

**PROCEDIMIENTO PARA LA FORMULACIÓN DE EMULSIONES ACEITE LINAZA / AGUAS
ESTABILIZADAS CON ÓXIDO MANGANESO (MnO₂) PARA FAVORECER LA IGNICIÓN EN
PROCESOS DE COMBUSTIÓN IN-SITU**

5

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Corresponde a la verificación en laboratorio, planta o campo sobre el tipo de emulsión que se obtiene con este procedimiento, la cual es del tipo normal o de aceite en agua. El recipiente 1
10 contiene agua como blanco, es decir sin gotas de emulsión dispersa en ella; el recipiente 2 también contiene agua, pero con cinco (5) gotas de la emulsión dispersas en ella. En este último se puede apreciar una única fase continua en la cual las gotas de emulsión se mezclan de manera uniforme con el agua, lo cual permite confirmar que la emulsión obtenida es del tipo normal o aceite en agua.

15 El recipiente 3 contiene aceite de linaza como blanco, es decir sin gotas de emulsión dispersa en ella; el recipiente 4 también contiene aceite de linaza, pero con cinco (5) gotas de la emulsión depositadas en ella. En este último se puede apreciar por un lado la fase continua o aceite de linaza y por otro lado las cinco gotas de emulsión. Lo cual es un claro indicio de que la emulsión obtenida es normal o de aceite de linaza en agua debido a que la emulsión obtenida no se mezcla con el
20 aceite de linaza.

Figura 2. Presenta la estabilidad de la emulsión aceite de linaza en agua obtenida con este procedimiento, la cual es estable en un intervalo de tres (3) días. Con lo cual se cubren los rangos de operación normales en las facilidades de producción de petróleo cuando se trata de bombear
25 tratamientos hacia el interior de la formación productora.

Figura 3. Presenta la viscosidad de la emulsión de aceite de linaza en agua en función de los esfuerzos de corte. Su valor siempre permanece por debajo de un (1) centipoise, el cual es el valor para el agua a presión atmosférica y temperatura ambiente. Lo anterior permite concluir que la
30 emulsión no se rompe en función de los esfuerzos de corte y permanece del tipo normal o aceite en agua.

Figura 4. Presenta el tamaño de las gotas de emulsión de aceite de linaza en agua, el cual es inferior a los 2,000 nm (2 µm). Las tres réplicas o repeticiones tienen un perfil bastante semejante en
35 cuanto al tamaño de la gota y su frecuencia relativa. Lo cual garantiza la calidad de la emulsión en la industria del petróleo, en la cual se requieren tamaños de gotas o partículas en el orden de micrómetros o de preferencia nanómetros para evitar problemas de taponamiento en la formación.

Figura 5. Presenta el tamaño de la gota de la emulsión de aceite de linaza en agua (Eje vertical izquierdo) y en el eje vertical derecho, los tamaños de garganta de poro de una formación productora. El tamaño de gota de la emulsión menor que el tamaño de la garganta de poro permite garantizar que este fluido no causará un daño mecánico en el yacimiento por taponamiento de las gargantas de poro.

45 **Figura 6.** Presenta la energía de activación de un petróleo colombiano con el cual se usaron nano partículas de dióxido de manganeso. Allí se puede observar que el uso del nano metal como catalizador hace que se reduzca la energía de activación de las reacciones de oxidación del crudo, lo cual a su vez favorece y estimula también su ignición.

50

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

La combustión en sitio es uno de los procesos de recobro que siempre se tiene en cuenta en el diseño de los planes de desarrollo de cualquier yacimiento de crudo pesado y/o extrapesado. Su principio de aplicación se basa en que una pequeña fracción del petróleo (Asfaltenos) se usa como combustible para generar un frente de combustión en presencia de un oxidante, en la mayoría de los casos oxígeno, el cual se suministra a través de la inyección de aire. Esta combustión en el interior del yacimiento genera calor que se transfiere al petróleo haciendo que su viscosidad se reduzca de manera significativa y como resultado se hace más móvil y por consiguiente más fácil de producir.

El desafío más importante que se debe solucionar durante la implementación de un proceso combustión en sitio es garantizar que ocurra la ignición del petróleo. Sobre todo, en yacimientos con temperatura igual a 308.15 - 343.15 K acorde con Turta Alex¹, "*Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*": Chapter 18. In-Situ Combustion. Figura 18.8, pág 457. Gulf Professional Publishing (April 10, 2013). Lo deseable sería que la ignición ocurriera de manera espontánea una vez el oxígeno inyectado iguala en contacto con el crudo. Sin embargo, no siempre sucede así, en algunos casos se debe recurrir a una fuente externa de más alta reactividad que el crudo como lo es el aceite de linaza. En otros casos más críticos se debe incorporar un tercer componente que actúe como catalizador de las reacciones de oxidