, EPEE) con composición química similar a la del agua originaria del yacimiento.

El presente Trabajo Especial de Grado tuvo como objetivo principal estudiar la influencia del uso de nanopartículas basadas en un metal de transición sobre el mejoramiento de crudo extrapesado de la FPO, aplicando el proceso de combustión *in situ* progresiva, en pruebas de tubos de combustión. Con el propósito de lograr dicho objetivo se llevó a cabo la siguiente metodología.

6.1.1. Propiedades y composición de los fluidos y arena a utilizar

Tabla N° 2: **Propiedades del crudo original y de las mezclas con el crudo, seleccionadas a partir de un campo de la FPO**

Mezclas Propiedades	Crudo Original	Crudo con la matriz del destilado	Crudo con la Nanoemulsión
Gravedad API	8,845 °API	9,426 °API	10,372 °API
Viscosidad @ T yacimiento (50 °C)	49250 cP	28740 cP	40200 cP
Contenido de Níquel	92 mg/Kg	97 mg/Kg	89 mg/Kg
Contenido de Vanadio	400 mg/Kg	407 mg/Kg	373 mg/Kg
Contenido de Azufre	3,38 % p/p	3,23 % p/p	-
Contenido de Saturados	10 % p/p	7 % p/p	5 % p/p
Contenido de Aromáticos	48 % p/p	36 % p/p	51 % p/p
Contenido de Resinas	27 % p/p	47 % p/p	35 % p/p
Contenido de Asfáltenos	15 % p/p	10 % p/p	9 % p/p
Relación atómica H/C	-	-	1,47

Tabla N° 3: Propiedades del agua de yacimiento formulada y la que fue extraída de las pruebas 1 y 2 luego de saturar y medir permeabilidad al agua

Característica	Agua de formación	Agua al saturar celda 1	Agua al saturar celda 2
Alcalinidad / ppm CaCO ₃	1400	1367	1412
Conductividad (ks); S/cm	17660	-	19697
Contenido de cationes / (mg/L)			
Ca ²⁺	180	10	40
K ⁺	240	250	256
Na ²⁺	3880	4500	4040
Mg ²⁺	39	35	38
Contenido de aniones / (mg/L)			
Cl ⁻	5373	6120	5763
SO ₄ ²⁻	796	966	910
HCO ₃ ⁻	1700	1667	1412
Azufre (S) mg/L	287	327	330
Ph	6,92	9,46	

Tabla N° 4: **Composición de la arena de yacimiento seleccionada y la que fue extraída de la prueba 1 luego de saturar y medir permeabilidad al agua**

Metal	Arena de yacimiento	Arena luego de saturar
Calcio (Ca); mg/Kg	4664,1	-
Hierro (Fe); mg/Kg	5821,7	7599
Bario (Ba); mg/Kg	< 200	< 200
Cobre (Cu); mg/Kg	< 200	-
Molibdeno (Mo); mg/Kg	< 200	< 200
Sodio (Na); mg/Kg	471,9	1070
Níquel (Ni); mg/Kg	< 200	< 200
Vanadio (V); mg/Kg	< 200	< 200
Oxido de Aluminio (Al ₂ O ₃); %	< 1	< 0,5
Oxido de Silicio (SiO ₂); %	98,2	85,3
Carbono (C); %	1,05	-
Azufre (S); %	0,38	-
Magnesio (Mg); mg/Kg	-	804
Manganeso (Mn); mg/Kg	-	< 200
Potasio (K); mg/Kg	-	< 200

La conductividad del agua utilizada se determinó mediante:

- Medición de la conductividad eléctrica de muestras de agua por conductimetría según la norma ASTM-D1125 método A.

La arena de yacimiento fue caracterizada por:

- Determinación de los elementos componentes de la arena: este análisis se realiza mediante la Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICPAES) y por Fluorescencia de rayos X (FRX). Cabe destacar que dicho análisis no se encuentra normado, por lo tanto el procedimiento utilizado es interno de Intevep.
- Determinación de carbono y azufre: mediante la combustión a altas temperaturas por inducción, según la norma ASTM-E1019.

Por último, se caracterizó el crudo original extrapesado y las mezclas con dicho crudo (datos reportados en la Tabla N° 2), mediante los siguientes métodos:

- Determinación de Carbono e Hidrógeno en materias orgánicas mediante la combustión dinámica, método de Pregl-Lieb, según la norma ASTM-D5291.
- Determinación del azufre total en crudos mediante la Espectroscopia de Rayos X por longitud de onda dispersiva, según la norma ASTM-D2622.
- Determinación de su composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) mediante el uso de la cromatografía en capa fina acoplada a un detector de ionización a la llama.

Cabe destacar que todos estos análisis fueron realizados en los Laboratorios de Química Analítica de PDVSA-Intevep, pertenecientes a la Gerencia Técnica de Laboratorios Generales, ente certificado para la realización de dichos análisis.

7. Procedimiento

7.1. FORMULACIÓN DE LA NANOEMULSIÓN CATALÍTICA

La nanoemulsión inversa ultradispersa se preparó partiendo de una matriz del destilado del crudo pesado como base aceite (fase continua) y agua destilada (fase dispersa), la sal del metal de transición fue disuelta en dicha agua en el punto de

saturación al igual que el surfactante (no iónico, natural) pero en mucha menor proporción, debido a que se desea generar tamaño de partículas nano (no mayores a 50 nm).

Luego de que la mezcla agua, sal del metal de transición y surfactante sea homogeneizada a 600 rpm aproximadamente, se procederá a generar la nanoemulsión mezclando la solución obtenida con la matriz del destilado del crudo (ver apéndice 2, Figura N° 52) a una velocidad de agitación de 720 rpm, 15°C por una hora. Dicho surfactante al ser no iónico no se encuentra involucrado en la reacción de combustión (ya que éste se degrada a temperaturas previas a generarse la reacción), por lo tanto los efectos vinculados con la nanoemulsión únicamente estarán de parte del precursor catalítico agregado en la sal añadida. Para determinar el tamaño de gota se procede a tomar una mínima cantidad de muestra (~0,5 gr) a los 30 minutos y luego al finalizar la agitación.

Es importante mencionar que dicha cantidad de sal del metal de transición a utilizar, se le realizó una prueba de solubilidad en 15 ml de agua destilada (dada que la relación de la emulsión es 85/15) y se comprobó que luego de agitar por un tiempo determinado ésta no precipitaba y se diluía en la solución prácticamente en su punto de saturación.

7.2. PRUEBAS DE COMBUSTIÓN

Para el cumplimiento del objetivo principal de este trabajo se realizaron pruebas de combustión en tubos, las cuales estuvieron estructuradas de la siguiente manera: una prueba control, es decir, sin el uso de catalizador para establecer los parámetros iniciales del proceso, luego se realizaron dos pruebas (pruebas 1 y 2) con el crudo más la matriz de la corriente del destilado del crudo pesado, y dos pruebas (pruebas 3 y 4) con el crudo más la nanoemulsión, cada una de éstas con el fin de verificar la reproducibilidad de los experimentos.

Las pruebas de combustión en tubo se realizaron en celdas de acero 316, cilíndricas, con tapas y rejillas metálicas, con longitud de 30 cm y diámetro interno de aproximadamente 3,8 cm, éstas cuentan con 5 orificios para la colocación de las termocupas, además de otras dos termocupas que se ubican tanto en la salida como en la entrada de la celda, numeradas como se muestra en la Figura N° 7, siendo la número uno la que se encuentra en la entrada de la celda. Estas termocupas se encargan de registrar la temperatura en cada zona de la celda y permiten hacer seguimiento al frente de combustión. Además, la celda posee válvulas de alta presión ubicadas a los extremos, que permiten encerrar un medio poroso originado por la presencia de arena de formación en forma compacta.

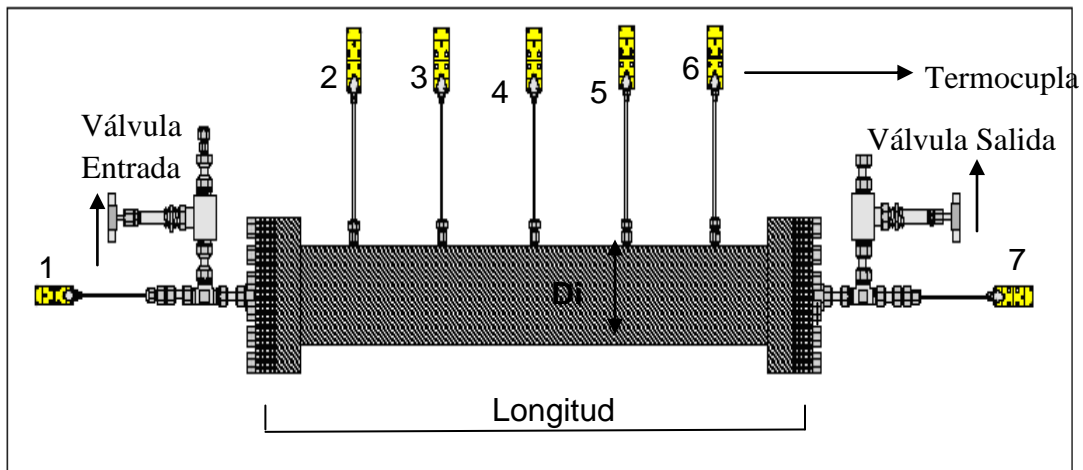


Figura N° 7: **Celda utilizada en el proceso de combustión.**

Realizar una prueba de combustión es un proceso extenso que toma alrededor de 2 a 3 semanas incluyendo preparación de la celda y prueba.

Para el ensamblado de la celda se cumplen las siguientes etapas:

- Verificación de las condiciones y funcionamiento de los elementos constituyentes de la celda (tornillos, tapas, válvulas de alta presión, mallas metálicas circulares, sensores térmicos o termocupas, conexiones, entre otros).

- Se mide volumen muerto entre las líneas de flujo de entrada y salida de la celda mediante la inyección de agua. Luego se realiza el lavado de la arena de yacimiento que se va a empacar, en balones dentro de mantas de calentamiento, y se extrae el crudo con tolueno o diclorometano.

7.2.1. Empacado de la celda

Esta etapa consiste en colocar y compactar arena en la celda con la ayuda de un martillo y un émbolo. Se coloca la celda en forma vertical, tapar la salida de la celda y dejar la entrada abierta para agregar paulatinamente la arena, de igual manera se conecta a la salida de la celda una bomba de vacío para asegurar mejor compactación (véase Figura N° 8). Durante esta etapa se van ubicando las termocupas, éstas se colocan una vez que se sobrepasa el orificio donde van situadas, es decir, si la arena sobrepasa el orificio donde va la termocupla 6, se coloca ésta y se sigue compactando la arena siguiendo el mismo procedimiento hasta colocar la termocupla 2, una vez que se tengan los 30 cm de la celda empacados se procede a colocar y sellar la tapa de la entrada de la celda.

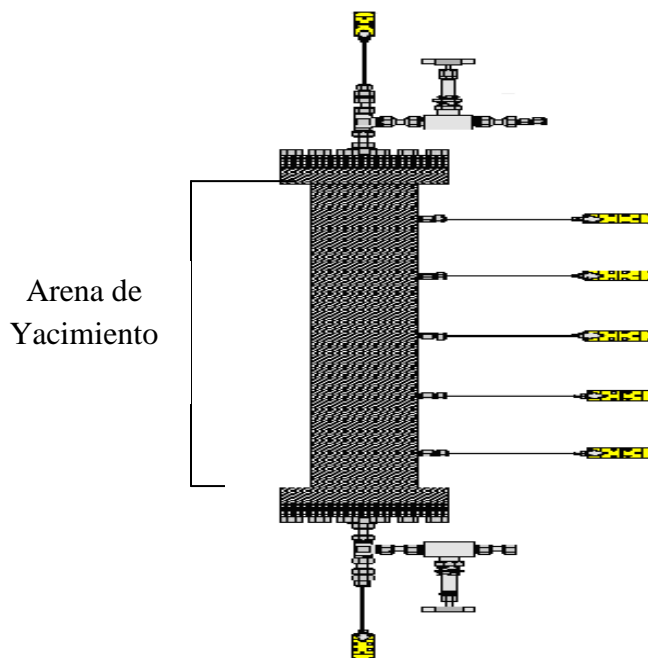


Figura N° 8: Esquema del empacado de la celda.

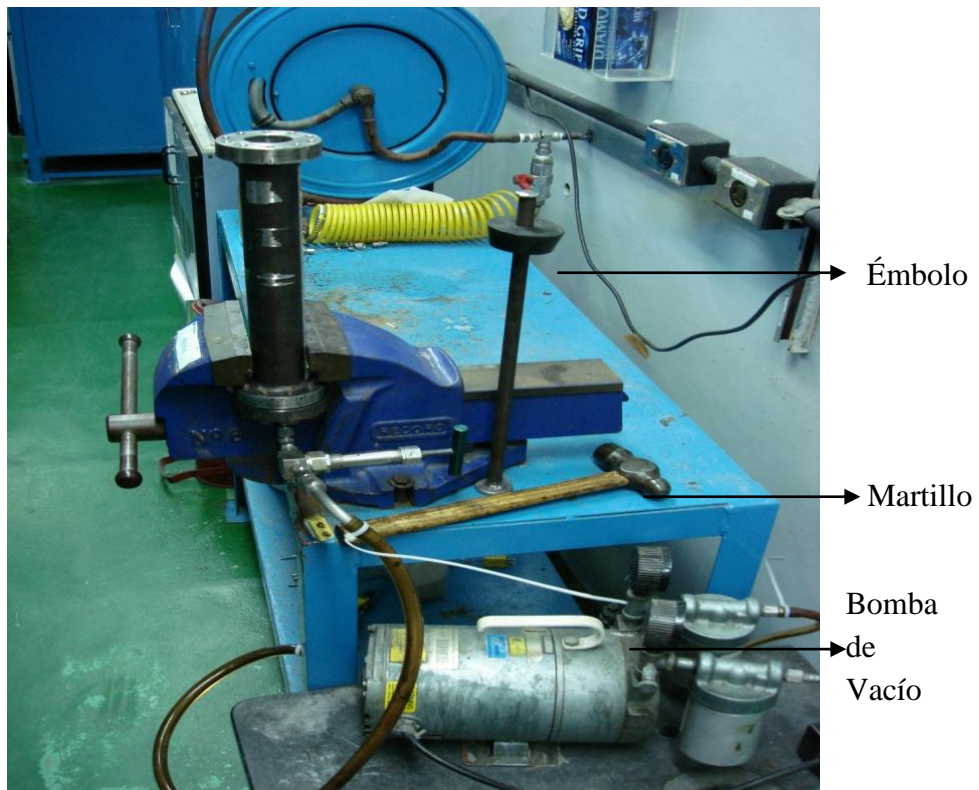


Figura N° 9: Montaje para el empaclado de la celda.

7.2.2. Medición de permeabilidad al gas.

El gas utilizado para este procedimiento debe ser un gas inerte que no conlleve a reacción o cambios dentro de la celda ya empacada, por este motivo se utiliza nitrógeno.

El procedimiento se basa en la ley de Darcy, y consiste en hacer pasar caudales del fluido a través de la celda, midiendo la caída de presión. El procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Ensamblaje de la celda en el equipo: se coloca la celda de manera horizontal y se conecta con la entrada de nitrógeno, conectada a su vez en la entrada a un manómetro y un sensor de presión que se encarga de medir (mediante un

receptor) la caída de presión en porcentaje, y en la salida a un medidor de flujo o flujómetro. Este ensamblaje se ilustra en la siguiente Figura N° 10.

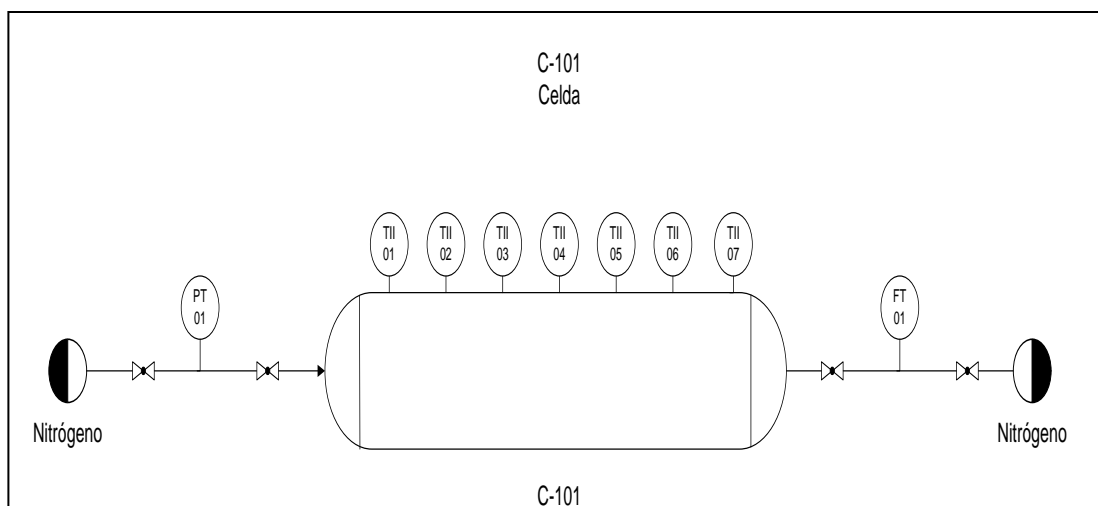


Figura N° 10: **Diagrama de flujo del proceso para la medición de permeabilidad al nitrógeno.**

- Luego del ensamblaje mostrado, se procede a verificar que la celda no posea fuga, inyectando nitrógeno hasta alcanzar una presión interna entre 500 y 600 psi, registrada en el manómetro, de poseer alguna fuga se corrige y se continúa con el procedimiento.
- Una vez verificada la ausencia de fugas, se continúa con la calibración del sensor de presión, para lo cual se abren las válvulas de la celda y se deja de inyectar nitrógeno hasta alcanzar presión cero (0) psig y se coloca en el receptor 0%, luego la válvula de paso del nitrógeno se abre gradualmente hasta llevar la presión a un rango de entre 1,5 y 2 psig, debido a que el sensor de presión solo resiste hasta estas presiones, calibrando de esta manera el valor máximo de caída de presión (spam) que registrará el receptor.
- Inmediatamente después de calibrado el sensor de presión se procede a hacer pasar flujos de nitrógeno a través de la celda y a tomar nota de la caída de presión en el receptor y de los caudales en el flujómetro a la salida.

- Una vez realizado el procedimiento anterior, se procede a realizar un gráfico o curva donde se represente el caudal (Q) en cm^3/s vs ΔP en atm, el cual debe ser una línea recta, debido a que la caída de presión es directamente proporcional al flujo que pasa a través del medio poroso.

Teniendo el gráfico donde $Q/\Delta P$ será la pendiente del mismo, y como se tiene viscosidad del nitrógeno a condiciones de operación y las dimensiones de la celda se puede calcular la permeabilidad absoluta al nitrógeno.

7.2.3. Saturación de la celda con agua y medición de permeabilidad.

Antes de explicar el procedimiento para la saturación y medición de la permeabilidad absoluta al agua, se debe indicar que se realiza mediante la ayuda de una bomba de desplazamiento positivo Isco 500 D, la cual puede inyectar caudales dentro del rango de 0,001 a 204 cm^3/min y a presiones hasta los 3750 psig. Estas bombas permiten el control total del proceso, porque es posible visualizar la presión del sistema, manipular el caudal a inyectar, observar el volumen alcanzado en la bomba y el tiempo transcurrido durante la operación que se esté realizando (Figura N° 11). Este tipo de bomba será la utilizada en todos los procesos donde sea necesaria la inyección de agua. Además del control total del sistema, estas bombas también presentan otras series de facilidades, como por ejemplo la inyección a caudales constantes y el mantenimiento de la presión constante, que mediante la inyección o la succión de agua, la bomba mantiene la presión especificada con anterioridad.

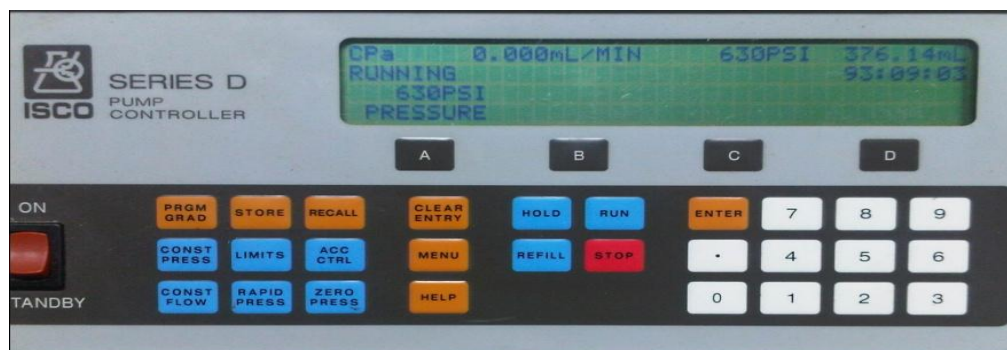


Figura N° 11: Pantalla de la bomba utilizada en el proceso.

7.2.3.1. Saturación con agua

Para saturar con agua, se realiza vacío por 20 minutos a la celda para evitar que contenga nitrógeno que pueda interferir con la saturación. Y se realiza el ensamblaje mostrado en la Figura N° 12.

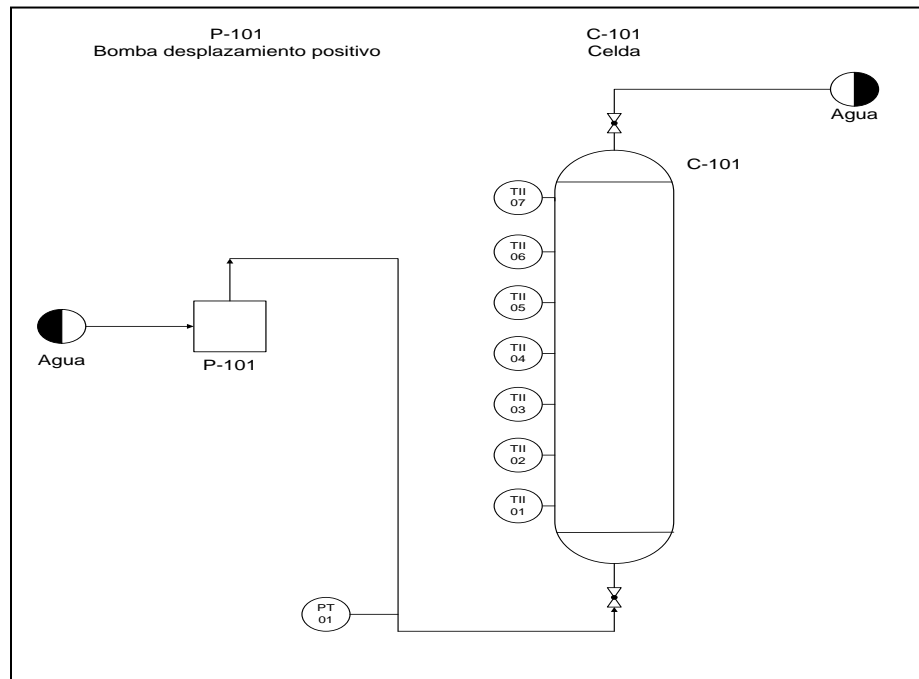


Figura N° 12: **Diagrama de flujo del proceso para la saturación y medición de la permeabilidad al agua.**

- Se purga el sistema con agua, retirando todo el gas que pudiera estar presente en las tuberías. Este procedimiento se realiza hasta la entrada de la celda que no debería poseer gas por el vacío previo, y se prueban fugas a 1000 psig.
- Antes de comenzar el proceso de saturación con agua se verifica que la celda este bajo vacío, abriendo la entrada de la celda y observando en la bomba que la presión se coloque en negativo, generalmente -8 psig.
- Se comienza con el proceso de saturación, inyectando a un caudal máximo de $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ de agua, por la parte inferior de la celda hasta que se alcance una presión de referencia para garantizar que todo el medio poroso se encuentre

saturado. Para este tipo de pruebas de Combustión *In Situ* en tubos de combustión en el Laboratorio de Procesos Térmicos de PDVSA-Intevep se ha determinado como presión de referencia 50 psig, ya que los resultados obtenidos a esta presión han sido satisfactorios.

- Una vez alcanzada la presión establecida (50 psig) se abre la válvula superior y se despresuriza el sistema para luego volver a inyectar y realizar el mismo procedimiento, hasta que el volumen inyectado o tiempo de inyección de la bomba para alcanzar la presión de referencia en cada caso, sea aproximadamente constante, lo que significa que el medio poroso de la celda se encuentra completamente saturado.

7.2.3.2. Medición de permeabilidad al agua

Una vez saturada la celda se procede a medir la permeabilidad al agua. Este proceso se lleva a cabo de igual manera que para la permeabilidad del gas, pero en lugar de nitrógeno se inyecta agua. Se miden las caídas de presión a diferentes caudales de agua para luego graficarlos y hallar la permeabilidad absoluta mediante la ecuación de Darcy.

Luego de medir la permeabilidad se procede a llevar la celda a presión de yacimiento (1000 psig) mediante la inyección constante de agua y se verifica que no existan fugas.

Se pesa la celda con la arena y el agua de formación y por diferencia se determina el peso del agua, valor que se transforma en unidades de volumen, dicho volumen se toma como el volumen poroso de la celda que dividido entre el volumen total de la celda generará la porosidad del medio.

7.2.4. Saturación de la celda con crudo y medición de permeabilidad.

Una vez saturada la celda con agua y presurizada a 1000 psig se procede a saturar la celda con crudo muerto, para posteriormente medir la permeabilidad.

7.2.4.1. Saturación con Crudo

Para saturar la celda con crudo se procede de la siguiente manera:

- Se realiza el ensamblaje del sistema que se muestra en la Figura N° 13. Este ensamblaje consta de dos bombas, una de inyección (1) y otra para mantener la presión en el sistema (2), además de un cilindro pistón, que puede contener crudo solo o la mezcla de reacción (crudo + matriz del catalizador o crudo + nanoemulsión). A través de la inyección de agua de la bomba 1, es empujado el crudo por efecto pistón a la celda. Esta inyección a la celda se realiza de forma vertical por la parte superior de la misma, con el propósito de desplazar la mayor cantidad de agua presente en el medio poroso empacado.
- La salida de la celda se encuentra conectada a un cilindro recolector de crudo, y este a su vez se encuentra conectado a la bomba 2, que se encarga de mantener la presión constante en el sistema. Este cilindro recolector de crudo evita la succión de crudo por parte de la bomba, debido a que este se encuentra lleno de agua al inicio de la saturación, y por lo tanto para mantener la presión la bomba solo succionará (por la parte inferior) el agua presente en el cilindro.

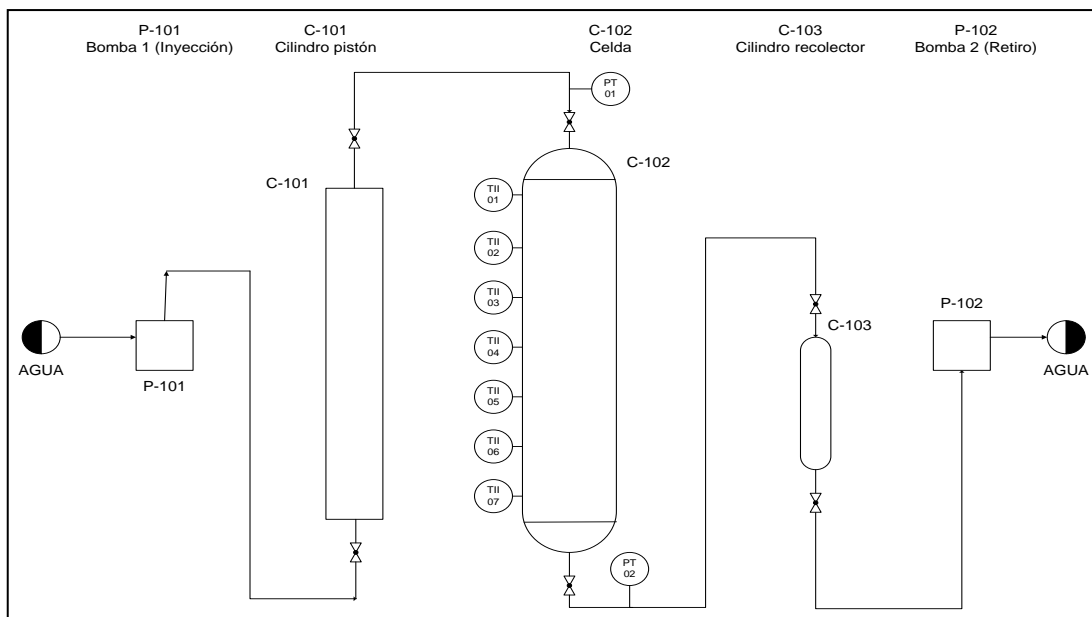


Figura N° 13: Diagrama de flujo del proceso para la saturación y medición de permeabilidad al crudo.

- Una vez que el sistema de saturación con crudo se encuentra ensamblado dentro de un horno, se procede a purgar cada una de las líneas de acuerdo al fluido que vaya a pasar por ellas, bien sea con crudo o con agua, para luego colocar ambas bombas a presión constante de 1000 psig, es decir a presión de yacimiento, observando que el sistema no posea fugas en las conexiones.
- Luego de verificar que no existan fugas se enciende el horno y se coloca a 50°C, la cual es la temperatura del yacimiento, dejando las bombas a presión constante, ya que por la expansión térmica la presión aumenta, y las bombas se encargaran de mantenerla en el valor indicado anteriormente. El horno se mantiene encendido durante aproximadamente 12 horas, logrando de esta manera que la sección interna de la celda adquiera la temperatura de 50°C.
- Una vez que la celda se encuentra a la temperatura requerida comienza el proceso de saturación, donde con la ayuda de la bomba 1 (véase Figura N° 13), se inyecta sin sobrepasar un caudal de 0,5 cm³/min, mientras que la

bomba 2 se mantendrá trabajando a presión constante de 1000 psig, para así mantener el proceso a las condiciones de yacimiento.

- Se inyecta crudo hasta cubrir el volumen poroso de la celda, el cual se calcula por diferencia de pesos de la celda antes y después de la saturación con agua.

7.2.4.2. Medición de permeabilidad efectiva al crudo

Luego de saturar la celda con crudo se realiza el procedimiento para medir la permeabilidad al crudo. El procedimiento es el mismo que para medir la permeabilidad al agua y al gas, lo único que varía es que el sensor de presión es diferente al utilizado en los procesos de permeabilidad al gas y al agua, ya que acepta un mayor rango de presión. Este será calibrado con un 0% para 1000 psig y con un a valor máximo de caída de presión o spam de 1300 psig. Posteriormente antes de extraer la celda del sistema de saturación y permeabilidad al crudo, se le bloquean las válvulas de entrada y salida manteniendo la presión interna a 1000 psig.

7.2.5. Aislamiento térmico de la celda.

Con la celda ya saturada y simulando un diferencial del yacimiento se procede con el aislamiento térmico para evitar pérdidas de calor que originen que el frente de combustión se extinga y por consiguiente falle la prueba. El aislamiento térmico consta de los siguientes pasos:

- Primero se colocan las termocuplas externas (de pared), asegurando que queden en el mismo nivel que las termocuplas internas; la idea es registrar la temperatura externa o en la pared de la celda y visualizar la diferencia de temperaturas entre la parte interna y externa (véase Figura N° 14).

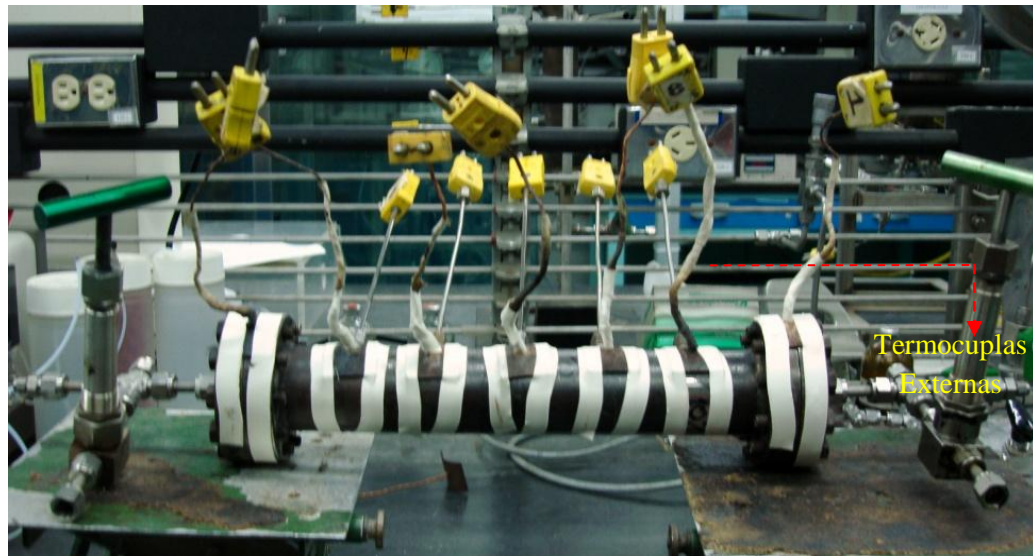


Figura N° 14: **Colocación de termocuplas externas o de pared.**

- Una vez colocadas las termocuplas externas se procede a colocar 7 mantas eléctricas a través de toda la celda, cada una de ellas sobre las termocuplas externas, como se observa en la Figura N° 15, esto con la finalidad de mantener la temperatura externa aproximadamente 10°C por debajo de la temperatura interna, para así mantener el proceso lo más adiabático posible y no suministrarle calor al sistema para que el frente no se propague por variables externas.

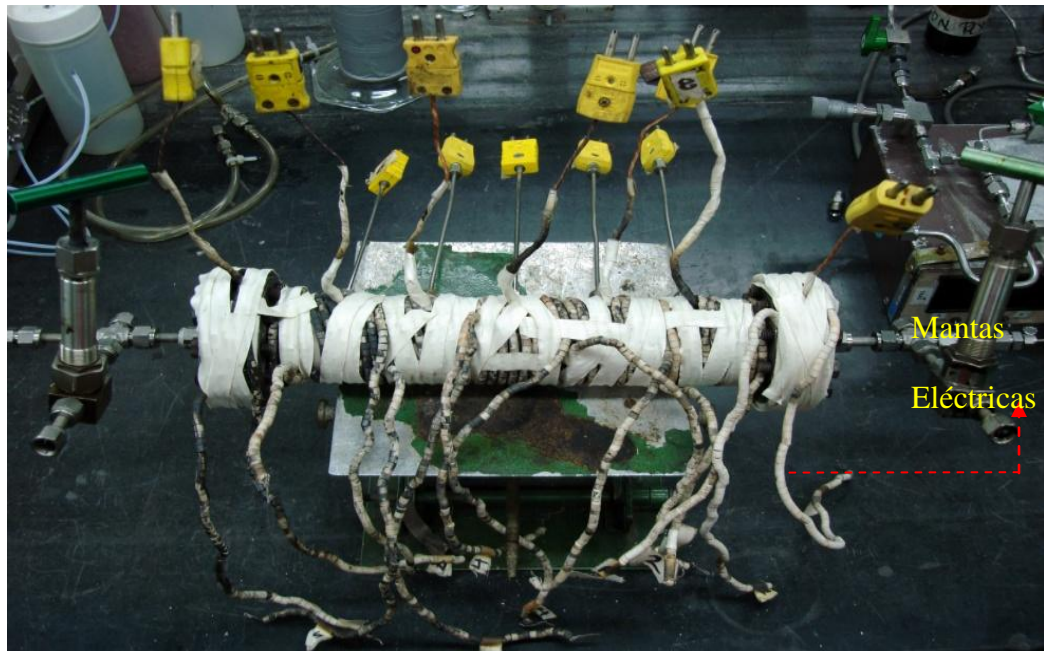


Figura N° 15: Colocación de mantas eléctricas.

- Luego de colocar las termocuplas externas y las mantas eléctricas se procede a colocar un aislante térmico de fibra de vidrio alrededor de toda la celda como lo muestra la Figura N° 16, para ayudar a minimizar las perdidas por calor en la celda y así evitar que el frente de combustión se extinga.

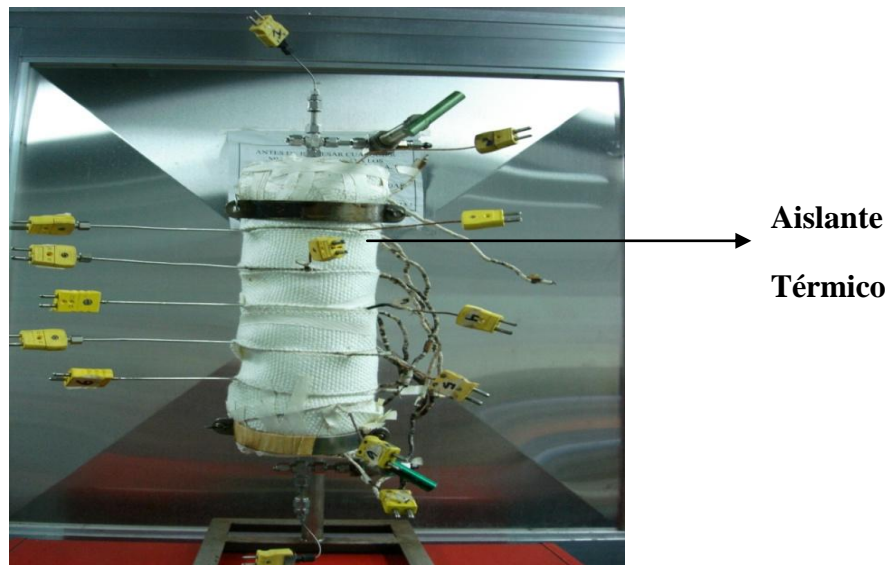


Figura N° 16: Colocación del aislante térmico

- Se vacían las bolsas de recolección de gases a utilizar en la prueba de combustión, se identifican las mismas para las combustiones y *flashes*.
- Se pesan e identifican los viales de muestras de crudo a utilizar.

7.2.6. Montaje de la celda y realización de la prueba.

Luego de realizar todo el procedimiento de acondicionamiento de la celda se comienza con su preparación para la realización de la prueba de Combustión *In Situ* en tubo de combustión, ésta se divide en varias etapas como lo son: el montaje de la celda, calentamiento del sistema a temperatura de yacimiento, apertura de camino, pre-calentamiento de la celda para alcanzar la temperatura de ignición o rampa de calentamiento y la ignición del frente.

7.2.6.1. Montaje de la celda

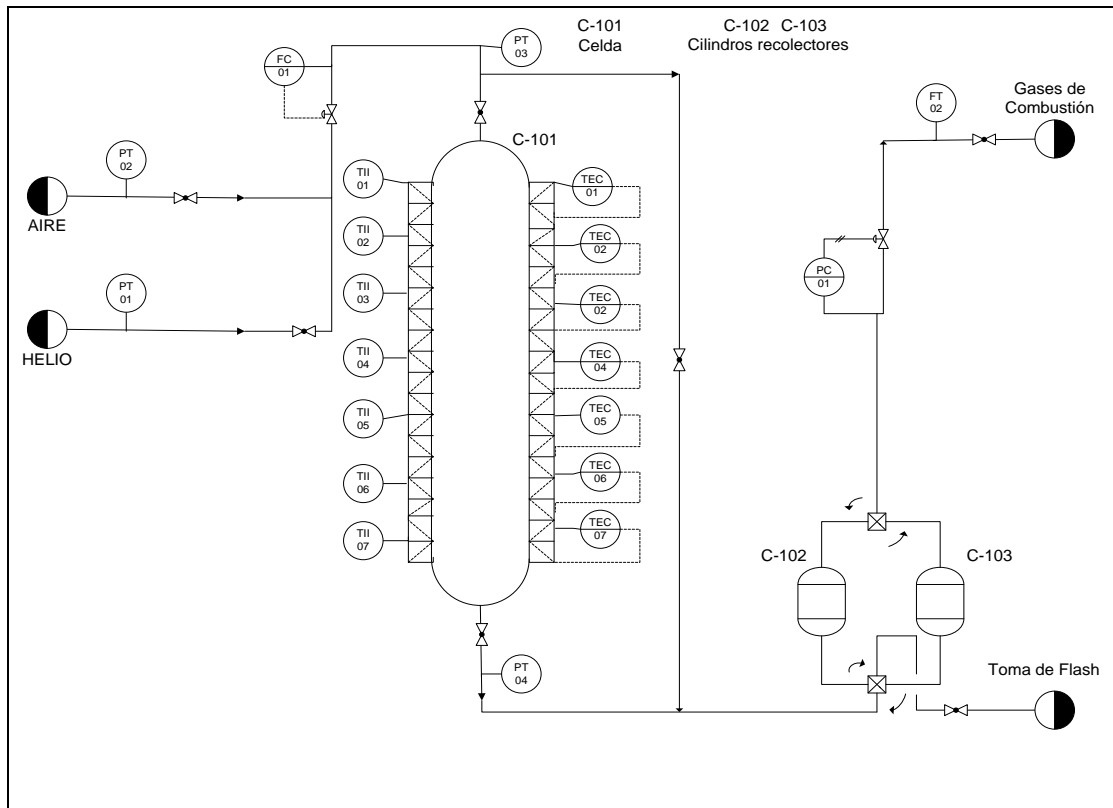


Figura N° 17: Diagrama de flujo del sistema para la realización de las pruebas.

El armado de la celda para el proceso de Combustión *In Situ* se puede observar en la Figura N° 17. Esta configuración consta de varias partes:

- Primero se procede a colocar la celda dentro del horno y conectar la tubería que funge como entrada tanto para el aire como para el helio, la cual cuenta con una válvula de retención que permite que el flujo fluya en un solo sentido, esto se conecta por la parte superior de la celda. La entrada de helio y de aire se encuentran controladas mediante un regulador de flujo que es manipulado dejando pasar la cantidad que se desee según sea el caso.
- Luego de conectada la entrada de aire y de helio se procede a colocar la línea de producción que consta de varios tramos, siendo el primero de ellos la tubería que conecta la salida de la celda con los cilindros recolectores, que se encargan de almacenar la producción líquida y constan de una válvula cuatro (4) vías, encargada de mantener a los cilindros independizados, con la finalidad de que cuando uno está recolectando la muestra el otro se encuentre vacío, de esta manera que cuando se requiera descargar la muestra se realice el cambio de válvula y así el cilindro anteriormente vacío comience el proceso de recolección de muestra, permitiendo un proceso continuo. Por último la línea de producción cuenta con un tramo final de tubería por el cual se descargan las muestras recolectadas en los viales para su posterior análisis.
- La entrada de aire y de helio y la producción no están solo conectadas a la celda sino también a un bypass, el cual se encuentra cerrado durante el transcurso de la prueba. Este bypass permite tener control del proceso si llegase ocurrir algún inconveniente.
- En cuanto a las termocuplas y las mantas eléctricas, se colocan de la siguiente manera: primero se conectan las termocuplas internas, cuya señal va directamente al programa o software automatizado (véase Figura N° 18), el cual se encarga de ir registrando los valores para el perfil de temperatura del

proceso, la caída de presión entre la entrada y salida de la celda y el flujo de helio o aire a condiciones estándar (sin corregir). Luego se conectan las termocuplas externas y las mantas eléctricas a los controladores de temperatura, que se operan manualmente y cuya función principal es mantener el proceso con la menor cantidad de pérdidas de calor posibles.

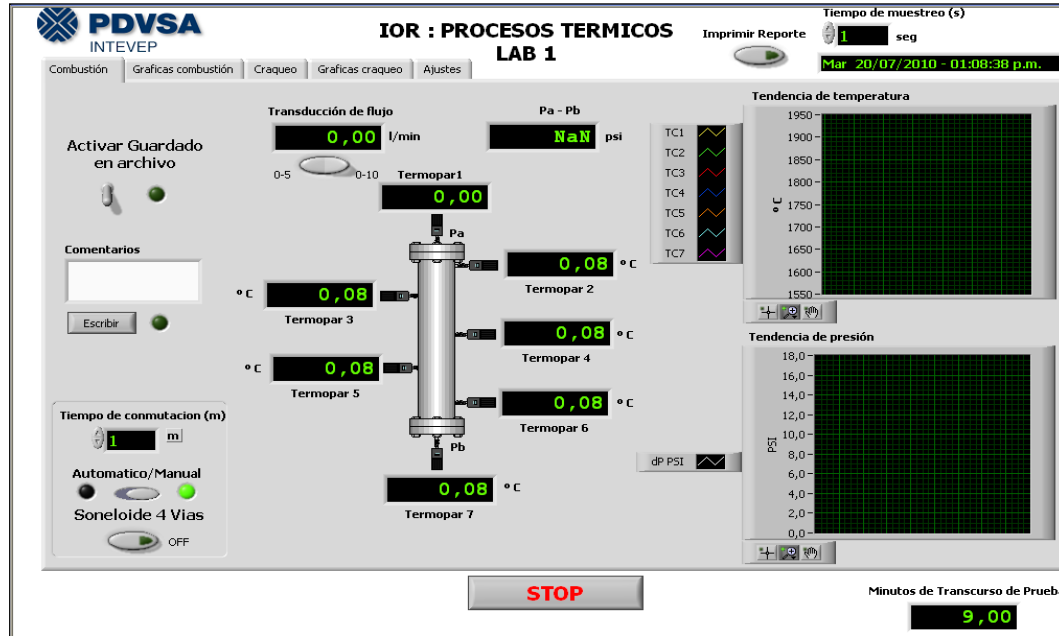


Figura N° 18: Imagen del programa para el control del proceso de Combustión *In Situ*

- Se verifica que no existan fugas en las conexiones del ensamblaje mostrado en la Figura N° 17, para esto se mantiene la celda cerrada y se abre la bypass presurizando el sistema a 1000 psig con el gas helio dejándose por alrededor de 30 minutos, observando en todos los manómetros del sistema si la presión disminuye. Durante este procedimiento se regula la válvula de contrapresión a la presión de trabajo (1000 psig), la cual se encarga de mantener la presión del sistema constante dejando pasar los fluidos que se encuentren sobre la presión de referencia.

- Por último el horno se deja calentando por 12 horas a 50°C para alcanzar la temperatura de yacimiento.

La inyección tanto de aire como de helio se hace mediante cilindros conectados al sistema.

7.2.6.2. Apertura de camino.

La finalidad de este procedimiento es crear caminos preferenciales para que al momento de inyectar aire al sistema la presión no aumente demasiado. Para este procedimiento se utiliza un gas inerte como el helio, y consiste en ir inyectando mediante la manipulación del calibrador de flujo a diferentes porcentajes de apertura hasta llegar al flujo con el que se va a trabajar (0,9 l/min) a condiciones de laboratorio.

- Se procede a calibrar los flujos, este procedimiento se realiza para saber qué porcentaje de apertura corresponde con el flujo de trabajo y consiste en hacer pasar flujos por el bypass regulando el porcentaje de apertura generalmente de 5 en 5% y anotando los valores del flujómetro que se encuentra a la salida del sistema. Esta calibración se realiza tanto para el helio, como para el aire, y se realiza hasta encontrar el porcentaje de apertura para el flujo de trabajo. Para el helio el porcentaje de apertura generalmente se encuentra alrededor de 27% y para el aire alrededor del 42,5%.
- Una vez calibrados los flujos comienza la apertura de camino, para lo cual se cierra la válvula del bypass y se abre la celda, en este momento se comienza a guardar la información generada por el proceso en el programa automatizado. Este procedimiento se basa en abrir gradualmente el calibrador de flujo dejando pasar flujos por la celda, observando la caída de presión, cuando esta se mantenga constante se aumenta la apertura hasta alcanzar el caudal de trabajo.

- Luego de llegar al porcentaje de apertura para el flujo de trabajo, que en el caso del helio es alrededor de 27%, se recoge la primera muestra tanto líquida como gaseosa, la cual es producto del empuje que origina el helio, para esto se realiza el cambio del cilindro recolector mediante el botón denominado solenoide 4 vías en la ventana del programa (véase Figura N° 18).
- Para la recolección de muestra se procede de la siguiente manera: primero se pesa el vial vacío y se le coloca su tapa con un sello, el vial se conecta a la salida del sistema y hacia el gasómetro, ocurriendo así una separación instantánea, cabe destacar que el gas recolectado en el gasómetro es almacenado en unas bolsas metálicas para la recolección de gases y su volumen es registrado. Luego de recolectar todo el gas y líquido se realiza el pesado del vial para saber qué cantidad de crudo salió en la primera muestra. Todas las muestras serán tomadas de la misma manera.

7.2.6.3. Rampa de calentamiento

Una vez que se abrieron caminos y se tomó la primera muestra producto del empuje con helio, se procede a iniciar la rampa de calentamiento, que consiste en llevar la entrada de la celda a la temperatura de ignición de 400°C. Esta etapa de la prueba se realiza de la siguiente manera:

- Se coloca el controlador de temperatura número 1, para asegurar que aumente progresivamente la temperatura de la entrada de la celda entre 2 y 3 °C/min.
- Luego de iniciada la rampa se vuelve a disminuir el flujo de helio al porcentaje inicial y se comienza a abrir caminos de nuevo pero aumentando progresivamente la temperatura de la celda, esto se realiza para evitar que la presión aumente como consecuencia de la expansión térmica.

- Al llegar a la temperatura de ignición de 400°C se realiza la extracción de productos de otro *flash* de igual manera que la vez anterior, pero esta vez es debido al empuje en caliente con helio al final de la rampa.

7.2.6.4. Ignición del frente

Este es uno de los procedimientos más importantes, ya que aquí se inicia el frente de combustión y es la base de la prueba en sí. Para que ocurra la ignición del frente se tiene que trabajar simultáneamente de la siguiente manera:

- Cuando se alcanza la temperatura de ignición de 400°C, se cierra la entrada de helio y se abre inmediatamente la entrada de aire, llevando al regulador de flujo al porcentaje requerido para que el flujo de aire sea igual al flujo de trabajo. Este porcentaje es generalmente 42,5%, y es mayor al del helio debido al mayor tamaño de las moléculas de aire.
- Ya con la inyección de aire y con el frente encendido se observa en el programa de monitoreo del proceso el comportamiento del mismo, el cual aumentará la temperatura de la celda progresivamente en cada una de las termocuplas hasta alcanzar un máximo, lo que significa que el frente de combustión se encuentra sobre la termocupla, para luego empezar a disminuir su temperatura, esto sucede con cada una de las termocuplas del proceso.
- Cuando cada una de las termocuplas llegue a su temperatura máxima, se realiza el procedimiento para la recolección de muestra (*flash2, flash 3, ...flash6*), se cambia la válvula para recolectar en el otro cilindro y se vacía el cilindro que quedo fuera del sistema tomando la muestra tanto líquida como gaseosa. Durante este trayecto es muy importante mantener el sistema lo más adiabático posible, por lo tanto juega un papel muy importante el control de las temperaturas de las termocuplas externas, que se hace mediante las mantas eléctricas que deben estar a 10°C por debajo de la temperatura interna, con lo que se evita que el frente se extinga.

- Durante el proceso también se toman muestras gaseosas producto de la combustión, estas se toman como la muestra de rampa a la salida del sistema; por lo general se toman cada 15 o 20 minutos.
- Una vez que el proceso haya pasado por todas las zonas de la celda y la termocupla número 7 llegue a aproximadamente 400°C, se procede a cerrar la inyección de aire, con lo que se logra la extinción del frente y se recolecta la última muestra de la prueba.
- Luego de 12 horas se recogen los gases que se produjeron una vez apagado el frente, estos gases se toman mediante el uso del gasómetro, al igual que los demás *flashes*.

Como se puede observar, durante el proceso de combustión se toman ocho (8) muestras provenientes de: empuje por helio, final de rampa, temperatura máxima en cada una de las termocuplas internas (2, 3, 4, 5, 6) y la última muestra cuando la termocupla 7 llega a 400°C, se apaga el frente y se cierran las válvulas de entrada y salida de la celda. Se toman aproximadamente entre 15 y 20 muestras gaseosas producto de los *flashes* y de las muestras de combustión.

7.3. ANÁLISIS POST-PRUEBA

Luego que se realiza la prueba se llevan los viales al horno. Los análisis post-prueba son realizados con la siguiente metodología:

7.3.1. Medición del Contenido de Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Inmediatamente finalizada la prueba, cada bolsa recolectada se le determina el contenido de H₂S, mediante el método de tubos colorimétricos. El sistema está constituido por una bomba de succión de H₂S, a la cual se conecta un tubo colorimétrico para cada bolsa. El tubo posee un reactivo indicador que reacciona con el H₂S y genera el porcentaje o las partes por millón (ppm) del gas en cada bolsa.

7.3.2. Separación del agua libre y del crudo o mezcla

Una vez que los viales son dejados en el horno durante 12 horas para que alcancen la temperatura de yacimiento se procede a separar el crudo del agua; realizando el vaciado del contenido de los viales en probetas para su posterior centrifugación, para una mejor separación de los componentes, anotando el volumen de agua en cm^3 en la probeta.

7.3.3. Medición de Viscosidad

Cada muestra de *flash* es recolectado sin agua libre y se introduce una pequeña porción (2 gramos) en un Reómetro Anton Paar, el cual tiene la capacidad de medir la viscosidad dinámica en cP de cada muestra a distintas velocidades de cortes programadas, por rotación de una geometría metálica especialmente para crudos pesados a la temperatura de yacimiento (50°C). La viscosidad utilizada en cada muestra fue la calculada a 10 1/s debido a que se ha comprobado que a esa velocidad, según estudios previos, es donde los esfuerzos de corte del crudo extrapesado son más estables y la medición pudiese ser más exacta a la temperatura requerida. Al tener poca cantidad de muestra en cada *flash* recolectado, la muestra utilizada en viscosidad al no recibir alteraciones en su composición, puede ser reutilizada en el análisis de densidad.

7.3.4 Medición de Densidad

Una vez que se vacía la muestra de los viales, la medición de densidad consiste en recolectar en una inyectora aproximadamente 3 cm^3 de crudo (evitando la presencia de agua libre en la muestra) e inyectarlo en caliente al densímetro digital DMA-512, el cual se encuentra calibrado mediante la inyección de aire y de agua a $15,55^\circ\text{C}$ y presión atmosférica respectivamente, para poder calcular la gravedad API de cada muestra de crudo. Este procedimiento es regido por la norma ASTM D5002.

7.3.5. Análisis SARA, Destilación Simulada, ICP (Fe, Ni, V), Carbono e Hidrógeno y Azufre total.

Con el fin de verificar los cambios fisicoquímicos en el material tratado, se realizó la caracterización de los productos a través de distintas técnicas por ejemplo: la determinación de la composición de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA) se realizó mediante el uso de la cromatografía en capa fina acoplada a un detector de ionización a la llama. También se hicieron análisis complementarios para obtener el balance de los componentes que inicialmente se habían caracterizado en el crudo, como contenido de azufre, níquel, vanadio, carbono e hidrógeno. Adicionalmente, se verificó la variación de la distribución de las fracciones o cortes del crudo a través de la técnica de destilación simulada.

7.3.6. Desempaque de la celda.

Una vez concluida la prueba se procede al desempacado de la celda, que consiste básicamente en desmontar el aislante, las mantas eléctricas y las termocuplas tanto internas como externas. Luego se pesa la celda para determinar la cantidad de crudo remanente no recuperado durante el proceso.

7.3.7. Separación del agua emulsionada en el crudo o mezcla.

El análisis de agua emulsionada se realiza a través de la norma ASTM 4007 por centrifugación de agua emulsionada y sedimentos. En este procedimiento la muestra se diluye con tolueno saturado con agua, empleando un desémulsificante. El resultado permite determinar, por diferencia, la cantidad total de crudo que salió de la celda y por ende se puede calcular el factor de recobro.

7.3.8. Análisis de los gases

Los gases recolectados cuyos volúmenes son conocidos, gracias al gasómetro (*Flash1- Flash 1 día*), y las bolsas de combustión se analizan posteriormente con el

cromatógrafo para saber la composición y concentración de los mismos para cada bolsa.

En las pruebas se contabilizó el flujo de aire que correspondía durante cada tiempo mediante el programa automatizado, con ambos datos se obtuvo los volúmenes de gases desconocidos (mediante el método de aproximación de Simpson), entre los gases conocidos en las bolsas recolectadas.

Tomando en cuenta los volúmenes totales de los gases para cada prueba, se procedió al calcular los volúmenes de los gases únicamente de la zona de estable de la combustión y posteriormente se hallaron las concentraciones normalizadas de O_2 , CO_2 , CO y N_2 , con las cuales se calcularon los parámetros estabilizados en cada prueba de combustión.

Teniendo en cuenta los perfiles de temperatura de cada prueba ubicando las zonas en donde los picos de temperatura, las concentraciones de CO_2 , CO y N_2 se mantuvieran constantes se determinaba el criterio de zona estable.

Adicionalmente, se determinó la velocidad del frente para cada tramo entre cada termocupla cuando se alcanzaba a un pico de temperatura o a la temperatura de referencia de $400\text{ }^\circ\text{C}$, ya que se contaba con los datos de cada acción realizada a una distancia específica de la celda y tiempo determinado. También observando una velocidad constante del frente en algunos tramos se podía determinar la zona estable de combustión para cada prueba realizada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos y la discusión de la parte experimental del Trabajo Especial de Grado.

Para comenzar, se representan las micrografías analizadas (Figuras N° 19 y N° 20) por parte de la Gerencia de Química Analítica de PDVSA-INTEVEP de los productos líquidos (de Prueba 4) como del coque (Prueba 3), mediante el Método de Microscopia Electrónica de Transmisión, en donde las “huellas” constituyen las nanopartículas del metal de transición originadas, demostrando de esta manera que en las pruebas catalíticas (P3 y P4) se generaron nanopartículas *in situ* debido a las reacciones de combustión provocadas. El tamaño establecido como micromarca de estas micrografías es de 5 nanómetros (nm).

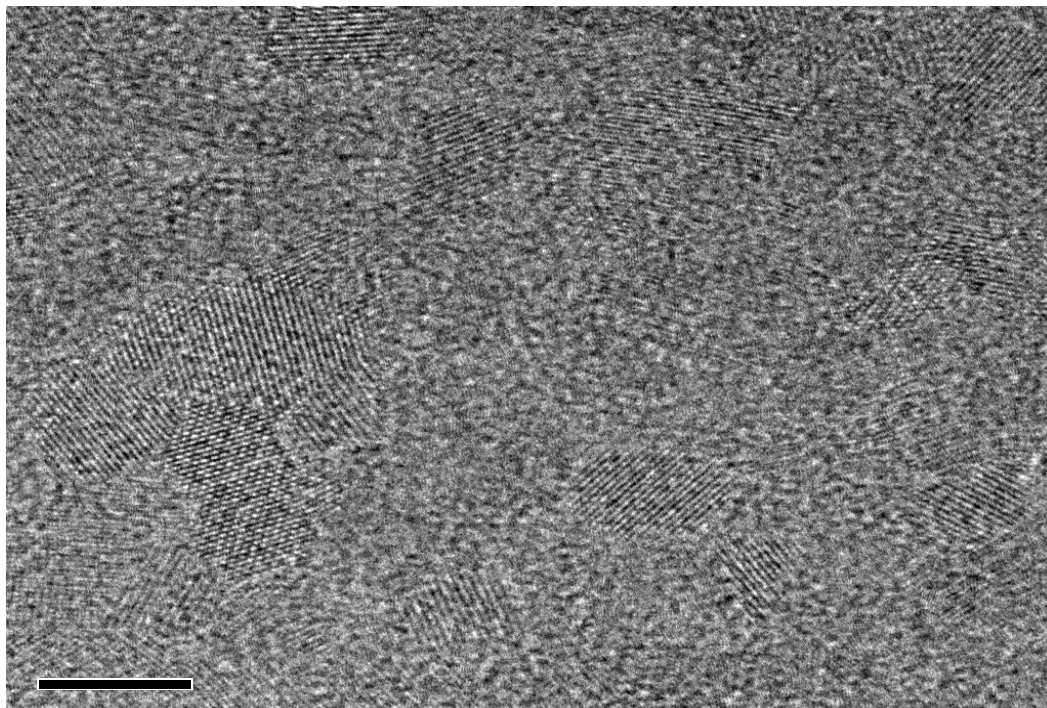


Figura N° 19: Micrografía del Flash 2 de P4

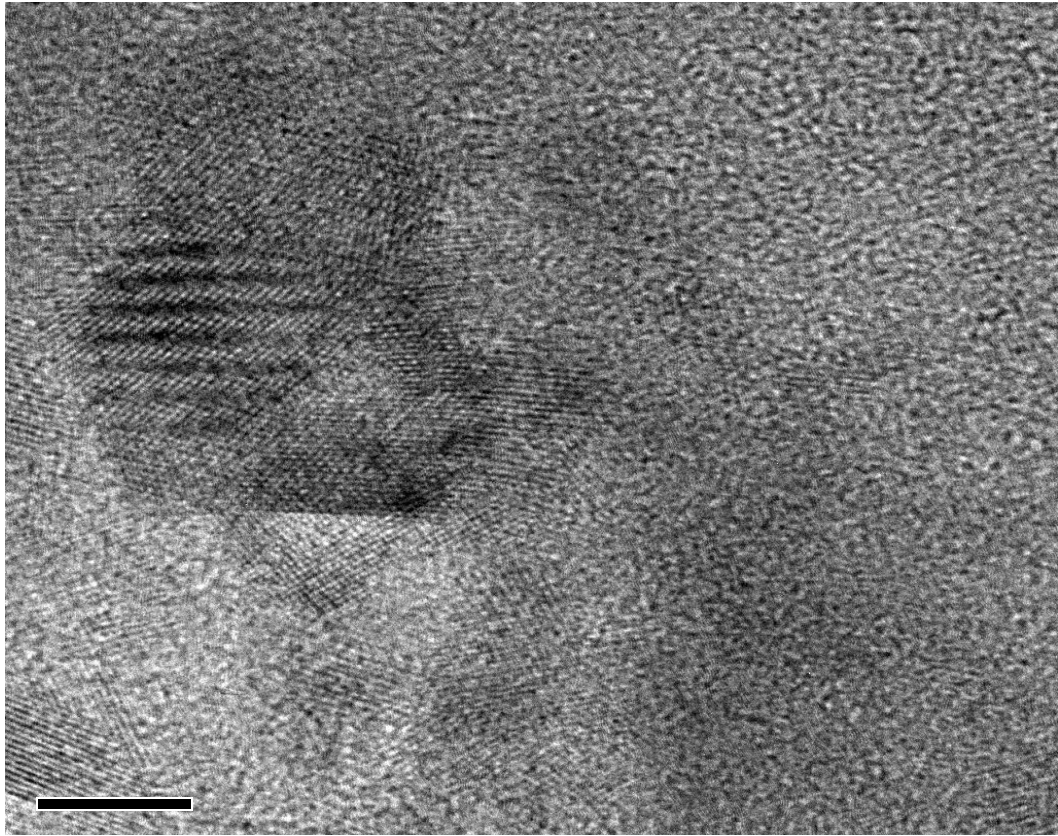


Figura N° 20: **Micrografía de Arena con Coque de P3**

1. PROPIEDADES DEL MEDIO POROSO

La arena de yacimiento utilizada posee una variada granulometría, lo que origina que las cantidades introducidas durante el empaqueo de las celdas sean diferentes para cada caso en particular. La variación en el tamaño de grano, la cantidad de arena empaçada y la compactación de la misma, afectan principalmente el volumen poroso y por lo tanto, los valores de porosidad y permeabilidad.

La Tabla N° 5 presenta las condiciones de operación de las pruebas, para cada fluido introducido, manteniendo constante la temperatura de 50 °C y la presión de 1000 psig (condiciones del yacimiento). Como se observa la permeabilidad determinada con respecto al nitrógeno se mantuvo con un error de ± 1 ($4,6 \pm 1$ D),

siendo aproximado a las propiedades de la roca. Aunado a ello se obtuvo un valor de porosidad cercano al 30%, para cada prueba, el cual era el del yacimiento evaluado.

Cabe destacar que tanto la prueba 1 como la prueba 3 se realizaron por duplicado (véase Tabla N° 5), para así verificar la reproducibilidad. La principal variedad a evaluar es el efecto de la nanoemulsión catalítica, comparando dichas pruebas con catalizador con las que no hay presencia del mismo, llamadas pruebas térmicas, como lo son la prueba control con solo crudo original y las pruebas con crudo más la matriz propia de una corriente del destilado de crudo pesado. La prueba control, fue realizada una sola vez debido a que los resultados obtenidos fueron corroborados con pruebas anteriormente realizadas en el laboratorio, generando resultados similares.

Tabla N° 5: **Propiedades de la roca calculadas en cada una de las celdas utilizadas en las pruebas.**

Celdas	Variedad	Arena (g)	Volumen poroso (mL)	Porosidad (%)	Permeabilidad (Darcy)		
					N ₂	Agua	Crudo o mezcla
Prueba Control (PC)	Solo Crudo Original	619	111,000	32,50	4,36	4,70	2,80
Prueba 1 (P1)	Crudo + Destilado	591	111,305	29,78	3,60	2,13	1,51
Prueba 2 (P2)	Crudo + Destilado	589	123,562	33,84	3,60	6,21	1,35
Prueba 3 (P3)	Crudo + Catalizador	615	131,173	36,44	4,79	4,06	1,84
Prueba 4 (P4)	Crudo + Catalizador	600	122,996	33,69	3,93	3,47	2,02

A pesar de que las pruebas mostraron algunas variaciones en las propiedades, estaban dentro del rango establecido, indicando que el medio poroso tenía un grado de compactación adecuado para el desarrollo de las pruebas. Es importante mencionar

que a pesar de que en la Prueba 2 la permeabilidad absoluta al agua (6,21 D) fue mayor a la del nitrógeno (3,6 D), no significa un error casual en el cálculo de la permeabilidad, posiblemente ocurrió migración de finos al momento de saturar con agua, quizás por un aumento abrupto de la presión en la celda, lo que conlleva a su vez a un aumento en el volumen poroso e incremento de la permeabilidad de la roca. Los demás resultados estuvieron dentro de los rangos establecidos para el proceso.

Tomando en cuenta el volumen poroso, el volumen muerto en las conexiones de entrada y salida de las celdas y el balance de masas de fluidos que salen y entran, luego de saturarlas con crudo, se calculó la cantidad de agua y crudo, y sus respectivas saturaciones (S_o del crudo y S_w del agua), cuyos resultados se muestran en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6: **Volumen y saturaciones de los fluidos en las celdas de las pruebas**

Celda	Agua (mL)	Sw irreducible (%)	Crudo o mezcla (mL)	So (%)
PC	10,00	8,00	109,20	92,00
P1	23,03	20,69	88,28	79,31
P2	16,10	13,03	107,46	86,97
P3	27,43	20,91	103,74	79,09
P4	20,47	16,64	102,52	83,36

Como se observa la cantidad de agua, así como la saturación al agua, se mantienen más o menos estables, resultado esperado porque en todos los experimentos se trabajó con la misma arena (mojabilidad constante). Sin embargo, PC y P3 varían significativamente, posiblemente porque el barrido del crudo al momento de su saturación fue más eficaz, permitiendo que mayor porcentaje de crudo pudiese desplazar el agua de la celda hasta alcanzar la saturación irreducible de agua en la roca (máxima capacidad). La ventaja de tener menos agua en el sistema es que se minimiza su intervención en la reacción de combustión; no obstante, más adelante

se observará que no es factor determinante, ni afecta notablemente los resultados finales.

2. VISCOSIDAD

El crudo utilizado como base para las pruebas de combustión posee un valor de viscosidad de 49.250 cP. Al incorporar el aditivo de la matriz de la corriente del destilado (P1 y P2) y la nanoemulsión (P3 y P4), éste disminuye debido a las nuevas interacciones (efecto de dilución) que ocurre entre el petróleo y las especies añadidas (Figura N° 21). A medida que transcurren las distintas etapas de las pruebas, también se observan variaciones en las viscosidades de las fracciones líquidas producidas por la exotermicidad de las reacciones de combustión.

Para evitar problemas en el desempeño de la prueba de combustión, la mejor alternativa para dispersarlos es en forma líquida, y en caliente a temperatura de yacimiento (50 °C), esto último con el fin de que el crudo muerto posea una movilidad tal que permita mayor homogeneidad de la mezcla.

Viscosidades vs Etapas

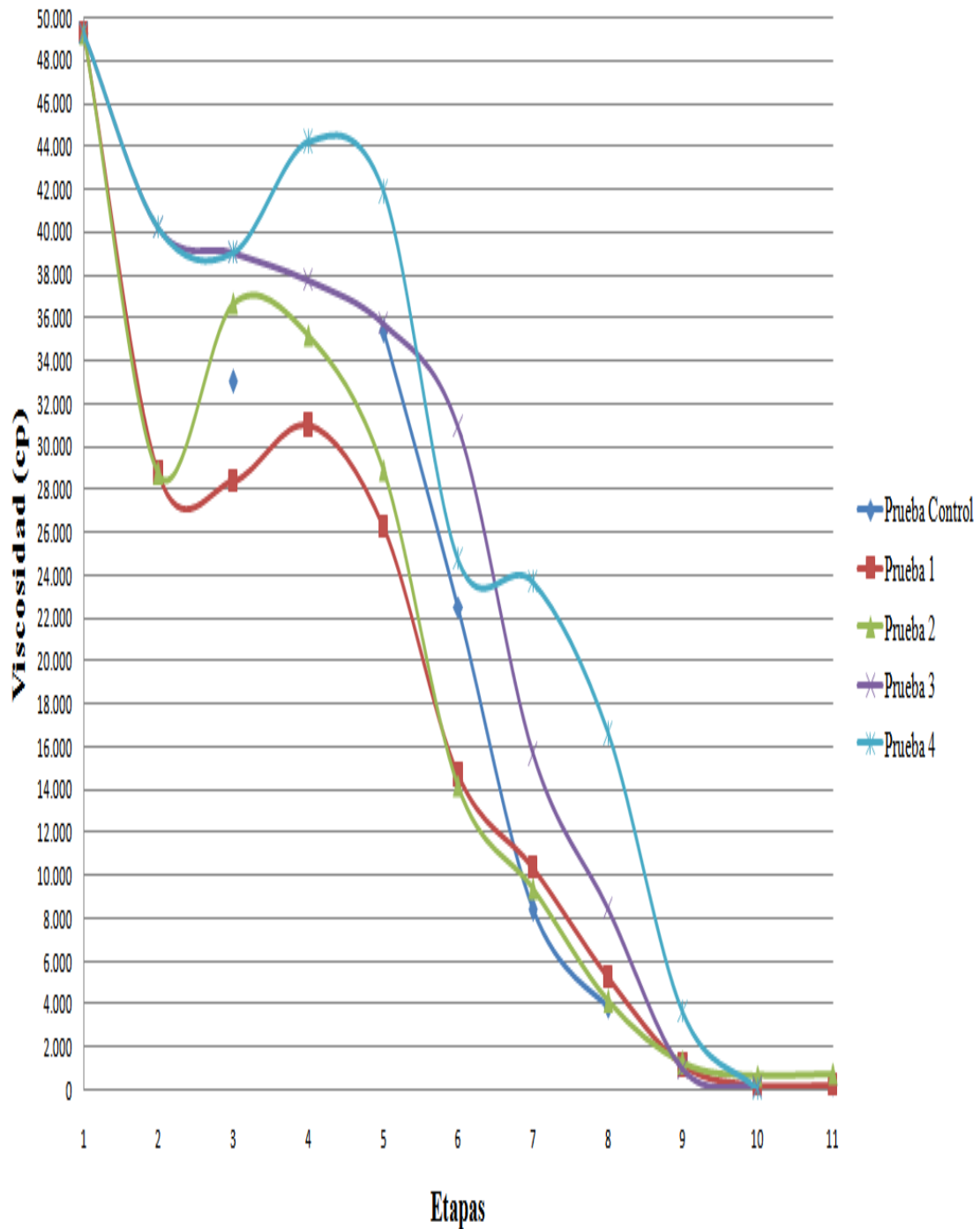


Figura N° 21: Valores de viscosidades de todas las fracciones liquidas extraídas en cada una de las etapas de las pruebas de combustión

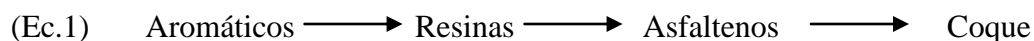
Tabla N° 7: Valores de viscosidades de todas las fracciones líquidas extraídas en cada una de las etapas de las pruebas de combustión

Etapas	Muestra	PC (cP)	P1 (cP)	P2 (cP)	P3 (cP)	P4 (cP)
1	Crudo Original	49.250	49.250	49.250	49.250	49.250
2	Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	-	28.740	28.740	40.200	40.200
3	Luego de Saturar Celda con Mezcla	33020	28.400	36.700	39.050	39.050
4	Empuje	-	31.000	35.210	37.750	44.210
5	Flash 1	35370	26.250	28.880	35.700	41.870
6	Flash 2	22490	14.680	14.200	30.910	24.730
7	Flash 3	8390	10.380	9.408	15.650	23.700
8	Flash 4	3872	5.271	4.134	8.475	16.610
9	Flash 5	-	1.161	1.255	994	3.631
10	Flash 6	-	250	698,5	137,2	61,63
11	Flash 6 y 7	262,7	278,7	760,5	-	-
Nota: (-) Por falta de muestra no se logró determinar la viscosidad en esas etapas. En P3 y P4 la combustión llegó hasta T6.						

Como se observa en todas las fracciones producidas en la etapa *flash* 6, la viscosidad disminuyó en más de 48500 cP. Estas alteraciones pueden ser resultado de que son precisamente las fracciones de los *flashes* 6 y 7 las que tienen mayor contacto con el frente de combustión, al ser las últimas de la celda.

Antes y durante la prueba ocurren cambios en las viscosidades del material, dicha alteración *in situ* influye en su comportamiento reológico, y por lo tanto, en su movilidad a través de la arena, conduciendo a su vez a diferencias en la velocidad del frente. Es de hacer notar que la velocidad del frente es dependiente de la cantidad de combustible disponible, a medida que se disponga de más cantidad de combustible, quemándose entre las termocuplas internas de la celda, más rápido será el frente en ese tramo.

El principio de la autosustentación del frente de combustión es la formación de coque (combustible), el cual es ocasionado por la reacción de las resinas que al flocular generan los asfaltenos y éstos a su vez el coque, los cuales se encuentran en abundancia en los crudos pesados y extrapesados, por esta razón es que la combustión *in situ* es una técnica recomendable principalmente para este tipo de crudos (Sarathi, 1999).



El comportamiento de disminución abrupta de la viscosidad se puede visualizar claramente en la Figura N° 22, la cual refleja como varía la proporción en las etapas finales de las pruebas de combustión (desde la toma del *flash* 5 hasta finalizar la inyección del aire en el *flash* 7). Además se comprueba que a medida que el crudo se encuentre más cercano a la zona o frente de combustión su viscosidad irá disminuyendo aún más.

El proceso en presencia de catalizador (P3 y P4), fue más rápido en comparación con las demás pruebas, tanto así que las muestras del *flash* 7 no se pudieron tomar debido a que la temperatura superó los 400°C, justo cuando se estaban tomando las muestras del *flash* 6, por lo que se cerró la entrada de aire con el fin de evitar que el frente de combustión pasara a las tuberías de conexiones externas y generara fugas innecesarias o daños perjudiciales. A su vez, la disminución de la viscosidad fue más significativa en los tramos finales cuando se compara con las pruebas sin catalizador. Además, en las pruebas catalíticas se alcanzaron las temperaturas más altas del frente de combustión en el *flash* 6, lo que posiblemente promovió un mayor craqueo de los hidrocarburos. Por ejemplo para P3 se logró un incremento de la temperatura del *flash* 6 de 80°C con respecto al *flash* 5, mientras que para P4, a pesar de alcanzar una temperatura para el *flash* 6 menor a la de P3 (560°C en comparación a 620°C de P3), la disminución de la viscosidad del crudo en esa sección fue mayor, generando un mejoramiento de 61,6 cP en comparación con los 137,2 cP de P3, por ende si se habla en términos de costos, mejorar más del doble con

respecto a las pruebas sin catalizador (que alcanzaron hasta 250 cP), el valor agregado del crudo aumentaría de manera notable, siendo factible la aplicación de ésta técnica.

Viscosidades vs Etapas Finales de Combustión

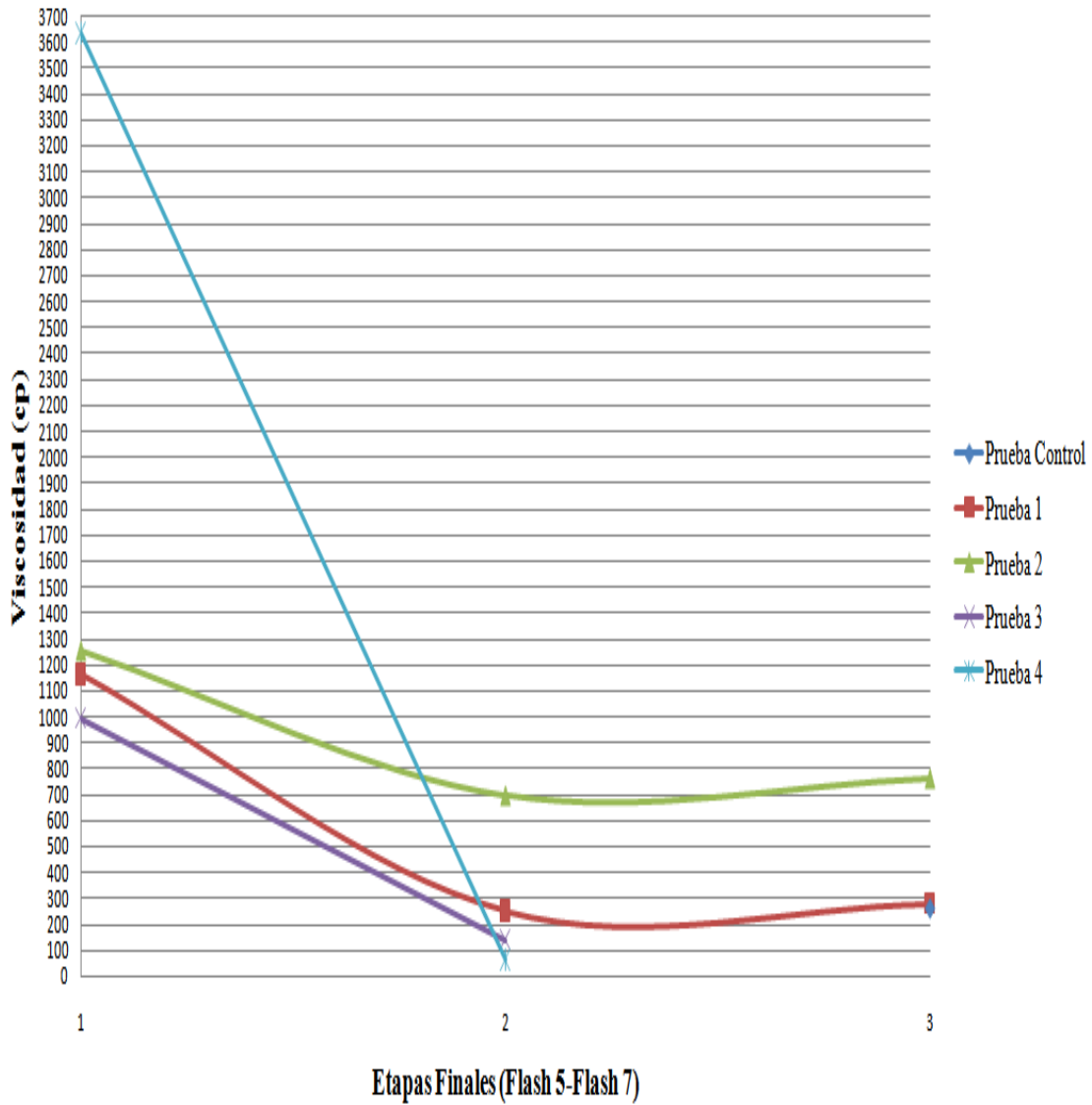


Figura N° 22: Viscosidades en las Etapas finales (*Flash 5-Flash7*) de la combustión

La variación de la viscosidad, afecta la movilidad del crudo o mezcla, a menores viscosidades existirá mayor recobro en las etapas de producción por empuje.

Esto se puede corroborar por medio de la relación existente entre la movilidad (M_o) del crudo en un medio poroso, la permeabilidad efectiva (K_o) y su viscosidad (V_o) de acuerdo a la siguiente ecuación (Reinoza, 2012):

$$(Ec.2) \quad M_o = K_o / V_o$$

Donde se observa que la viscosidad es inversamente proporcional a la movilidad, de manera que es la viscosidad quien afecta en mayor grado la movilidad del crudo y el avance del frente de combustión, y la misma puede verse afectada tanto por un efecto de dilución como por la variación de la temperatura. Una menor saturación de crudo inicial (S_{oi}) requiere de menos tiempo para desplazar el material orgánico del medio poroso, manteniendo las mismas condiciones operacionales. No obstante, si el crudo es muy diluido se requiere más tiempo para la generación del coque necesario para sustentar la zona de quemado, afectando la movilidad del frente y por lo tanto, el tiempo total de ignición y el requerimiento de aire en el yacimiento; aspecto que se ve claramente reflejado en P3 con catalizador, en donde el crudo siendo mejorado en la termocupla 6, el frente tarda más en llegar al pico de temperatura en comparación con los tiempos previos, viéndose en la necesidad de utilizar más aire durante ese tramo.

Según las mediciones de agua irreducible en las celdas, la prueba que posee menor cantidad de agua al iniciar la rampa de la calentamiento es la prueba control con un 8% con respecto a la saturación total del medio poroso; al mismo tiempo, las mediciones de agua libre y emulsionada en las muestras recolectadas, en cada prueba de combustión, casi todas las distintas etapas contienen al menos un 2% de agua como fase dispersa, por lo que desde el punto de vista reológico éstas podrían comportarse como emulsiones. Por lo tanto, los valores registrados experimentalmente corresponden a viscosidades aparentes. Esto probablemente pudiese conllevar a fluctuaciones de aumento y descenso de las viscosidades en las primeras etapas de producción por empuje de las pruebas (Figura N° 21), mientras que las fracciones obtenidas en las etapas finales no se ven perturbadas debido a que

en esos tiempos de ignición las temperaturas son sumamente altas (más de 500°C), y probablemente ya el agua en las celdas se encuentre en fase vapor.

3. GRAVEDAD API

El cálculo de este parámetro es de vital importancia, debido a que la calidad de un crudo se denota por la gravedad API, siendo los crudos de mayor gravedad API los más livianos y a su vez los más valiosos en el mercado mundial. El comportamiento de la gravedad API a lo largo de todas las etapas de pruebas, se presenta en la Figura N° 23 y Tabla N° 8:

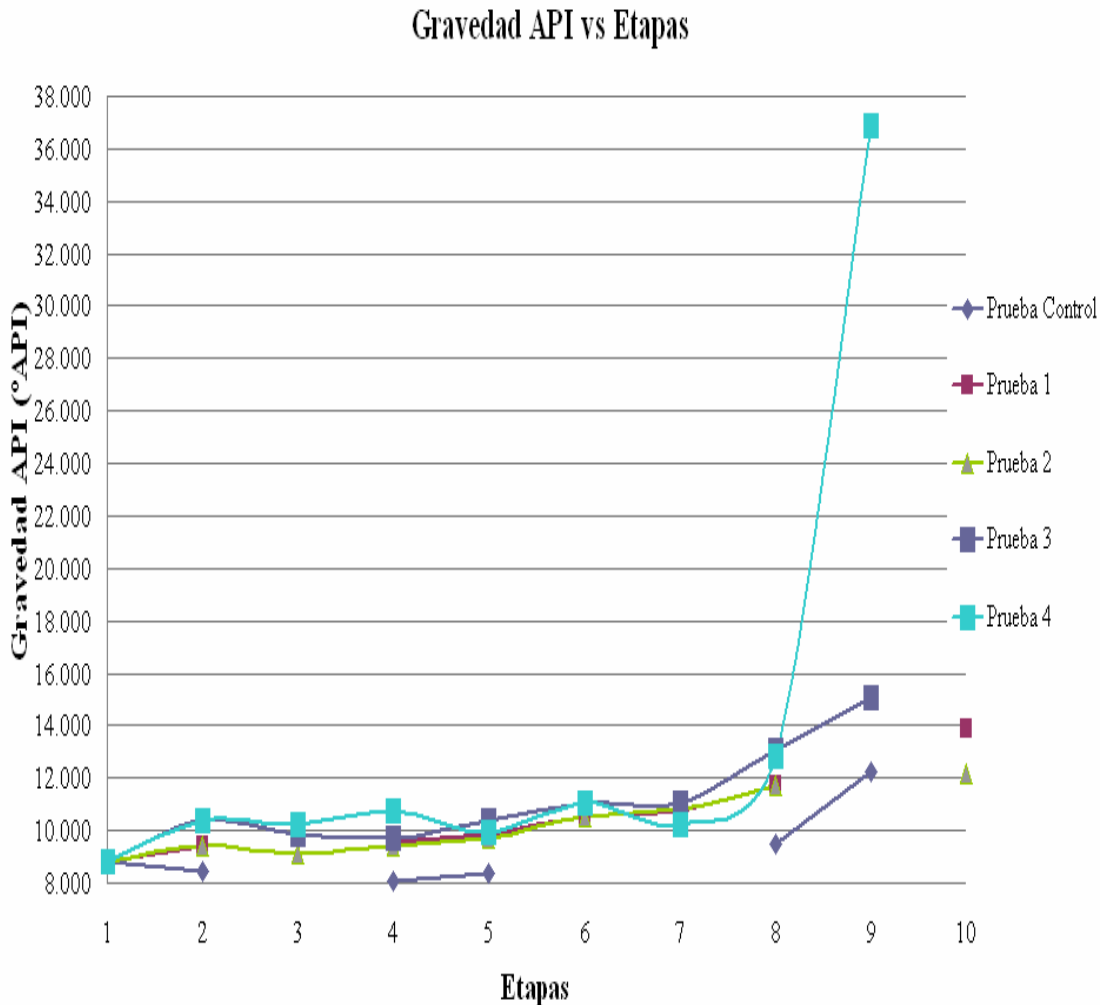


Figura N° 23: Variación de la gravedad API a lo largo de las pruebas de combustión

Tabla N° 8: **Variación de la gravedad API a lo largo de las pruebas de combustión**

Etapas	Muestra	PC (°API)	P1 (°API)	P2 (°API)	P3 (°API)	P4 (°API)
1	Crudo Original	8,845	8,845	8,845	8,845	8,845
2	Crudo Deshidratado (PC) / Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	8,464	9,426	9,426	10,372	10,372
3	Empuje	-	-	9,084	9,841	10,262
4	Flash 1	8,093	9,591	9,382	9,714	10,771
5	Flash 2	8,357	9,853	9,747	10,374	9,903
6	Flash 3	-	10,566	10,566	11,046	11,033
7	Flash 4	-	10,742	10,792	11,019	10,258
8	Flash 5	9,523	11,694	11,694	13,060	12,808
9	Flash 6	12,264	-	-	15,102	36,860
10	Flash 7	-	13,900	12,132	-	-
Nota: (-) Por falta de muestra no se logró determinar la gravedad en esas etapas. En P3 y P4 sólo llegó la combustión hasta T6.						

Se destaca que la curva de gravedad API a medida que se va ejecutando la inyección de aire tiende a incrementar levemente para todas las pruebas. El comportamiento que se ve más pronunciado en las etapas finales, dado que la mayoría de los componentes pesados fueron utilizados como combustible y los hidrocarburos livianos fueron producidos por craqueo y destilación.

Al momento de recolectar la muestra por inyección de Helio posterior a la apertura de caminos, el crudo producido no es más que la mezcla con la que fue saturada la celda, ya que el mismo no ha recibido un craqueo meramente hasta los momentos (50°C), a medida que se va pasar a la etapa de rampa de calentamiento, ahí, si el crudo comienza a recibir craqueo térmico por efecto del incremento de la

temperatura y esto conlleva a que en las etapas próximas se dé como resultado un aumento progresivo en la gravedad API, siendo éste más significativo en los últimos tramos desde *flash* 5 hasta *flash* 7.

Para las pruebas PC y P2 sin el uso de catalizador se observa como la gravedad API incrementa hasta un valor de aproximadamente 12,2 °API obteniendo una mejora de 3,4 °API con respecto al crudo original (8,8 °API). Para P1 la mejora fue de 5,1 °API, alcanzando 13,9 °API. Mientras que para las pruebas con catalizador (P3 y P4) desde un principio reflejaron mayores valores de gravedad API con respecto a las pruebas sin catalizador, obteniéndose un mejoramiento más notable, 15,1 °API para P3 y un aumento abrupto en P4, llegando a comportarse el producto final prácticamente como un crudo liviano, con un valor de 36,8 °API. Este último resultado es poco común para desarrollo de estas pruebas de combustión *in situ*, debido a que en la mayoría de los casos las mejorías considerables ocurren es en los valores de viscosidad por el principio de combustión de mejorar la movilidad del crudo, pero en ésta oportunidad en P4 también se obtuvo un producto de mejor calidad, lo que demuestra que la aplicación innovadora del catalizador ultradisperso en forma de nanopartículas está siendo benéfico para ser aplicado en condiciones de campo.

Lamentablemente este resultado de P4 que se produjo justo en la última recolección de muestras de esa prueba (*flash* 6), no se pudo verificar a través de la prueba de duplicidad P3 (que dio para el *flash* 6 el valor de 15,1 °API), por lo que en el futuro será necesario realizar las pruebas de reproducibilidad, tantas veces sea necesario antes de llevarlas a mayor escala.

Las razones que explican porque la muestra del *flash* 6 de P3 no generara resultados similares a pesar de ser el duplicado, pudieran vincularse a que la forma de empacar todas las pruebas no fue de una manera clasificada, tomando en cuenta la granulometría por tramos entre termocuplas, por lo tanto posiblemente el arreglo de los granos pudo variar, debido a que todo yacimiento es diferente en porosidad y

permeabilidad, y provocar que los componentes pesados del crudo luego de saturar, se alojaran al final de la celda, aglomerándose en esa zona por tener mayor afinidad con los compuestos de carbono y azufre de la arena, zona que pudiese originar mayor cantidad de combustible (coque). Cabe destacar que el aumento de la gravedad API para este *flash* 6 de P4, fue de 28 °API en comparación con el crudo original.

Se observó que en mayoría de la pruebas, especialmente en P4, la gravedad API fluctúa levemente disminuyendo y aumentando antes de llegar a las últimas etapas de la combustión (*flash* 5 – *flash* 7), probablemente debido a la gran producción de agua.

4. RECOBRO

La determinación del factor de recobro es uno de los aspectos más importantes al momento de evaluar un proceso de Combustión *In Situ*, y en el caso de estudio pondría en evidencia la factibilidad del uso de catalizadores emulsionados como coadyuvante del proceso.

Para el estudio del factor de recobro se toman en cuenta la recuperación de los fluidos (agua y crudo) y del crudo en todas las fases del proceso (Figura N° 24 y N° 25). Las fases están identificadas por: a) Inyección de helio en la apertura de caminos a temperatura de yacimiento (50 °C). b) Expansión térmica por rampa de calentamiento de la parte superior de la celda para asegurar la ignición luego que se apertura caminos y justo antes que se inyecte el aire a 400 °C. c) El proceso de combustión por la inyección de aire hasta el final de la prueba. d) El crudo residual no recuperado consumido y el que queda almacenado de manera residual en la celda.

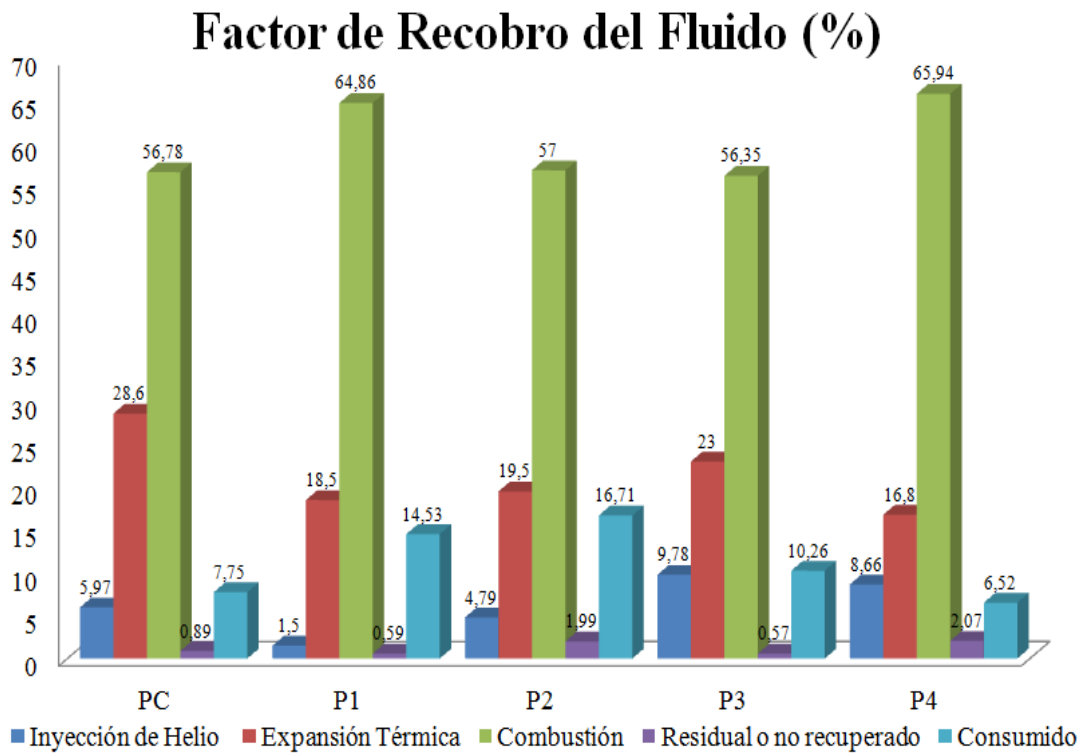


Figura N° 24: Recuperación de fluidos para cada prueba de combustión.

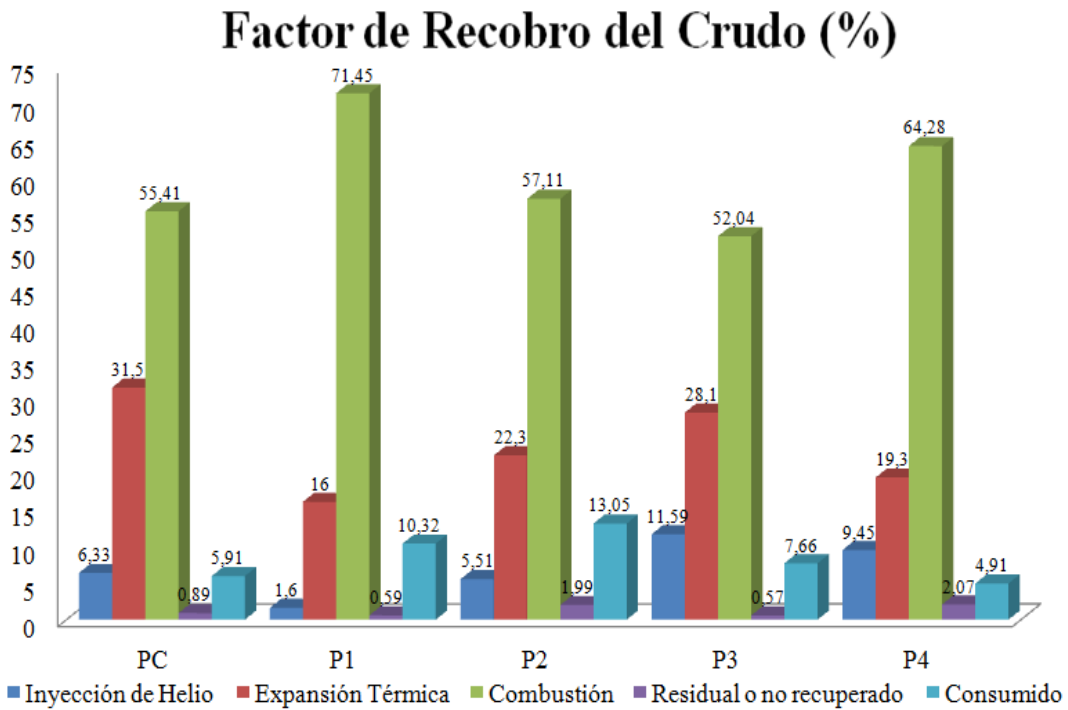


Figura N° 25: Recuperación de crudo o mezcla para cada prueba de combustión.

Como se observa la recuperación de crudo por la etapa de combustión es la más importante y la que aporta mayor porcentaje en la recuperación total.

La figura N° 25 es una especie de comparación de lo que ocurriría en las pruebas sin la presencia de agua o si solamente se produjera crudo en cada etapa. El cambio que se observa más claramente es el aumento del recobro de crudo en la etapa de combustión en P1, debido a que esta prueba arrojó mayor cantidad de agua en la etapa de expansión térmica, reflejando por lo tanto en la figura que el contenido de agua producida disminuye y esto provoca que en la etapa de combustión el crudo aumente por diferencia de porcentajes.

En cambio en lo que respecta a PC, P3 y P4 se generó más agua en la etapa de combustión, como se observa cuando se toma en cuenta la recuperación del fluido total (agua+crudo) (Figura N° 24) se logró recuperar menos del 60%; y cuando solo se toma en cuenta el crudo (Figura N° 25) el factor de recobro disminuye, indicando que una proporción significativa del fluido recuperado estaba constituido por agua. Mientras que en P2 se observó disminución más pronunciada en el fluido consumido, por lo tanto más agua en forma de vapor y crudo fueron consumidos, seguramente producto de las altas temperaturas.

Es importante mencionar que el crudo consumido se evidencia mejor en las pruebas sin catalizador (P1 y P2), considerando de esta manera que en las pruebas a las cuales se le agregó la nanoemulsión catalítica, existió una mayor obtención del crudo, a excepción de PC que también tuvo un buen rendimiento en ese aspecto, consumiendo una menor cantidad de crudo incluso que P3, pero mayor cantidad que P4, destacando de nuevo el excelente rendimiento de dicha prueba en todos los renglones estudiados hasta el momento.

El comportamiento acumulado del factor de recobro únicamente del crudo y desglosado por cada etapa de la combustión se muestra en la Tabla N° 9 y Figura N° 26.

Tabla N° 9: Comportamiento del factor de recobro acumulado de crudo en las etapas de combustión para todas las pruebas

Etapas	Muestra	PC (%)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)
1	Empuje	6,33	1,60	5,51	11,59	9,45
2	Flash 1	37,78	17,64	27,85	39,72	28,74
3	Flash 2	57,47	46,93	57,05	48,07	53,82
4	Flash 3	68,49	59,83	63,20	63,51	65,93
5	Flash 4	73,83	65,83	67,42	75,47	75,28
6	Flash 5	83,90	76,27	72,66	81,90	79,63
7	Flash 6	89,31	78,75	76,21	85,86	87,77
8	Flash 7	91,85	81,13	77,87	85,86	87,77
9	Flash 1 Día	91,94	81,47	78,13	85,98	88,12
10	Líneas	93,19	89,09	84,96	91,76	93,01
11	Residual en celda	0,89	0,59	1,99	0,57	2,07

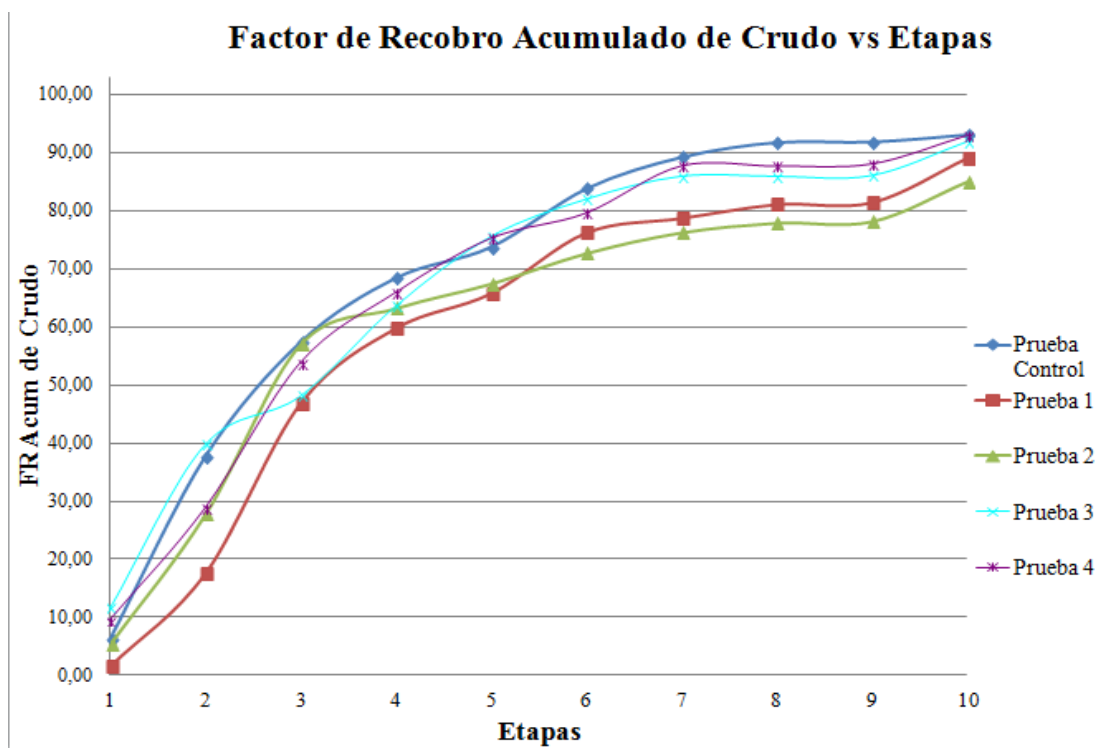


Figura N° 26: Comportamiento del FR acumulado de crudo en las etapas de combustión para todas las pruebas

Ahora, tomando en cuenta todas las etapas en todas las pruebas, el valor acumulado total del factor recobro del crudo supera el 84,5%, dando a entender que el proceso de combustión posee un enorme potencial atribuido al alto mejoramiento de crudo producido, con mayor fluidez y movilidad. Exceptuando a P2, que fue la que mostró el rendimiento más bajo (84,96% seguramente por el problema de aumento abrupto de temperatura, que será detallado en la sección de discusión de los gases de combustión y perfiles de temperatura), el promedio general del recobro, tomando en cuenta las otras pruebas, fue de 91%, valor considerable en lo que concierne a un método de recobro mejorado demostrando la factibilidad de aplicación del proceso.

Al evaluar el rendimiento de cada prueba de combustión se puede destacar que las pruebas con catalizador (P3 y P4) mostraron un mejor rendimiento que las pruebas sin catalizador (P1 y P2) lo que se puede atribuir a que el catalizador promovió un mejor barrido del crudo en un menor tiempo y a su vez intervino en el mejoramiento de su calidad. Esto equivale a disminución de costos y aumento de producción de crudo. P3 y P4 fueron las pruebas generaron mayor recobro del crudo (93,1 y 93 % respectivamente), y a pesar de que P3 superó por muy poco a P4, P4 fue una prueba mucho más rápida (128,5 min.) que P3 (197 min.), casi 60 minutos de diferencia que generan una gran cantidad de costos en condiciones de campo; P3 necesitará mayor cantidad de aire y de combustible en comparación que P4. Además de resaltar que P3 tenía la saturación inicial de crudo más alta (92%).

En las pruebas en donde existió un mayor consumo de crudo, como en P1 y P2, posiblemente las reacciones de craqueo incrementaron debido a las altas temperaturas y por lo tanto la deposición de coque aumentó, generando así que la cantidad de crudo consumido aumentara.

Los resultados finales vinculados con el factor de recobro evidencian que el uso de la nanoemulsión catalítica, promueve una mayor recuperación de crudo debido a un incremento de la movilidad del mismo y otros mecanismos presentes en el proceso como lo son: vaporización, condensación, empuje por gas en solución,

desplazamientos miscibles, empuje por vapor, craqueo térmico y catalítico, entre otros, que pueden estar relacionados a una excelente reacción de alta temperatura de oxidación (HTO).

5. PERFILES DE TEMPERATURA

La temperatura es uno de los parámetros más importantes al momento de evaluar un proceso de Combustión *In Situ*, por tal motivo a continuación se presentan los perfiles de temperatura y de flujos a condiciones estándar de las pruebas realizadas en el tiempo después de iniciar la ignición del aire.

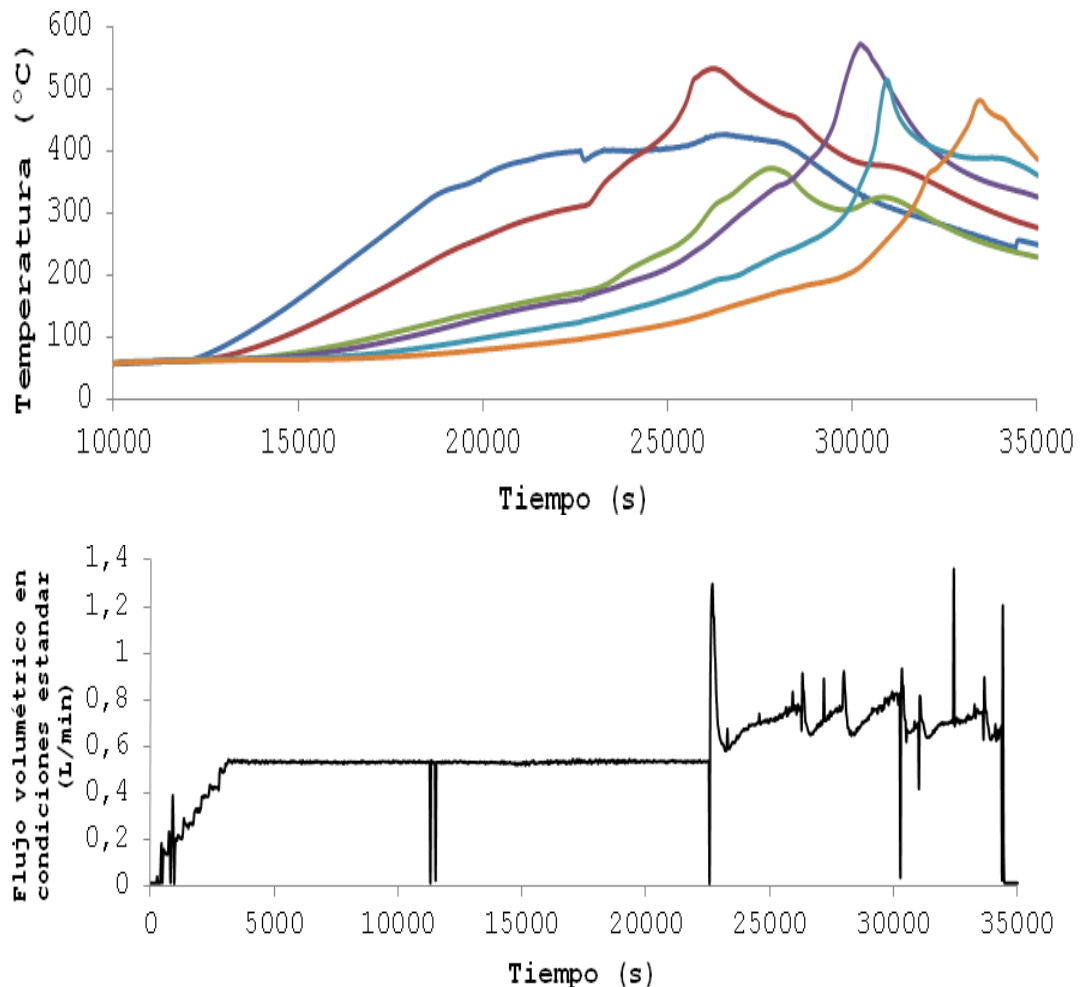
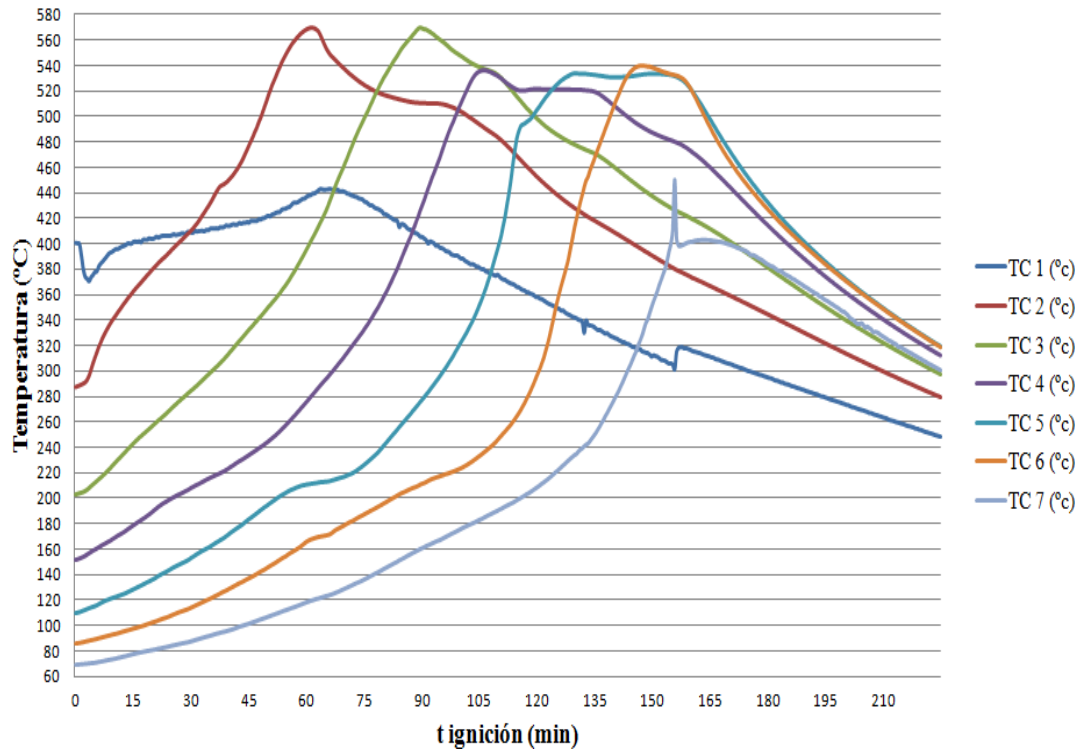


Figura N° 27: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de PC

Temperatura vs Tiempo de ignición



Flujo de aire vs tiempo de ignición

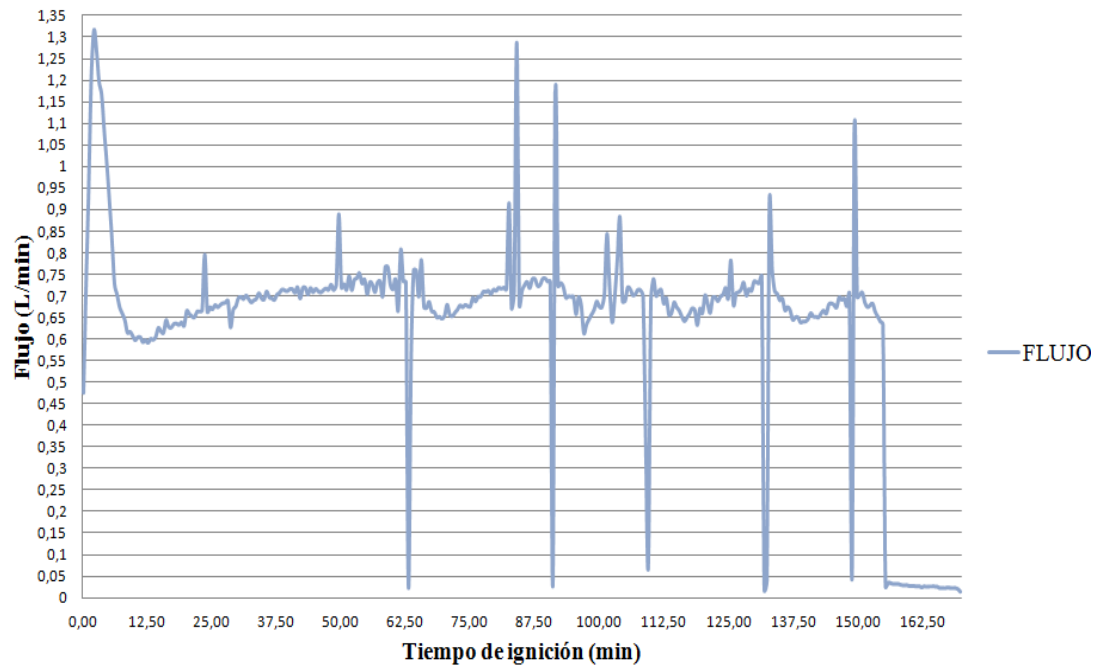
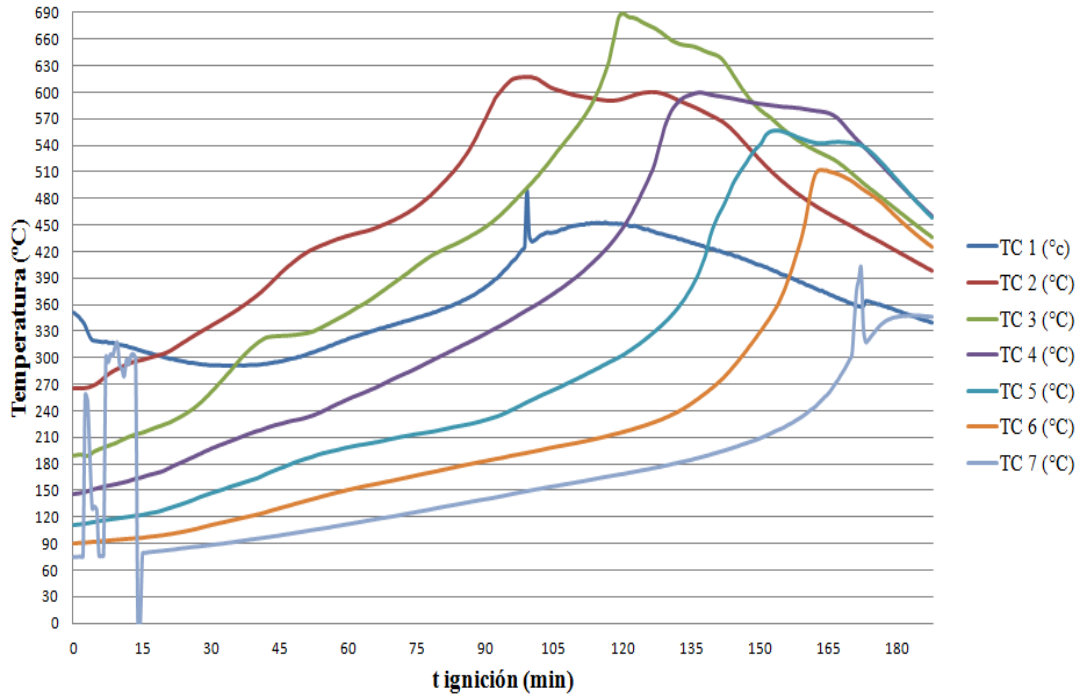


Figura N° 28: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P1

Temperatura vs Tiempo de ignición



Flujo de aire vs tiempo de ignición

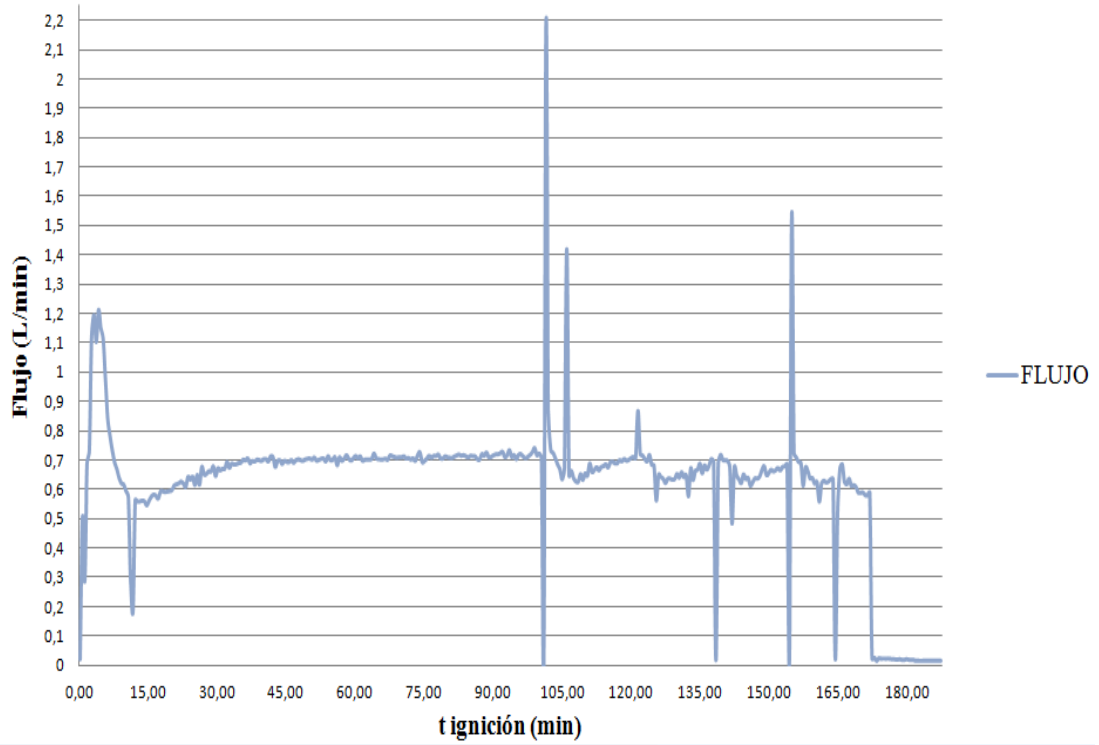
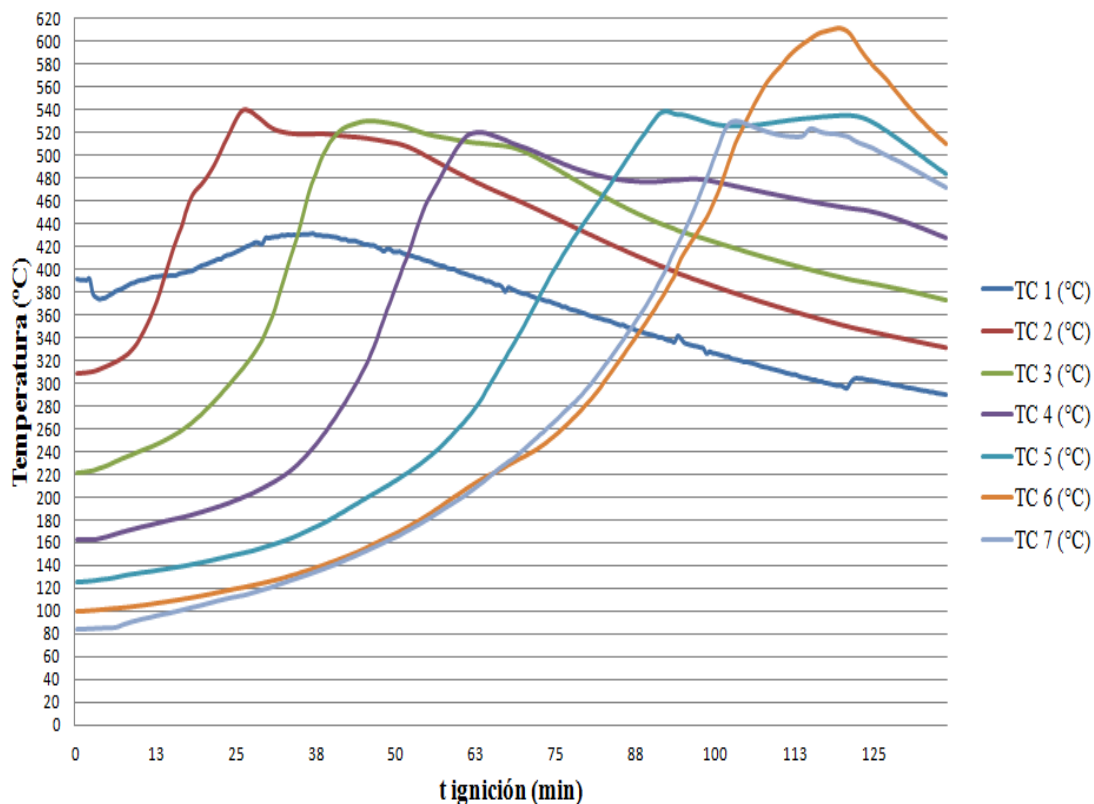


Figura N° 29: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P2

Temperatura vs tiempo de ignición



Flujo de aire vs tiempo de ignición

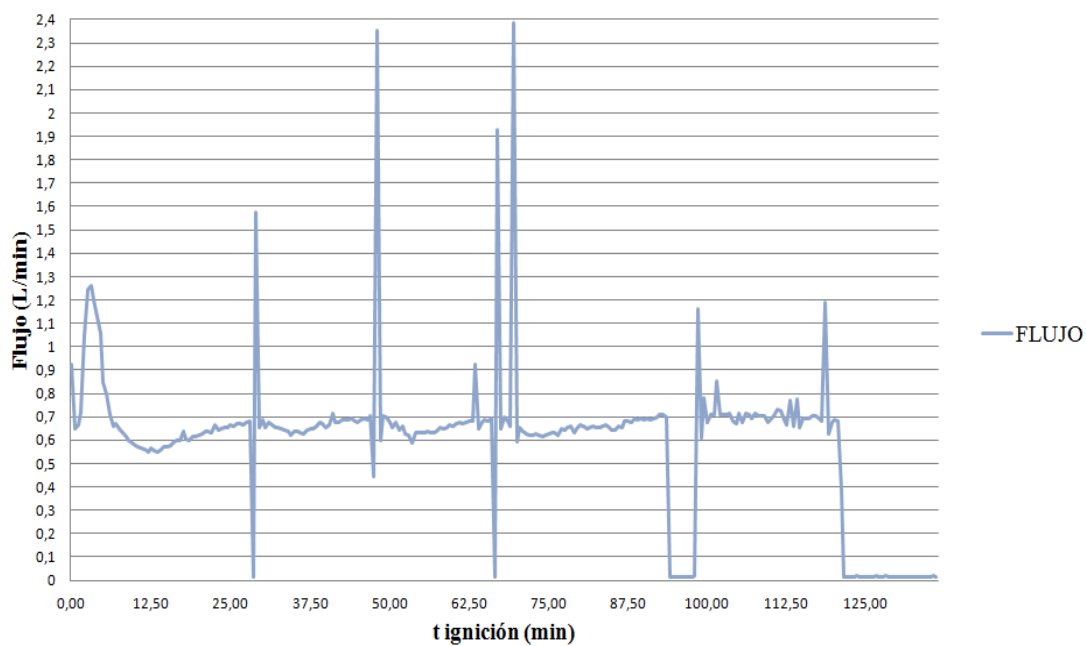


Figura N° 30: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P3

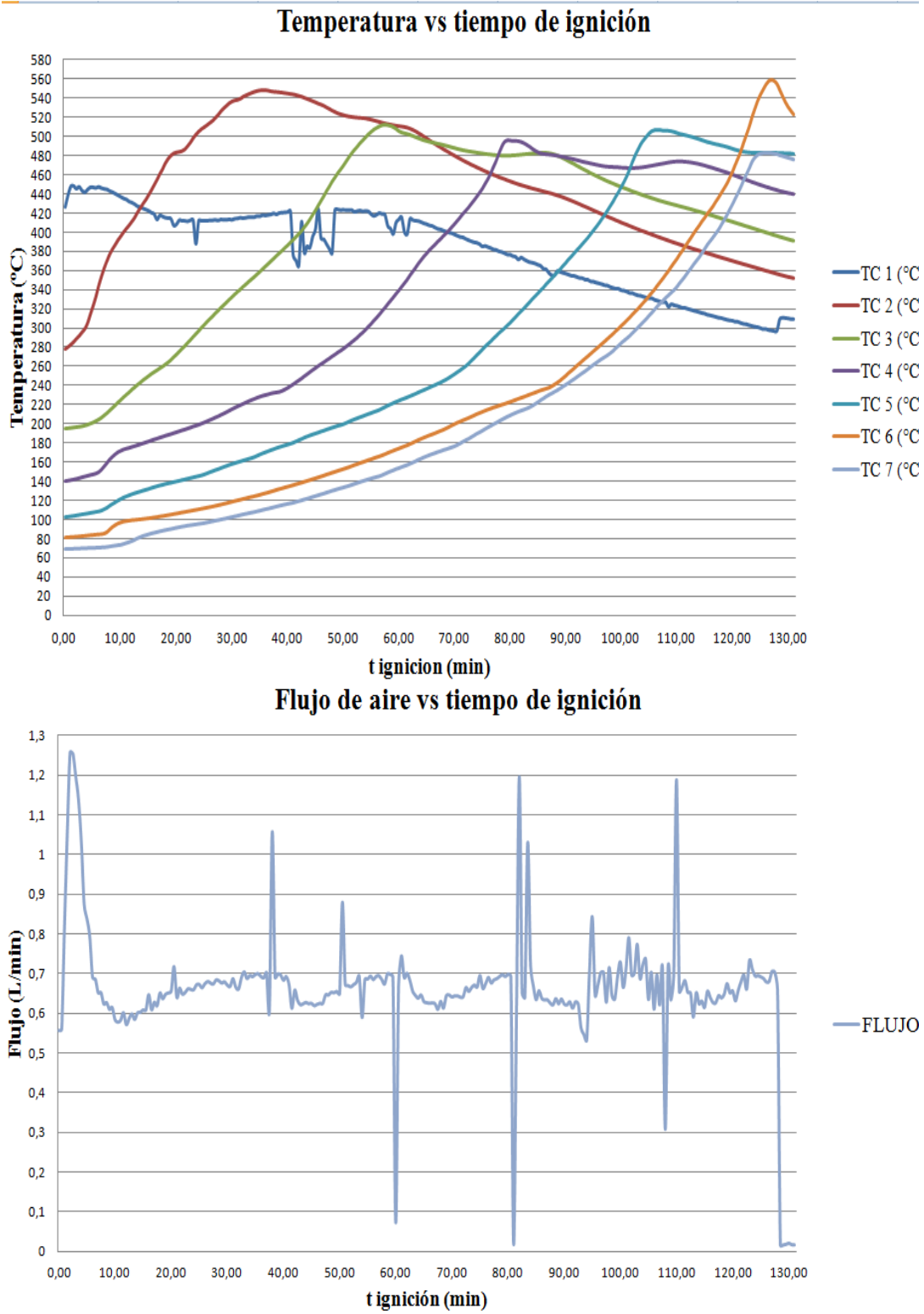


Figura N° 31: Perfiles de temperatura y de flujo vs Tiempo de ignición de P4

Tabla N° 10: Variación de picos de temperatura para cada prueba de combustión

Termocupla	PC	P1	P2	P3	P4
Tc-1	400	400,25	385,16	391,6	426
Tc-2	572	569,65	616,72	539,71	548,67
Tc-3	350	569,90	688,75	531,08	512,91
Tc-4	572.75	536,56	599,92	520,07	495,44
Tc-5	517.36	533,76	556,52	539,43	506,93
Tc-6	482.36	539,3	512,47	611,55	558,98
Tc-7	400	450,21	401,28	524,36	483,02

Tabla N° 11: Tiempo en realizarse cada prueba desde el momento de la ignición hasta el cierre del aire

Pruebas	PC	P1	P2	P3	P4
Tiempo Total (min)	197	155.5	172	120.5	128.5

En las Figuras N° 27 hasta la N° 31 se pueden apreciar los perfiles de temperatura y de flujo para cada prueba de combustión. En lo que concierne al flujo estándar de aire inyectado en cada prueba, el flujo promedio fue de 0,7 l/min en condiciones estándar, siendo este prácticamente constante para todas las pruebas con algunos cambios muy puntuales, debido a los numerosos cambios de válvulas (4 vías) para la toma de cada *flash* durante las pruebas. Al realizar dicha acción, el flujo es bloqueado y cambia de dirección hacia el otro cilindro de recolección de fluidos que provienen de la combustión. Se debe mencionar que el flujo es 0,7 l/min en condiciones estándar mientras que en condiciones de laboratorio debe ser de 0,9 l/min, el cual fue previamente establecido y es el óptimo para mantener el frente encendido, y además contempla el excedente de seguridad (mínimo para mantener el frente) en el caso de un problema operacional alterno.

Tomando en cuenta únicamente los perfiles de temperatura vs los tiempos de ignición del aire, se observa un comportamiento característico de los procesos de combustión progresiva seca, la temperatura se incrementa a un valor máximo justo cuando el frente se encuentra sobre la termocupla, para luego disminuir, y así sucesivamente con todas las termocuplas en el proceso. Una vez que el crudo alcanza la temperatura de ignición, el frente es capaz de mantenerse por sí solo, y el calentador de la termocupla 1 es apagado. Las variaciones de estos picos se deben a la diferencia entre la tasa de calor generada por la reacción exotérmica y la tasa de disipación de éste a través de la celda por conducción y convección.

En la Figura N° 27, en lo que respecta a PC se aprecia cómo la 2da termocupla (TC2) alcanzó un incremento adecuado de temperatura hasta 572 °C, a pesar de iniciar la combustión a 400 °C, la 3ra termocupla disminuyó notablemente con un pico de 350 °C, siendo el pico más bajo de todas las pruebas de combustión, seguramente por existir en ese tramo baja temperatura de oxidación (LTO), siendo PC la única prueba con presentar este tipo de reacciones de producción de compuestos parcialmente oxigenados, como cetonas, etc. Sin embargo, justamente después de este *flash 3* la temperatura fue aumentando a medida que el frente avanzaba en el proceso, logrando altos valores de los picos (573, 517 y 482 °C respectivamente), formando éstos una reacción HTO, a pesar de que no presentaran una buena estabilidad, debido a que los picos no estuvieron cercanos. Además PC fue la prueba más lenta de todas (véase Tabla N° 11) necesitando un considerable requerimiento de aire, generando altos costos en ese aspecto.

En la Figura N° 28 se aprecia el comportamiento de P1, el cual es particular debido a que la temperatura de las termocuplas 2 y 3 fue muy similar (569,65 y 569,9 °C), y luego la misma decayó manteniéndose totalmente estable para las otras 3 termocuplas siguientes (536 °C en promedio), lo que favorece en demasía a la combustión proporcionando un consumo de oxígeno estable, a alta temperatura de oxidación, considerando que para dicha prueba la combustión generada fue adecuada.

En la Figura N° 29 se detalla el comportamiento de P2, que fue la prueba que alcanzó las temperaturas más altas, específicamente en la termocupla 3 en donde alcanzó 689 °C, siendo una temperatura abrumadora que excede considerablemente las demás temperaturas registradas, posiblemente por un excesivo contenido de combustible que provocó que el coque y el oxígeno se consumieran en mayor proporción en comparación con los demás tramos. Además, junto a PC dicha prueba tuvo irregularidades con los picos de temperaturas, que no se estabilizaron en el transcurso de la prueba, lo que proporcionó mucha inestabilidad en la producción de gases como CO₂ y CO, y por ende en el rendimiento de la prueba. Asimismo P2 fue la 2da más lenta, necesitando 172 minutos para su ejecución, probablemente por las altas temperaturas alcanzadas y la necesidad de quemar mayor cantidad de combustible o coque, lo cual se va a demostrar en el estudio de los gases.

La 1ra prueba con catalizador ultradisperso es P3 (véase Figura N° 30), la cual fue la que reportó una estabilidad más duradera con picos de temperaturas muy cercanos durante 3 tramos continuos (o 4 termocuplas), desde la termocupla 2 hasta la 5, proporcionando un ganancial fructífero comparado con el rendimiento de las pruebas anteriores. A pesar de no alcanzar temperaturas muy altas en los tramos estabilizados, su barrido fue muy eficiente obteniendo un alto recobro (91,76 % previamente demostrado), confirmando que con el uso de la nanoemulsión catalítica no se necesitó obtener temperaturas muy altas (530° C en promedio en los tramos estabilizados) para poseer un excelente desarrollo de la pruebas con buen craqueo de moléculas de hidrocarburo e idóneos resultados; las cuales se encontraron en el límite de formar parte como alta temperatura de oxidación (HTO), siendo la prueba más corta con 120,5 minutos de ejecución, generando un producto de mejor calidad que las anteriores en menor tiempo de combustión.

La 2da prueba con catalizador P4 (véase Figura N° 31), que fue la segunda más estable en lo que respecta a temperatura, abarcando 2 tramos continuos (3 termocuplas), desde la termocupla 3 hasta la 5, siendo al igual que P3 las pruebas con mayor eficiencia y rendimiento en lo que a estabilidad del frente de combustión se

refiere. Al igual que P3 la zona media de la combustión (desde TC3 y TC5) fue la zona estable que no requirió temperaturas muy altas, que fue 506 °C en promedio en los tramos estabilizados, demostrando que dadas las temperaturas alcanzadas en la zona estable, no es necesario lograr temperaturas a HTO para obtener un buen desempeño en lo que a generación de productos de excelente calidad y estabilidad de la combustión se trata, sino más bien en este caso se llegó a una temperatura intermedia de oxidación (ITO), brindando al igual que P3 un óptimo desarrollo de la prueba en un corto tiempo de ejecución (128,5 minutos).

Tanto en P3 como en P4, la última muestra recolectada fue el *flash* 6, debido a que la termocupla 6 obtuvo un aumento pronunciado comparada con la temperaturas registradas anteriormente, posiblemente porque ambas pruebas ya poseían poco combustible que se estaba consumiendo lentamente, alcanzando altas temperaturas de oxidación para ese punto en específico, promoviendo que a dichos *flashes* 6 se le consumieran sus componentes más pesados y se produjeran los más livianos, propiciando los productos de mayor calidad de todas las pruebas.

De esta manera se comprueba un considerable efecto de las nanopartículas, ya que con la utilización del catalizador ultradisperso los resultados en cuanto a duración y estabilidad de las temperaturas alcanzadas son óptimos e ideales, en comparación con los obtenidos en las pruebas sin catalizador (PC, P1 y P2). Además, se puede deducir que al obtener pruebas eficientes más cortas y sin necesidad de alcanzar temperaturas de alta temperatura de oxidación, se podría inyectar un flujo por debajo al óptimo (0,9 l/min a condiciones de laboratorio), obteniendo posiblemente resultados similares, que serían viables para su aplicación, disminuyendo el requerimiento de aire necesario para realizar la prueba.

6. GASES DE COMBUSTIÓN

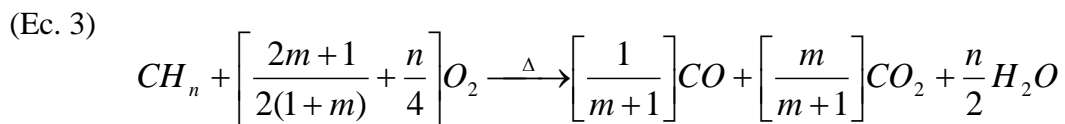
Mediante el análisis de la cromatografía de gases para todas las pruebas de combustión, se obtienen los valores de las respectivas concentraciones de los gases tanto orgánicos como inorgánicos, exceptuando el gas, que en esta ocasión es el helio.

El muestreo justo antes de la ignición del aire (*flash1*), registró la presencia de oxígeno, nitrógeno y muy pocos compuestos orgánicos volátiles, comunes en la atmósfera o emanados en el proceso, debido a que aún la reacción de combustión no se ha generado.

Al comenzar a recolectar muestras luego de la ignición se observó la evolución de múltiples especies orgánicas gaseosas producto de los diferentes tipos de reacciones que tienen lugar en la zona de ignición o cerca de ella, y un incremento significativo de los óxidos de carbono.

La presencia de gases de combustión es el indicativo de que el proceso se está llevando a cabo correctamente, estos gases llamados mayoritarios, componen los principales productos de la oxidación del material orgánico y están conformados por dióxido de carbono (CO₂) y monóxido de carbono (CO). También el nitrógeno (N₂) debe formar parte (gas inerte contenido en aire inyectado) y el oxígeno (O₂) que no reaccionó.

La siguiente reacción representa la combustión generada en todas las pruebas realizadas (Sarathi, 1999):



Donde:

n = relación atómica de hidrógeno a carbono

m = relación de porcentaje en moles de CO₂ producido a CO

m = 0, en el caso de que la combustión sea completa (CO₂ y H₂O)

A continuación se representan las concentraciones normalizadas de los gases de combustión en cada prueba realizada.

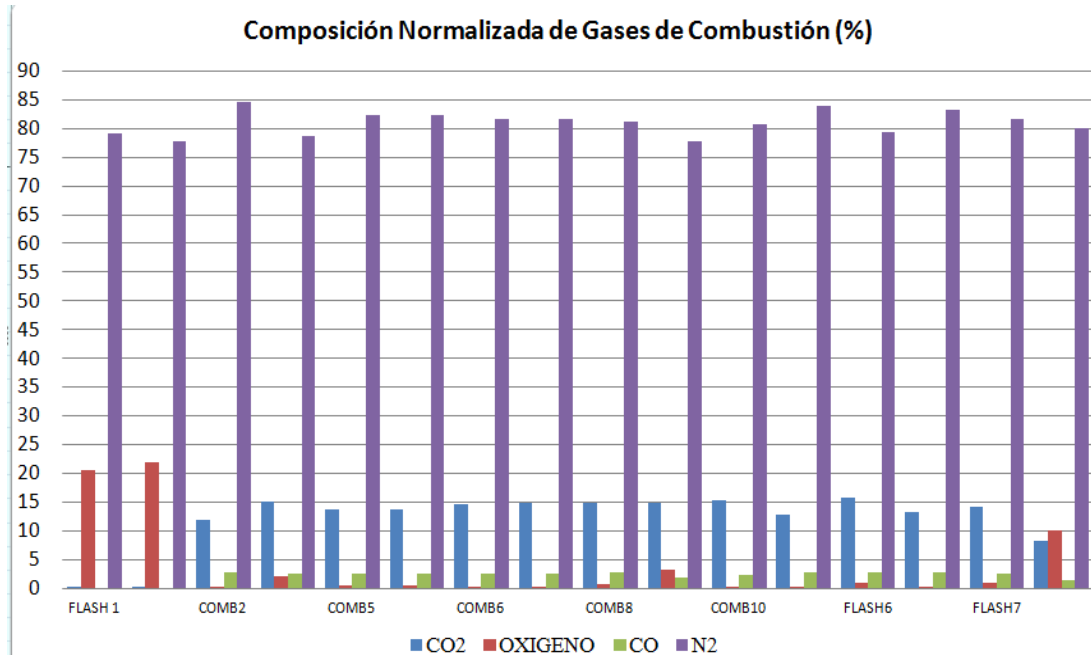


Figura N° 32: **Concentraciones de Gases de Combustión en PC**

En la Figura N° 32 se observa la producción de gases de combustión de PC, en donde lo común es que el que tenga mayor porcentaje de concentración normalizada en el proceso es el N_2 , que debe reportar una similar a la del aire inyectado (80% N_2 y 20% O_2 para esta prueba, la cual es llamada relación $R = \%N_2 / \%O_2$), debido a que dicho gas es inerte y no va a reaccionar, por lo tanto su concentración no debe variar. Sin embargo por errores leves que puede reportar el cromatógrafo al momento de analizar cada muestra de gas, este resultado puede oscilar levemente por encima o por debajo de 80%. Como segundo gas mayoritario se tiene el CO_2 con un promedio de 15% molar, este gas es el principal compuesto producto de la reacción de combustión.

El CO se produce en aproximadamente 2,5% molar promedio, y finalmente se contabiliza el oxígeno que no reaccionó con valores por debajo del 1%. Según los resultados la estabilidad de estos valores se encuentra en los tramos medios de la celda, es decir desde TC 2 hasta TC 6.

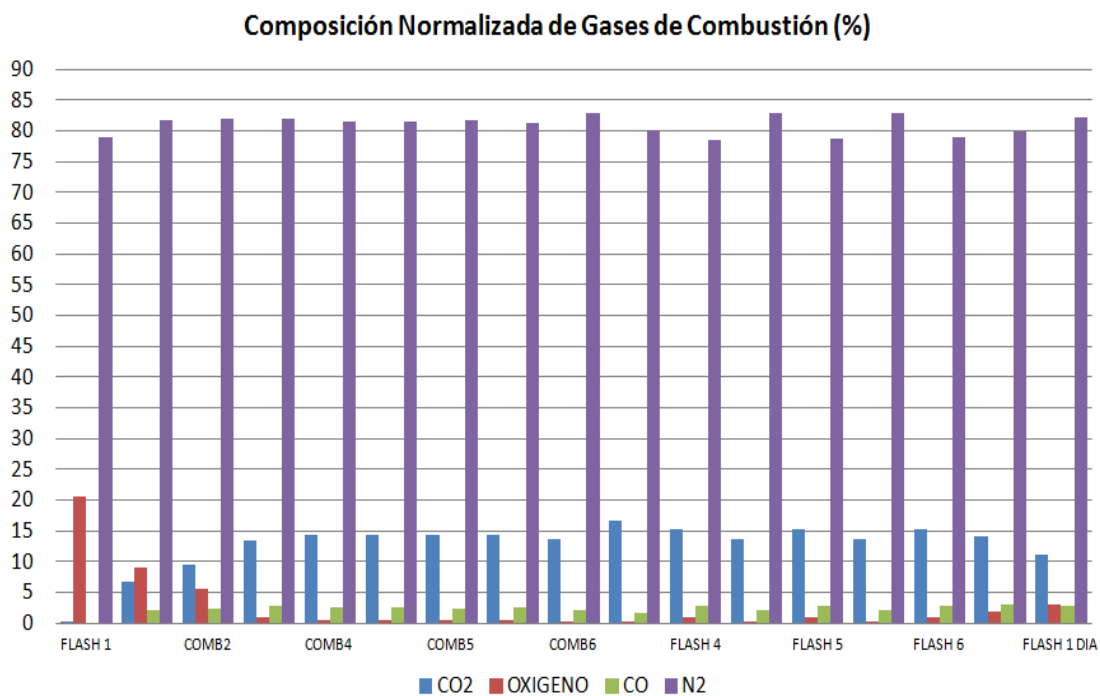


Figura N° 33: Concentraciones de Gases de Combustión en P1

En la Figura N° 33 se observa la producción de P1, siendo la prueba más constante en cuanto a concentración de N_2 se refiere, reportando valores muy cercanos a la del aire inyectado en esta prueba que era 79% (21% O_2). Como segundo gas mayoritario se tiene el CO_2 estando en un % molar promedio de 14%. Tanto el CO como el oxígeno poseen la misma concentración promedio que la prueba anterior.

En la Figura N° 34 se observa la producción de P2, siendo la prueba que más alteraciones provocó en lo que respecta a concentraciones normalizadas de los gases, posiblemente por las altas y variables temperaturas alcanzadas (previamente discutidas), ocasionando irregularidades en los valores de % molar reportados, alcanzando tramos de hasta 72% de N_2 , 20% de CO_2 , valores totalmente anómalos a los que deberían lograrse en el caso de realizarse una adecuada combustión, demostrando que previsto a la discrepancia en las temperaturas, las concentraciones normalizadas de los gases nunca se estabilizaron en algún tramo, comprobando que si existió una combustión pero la misma fue muy puntual y no fue idónea ni estable

para generar beneficios considerables post combustión, aspecto que se puede reflejar en el factor de recobro logrado (siendo el menor de todos antes discutido), y en la escogencia de la zona estable que será analizada posteriormente, donde dicha prueba no cumplió ningún criterio para ubicar algún tramo estable.

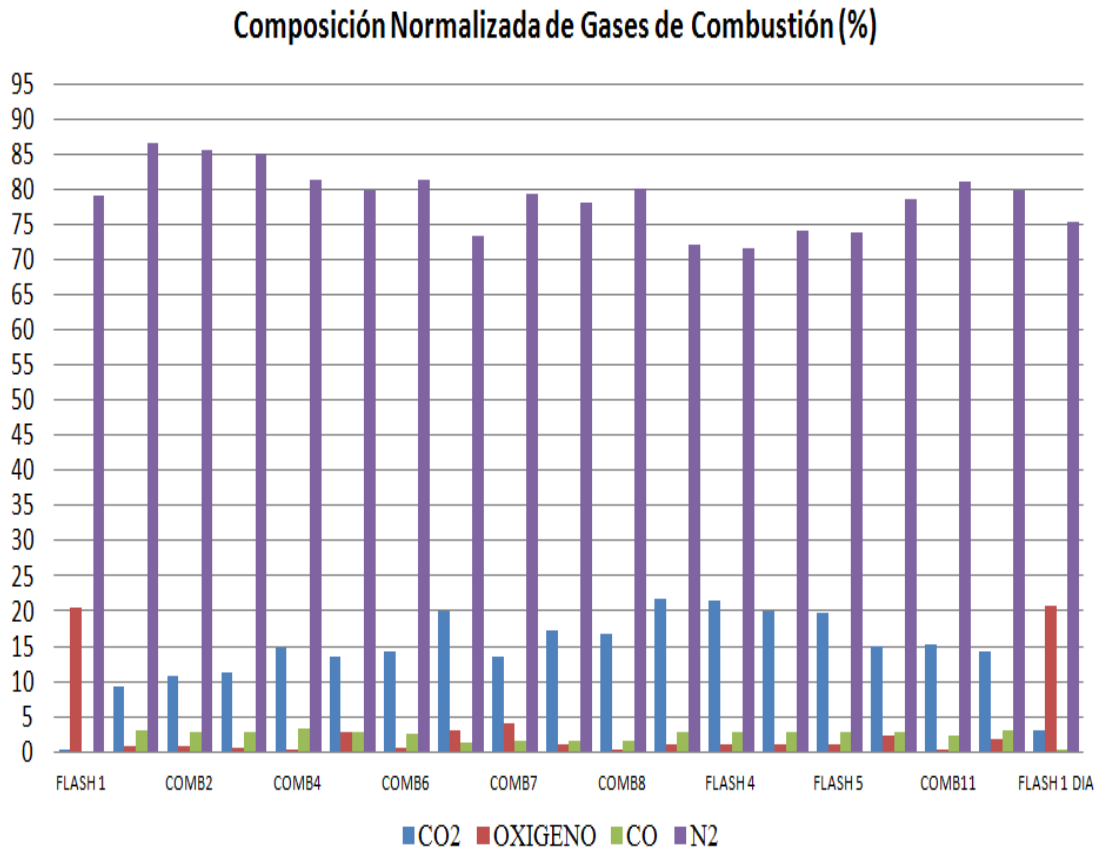


Figura N° 34: **Concentraciones de Gases de Combustión en P2**

En la Figura N° 35 se evidencia la producción de P3, que reportó cierta constancia en las concentraciones de N₂ con un similar comportamiento al de P1. El CO₂ mostró a diferencia de las pruebas anteriores un % molar promedio de 13%. El CO con 3% molar promedio, mientras que el oxígeno se mantuvo igual que para las pruebas anteriores

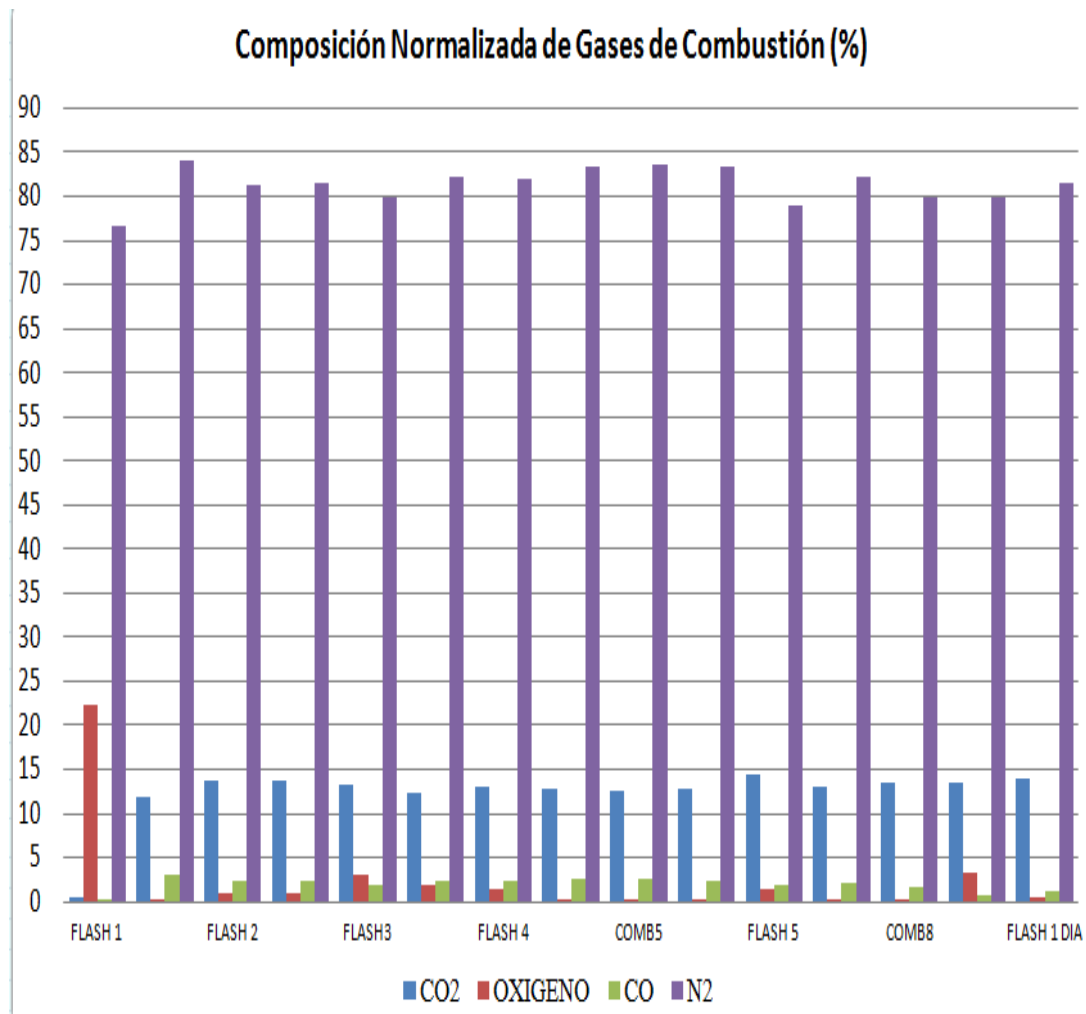


Figura N° 35: **Concentraciones de Gases de Combustión en P3**

En la Figura N° 36 se observa la producción de P4, que reportó similitud con su homóloga prueba catalítica P3.

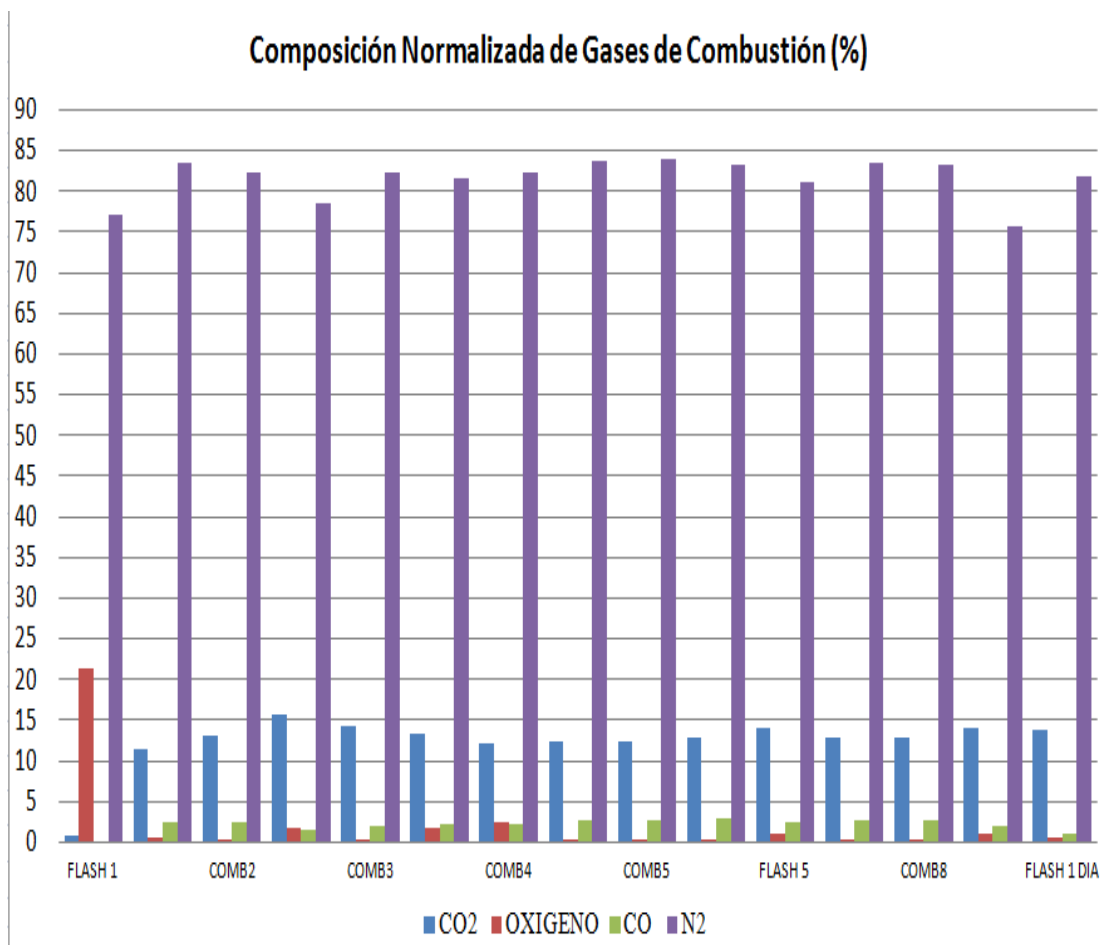


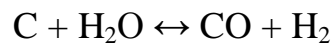
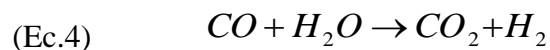
Figura N° 36: **Concentraciones de Gases de Combustión en P4**

Se puede apreciar que el comportamiento de ambas pruebas catalíticas (P3 y P4), en lo que respecta a gases de combustión fue muy parecido y adecuado, demostrando que la reproducibilidad en este aspecto se cumplió con cabalidad.

En general, para todas las pruebas realizadas las concentraciones de CO_2 son notablemente superiores a las de CO , lo cual es evidencia de la eficiencia del proceso de combustión, ya que mientras mayor es la relación CO_2/CO , la combustión es más completa y esto favorece tanto la autosustentación de la quema del material orgánico como la generación de calor en el sistema.

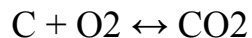
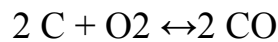
Las concentraciones promedio de CO son mayores que las del oxígeno no consumido presente en todas las pruebas. Esto indica que el caudal de aire inyectado es suficiente para sustentar eficientemente la combustión minimizando la pérdida de comburente.

La cantidad de CO₂ producido es mayor en las pruebas sin catalizador, y la producción de CO es menor. Tanto en las pruebas térmicas como en las catalíticas se puede generar la reacción de desplazamiento de agua, mediante la siguiente ecuación:



Debido a la ecuación anterior se puede explicar que la cantidad de CO se mantenga constante mientras que el CO₂ aumenta.

La causa de emisión de CO, posiblemente tiene lugar en dos etapas (reacciones más estables donde el ΔE se encuentra más negativo, a temperaturas de combustión) ocurriendo la primera a velocidad muy superior a la de la segunda (Ec.5), por lo que la emisión de CO es ordinariamente elevada:



A continuación se presenta como varió el agua producida gaseosa para cada una de las pruebas de combustión precisamente por la reacción de los hidrocarburos con el oxígeno.

Tabla N° 12: **Variación del agua producida gaseosa para cada prueba**

Pruebas	PC	P1	P2	P3	P4
Agua producida (gr)	6,108	4,176	3,608	6,671	4,987

En la Tabla N° 12 se reporta el agua producida en el proceso. Se puede observar como la presencia de catalizador (P3 y P4) y en PC aumenta el agua producida, con respecto a las pruebas P1 y P2. Esto es debido a que en las pruebas P1 y P2 la reacción de desplazamiento de agua ocurre de una manera más pronunciada.

Ocurre una disminución en la cantidad de agua producida y un aumento de la producción de CO₂ para las pruebas sin catalizador (P1 y P2), sin embargo esto no significa que el rendimiento de estas pruebas haya sido más eficiente que las pruebas con catalizador, al contrario, se evidencia que las pruebas que obtuvieron menor concentración de CO₂, como P3 y P4, fueron las más idóneas en todos los aspectos de los productos analizados, considerando que no necesariamente la cantidad de CO₂ cuantificada en las muestras debe ser la mayor para ser eficiente, sino mas bien constante para generar estabilidad a las reacciones de combustión *in situ*.

7. PARÁMETROS ESTABILIZADOS DEL PROCESO

Al momento de escalar un proceso de Combustión *In Situ* a campo, la relación atómica H/C del crudo consumido, la relación Aire/Combustible, el oxígeno utilizado y el requerimiento de aire y de combustible son los parámetros a calcular, ya que son los que determinan el comportamiento del proceso de Combustión *In Situ*.

El cálculo de estos parámetros se realiza durante el período estable de una prueba de combustión, el cual se determina mediante el cumplimiento de las siguientes premisas: el cálculo de la velocidad del frente, la concentración normalizada de los gases de combustión (CO₂, CO, O₂ y N₂) y las temperaturas máximas de los perfiles de temperatura; cuando estos valores se consideren

constantes se determina el rango de tiempo y distancia durante el cual el frente de combustión se mantuvo estable.

En lo que respecta a la velocidad del frente, si un frente de combustión es estable, su velocidad en la zona estable debería mantenerse aproximadamente constante y es determinada a lo largo de cada tramo de la celda de combustión, entre cada termocupla, a un menor tiempo de inyección de aire que sustente la combustión implica una mayor velocidad del frente. A continuación se explican los dos criterios utilizados para el cálculo de la velocidad del frente.

Criterio 1: el cálculo de la velocidad es en función a los picos (máximos) de temperaturas ya que se tienen directamente los tiempos en los que se registra cada pico mediante el registro de los *flashes*. Cada termocupla está separada una de otra por aproximadamente 5 cm de distancia a lo largo de la celda, de modo que se toman en consideración las termocuplas que registran un valor máximo, las cuales son de TC-2 a TC-6 (ya que TC-1 indica la temperatura de calentamiento e ignición y TC-7 indica el momento de finalización de prueba).

Criterio 2: en este caso se pueden tomar en consideración los períodos de tiempo en los que las termocuplas alcanzan una temperatura de referencia, en esta ocasión a los 400°C, ya que es un valor común para todos. Esta temperatura se registra antes de que el frente alcance la posición de cualquier termocupla en la celda (a excepción de la TC-1 que incrementa su temperatura de forma controlada), a pesar de que se desconoce el lugar exacto en que se encuentra el frente en el momento de la medición de los 400°C (Figura N° 37), esta incertidumbre prevalece desde la TC-2 hasta la TC-7 a lo largo del recorrido del frente, y al registrar esta temperatura la distancia entre el frente y la termocupla debe ser aproximadamente igual para todos los sensores térmicos.

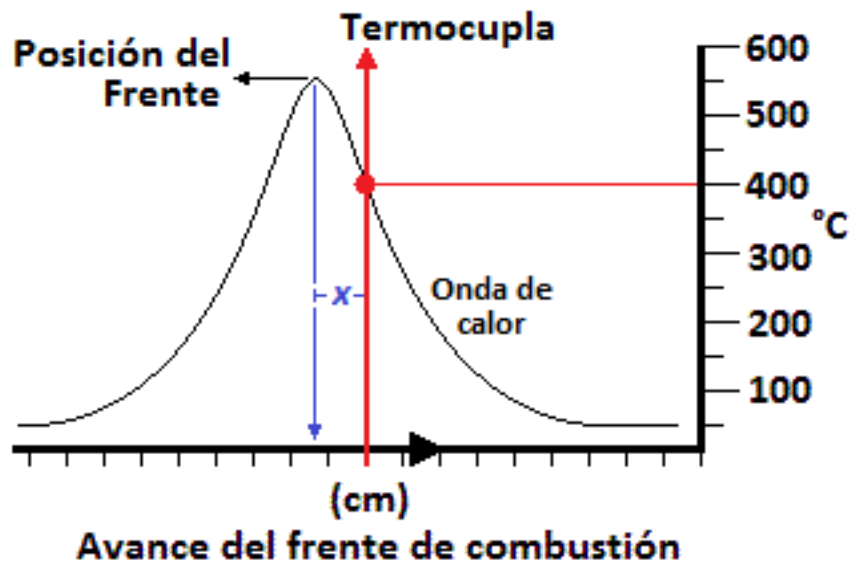


Figura N° 37: Variación de la temperatura registrada por una termocupla en función del avance del frente de combustión

Donde: “ x ” representa la distancia entre el frente y la termocupla cuando ésta registra los 400°C .

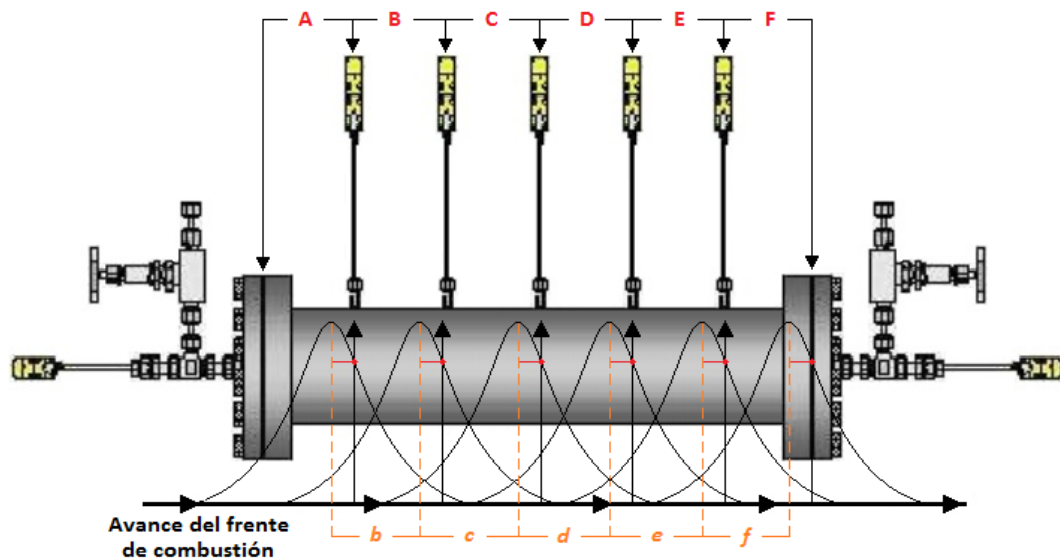


Figura N° 38: Comportamiento de los diferentes registros de temperatura para cada termocupla a lo largo de la celda durante el avance de la combustión

En la Figura N° 38 se presentan en letras mayúsculas las distancias entre las termocupas y en minúsculas las distancias entre las posiciones del frente de combustión en el momento en que se registran los 400°C en los sensores. La zona x representa la fracción de coque que queda sin quemar en el medio poroso (Figura N° 39).

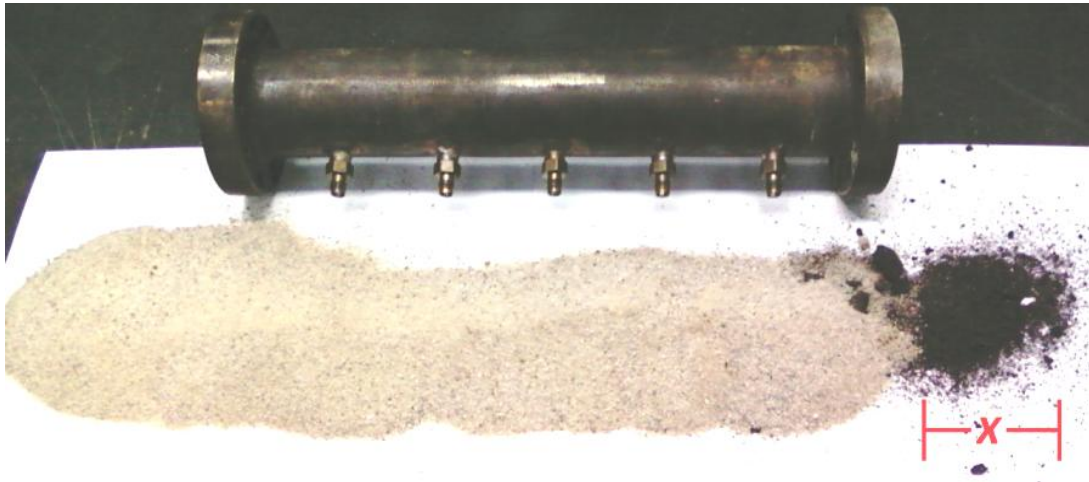


Figura N° 39: Celda post combustión y apariencia de la arena luego de finalizar las pruebas

A P2 por los problemas previamente mencionados, una zona estable de combustión no se le fue escogida, sin embargo para demostrar que la combustión de esta prueba no dio buenos resultados, se escogió un tramo, específicamente antes de la termocupa 2, que era la única sección que “cumplía” los razonamientos o medidas establecidas. Es importante mencionar que la zona estable de una prueba, solo puede ser un rango continuo, no pueden ser dos rangos no sucesivos o intercalados, en tal caso se debe escoger uno de los rangos que cumpla con la mayoría de las premisas requeridas.

En lo que se refiere a todas las pruebas de combustión a continuación se presentan los tiempos y las distancias que permanecieron estables, así como las velocidades del frente, utilizando cada criterio para cada tramo escogido como parte de la zona estable.

Tabla N° 13: Variación de los tiempos, distancia y velocidades estables con su respectivo pico de temperatura para cada prueba de combustión

Pruebas	Tramo estable	Vel. entre máximos de T (cm/h)	Velocidad a 400°C (cm/h)	Picos de temperatura estables (°C)	Tiempo estable (min)	Distancia estable (cm)
PC	T3-T4	7,40	-	572,75	88	13,98
	T4-T5	25,00	-	517,36		
	T5-T6	7,14	-	482,36		
Promedio	-	13,18	-	524,16		
P1	T1-T2	5,714	13,58	569,65	45	6,42
	T2-T3	10,28	8,47	569,90		
Promedio	-	8	11,03	569,77		
P2	T1-T2	3,564	7,826	616,72	54	3
Promedio	-	3,564	7,826	616,72		
P3	T2-T3	16,10	16,10	539,71	65,5	15,1
	T3-T4	15,79	16,66	531,08		
	T4-T5	10,91	12,76	520,07		
Promedio	-	14,27	15,17	532,57		
P4	T3-T4	14,28	11,11	512,91	49	11,71
	T4-T5	11,11	11,53	495,44		
	T5-T6	14,63	16,66	506,93		
Promedio	-	13,34	13,10	505,09		

En la Tabla N° 13 se aprecia que las velocidades en la zona estable de las pruebas sin catalizador se encuentran claramente distantes una de la otra, esta diferencia entre las velocidades observadas puede ser producto de los distintos comportamientos de desplazamiento del frente y/o de la cinética de formación de coque y su velocidad de oxidación.

También las velocidades del frente estabilizado para las pruebas con catalizador (P3 y P4), además de no variar mucho una respecto a otra, se nota que son más altas que las de las pruebas sin catalizador, comprobando que dichas pruebas con la presencia de la nanoemulsión fueron mucho más rápidas que las térmicas y se mantuvieron en unas distancias estables mas considerables durante un periodo de

tiempo más corto. Un ejemplo claro es PC que la distancia estabilizada fue levemente mayor que en P4 pero en un periodo de tiempo más largo (88 minutos). Igualmente ocurre con P1 que reportó un periodo de tiempo levemente menor que el de P4, pero a diferencia de P4, la distancia estabilizada en P1 fue mucho menor a la de P4. P3 y P4 fueron las pruebas más eficientes porque el frente de combustión se mantuvo estable a una mayor distancia y en menor tiempo.

Tomando en cuenta la escogencia de la zona estable para cada prueba, se procedió a calcular los volúmenes de gases de combustión, para luego hallar las concentraciones normalizadas de los gases de combustión únicamente en esa zona (Tabla N° 14). Con dichas concentraciones normalizadas se calcularon los parámetros estabilizados (Tabla N° 15) que rigen la eficiencia y factibilidad del proceso en cada una de las pruebas.

Tabla N° 14: Concentraciones Normalizadas estables de los Gases de Combustión y sus respectivos volúmenes en la zona estabilizada

Característica	PC	P1	P2	P3	P4
% CO₂	13,780	14,297	13,874	13,275	12,913
% O₂	0,580	0,602	1,151	1,060	0,961
% N₂	83,133	82,458	82,100	83,261	83,552
% CO	2,507	2,643	2,875	2,404	2,574
Volumen de CO₂ (L)	10,693	6,880	6,132	8,818	5,999
Volumen O₂ (L)	0,450	0,290	0,509	0,704	0,447
Volumen de N₂ (L)	64,507	39,682	36,287	55,307	38,818
Volumen de CO (L)	1,946	1,272	1,271	1,597	1,196
Razón de CO₂/CO	5,50	5,41	4,83	5,52	5,02

Tabla N° 15: **Parámetros estabilizados para cada una de las pruebas de combustión realizadas**

Parámetro	PC	P1	P2	P3	P4
R	4,0	3,8	3,8	3,8	3,8
Razón Aparente H/C	1,26964	1,34569	1,28038	1,68264	1,82067
Razón O₂/Combustible (m³/Kg)	2,27	2,29	2,32	2,43	2,45
Razón Aire/Combustible (m³/Kg)	11,35	10,90	11,03	11,59	11,66
Fracción de O₂ inyectado a óxidos de carbono (%)	72,34	71,26	70,16	65,41	63,93
Fracción de O₂ reactivo a óxidos de carbono (%)	74,41	73,27	74,07	68,70	66,83
O₂ Utilizado (%)	97,21	97,26	94,72	95,21	95,67
Exceso de Aire (%)	2,87	2,82	5,57	5,03	4,52
Requerimiento de combustible (Kg/m³)	45,34	64,05	123,86	35,67	32,10
Requerimiento de aire m³(ST)/m³	515,35	699,07	1368,01	414,25	374,92

A continuación se discutirá el comportamiento de cada parámetro estabilizado.

7.1. Relación Hidrógeno/Carbono (H/C).

Esta relación atómica es función de la temperatura del frente de combustión (Dew y Martin, 1964). En la medida que aumenta la temperatura disminuye H/C, lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo. Cuando la temperatura del frente fue mayor (P1 y P2) la calidad del producto gaseoso disminuyó (menor H/C);

mientras que en presencia de catalizador la relación H/C fue mayor, indicando un producto más rico en hidrógeno. Específicamente P4 fue la que mostró un H/C más alto en los productos gaseosos, posiblemente debido a que fue la que tuvo el pico de temperatura promedio más bajo en la zona estable y la reacción de desplazamiento de agua fue menos pronunciada. Esta tendencia se muestra para todas las pruebas, a excepción de PC, que es la que posee el menor H/C, que no se encuentra involucrado con el estudio de la temperatura, debido a que sus temperaturas en la zona estable fueron muy irregulares.

Esto demuestra que el combustible utilizado en el proceso para P3 y P4, no fue en su mayoría una fracción pobre de hidrógeno (coque), resultante del craqueo térmico como comúnmente se expresa en la mayoría de las investigaciones hechas de Combustión *In Situ* (Tzanco, Moore, Belgrave y Ursenbach, 1991), sino más bien se quemaron para dichas pruebas fracciones más ricas y livianas de hidrógeno. Esto se puede demostrar observando, dado que a raíz de que dichas pruebas con catalizador (P3 y P4) no necesitaron alcanzar reacciones de alta temperatura de oxidación para mantener una estabilidad en el sistema, esto promovió a que las concentraciones promedio de CO₂ y CO de las pruebas con catalizador en la zona estable fueran las menores en comparación con todas las pruebas realizadas, por lo tanto debido a que la cantidad de moles de hidrógeno dependen básicamente de la resta que se obtenga entre las concentraciones de aire inyectado menos las concentraciones de CO₂, CO y O₂ (que no forman parte de los moles de hidrógeno producidos), y que la cantidad de moles de carbono depende únicamente de la sumatoria de las concentraciones de CO y CO₂ (ambas cantidades de moles de H₂ y C se necesitan para calcular la relación H/C), esto equivale que a medida que se obtengan menores concentraciones de CO₂ y CO mayor van a ser los moles de H₂ (numerador de la relación H/C) y menores los moles de C (denominador de dicha relación), dando como resultado que la relación H/C aumente a medida de que se tengan menores concentraciones de CO₂ y CO.

Sin embargo a pesar de que en las pruebas catalíticas, la calidad del crudo consumido es más alta que las demás, dicha cantidad de crudo en P3 y P4 es mucho

más baja comparada con las pruebas térmicas, esto se puede ver en el requerimiento de combustible que se necesita para ambas pruebas (véase Tabla N° 15).

7.2. Relación Oxígeno/ Combustible y Relación Aire/Combustible (m^3/Kg)

Las relaciones O_2 /Combustible y Aire/Combustible representan el mínimo volumen de oxígeno y de aire respectivamente, que se necesita para quemar una unidad de masa de combustible. Se aprecia en la tabla N° 15 que dichas relaciones para todas las pruebas son similares, pero son un poco mayores para las pruebas P3 y P4 con catalizador, posiblemente a que necesiten estas pruebas más cantidad de oxígeno y aire a su vez, para quemar el combustible generado en la zona estable, pero el combustible requerido para estas pruebas es mucho menor que para las sin catalizador. Conjuntamente, la cantidad de oxígeno requerido en todas las pruebas no varía en gran proporción y además, la cantidad de aire depende básicamente de la concentración de nitrógeno en todas las pruebas y este aumenta levemente en las pruebas con catalizador, por lo tanto mayor van a ser estas relaciones con las pruebas con catalizador.

7.3. Oxígeno (O_2) Consumido (%).

Esta variable indica la eficiencia en la utilización del oxígeno en las pruebas de combustión, mientras mayor sea más eficiente va a ser el proceso ya que significa que mayor cantidad de oxígeno reaccionó para la formación de los productos de la combustión (CO_2 , CO y H_2O).

Se observa en la tabla N° 15 que para las pruebas con catalizador el porcentaje de oxígeno utilizado es menor comparado con las pruebas térmicas. Esto es negativo hasta cierto punto para el rendimiento de las reacciones de combustión con las pruebas con catalizador, pero sin embargo esto se puede deber a que las temperaturas alcanzadas fueron mucho menores en relación a las demás, por lo tanto dichas temperaturas produjeron menores concentraciones de CO y CO_2 (véase tabla N° 14), conduciendo que menos oxígeno pudiera consumirse. Esto además, promueve que las

pruebas catalíticas al poseer menor cantidad de oxígeno consumido mas exceso de aire no es reaccionado en el proceso.

El comportamiento del oxígeno utilizado, parte principalmente de la fracción del oxígeno que reaccionó con los óxidos de carbono, dicha fracción de las pruebas P3 y P4 fue mucho menor con respecto a las demás pruebas, esto porque no todas las fracciones consumidas del oxígeno (cuando no se tienen altas temperaturas de oxidación) reaccionan con los óxidos de carbono, sino que también cierta porción del oxígeno consumido reacciona con el crudo formando compuestos oxigenados. Esto se manifiesta únicamente en las pruebas catalíticas, que alcanzaron temperaturas que no se consolidaron como altas temperaturas de oxidación.

7.4. Requerimiento de combustible (Kg/m³) y de aire (m³ CN/m³).

El requerimiento de combustible normalmente se expresa como la masa de combustible consumido por unidad de volumen quemado, y es un parámetro de diseño muy importante para un proceso de Combustión *In Situ* (Prasad y otros, 1986). Es fundamental, debido a que la reacción de combustión del combustible residual genera la energía necesaria para sostener el proceso (Bagci y otros, 2001).

El requerimiento de aire es el volumen de aire en m³, requerido para quemar el combustible depositado en un m³ de roca (Tadema, 1959). Esta variable tiene el mayor impacto en la economía de los proyectos de combustión, debido a que determina el desempeño del proceso y la capacidad de compresión del aire (Rincón, 2002).

El uso del catalizador ultradisperso conduce a menores cantidades de combustible consumido y de aire requerido respectivamente, por unidad de volumen quemado en la zona estable (véase tabla N° 15). Este efecto es positivo, ya que se mantiene el frente de combustión con menores cantidades de combustible y de aire suministrado, comparado con las pruebas sin catalizador, precisamente porque el volumen barrido de la zona estable para las pruebas catalíticas es mayor al de las

térmicas, generando que el combustible consumido y el aire requerido se distribuyan de una mejor forma.

A mayor cantidad de combustible aprovechado en la zona estable, mayor será la velocidad del frente, como ocurre en las pruebas con catalizador. La diferencia mínima de combustible y de aire de las pruebas catalíticas con respecto a las térmicas, es de 10 kg/m^3 y de $100 \text{ m}^3 \text{ (ST)/m}^3$ respectivamente (específicamente P3 en comparación con PC), dando un ganancial representativo.

La cantidad de aire requerido, está totalmente vinculada con el tiempo de ejecución de la pruebas y la velocidad del frente en la zona estable, debido a que las pruebas catalíticas fueron las que duraron menor tiempo en realizarse y sus velocidades de frente de combustión en los tramos estables fueron las más rápidas (véase tabla N°13), por ende esto ayuda a que el aire requerido distribuido en la zona barrida sea mucho menor en estas pruebas (P3 y P4).

Para la prueba P2, se comprueba que las cantidades de combustible y de aire requerido son exageradas ($123,86 \text{ Kg/m}^3$ y $1368,01 \text{ m}^3 \text{ (ST)/m}^3$ respectivamente) para la distancia estable que fue escogida, revelando lo poco factible que es el proceso cuando existe escasa estabilidad en la combustión, a pesar de alcanzar altas temperaturas.

Comparando ambas pruebas catalíticas se puede decir que P4 posee un rendimiento más óptimo que P3, debido a que se necesita menos cantidad de combustible y de aire para barrer correctamente la zona escogida estable, pero es importante resaltar que P3 tiene una zona estable más amplia que P4. En líneas generales el rendimiento global de la mayoría de los parámetros estabilizados y de los gases de combustión es sumamente favorable para las pruebas catalíticas, logrando a una baja energía de activación (debido a los bajos picos de temperaturas) un adecuado consumo de oxígeno con una más completa oxidación. Esto posiblemente generado por el aditivo metálico agregado que modifica la cinética de las reacciones de

oxidación proporcionando mayor cantidad de sitios activos que afectan positivamente el rendimiento promedio del proceso de combustión.

8. PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS LIVIANOS

En la Figura N° 40 se observa la distribución de los compuestos livianos generados en el proceso de combustión, los cuales están englobados por cantidad de carbonos. Se evidencia como la cantidad de compuestos livianos aumenta al utilizar el catalizador nanoestructurado, indicando que este aditivo promueve reacciones de craqueo e hidrogenación, que influyen positivamente en la termodinámica del proceso durante la quema del crudo.

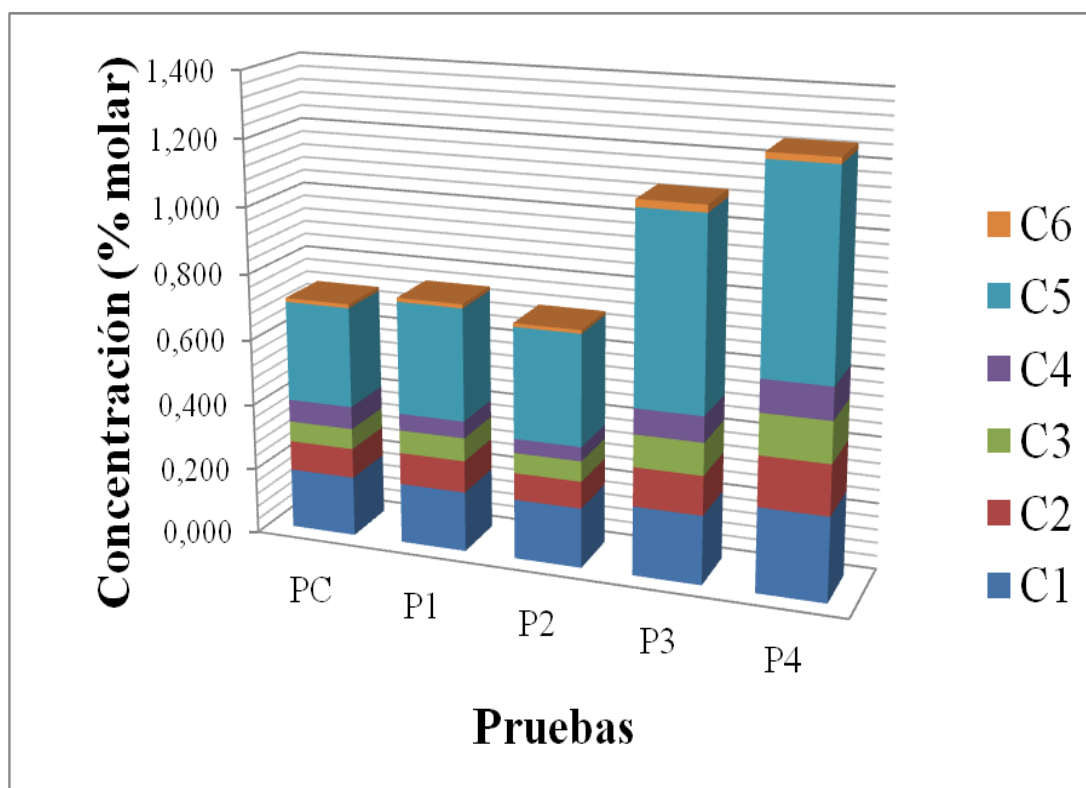


Figura N° 40: **Producción de compuestos livianos en las pruebas de combustión**

Para las pruebas térmicas como PC, P1 y P2 se tiene una producción total de compuestos livianos de 0,7 % molar en promedio. Dicho valor pareciera ser pequeño,

sin embargo, es de tomar en cuenta que la determinación se hizo incluyendo el gas de arrastre (helio) que ejerce un efecto de dilución importante.

En lo que respecta a las pruebas catalíticas el aumento en la producción de gases es importante. Para P3 y P4 el porcentaje molar de gases producidos supera el 1%, con 1,08 y 1,24 % respectivamente. Resultado que se concatena con el análisis de los gases de producción, donde en P4 se obtuvieron las menores concentraciones de CO₂, debido a que produjo mayor cantidad de productos livianos. Con este comportamiento se evidencia que el uso del catalizador está promoviendo diferentes reacciones de craqueo catalítico e hidrogenación dentro del proceso, generando mayor cantidad de compuestos livianos.

En la Figura N° 41 también se puede observar que el aumento de cada fracción de gases producidos en las pruebas catalíticas es aproximadamente el doble respecto a las pruebas térmicas, la fracción C1 aumenta desde 0,12 % en PC hasta 0,2 % en P4; la fracción C2, que abarcan al etano y el etileno pasa de 0,08% para PC a 0,16% para P4; la fracción C3 que incluye el propano y propileno incrementa desde 0,05% para PC hasta 0,13% para P4; la fracción C4 que contemple n-butano, iso-butano, trans-buteno, cis-buteno, 1-buteno e iso-buteno aumenta desde 0,05% para PC hasta 0,08% para P4. El incremento más significativo se observó en la fracción C5, que abarca: iso-pentano, n-pentano y trans, cis y 1-penteno aumentando desde 0,21% para PC hasta 0,61% para P4. Por último, la fracción C6 aumenta muy poco si se compara con las otras fracciones, manteniéndose prácticamente constante en 0,015 % para casi todas las pruebas. Estos resultados demuestran que definitivamente existe un efecto catalítico que genera el incremento encontrado.

Estos resultados son positivos para la aplicación de la tecnología, ya que estos compuestos son las principales materias primas para la producción de compuestos químicos derivados del petróleo en la industria petroquímica. Además, pudiera traer otros beneficios con respecto al uso de gas domestico o industrial, porque al extrapolar la tecnología a un yacimiento de crudo, las cantidades de compuestos

livianos que se pudieran producir serian importantes, generando un atractivo económico y productivo en su uso.

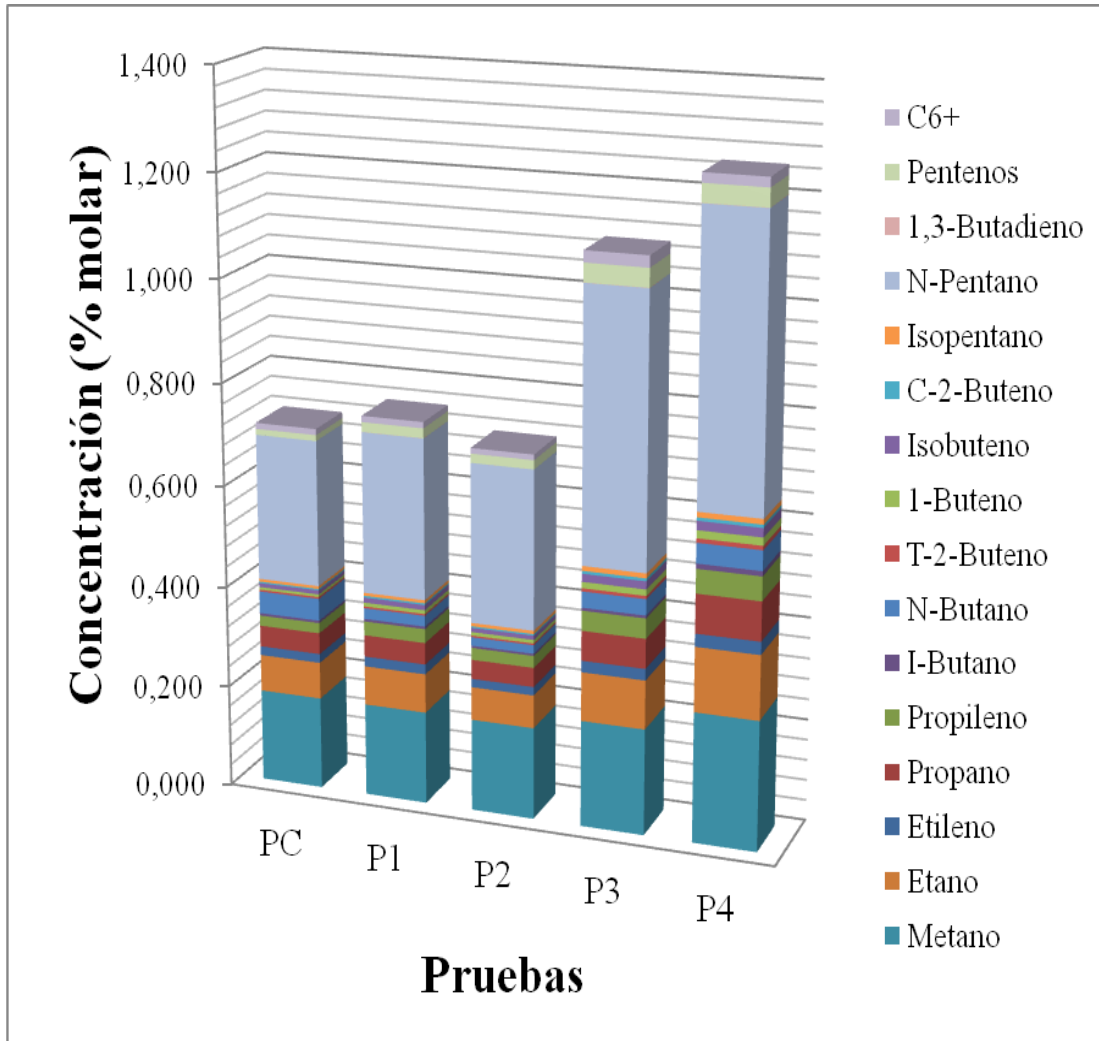


Figura N° 41: **Distribución de producción de los compuestos livianos.**

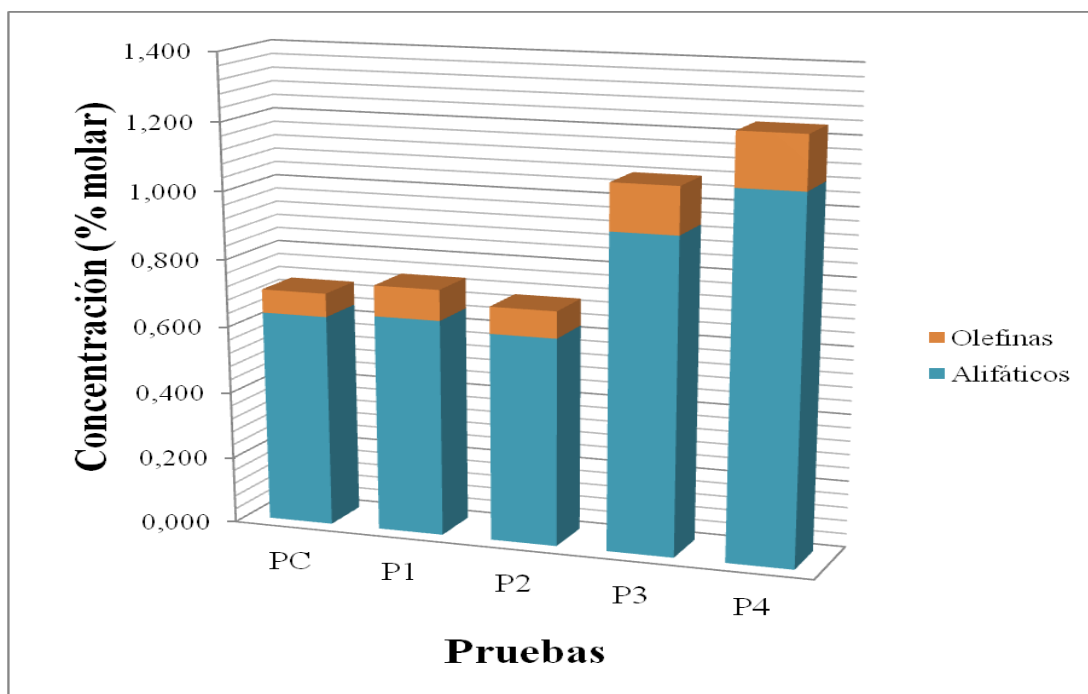


Figura N° 42: Distribución según la producción los alifáticos y olefinas.

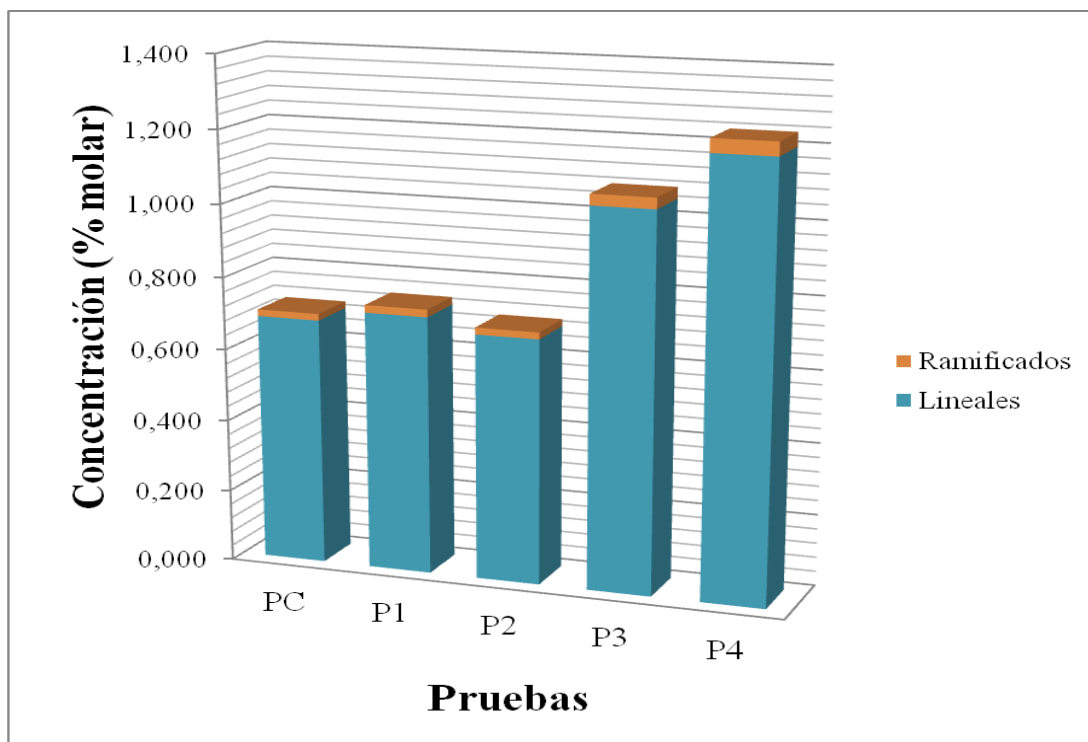


Figura N° 43: Distribución por producción de compuestos lineales y ramificados.

En la Figura N° 41 se representa la distribución de los compuestos livianos de C1 a C5 producidos de manera detallada. Se evidencia como la producción de estos compuestos aumenta con el uso del catalizador por acción del craqueo e hidrogenación catalítica. Los productos mayoritarios en todos los casos fueron n-pentano, metano, etano y propano.

Los compuestos olefínicos tales como pentenos y butenos, entre otros, aumentan levemente en las pruebas catalíticas, esto posiblemente debido a que una vez producidos son hidrogenados incrementando la proporción de compuestos saturados (pentano, butano, etc.).

En la Figura N° 42 se indica el grado de saturación de los gases agrupados en alifáticos (saturados) u olefinas (insaturados), como se evidencia, la producción de compuestos saturados es significativamente superior a la producción de compuestos insaturados. Estas fracciones no son generadas a consecuencia de la combustión, pero si pueden aparecer como consecuencia del craqueo o descomposición catalítica de moléculas de alto peso molecular (como resinas o asfaltenos) y su posterior hidrogenación.

Los gases producidos en las pruebas sin catalizador son consecuencia de efectos netamente térmicos, donde la producción de saturados disminuye con el tiempo de reacción, mientras que las olefinas se mantienen relativamente constantes; en cambio en las pruebas catalíticas, tanto la producción de saturados como de insaturados se incrementa progresivamente.

Finalmente en la Figura N° 43 se representa como las pruebas con catalizador promovieron mayor producción de compuestos lineales y ramificados en comparación a las pruebas térmicas, precisamente porque las pruebas P3 y P4 incrementan el craqueo catalítico y a su vez a la ramificación de las moléculas, mientras que en el craqueo térmico este tipo de reacciones son poco probables (Sadeghbeigi, 2000).

9. ANÁLISIS SARA (SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFÁLTENOS) Y DESTILACIÓN SIMULADA DEL PRODUCTO LÍQUIDO.

La composición SARA del crudo producido representa una propiedad importante para verificar si hubo alguna mejora en el crudo con respecto a sus fracciones constituyentes de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Las próximas tablas representan de manera detallada el comportamiento de cada composición del SARA durante cada etapa de las pruebas.

Tabla N° 16: **Composición de Saturados para cada prueba realizada**

Etapas	Muestra	PC (%)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)
1	Crudo Original	10	10	10	10	10
2	Crudo Deshidratado	31	31	31	31	31
3	Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	-	7,0	7,0	5,0	5,0
4	Empuje	16,7	5,0	4,0	5,0	5,0
5	<i>Flash 1</i>	10,9	4,0	5,0	6,0	4,0
6	<i>Flash 2</i>	11	5	4	5	5
7	<i>Flash 3</i>	9	7	4	5	5
8	<i>Flash 4</i>	16	5	6	4	5
9	<i>Flash 5</i>	12,9	9,0	7,0	9,0	7,0
10	<i>Flash 6</i>	15	9	7	11	16
11	<i>Flash 7/ Flash 1 Día (P3 y P4)</i>	28,2	-	6,0	9,0	8,0

Tabla N° 17: Composición de Aromáticos para cada prueba realizada

Etapas	Muestra	PC (%)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)
1	Crudo Original	48	48	48	48	48
2	Crudo Deshidratado	42	42	42	42	42
3	Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	-	36	36	51	51
4	Empuje	40	33	48	44	48
5	<i>Flash 1</i>	50	38	44	52	53
6	<i>Flash 2</i>	41	33	42	54	52
7	<i>Flash 3</i>	46	36	39	54	50
8	<i>Flash 4</i>	35	40	45	48	40
9	<i>Flash 5</i>	37	27	41	43	48
10	<i>Flash 6</i>	33	29	42	50	48
11	<i>Flash 7/ Flash 1 Día (P3 y P4)</i>	42	-	41	45	45

Tabla N° 18: Composición de Resinas para cada prueba realizada

Etapas	Muestra	PC (%)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)
1	Crudo Original	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
2	Crudo Deshidratado	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
3	Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	-	47	47	35	35
4	Empuje	32	52	39	43	38
5	<i>Flash 1</i>	29	48	40	35	34
6	<i>Flash 2</i>	39	52	44	34	34
7	<i>Flash 3</i>	34	49	48	33	36
8	<i>Flash 4</i>	42	48	40	37	48
9	<i>Flash 5</i>	42	57	46	42	35
10	<i>Flash 6</i>	46	54	45	34	32
11	<i>Flash 7/ Flash 1 Día (P3 y P4)</i>	24	-	46	38	39

Tabla N° 19: **Composición de Asfaltenos para cada prueba realizada**

Etapas	Muestra	PC (%)	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)
1	Crudo Original	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
2	Crudo Deshidratado	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
3	Crudo Destilado (P1 y P2) / Crudo con Nanoemulsión (P3 y P4)	-	10	10	9	9
4	Empuje	10,6	10,0	9,0	8,0	9,0
5	<i>Flash 1</i>	11	10	11	7	9
6	<i>Flash 2</i>	9	10	10	7	10
7	<i>Flash 3</i>	11,6	8,0	9,0	8,0	9,0
8	<i>Flash 4</i>	6,5	7,0	9,0	10,0	7,0
9	<i>Flash 5</i>	7,7	7,0	6,0	6,0	10,0
10	<i>Flash 6</i>	5,4	8,0	6,0	5,0	4,0
11	<i>Flash 7/ Flash 1 Día (P3 y P4)</i>	5	-	7	8	8

A continuación se va a manifestar un bosquejo promedio más general del rendimiento de las pruebas específicamente en el *flash 6* representativo al final de las pruebas, con el fin de comparar la prueba control, una de las pruebas térmicas, y una catalítica con el crudo original.

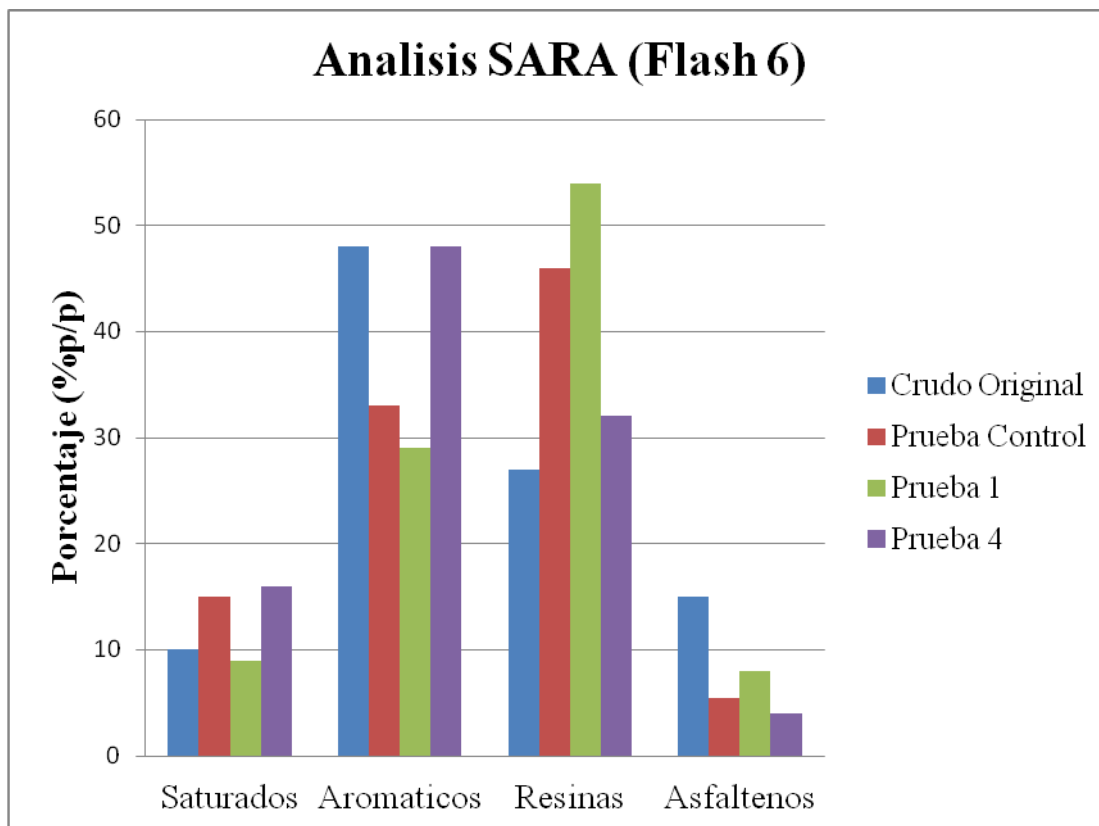


Figura N° 44: **Análisis SARA para únicamente el *flash 6* de las pruebas.**

Como se puede observar en la Figura N° 44 al comparar con la composición del crudo original se observa una leve mejora después de aplicar el proceso de combustión sin catalizador, con alta producción de resinas y disminución del corte de saturados, de aromáticos y asfaltenos.

La disminución en los asfaltenos podría atribuirse al consumo de las fracciones más pesadas a través de la reacción de combustión (Xia y colaboradores, 2001).

Para la prueba PC, con respecto al crudo original aumentó la fracción de saturados y a su vez la calidad, y disminuyeron el contenido de asfaltenos, demostrando que existió en este caso una mejor eficiencia del proceso de combustión quemando en mayor proporción el coque generado por los asfaltenos.

(Ec.1) Aromáticos \longrightarrow Resinas \longrightarrow Asfaltenos \longrightarrow Coque

Los resultados se magnifican al incluir el catalizador en el sistema, con una disminución importante en el contenido de asfaltenos e incremento en la fracción de saturados, lo que comprueba que el catalizador origina la deposición de mayor cantidad de combustible y mayor consumo del mismo, a pesar de no poseer las mayores temperaturas del proceso.

Como aspectos más importantes con respecto a la composición SARA de las tres pruebas (PC, P1 y P4) se pudo observar el cambio de tendencia en el caso de los aromáticos y las resinas para la prueba con catalizador, donde la menor cantidad de resinas puede deberse al mayor consumo de este tipo de moléculas como combustible o en la producción de asfaltenos para la creación de combustible según la Ec. 1. Ambas fracciones son precursoras del combustible (coque) para el proceso, siendo los compuestos aromáticos un intermediario en la producción de resinas.

El análisis de destilación simulada es fundamental para cuantificar la distribución de productos (livianos, medianos y pesados); es otra manera de verificar los cambios y es complementario con el análisis SARA. Este análisis se realizó para todas las pruebas excepto para PC por falta de muestra. A continuación se muestran los resultados de las pruebas.

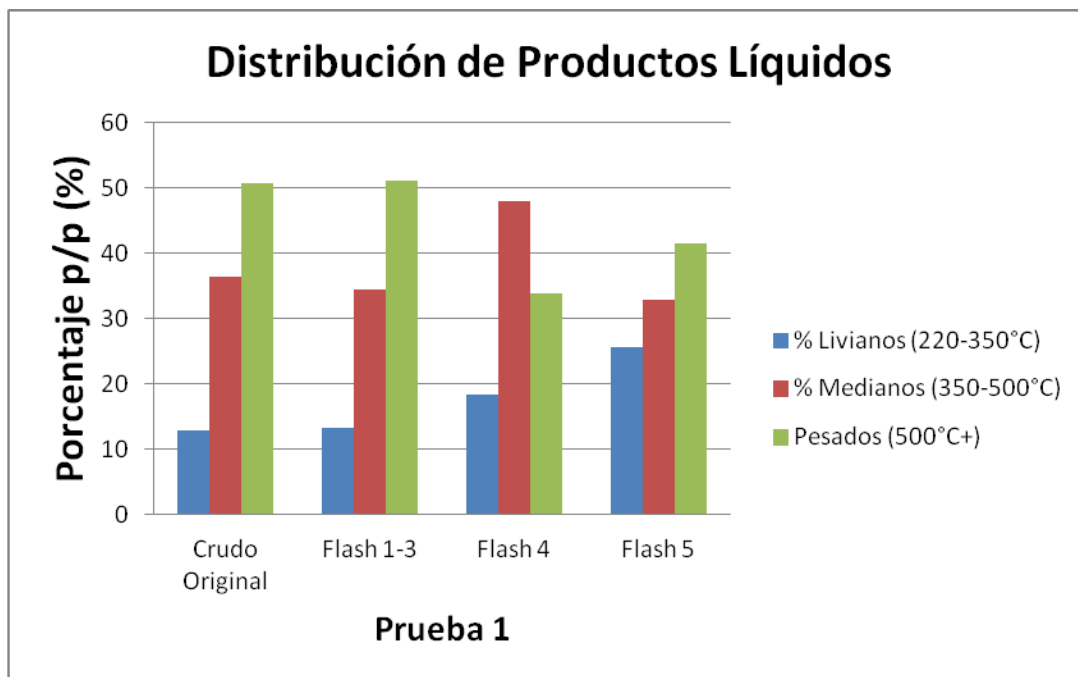


Figura N° 45: Destilación simulada para P1.

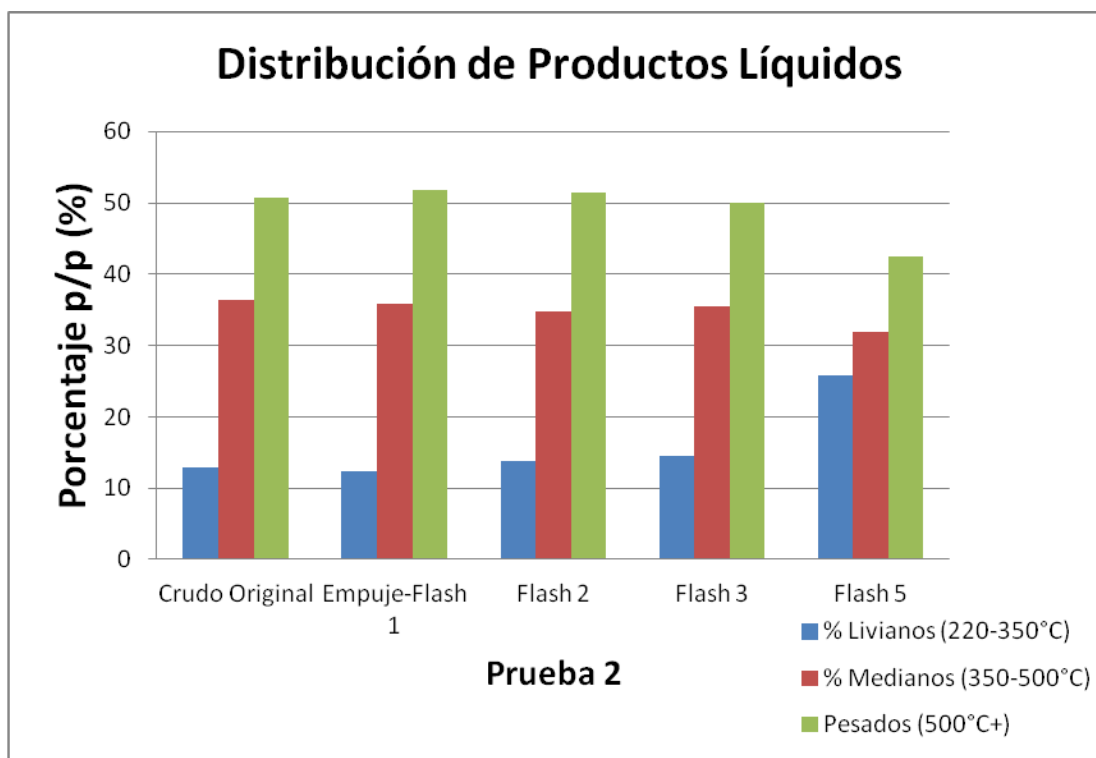


Figura N° 46: Destilación simulada para P2.

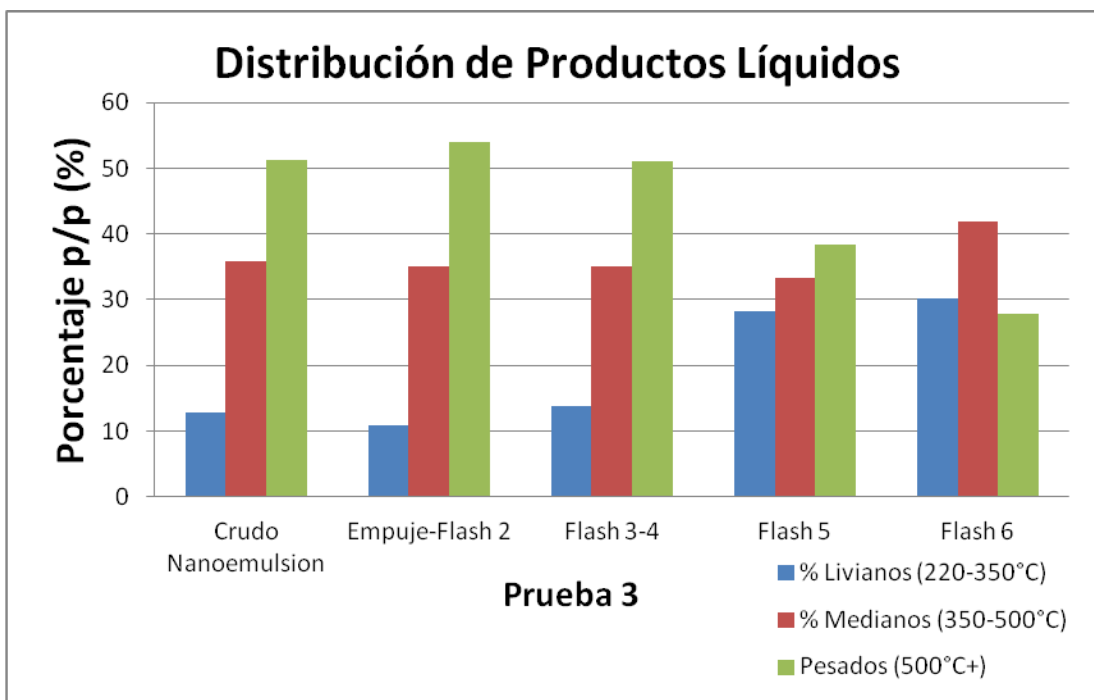


Figura N° 47: Destilación simulada para P3.

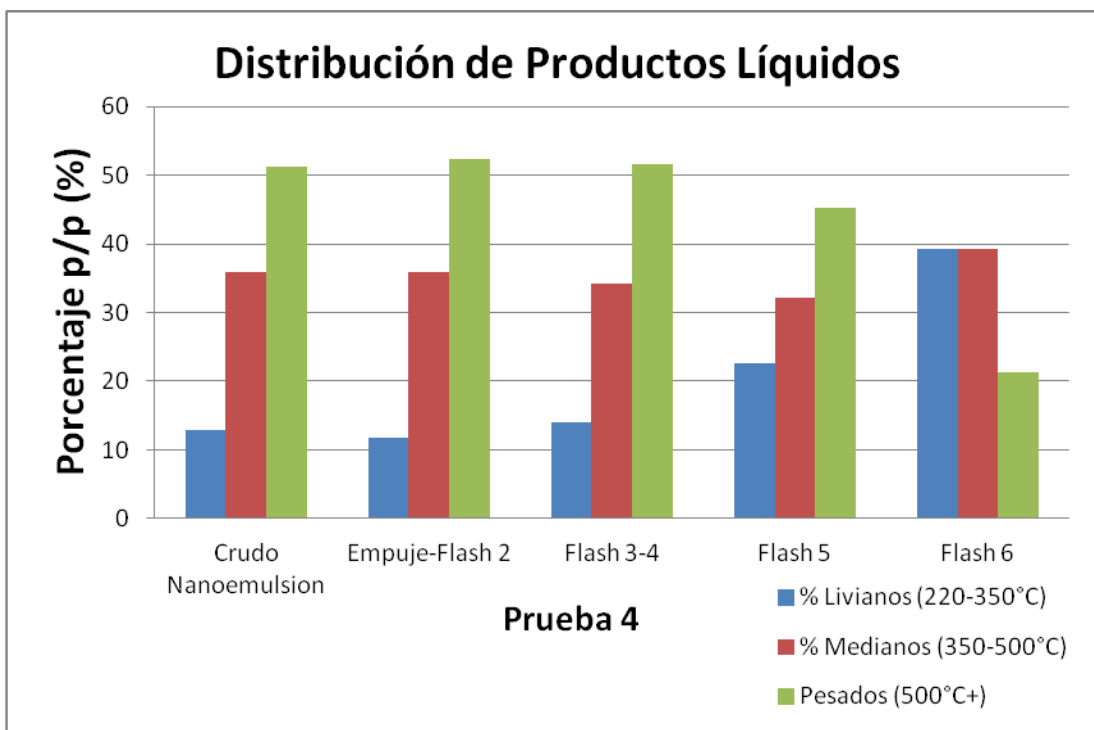


Figura N° 48: Destilación simulada para P4.

En las pruebas térmicas P1 y P2, se manifiesta (véanse Figuras N° 45 y 46) que existe un aumento de la producción de compuestos livianos y medianos a medida que se va evolucionando en las etapas finales de las pruebas. Los livianos para ambas pruebas llegan hasta un máximo de 25% p en el *flash* 5; mientras que los medianos alcanzan un 35% p en promedio; sin embargo, estos aumentos nunca superan la producción de pesados que se encuentra siempre por encima en las pruebas térmicas a excepción del *flash* 4 de P1 que reflejó un 48% p de medianos superando por 15 %p a los pesados de ese *flash*, pero en términos generales las pruebas térmicas no reflejan un claro mejoramiento del producto líquido extraído.

En lo que respecta a las pruebas catalíticas P3 y P4, se aprecia (véanse Figuras N° 47 y 48) que existe un aumento significativo en la producción de compuestos livianos y medianos a medida de que se va avanzando en el frente en la celda. Los livianos para P3 alcanzan un valor de 30% p, mientras que para P4 se logra un 40% p, ambos en el *flash* 6. La producción de medianos alcanza un 41% p en promedio para ambas pruebas, determinando notablemente como superan en los últimos tramos la cantidad de compuestos pesados llegando a disminuir para P3 hasta un 28% p y un 21% p para P4. Esto demuestra que la aplicación del catalizador ultradisperso si es efectiva en comparación con las pruebas térmicas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por análisis SARA, por lo que es posible decir que existe un mejoramiento importante de la calidad del crudo recuperado y que la formación de las fracciones más livianas tiene lugar a expensas de las fracciones más pesadas.

También se comprueba que el *flash* 6 de P4, recibió un mejoramiento abrupto en comparación a las demás muestras de todas las pruebas, ya que en todos los ámbitos refleja ser el producto de mejor calidad, ya sea en la disminución de la viscosidad, aumento de la gravedad API, aumento en la producción de gases livianos, mayor cantidad de saturados y aromáticos, menor cantidad de resinas y asfaltenos, y mayor producción de líquidos livianos.

10. PRODUCCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S)

La producción de H₂S es un parámetro importante, ya que éste es un compuesto muy tóxico y corrosivo, que debe manejarse con cuidado en campo para evitar daños en las tuberías de producción de los pozos, en los seres humanos y en el ambiente.

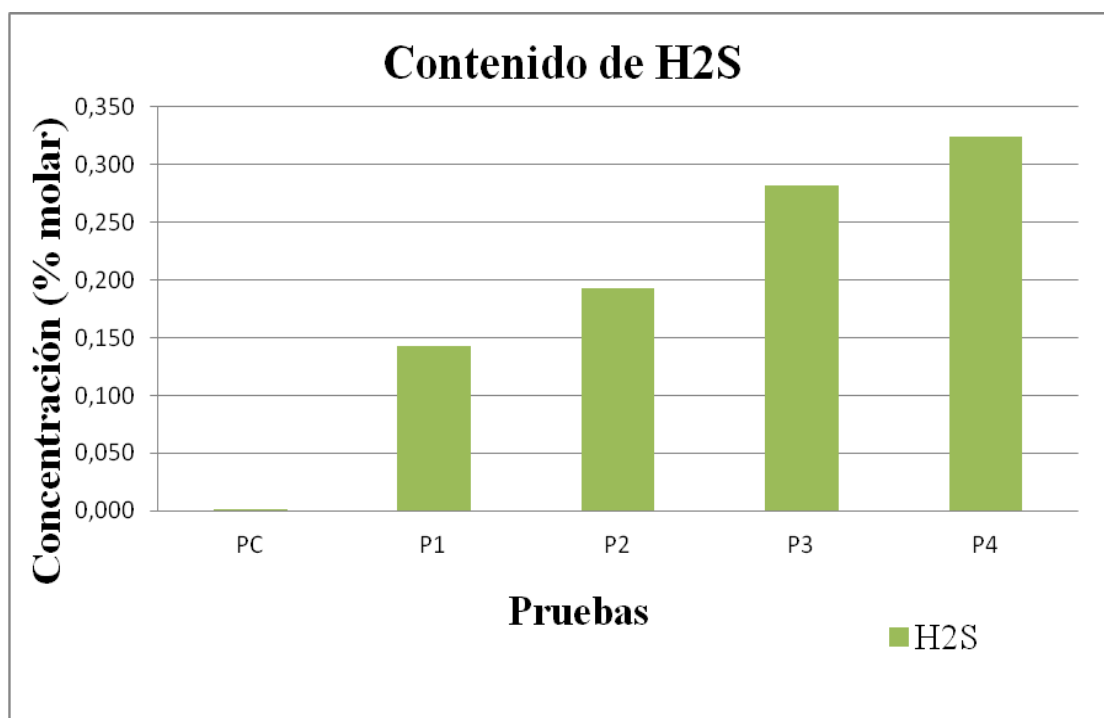
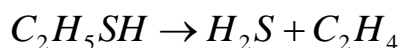
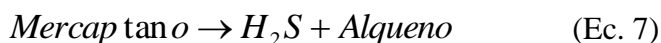
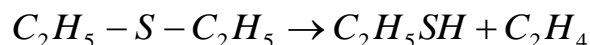


Figura N° 49: **Producción de H₂S para las pruebas realizadas**

En la Figura N° 49 se observa la producción de H₂S en % molar para cada una de las pruebas. Los valores de H₂S reportados a medida que las pruebas se fueron realizando fueron aumentando. La generación de H₂S depende del azufre contenido en: en el crudo original (en este caso es de 3,38% p), en el agua de formación preparada y en la arena de yacimiento utilizada (véanse tablas N° 3 y 4). También depende del metal craqueante/hidrogenante que se encuentra en poca proporción en el crudo y en la arena de yacimiento (véase tabla N° 4). Dado que estos componentes en PC no se encuentran en tanta proporción para generar grandes cantidades de H₂S, su producción es casi nula.

En la primera prueba, que contiene la matriz del destilado del crudo pesado (P1), el porcentaje de H₂S incrementa notablemente hasta 0,14 %, a raíz de que dicha matriz posee compuestos azufrados. Para P2 a pesar de ser una prueba idéntica a P1 su contenido de H₂S incrementa hasta 0,19 %. Esto puede deberse a que en esta segunda prueba la temperatura de combustión fue ligeramente mayor (130 °C mas que P1). Es de hacer notar que la ruptura del enlace C-S requiere menos energía (255 kJ/mol) que la ruptura del enlace C-C (347 kJ/mol). Por lo tanto la iniciación de las reacciones térmicas en componentes azufrados probablemente tomará lugar por la ruptura del enlace C-S o S-S, con la formación de H₂S y mercaptanos, respectivamente, lo que concuerda con los hallazgos experimentales (Raseev, 2003).

En las pruebas catalíticas P3 y P4 el contenido de H₂S es significativamente mayor que en las pruebas térmicas. Esto es ocasionado debido a que el craqueo catalítico favorece la descomposición de los compuestos azufrados a mercaptanos y alquenos, para luego originar la descomposición de los mercaptanos hacia H₂S y alquenos (Raseev, 2003), como se ejemplifica en la siguiente secuencia de reacciones:



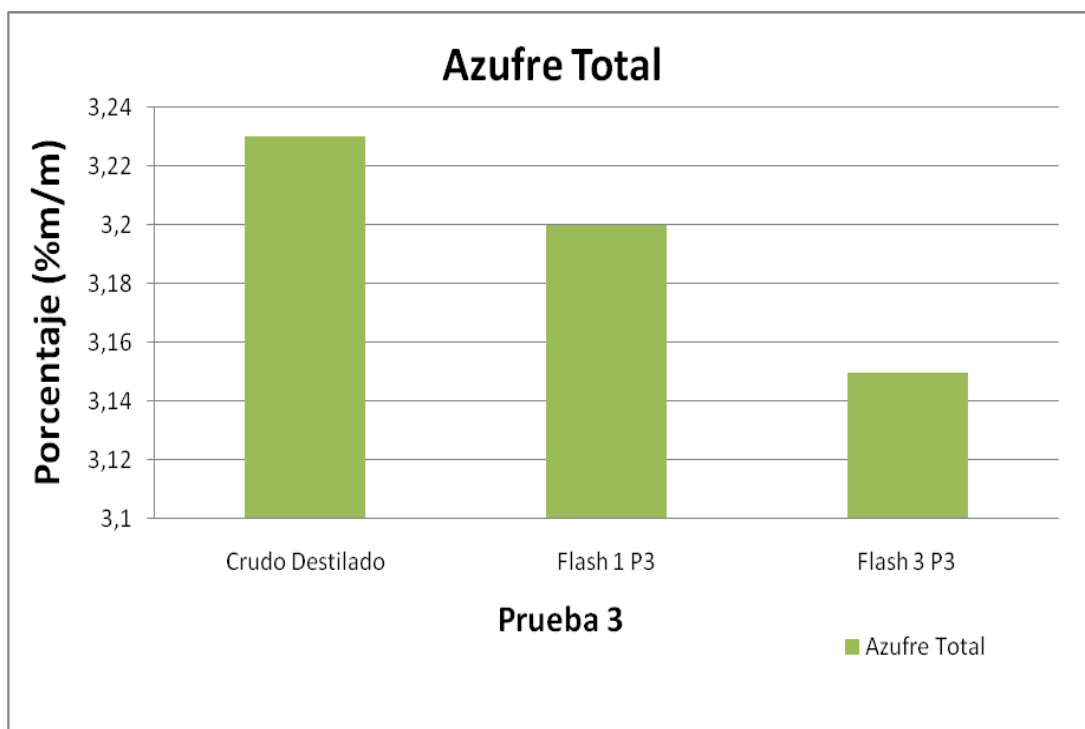


Figura N° 50: **Producción de azufre para la prueba catalítica P3**

Las pruebas catalíticas poseen una particularidad que hace que incremente de manera apreciable la producción de H_2S , dado que el precursor catalítico posee propiedades craqueantes e hidrogenantes, por lo que es posible que se generen mercaptanos y sulfuros a través de las reacciones de hidrodesulfuración. Esta hipótesis se soporta en el hecho de que en cada prueba a medida que el frente de combustión avanza, en los productos líquidos disminuye el contenido de azufre (Figura N° 50), es decir la calidad del producto mejora, pues el contenido de azufre es menor. Resultado que se concatena con la alta producción de H_2S a medida que evoluciona la prueba (Figura N° 49).

Esta mayor producción de H_2S en las pruebas con el uso del catalizador ultradisperso, a pesar de que origina que el crudo producido contenga una menor cantidad de azufre, provoca también un mayor desgaste y corrosión de las tuberías de producción, por lo que se hace necesario emplear infraestructura de alta resistencia o agentes secuestrantes que eviten la liberación de dicho gas.

Como se ha venido observando, el catalizador empleado en este trabajo es impulsor de una serie de mejoras en el proceso, lo que genera una gran expectativa en cuanto al uso de esta tecnología en campo. Entre las mejoras observadas se tiene que la calidad del crudo incrementa considerablemente, aumentando la gravedad API y disminuyendo la viscosidad en mayor proporción que las demás pruebas, se promueve la formación de combustible y con temperaturas más bajas en el proceso; también se observa una mayor estabilidad en las pruebas, y una mayor producción de compuestos gaseosos, principalmente de hidrocarburos livianos de alto valor agregado que permiten una mayor recuperación de crudo. Además, se apreció como el requerimiento de combustible y de aire fue menor, disminuyendo notablemente los costos y aumentando la eficiencia y factibilidad del proceso catalítico, generando a su vez velocidad del frente de combustión más rápida en la zona estable. Las resinas y los asfáltenos disminuyeron con respecto a la prueba P1 y PC originando un crudo con mejores componentes, aumentando la cantidad de aromáticos y los saturados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. CONCLUSIONES

- 1- La nanoemulsión ultradispersa formulada en su punto de saturación, generó nanopartículas catalíticas en las reacciones del proceso de combustión *in situ*, que promovieron un mejoramiento significativo del crudo introducido.
- 2- Las pruebas de combustión, con y sin presencia de catalizador, causan la disminución de las viscosidades aparentes de las fracciones líquidas producidas (de menor peso molecular y punto de ebullición que las que fueron introducidas) a lo largo de cada experimento por el craqueo térmico, en la medida en que éstas se encuentren más cercanas a la zona de quemado.
- 3- El crudo obtenido en el proceso de Combustión *In Situ* en tubos de combustión fue de mayor calidad y valor agregado al colocar catalizador nanoestructurado, debido al craqueo catalítico, provocando aumento de saturados y aromáticos, disminución de las resinas y asfaltenos, llevando a una disminución significativa de la viscosidad y un incremento abrupto de la gravedad API, en comparación a las pruebas térmicas, siendo el *flash* 6 de la prueba 4 el producto con las mejores propiedades.
- 4- La mayoría del recobro de crudo vino de parte de la etapa de combustión, en donde en las pruebas PC y P4 se obtuvo el más alto, alcanzando 93% de factor de recobro acumulado, pero en el caso de P4 se logró en menor tiempo y con menor temperatura.
- 5- A pesar de no alcanzar altos picos de temperaturas y de concentraciones de CO₂, las pruebas catalíticas demostraron que igualmente pueden ser efectivas

y eficientes con una temperatura de oxidación intermedia (ITO), proporcionando un excelente rendimiento en los productos generados en comparación a las pruebas térmicas, que si alcanzaron altas temperaturas de oxidación (HTO) y de concentraciones de CO₂.

- 6- Los períodos de ignición en todas las pruebas realizadas con una inyección de aire de 0,9 L/min promovieron una combustión eficiente que favorece la autosustentación de la quema del material retenido en el medio poroso y la generación de calor en el sistema, minimizando la pérdida de comburente.
- 7- El catalizador utilizado genera una mayor estabilidad en el proceso de Combustión *In Situ* en tubos, cumpliendo con las premisas de picos de temperaturas constantes, velocidades del frente estabilizadas y concentraciones de CO, CO₂ y N₂ constantes. Al ser las velocidades del frente en las pruebas catalíticas mayor a las térmicas, el frente de combustión abarcó una mayor distancia de volumen barrido estable, en un intervalo de tiempo menor al de las pruebas sin catalizador.
- 8- A pesar de que en las pruebas catalíticas se obtuvieron mayores relaciones H/C y aire/combustible y menores porcentajes de oxígeno utilizado en comparación a las térmicas (por tener menores concentraciones de CO₂ en la zona estable), tanto el requerimiento de aire como el de combustible fue mucho menor en las pruebas catalíticas, originando una mayor eficiencia en el proceso con el uso de nanopartículas, cuya presencia modificó la cinética de las reacciones en el consumo de oxígeno, bajando la energía de activación, y proporcionando una mayor cantidad de sitios activos que afectaron positivamente el rendimiento promedio del proceso de combustión.
- 9- En la combustión *in situ* del crudo con y sin presencia de catalizador, se promueve la formación gases saturados que insaturados, con mayor proporción de los primeros.

- 10- El uso de catalizador favoreció la ruptura de los enlaces C-C y C-S en los compuestos organosulfurados, generando una mayor cantidad de compuestos livianos y de H₂S en el proceso.
- 11- Las fracciones livianas y medianas de los productos líquidos generados predominan de manera notable en las pruebas con catalizador.

2. RECOMENDACIONES

- 1- Realizar pruebas con este tipo de catalizador en el proceso de Combustión *In Situ* en celda de mayor longitud y mayor diámetro interno, que permita el estudio de mayor cantidad de productos de crudo y como consecuencia un análisis más detallado de los efluentes líquidos.
- 2- Intentar realizar una tercera prueba catalítica con las mismas condiciones de P3 y P4, que permita reproducir totalmente alguna de las dos pruebas, aspecto que por razones de tiempo no se pudo ejecutar.
- 3- Realizar pruebas de combustión con el catalizador ultradisperso pero utilizando arena sintética y agua destilada, para visualizar únicamente el efecto del crudo en las reacciones.
- 4- Automatizar el control de la temperatura externa mediante los controladores de temperatura para evitar errores humanos que puedan interferir en los resultados de las pruebas en el laboratorio.
- 5- Es importante realizar un excelente recubrimiento con suficiente aislamiento de la celda, para evitar pérdidas de calor, y trabajarlo muy cuidadosamente ya que el aislante es de fibra de vidrio y posee partículas que al alojarse en el organismo pudiesen ocasionar cáncer.
- 6- Realizar un estudio de calorimetría a las mezclas preparadas a condiciones experimentales para determinar el grado de exotermicidad de las reacciones de oxidación que tienen lugar.
- 7- Intentar realizar una prueba de combustión con catalizador ultradisperso nanoestructurado con un flujo de inyección de aire por debajo al estudiado de 0,9 l/min, y visualizar que cambios proporciona.

BIBLIOGRAFÍA

- Abuhesa, M. y Hughes, R. (2008). Comparison of Conventional and Catalytic in Situ Combustion Processes for Oil Recovery. Manchester, U.K. *Energy & Fuels*, 23, 186 – 192.
- Akkutlu, I.Y.; Yortsos, Y.C. y Adagulu-Demirdal, G.D. (2009). Dual role of catalytic agents on in situ combustion performance. *SPE Papers* nro 115506.
- Alexander, J.D., Martin W.L, y Dew J.N. (1962). Factors Affecting Fuel Availability and Composition During In Situ Combustion. *J. Petroleum Tech.* Vol. XIV (10), Pág. 1156-1164, October, Trans.
- Ames, B.G., Grams R.E, y Pebdani F.N. (1994). Improved Sweep Efficiency Through the Application of Horizontal Well Technology in a Mature Combustion EOR, in *Proceedings of the 1994. Tulsa, OK. U.S. NIPER/DOE Symposium on In Situ Combustion, April 21–22. DOE Report No. NIPER/BDM-O086, (January 1995), pp. 83–96.*
- Baena, C.J., Castanier L.M., y Brigham W.E. (1990). Effect of Metallic Additives on In Situ Combustion of Huntington Beach Crude Experiments. U.S. DOE Report Number DOE/BC/14126-26, (DE9000259) August.
- Bagci, S. y Kok M. (2001). In Situ combustion laboratory Studies of Turkish heavy oil reservoir. *Fuel Processing Technology*, pp. 65 – 79.
- Becher, P. (1972). *Emulsiones: Teoría y Práctica*. Madrid. Primera Edición española. Blume.
- Burger, J.G. y Sahuquet, B.C. (1972). Chemical Aspects of in situ Combustion- Heat of combustion and Kinetics, *SPE Papers* nro 3599, octubre.
- Dietz, N.M. y Weijdemá, J. (1968). Wet and Partially Quenched Combustion. *Journal of Petroleum Technology*. Vol. XX (4), pp. 411 – 415.
- Finol, A. (s.f.). *Recuperación Térmica de Petróleo*.
- Forgiarini, A. (2001). *Estudio de la Relación entre Comportamiento Físico y Formación de Nanoemulsiones de Fase Externa Acuosa*. Tesis PhD. Universidad de Barcelona, España.

- Grande, Antonio Hernando. (2007). Nanotecnología y Nanopartículas magnéticas: la Física actual en lucha contra la enfermedad. Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Instituto de Magnetismo Aplicado. 28230 Las Rozas (Madrid). VIII Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica Vol. 101, Nº. 2, pp. 321-327.
- He, B., Castanier L.M., y Chen Q. (2005). Improved In Situ Combustion Performance with Metallic Salt Additives. Paper SPE 93901 April.
- Holister, Paul y otros. (2003). Nanoparticles. Tecnología White Papers nro 3, editorial Científica, octubre.
- Lewis, J.O. (1917). Methods for Increasing The Recovery From Oil Sands. U.S. Bureau of Mines Bulletin Number 148. Government Printing Office, Washington. Petroleum Technology Publication Number 37 (October).
- Mamora, D. y otros. (1993). Kinetics of In Situ Combustion. Universidad de Stanford. California, USA, pp. 64 – 93.
- Mendoza, Arturo; Oliveros, Deivi y otros. (2011). New Approach to Upgrade the Combustion In Situ Process by using an Emulsified Additive on Heavy Oil from Orinoco Belt. Kuala Lumpur, Malaysia. Paper SPE 145056-MS, SPE Enhanced Oil Recovery Conference, 19-21 July. ISBN 978-1-61399-135-0.
- Mendoza, Arturo; Perozo, Héctor y otros. (2010). Study for Improving the In Situ Combustion of Venezuela Extra-Heavy Crude Oil Using Unconventional Additive. Paper SPE 138339-MS, Lima, Peru. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 1-3 December. ISBN 978-1-55563-318-9.
- Moore, R.G. y Mehta R.J. (1996), Heavy Crude: Energy Alternatives for Development. Heavy Oil Workshop Sponsored by UNITAR Centre for Heavy Crude and Tar Sands at Campina, Romania, June 3-6, Workshop Volume 2, pp. 3-6 to 3-9.
- Moore, R.G. y otros. (1994). In Situ Combustion: New Ideas for an Old Process. Presented at the 11th Annual Canadian Heavy Oil and Oil Sands Symposium. March 2, Calgary, Alberta, Canada.

- Prasad, R.S., y Slater, J.A. (1986). High Pressure Combustion Tube Tests. Paper SPE/DOE 14919. Tulsa, Oklahoma, USA, pp. 503 – 510.
- Quesada, Ana Belén y otros (2009). Nanopartículas de hierro y sus usos. Revista Journal of the American Chemical Society, Julio, no. 45, p. 24-26.
- Quintana, Mildred y otros. (2008). Nanopartículas: principios y aplicaciones. Revista Ciencia y Desarrollo, Julio, Vol. 34, no. 221, p. 62-67.
- Ramírez M., y otros. (2007). Increase Heavy-Oil Production in Combustion Tube Experiments Through the Use of Catalyst. Paper SPE 107946. Presentado en la conferencia latinoamericana y del Caribe de Ingenieros Petroleros, Buenos Aires, Argentina, 15 – 18 de Abril.
- Ramírez M., y otros. (2008). Increase Oil Recovery of Heavy Oil in Combustion Tube Using a New Catalyst based Nickel Ionic Solution. Paper SPE/PS/CHOA 117713/ PS2008-355. Presentado en el Simposio Internacional de Operaciones Térmicas y Crudos pesados, Calgary, Alberta, Canadá, 20 – 23 de Octubre.
- Raseev, S. (2003). Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. New York, USA. Editorial Taylor and Francis Group, LLC.
- Reinoza, J. (2012). Estudio del mejoramiento de crudo pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) en presencia de aditivos químicos por medio de Combustión in situ. Tesis de Maestría. Intevep, Los Teques, Venezuela.
- Reyes, N. (2010). Estudio del efecto de un catalizador en el proceso de combustión in situ a condiciones de yacimiento para el mejoramiento de crudos extrapesado. Trabajo especial de grado. Intevep, Los Teques, Venezuela.
- Rincón, A. (2002). Recuperación Térmica de Petróleo. Recopilación y Manual. UCV, Caracas, Venezuela.
- Sadeghbeigi, R. (2000). Fluid Catalytic Cracking Handbook. Segunda Edición. Editorial Gulf Professional. USA.

- Sarathi, Partha S. (1999). In situ Combustion Handbook. Departamento de Energía de EE.UU; Tulsa, Oklahoma; Editorial Fossil Energy. Enero, Pág. 1 250; 330-380.
- Segovia X., Martínez S. y otros. (2009). Application Of Nickel Nanoparticles As Catalyst In The Viscosity Reduction Of Venezuelan Atmospheric Residues By Water Reformation”. WHOC 09-140 Puerto La Cruz, Venezuela.
- Segovia X., Martínez S. y otros. (2011). Dispersed Catalysts For Transforming Extra Heavy Crude Oil Into Transportable Upgraded Crude: Phase Identification. WHOC 11-133, Edmonton, Alberta.
- Tadema, H.J. (1959). Mechanism of oil production by underground combustion. Proc. Fith World Pet. Cong. New York, USA, Section II, 22, pp. 279 – 287.
- Weissman, J. (1996). Review of processes for downhole catalytic upgrading of heavy crude oil. Fuel Processing Technology 50. New York, USA.
- Xia, T., y Greaves, M. (2001). Down-Hole upgrading of Athabasca Tar Sand Bitumen using THAI-SARA analysis. Presentado en el simposio internacional de operación térmicas y crudo pesado. SPE 69693, Isla de Margarita, Venezuela.
- Xiaoqin, F., y otros. (2008). Catalytic Decarboxylation of Petroleum Acids from High Acid Crude Oils over Solid Acid Catalysts. Energy & Fuels, 22, 1923 – 1929.

APÉNDICE 1
CÁLCULOS TÍPICOS

Cálculo para la mezcla Crudo + Nanoemulsión

Asumiendo un mínimo porcentaje de la alícuota de nanoemulsión (catalizador) que se le va a agregar al crudo, donde la nanoemulsión inversa que tiene una relación aceite/agua de 85/15 está constituida por: matriz del destilado del crudo pesado + agua destilada + sal de metal de transición + surfactante natural.

Proponiendo una concentración del metal de transición de 400 ppm, para una mezcla de crudo + nanoemulsión de 500 gr, se calcula la masa del metal de transición a requerir: $400 \text{ ppm} = 400 \text{ mg} / \text{kg}$

$$\begin{array}{l} 0,4 \text{ gr} \longrightarrow 1000 \text{ gr} \\ X \longrightarrow 500 \text{ gr de mezcla} \end{array} \quad (\text{Ec. 8})$$

X = Masa del metal de transición = 0,2 gr

Para proporcionar dicha cantidad del metal a la mezcla se debe formular una nanoemulsión madre, en donde la concentración necesaria sea equivalente a la del mínimo porcentaje de nanoemulsión en la mezcla. Es por ello que suponiendo para una alícuota de 25 gr, en base a 100 gr de nanoemulsión madre para la mezcla, se va a requerir la siguiente cantidad de masa del metal:

$$\begin{array}{l} 0,2 \text{ gr} \longrightarrow 25 \text{ gr} \\ X \longrightarrow 100 \text{ gr de nanoemulsión madre} \end{array} \quad (\text{Ec. 9})$$

X = Masa del metal de transición para la nanoemulsión madre = 0,8 gr

Tomando en cuenta el peso molecular de sal a utilizar como precursor catalítico y el peso del metal de transición, se calcula el peso de la sal del metal de transición que se va agregar en la nanoemulsión madre:

$$0,8\text{grmetaltransicion} \times \frac{\text{Pesomoleculardesal}}{\text{Pesomolecularmetaltransicion}} = 2,49153\text{grdesal} \quad (\text{Ec. 10})$$

1. Cálculo de la Porosidad

La porosidad (ϕ) es la fracción del volumen del yacimiento que no es ocupado por los granos de arena. Esto es:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde V_p es el volumen poroso y V_t es el volumen total del yacimiento. El volumen poroso equivale al volumen de agua de formación acumulado en la celda al finalizar el proceso de saturación con agua $\langle W \rangle_2$,

$$V_p = \langle W \rangle_2 \quad (\text{Ec.12})$$

Este volumen de agua se obtiene al dividir la diferencia entre las masas final $|C|_2$ (luego de saturar la celda con agua a 1000 psi), e inicial $|C|_1$ (luego de empacar la celda), por la densidad del agua de formación ρ_w a temperatura ambiente.

$$\langle W \rangle_2 = \frac{|C|_2 - |C|_1}{\rho_w} \quad (\text{Ec.13})$$

2. Cálculo de las Saturaciones de Crudo y Agua

Las saturaciones de crudo S_o (%) ó agua S_w (%) en la celda es la fracción del volumen poroso que está ocupada por cualquiera de estos fluidos.

$$S_o = \frac{\langle \tilde{O} \rangle_3}{V_p} \cdot 100 \quad (\text{Ec.14})$$

$$S_w = \frac{\langle W \rangle_3}{V_p} \cdot 100, \quad (\text{Ec.15})$$

Donde \tilde{O} es el crudo sin agua emulsionada. El volumen de agua al finalizar la medición de permeabilidad efectiva con crudo puede obtenerse al restar el volumen de crudo (sin agua emulsionada), en la celda, del volumen poroso:

$$\langle W \rangle_3 = V_p - \langle \tilde{O} \rangle_3, \quad (\text{Ec.16})$$

De la sustitución de la ecuación 16 en la ecuación 15, se obtiene:

$$S_w = \left(1 - \frac{\langle \tilde{O} \rangle_3}{V_p} \right) \cdot 100, \quad (\text{Ec.17})$$

El crudo acumulado en la celda $\langle \tilde{O} \rangle_3$ se obtiene por medición del volumen de crudo inyectado (con agua emulsionada) $\langle O_{INY} \rangle$, la masa de crudo retirado de la celda (sin agua emulsionada) $|O_{RET}|$, el porcentaje de agua emulsionada del crudo inyectado X_{INY} y la densidad del crudo inyectado sin agua emulsionada $\rho_{O_{iny}}$.

$$\langle \tilde{O} \rangle_3 = \underbrace{\langle O_{INY} \rangle \cdot [1 - X_{INY}]}_{\text{Crudo que entra}} - \underbrace{\frac{|O_{RET}|}{\rho_{O_{iny}}}}_{\text{Crudo que sale}} \quad (\text{Ec.18})$$

El crudo retirado con agua emulsionada $\overline{O_{RET}}$ se disuelve en una solución de tolueno saturado con agua a 50 °C y desémulsificante. La mezcla resultante se trasvasa a zanahorias que se someten a centrifugación a 50°C y 1600 rpm, durante el tiempo necesario para que las variaciones de volumen de agua sean despreciables. De esta forma:

$$|O_{RET}| = \overline{O_{RET}} - W_{RET} \cdot \rho_{W_{RET}} \quad (\text{Ec.19})$$

La sustitución de Ec.19 en Ec.18 produce:

$$\langle \tilde{O} \rangle_3 = \langle O_{INY} \rangle \cdot [1 - X_{INY}] - \frac{\overline{O_{RET}} - W_{RET} \cdot \rho_{W_{RET}}}{\rho_{O_{INY}}} \quad (\text{Ec.20})$$

3. Cálculo de Permeabilidades

La ley de Darcy se expresa en forma diferencial como:

$$\frac{Q}{A} = -\frac{k}{\mu} \cdot \frac{dP}{dL} \quad (\text{Ec.21})$$

Donde Q es el flujo volumétrico en cm^3/s , A es el área de sección transversal del medio poroso en cm^2 , k es la permeabilidad de la roca en **Darcy**, μ es la viscosidad en **cP**, dP/dL es el gradiente de presión respecto a la longitud en la dirección del flujo en **atm/cm**.

3.1 Permeabilidad Absoluta con Nitrógeno

Cuando se usa un gas para la determinación de la permeabilidad absoluta debe tomarse en cuenta su expansión en función de la disminución de la presión a lo largo de la celda en la dirección del flujo. De la ley de gases ideales se obtiene:

$$Q \cdot P = Q_i \cdot P_i = Q_f \cdot P_f = Q_{av} \cdot P_{av} \quad (\text{Ec.22})$$

Dónde los subliterales i , f y av indican la entrada de la celda, la salida de la celda y un promedio entre la entrada y la salida, respectivamente. Por conveniencia se define P_{av} como:

$$P_{av} = \frac{P_i + P_f}{2}, \quad (\text{Ec.23})$$

Sustituyendo Ec.23 en Ec.22 queda entonces:

$$Q_{av} = \frac{Q_f \cdot P_f}{P_{av}}, \quad (\text{Ec.24})$$

Sustituyendo la igualdad del primer y último término de la Ec.22 en la Ec.21, separando variables e integrando se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{av} \cdot P_{av}}{A} \cdot \int_{L_i}^{L_f} dL &= -\frac{k}{\mu} \cdot \int_{P_i}^{P_f} P \cdot dP \\ \Rightarrow \frac{Q_{av} \cdot P_{av}}{A} \cdot L &= -\frac{k}{\mu} \cdot \frac{(P_f^2 - P_i^2)}{2} \\ \Rightarrow \frac{Q_{av}}{A} \cdot L &= -\frac{k}{\mu} \cdot \Delta P \\ \Rightarrow Q_{av} &= -\frac{k \cdot A}{\mu \cdot L} \cdot \Delta P. \end{aligned} \quad (\text{Ec.25})$$

Para cinco flujos promedio y sus diferenciales de presión se obtiene la pendiente m_g de la recta $Q_{av} vs \Delta P$, por el método de los mínimos cuadrados. Entonces:

$$m_g = \frac{k \cdot A}{\mu \cdot L} \quad (\text{Ec.26})$$

$$\Rightarrow k = \frac{m_g \cdot \mu \cdot L}{A} \quad (\text{Ec.27})$$

Permeabilidad

3.2 Permeabilidad Absoluta con Agua y efectiva al Crudo

Para la ejemplificación del modelo de cálculo usado en el Trabajo Especial de Grado se usará la prueba P1 como ejemplo.

Lo primero que se determina es la calibración del sensor de presión, que para el caso de la permeabilidad al agua para la prueba P1 fue:

Tabla N° 20: **Calibración del sensor de presión para la medición de permeabilidad al agua de la prueba P1**

ZERO	13,5%	0 psi
SPAM	108,6%	1,6 psi

Luego se obtienen los valores de caída de presión, haciendo pasar flujos conocidos, desde la bomba a través de la celda empacada y saturada con agua:

Tabla N° 21: **Valores experimentales de caudal y caída de presión**

Q (cm ³ /min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5
ΔP (%)	13,5	23,3	32,3	41,4	50,2	57,1

Se convierte los caudales a ml/seg y los ΔP a atm mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q\left(\frac{cm^3}{seg}\right) = Q\left(\frac{cm^3}{min}\right) \times \frac{1min}{60seg} = 0,5 \frac{cm^3}{min} \times \frac{1min}{60seg} = 0,008 \frac{cm^3}{seg} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$\Delta P(atm) = \left(\frac{\Delta P(\%) - ZERO(\%)}{SPAM(\%) - ZERO(\%)} \right) \times \frac{1atm}{14,6959psi} \times (SPAM(psi) - ZERO(psi)) \quad (\text{Ec. 29})$$

$$\Delta P(atm) = \left(\frac{23,3\% - 13,5\%}{108,6\% - 13,5\%} \right) \times \frac{1atm}{14,6959psi} \times (1,6psi - 0psi) = 0,01atm$$

Una vez con los datos de Caudal Q en cm³/seg y el ΔP en atm se procede a graficar Q vs ΔP, obteniendo así la pendiente m de la recta que mejor se ajuste a los puntos (Figura N° 51).

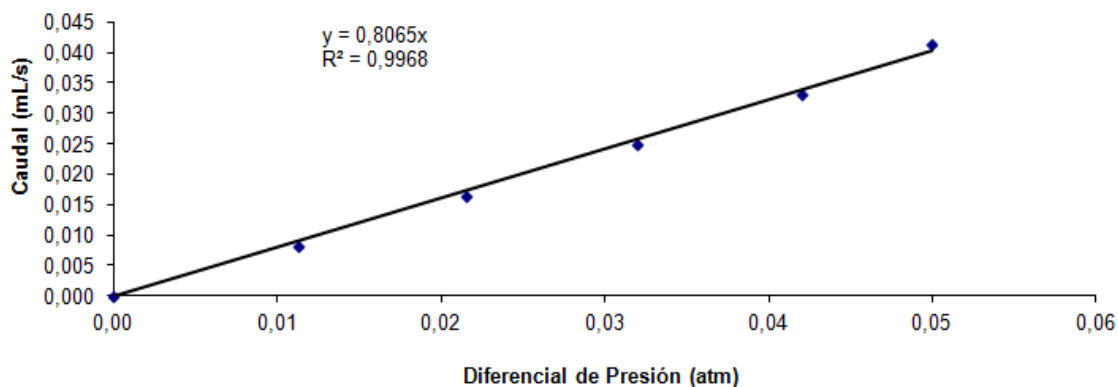


Figura N° 51: Gráfico Q vs ΔP de la permeabilidad al agua para la prueba P1.

Conociendo la pendiente de la recta m, la longitud L y el área transversal A de la celda, además de la viscosidad μ del agua a las condiciones de operación se obtiene la permeabilidad K con la siguiente ecuación:

$$K(\text{Darcies}) = \frac{m \times L(\text{cm}) \times \mu(\text{cP})}{A(\text{cm}^2)} = \frac{0,81 \times 31\text{cm} \times 0,9549\text{cP}}{11,1\text{cm}^2} = 2,13\text{Darcy}$$

El cálculo para la permeabilidad efectiva al crudo se realiza de igual manera solo variando los valores de caudal y el delta de presión a temperatura y presión de yacimiento, así como también la viscosidad del crudo utilizado.

4. Cálculo de las velocidades del frente de combustión.

Para determinar este parámetro en el criterio 2 es necesario conocer los siguientes datos:

Δt = tiempo que tarda el frente en alcanzar una temperatura de referencia (400°C) para dos termocuplas adyacentes (min).

L_t = Distancia entre termocuplas (cm).

$$V\left(\frac{cm}{h}\right) = \frac{L_t(cm)}{\Delta t(\min)} \times \frac{60 \min}{1h} \quad (\text{Ec. 30})$$

$$V\left(\frac{cm}{h}\right) = \frac{4,8cm}{28 \min} \times \frac{60 \min}{1h} = 10,28 \frac{cm}{h}$$

Tabla N° 22: **Velocidad del frente para la prueba P1**

Sector	Velocidad (cm/h)
T1 - T2	5,71
T2 - T3	10,28
T3 - T4	14,92
T4 - T5	12,53
T5 - T6	17,29

Luego de tener todas las velocidades se procede a calcular la velocidad promedio del frente en el periodo estable del mismo que se encontró entre las termocuplas 1 y 2.

$$\bar{V}\left(\frac{cm}{h}\right) = \frac{1}{n} \sum_i^n V_i + V_{i+1} \dots V_n \quad (\text{Ec. 31})$$

$$\bar{V}\left(\frac{cm}{h}\right) = \frac{1}{2} \times \left(5,71 \frac{cm}{h} + 10,28 \frac{cm}{h}\right) = 8 \frac{cm}{h}$$

5. Cálculo de las Concentraciones Molares Normalizadas

Antes de proceder a calcular las concentraciones normalizadas se debe hallar un factor de corrección del flujo estándar con respecto al de condiciones de laboratorio que arroja el flujómetro de burbuja. Para ello se grafica una recta de flujo estándar vs flujo de laboratorio y la pendiente de la misma será el factor de corrección. En este caso para esta prueba fue 1,2886 l/min, el cual es multiplicado por cada flujo estándar que reporta el programa automatizado, para que sean corregidos.

$$f_v \left(\frac{l}{\min} \right) = f_{gas} \times F \left(\frac{l}{\min} \right) \quad (\text{Ec. 32})$$

$$f_v \left(\frac{l}{\min} \right) = 0,73 \times 1,2886 \frac{l}{\min} = 0,93 \frac{l}{\min}$$

Las concentraciones molares normalizadas de los gases de combustión eliminan la dilución de los gases producidos en la reacción de oxidación por la presencia de otros gases. La siguiente ecuación explica cómo se calculan dichas concentraciones:

$$[j] = \frac{Z_j}{Z_{CO} + Z_{CO_2} + Z_{O_2} + Z_{N_2}} \quad (\text{Ec.33})$$

Donde: “j” es cualquiera de los componentes involucrados en la reacción de oxidación ya sea a temperatura alta o intermedia (CO, CO₂, O₂ y N₂); el símbolo [] indica concentración molar normal; y Z_j es la concentración molar del compuesto “j”.

Las concentraciones molares en la Ec.33 son concentraciones promedio que se obtienen para el periodo estabilizado de combustión según la Ec.34.

$$Z_j = \frac{V_1 X_{j1} + V_2 X_{j2} + \dots + V_n X_{jn}}{V} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i X_{ji}}{V} \quad (\text{Ec.34})$$

Donde: V es el volumen acumulado durante el periodo estable; V_i son los volúmenes de gas entre dos muestreos sucesivos y se calculan por integración aproximada de la función Q (t) (Ec.38); X_{ji} es la concentración molar del j-ésimo componente, en la muestra tomada al final del i-ésimo período de tiempo.

El cálculo del volumen V, implica la diferenciación de tres zonas. La zona tipo I comprende los picos que están dentro de la zona estable; el volumen de ésta zona se calcula mediante la siguiente Ec.35.

$$V_I = \sum_{k=1}^n V_k - n \cdot V_{He} + \int_{t_0}^{t_f} Q(t) \cdot dt \quad (\text{Ec.35})$$

Donde: V_k es el k-ésimo volumen contenido en los cilindros colectores y medidos por el gasómetro; n es el número de picos dentro de la zona estable; V_{He} es el volumen de Helio que se almacena en los cilindros colectores a 1000 psig y 50°C para evitar cambios bruscos de presión durante el accionamiento del sistema de válvulas de 4/2 vías; t es el tiempo, t_0 es el inicio del periodo estable y t_f es el final del periodo estable; y Q es el flujo volumétrico a condiciones de laboratorio.

La zona tipo II se localiza al inicio de la zona estable si existe un pico incluido parcialmente, y finaliza con el accionamiento del sistema de válvulas de 4/2 vías. El volumen en ésta zona se calcula con la Ec.36.

$$V_{II} = \sum_{i=1}^n \left(\left[\int_{t_1}^{t_2} Q(t) \cdot dt \right]_i [1 - X_{He}]_i \right) + V_g \cdot [1 - X_{He}]_g \quad (\text{Ec.36})$$

Donde: n representa el número de muestras tomadas en la zona II; X_{He} es la concentración molar de helio; t_1 y t_2 son los tiempos de finalización de dos muestreos sucesivos de la zona II, donde se aproximan las concentraciones de los gases a las concentraciones de la muestra tomada al final del periodo. El subíndice “g” corresponde a las magnitudes medidas para el gas recolectado en el gasómetro.

La zona tipo III se localiza al final de la zona estable si existe un pico incluido parcialmente. El volumen en ésta zona se calcula con la Ec.37.

$$V_{II} = \sum_{i=1}^n \left(\left[\int_{t_1}^{t_2} Q(t) \cdot dt \right]_i [1 - X_{H\epsilon}]_i \right) \quad (\text{Ec.37})$$

Las integrales de las Ec. 35,36 y 37 se aproximan por la regla de Simpson:

$$\int_{t_1}^{t_n} Q(t) \cdot dt \approx \frac{\Delta t}{3} [Q(t_1) + 4Q(t_2) + 2Q(t_3) + \dots + 4Q(t_{n-1}) + Q(t_n)]$$

(Ec.38)

Finalmente, el volumen acumulado en la zona estable es:

$$V = V_I + V_{II} + V_{III} \quad (\text{Ec.39})$$

6. Cálculo de la densidad y °API.

Para la determinación de la densidad y la gravedad API, se necesitan los siguientes datos:

τ_{muestra} = Periodo de oscilación de la muestra en el densímetro.

ρ_{agua} = Densidad del agua a condiciones de operación (P_{lab} y $T_{15,5^\circ\text{C}}$).

τ_{agua} = Periodo de oscilación del agua.

ρ_{aire} = Densidad del aire.

τ_{aire} = Periodo de oscilación del aire.

Primero se calcula la constante de calibración del equipo, para poder obtener los valores de densidad de las muestras.

$$A \left(\frac{g \times seg^2}{cm^3} \right) = \frac{\rho_{agua} \left(\frac{g}{cm^3} \right) - \rho_{aire} \left(\frac{g}{cm^3} \right)}{\left(\tau_{agua} (seg^{-1}) \right)^2 - \left(\tau_{aire} (seg^{-1}) \right)^2} \quad (Ec. 40)$$

Donde:

A = constante de calibración del equipo $((g \cdot seg^2)/cm^3)$.

Con el valor de la constante se utiliza la siguiente ecuación para calcular la densidad de la muestra:

$$\rho_{muestra} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = A \left(\frac{g \times seg^2}{cm^3} \right) \times \left[\left(\tau_{muestra} (seg^{-1}) \right)^2 - \left(\tau_{agua} (seg^{-1}) \right)^2 \right] + \rho_{agua} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (Ec.41)$$

Donde:

$\rho_{muestra}$ = Densidad de la muestra (g/cm^3) .

Una vez con la densidad se calcula la gravedad específica para luego obtener la gravedad API.

$$GE_{muestra} = \frac{\rho_{muestra} \frac{g}{cm^3}}{\rho_{agua} \frac{g}{cm^3}} \quad (Ec. 42)$$

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \quad (Ec.43)$$

Donde:

$GE_{muestra}$ = Gravedad específica de la muestra (adimensional).

7. Balance de crudo.

La masa de crudo inicial que representa el POES (Petróleo original en sitio) de la celda, es recuperada por diferentes mecanismos como se explico anteriormente, siendo estos por inyección de helio, por expansión térmica y por combustión. Además se debe tomar en cuenta la masa de crudo no recuperado y el crudo que se consume para mantener el frente de combustión.

Para la realización de estos cálculos se necesitan los siguientes datos:

m_{iny_helio} = masa de crudo recuperada por inyección de Helio.

$m_{exp_termica}$ = masa de crudo recuperada por expansión térmica.

m_{comb} = masa de crudo recuperado por combustión.

m_{cel_post} = masa de la celda luego de la prueba.

m_{coque_arena} = masa de coque en la arena.

$m_{crudo_desh_cel}$ = masa de crudo sin agua emulsionada ingresado en la celda (POES)

Se tiene entonces que la masa de crudo recuperado se calcula mediante la sumatoria de todos los mecanismos de recuperación.

$$m_{crudo_recuperado}(g) = m_{iny_helio}(g) + m_{exp_termica}(g) + m_{comb}(g) \quad (\text{Ec. 44})$$

Donde:

$m_{crudo_recuperado}$ = masa de crudo recuperado en las tres etapas (g).

Luego se determina la cantidad de muestra no recuperada:

$$m_{no_recuperado}(g) = m_{cel_post}(g) - m_{cel_arena} + m_{coque_arena}(g) \quad (\text{Ec. 45})$$

Donde:

$m_{no_recuperado}$ = masa de crudo no recuperado en el proceso (g).

Luego se procede a calcular el crudo consumido por el frente de combustión.

$$m_{CONSUMIDO} = m_{crudo_desh_cel}(g) - m_{iny_helio}(g) + m_{exp_termica}(g) + m_{comb}(g) + m_{cel_post}(g) \quad (Ec.46)$$

Conocidas las masas de crudo recuperado, crudo no recuperado y crudo consumido se procede a determinar los porcentajes másicos.

$$\% Recuperacion_Iny_Helio = \frac{m_{iny_helio}(g)}{m_{crudo_desh_cel}(g)} \times 100\% \quad (Ec. 47)$$

Los demás porcentajes se calculan de igual manera.

8. Cálculo de los parámetros estabilizados del proceso.

Para esto se utilizan los volúmenes de los gases de combustión acumulados en la zona estable, según el método clásico explicado por Sarathi (Sarathi, 1999). Se necesitan para la prueba 1, los siguientes datos:

V_{N_2} = Volumen de Nitrógeno = 39,682 l.

V_{O_2} = Volumen de Oxígeno = 0,29 l.

V_{CO_2} = Volumen de Dióxido de Carbono producido = 6,88 l.

V_{CO} = Volumen de Monóxido de Carbono producido = 1,272 l.

R = Relación entre el Nitrógeno y el Oxígeno del aire inyectado ($\%N_2 / \%O_2 = 79/21$) = 3,762.

PM_C = Peso molecular carbono = 12 g/mol.

PM_{H_2} = Peso molecular del hidrógeno = 2 g/mol.

PM_{H_2O} = Peso molecular del agua = 18 g/mol.

Concentraciones Normalizadas:

$$[N_2] = 82,458 \quad [CO_2] = 14,297 \quad [CO] = 2,643 \quad [O_2] = 0,602$$

Primero se calcula los moles de carbono producido mediante la sumatoria de los moles de CO_2 y CO producidos.

$$molesCO_2 = \frac{V_{CO_2}(l)}{V_{molar}(l)} \quad (\text{Ec. 48})$$

$$molesCO_2 = \frac{6,88l}{23,64l} = 0,29$$

$$molesCO = \frac{V_{CO}(l)}{V_{molar}(l)} \quad (\text{Ec. 49})$$

$$molesCO = \frac{1,272l}{23,64l} = 0,05$$

$$molesC = molesCO_2 + molesCO \quad (\text{Ec.50})$$

$$molesC = 0,29 + 0,05 = 0,34moles$$

Una vez con los moles producidos se calcula la masa de carbono producida mediante la multiplicación por el peso molecular del carbono.

$$m_{carbono}(g) = molesC \times PM_c \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (\text{Ec. 51})$$

$$m_{carbono}(g) = 0,34moles \times 12 \frac{g}{mol} = 4,13g$$

Donde:

m_{carbono} = masa de carbono producida (g).

Ahora se calculan los moles de oxígeno consumidos de la siguiente manera:

$$\text{moles } O_{2_consumidos} = \frac{V_{N_2} (l)}{V_{molar} (l)} - \frac{V_{O_2} (l)}{V_{molar} (l)} \quad (\text{Ec. 52})$$

$$\text{moles } O_{2_consumidos} = \frac{39,682l}{23,64l} - \frac{0,29l}{23,64l} = 0,434$$

Con la cantidad de moles de oxígeno consumidos se calcula los que se usaron para formar agua en el proceso.

$$\text{moles } O_{2_agua} = \text{moles } O_{2_consumidos} - \text{moles } CO_2 - \frac{\text{moles } CO}{2} \quad (\text{Ec. 53})$$

$$\text{moles } O_{2_agua} = 0,434 - 0,29 - \frac{0,05}{2} = 0,116 \text{ moles}$$

Donde:

$\text{moles } O_{2_agua}$ = moles de oxígeno que reaccionan para formar agua en el proceso.

Dado que dos moles de H_2 reaccionan con un mol de O_2 para formar dos moles de H_2O , entonces los moles de H_2 que reaccionan viene dado por:

$$\text{moles } H_{2_reaccionan} = 2 \times \text{moles } O_{2_agua} \quad (\text{Ec. 54})$$

$$\text{moles } H_{2_reaccionan} = 2 \times 0,116 = 0,232 \text{ moles}$$

Con los moles de hidrógeno que reaccionaron se calcula la masa multiplicándolos por su peso molecular:

$$m_{H_2}(g) = \text{moles}_{H_2_reaccionan} \times PM_{H_2} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (\text{Ec. 55})$$

$$m_{H_2}(g) = 0,232 \text{ moles} \times 2 \frac{g}{mol} = 0,464 g$$

Donde:

m_{H_2} = masa de hidrógeno que reacciona (g).

La masa de agua formada va a ser los moles de hidrógeno que reacciona por el peso molecular del agua.

$$m_{H_2O_formada}(g) = \text{moles}_{H_2_reaccionan} \times PM_{H_2O} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (\text{Ec. 56})$$

$$m_{H_2O_formada}(g) = 0,232 \text{ moles} \times 18 \left(\frac{g}{mol} \right) = 4,176 g$$

Donde:

$m_{H_2O_formada}$ = masa de agua formada en el proceso (g).

Entonces se tiene la masa de combustible consumido de la siguiente manera:

$$m_{combustible}(g) = m_{carbono}(g) + m_{H_2}(g) \quad (\text{Ec. 57})$$

$$m_{combustible}(g) = 4,13 g + 0,464 g = 4,602 g$$

Donde:

$m_{combustible}$ (g) = masa de combustible consumido (g).

Los siguientes parámetros se determinan en el tiempo donde el frente de combustión es estable. Este comportamiento se puede observar en la estabilidad de la producción de los gases de combustión, principalmente en la concentración de CO₂.

De igual forma se puede observar en la estabilidad de la velocidad del frente de combustión y en las temperaturas máximas alcanzadas en cada etapa de la prueba.

$$1- \text{Relacion}_{-H/C} = \left(\frac{m_{H_2}(g)}{m_{\text{carbono}}(g)} \right) \times 12 \quad (\text{Ec. 58})$$

$$\text{Relacion}_{-H/C} = \left(\frac{0,464g}{4,13} \right) \times 12 = 1,35$$

$$2- \frac{\text{Relacion}_{-O_2}}{\text{Combustible}} \left(\frac{m^3}{Kg} \right) = \frac{23,64 \times \frac{[N_2]}{R}}{\left(12,011 \times ([CO_2] + [CO]) + 4,032 \times \left(\frac{[N_2]}{R} - [CO_2] - [O_2] - \frac{[CO]}{2} \right) \right)}$$

(Ec. 59)

$$\frac{\text{Relacion}_{-O_2}}{\text{Combustible}} \left(\frac{m^3}{Kg} \right) = 2,29$$

$$3- \text{Relacion}_{-Aire/Combustible} \left(\frac{m^3}{Kg} \right) = \frac{\text{Relacion}_{-O_2}}{\text{Combustible}} \times (1 + R)$$

(Ec. 60)

$$\text{Relacion}_{-Aire/Combustible} \left(\frac{m^3}{Kg} \right) = 2,29 \times (1 + 3,76) = 10,9 \text{ l/g} = 10,9 \frac{m^3}{Kg}$$

4- Fracción de O₂ inyectado a óxidos de carbono (%)

$$f_{O_2} = \frac{\left([CO_2] + \frac{[CO]}{2} \right)}{\frac{[N_2]}{R}} = 71,26\% \quad (\text{Ec. 61})$$

Fracción de O₂ inyectado a óxidos de carbono (%)

$$f_{O_2R} = \frac{\left([CO_2] + \frac{[CO]}{2} \right)}{\left(\frac{[N_2]}{R} - [O_2] \right)} = 73,27\% \quad (\text{Ec. 62})$$

Oxígeno Utilizado (%) = Y

$$Y = \frac{\frac{[N_2]}{R} - [O_2]}{[N_2]} = 1 - R \frac{[O_2]}{[N_2]} = 97,26\% \quad (\text{Ec. 63})$$

$$\text{Exceso de Aire} = \frac{(1 - Y)}{Y} = 2,82\% \quad (\text{Ec. 64})$$

5-

$$\text{Requerimiento_Combustible} \left(\frac{Kg}{m^3} \right) = \frac{m_{combustible} (g)}{\text{Volumen_celda_barrida} (cm^3)} \times 1000 \quad (\text{Ec. 65})$$

$$\text{Volumen_celda_barrida} (cm^3) = \text{Longitud_barrida_estable} (cm) \times A \quad (\text{Ec. 66})$$

$$\text{Volumen_celda_barrida} (cm^3) = 6,42cm \times 11,1cm^2 = 71,9cm^3$$

Donde:

Longitud_barrida_estable = Longitud que barre el frente en el periodo estable, para este caso desde la termocupla 1 hasta la 2.

$$\text{Requerimiento_Combustible} \left(\frac{Kg}{m^3} \right) = \frac{4,602g}{71,9cm^3} \times 1000 = 64,05 \frac{Kg_combustible}{m^3_arena_empacada}$$

$$6- \text{Re querimiento}_{\text{ Aire}} \left(\frac{\text{m}^3 \text{CN}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\frac{V_{N_2} (l)}{R} \times (1 + R)}{\text{Volumen}_{\text{ celda}_{\text{ barrida}} (\text{cm}^3)}$$

(Ec. 67)

$$\text{Re querimiento}_{\text{ Aire}} \left(\frac{\text{m}^3 \text{St}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\frac{39,682}{3,76} \times (1 + 3,76)}{71,9 \text{cm}^3} \times 1000 = 699,07 \frac{\text{m}^3 \text{St}_{\text{ de}_{\text{ aire}}}}{\text{m}^3 \text{arena}_{\text{ empacada}}}$$

APENDICE 2



Figura N° 52: Visualización de la Nanoemulsión al momento de su agitación

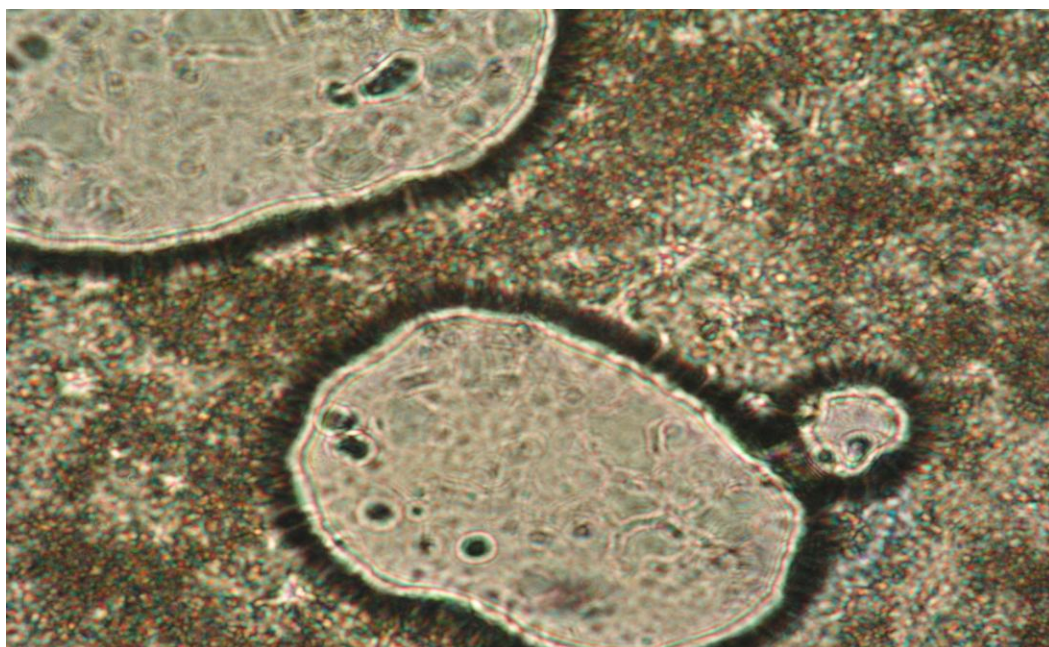


Figura N° 53: Micrografía por óptica de la emulsión luego de 30 minutos de agitación.

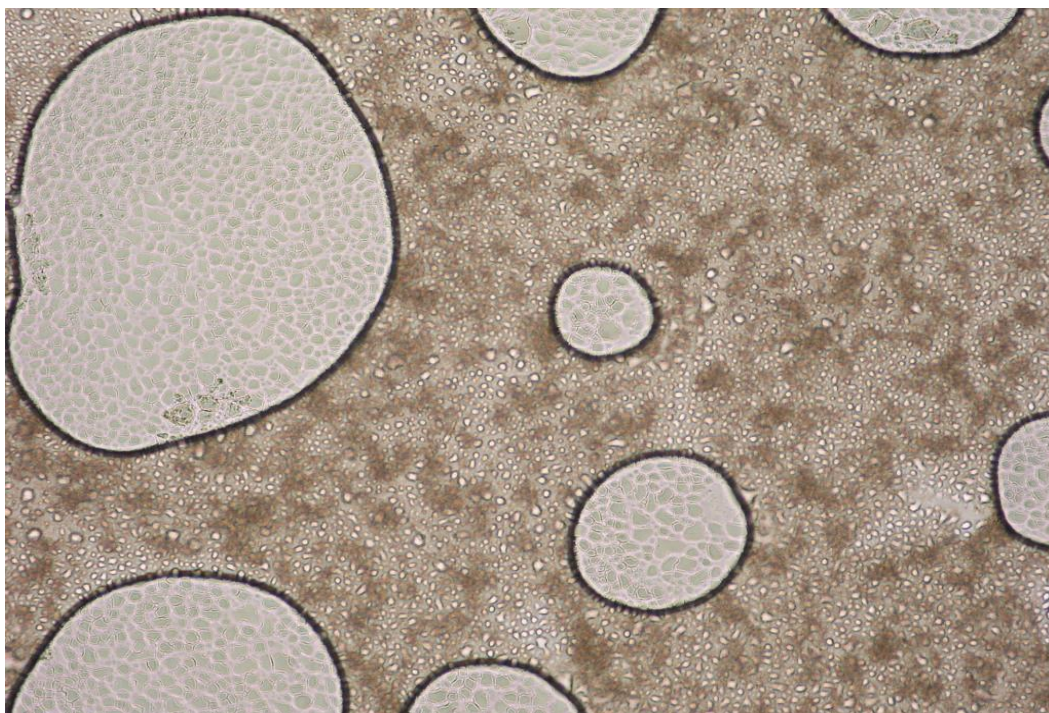


Figura N° 54: Micrografía por óptica de la emulsión luego de 1 hora de agitación.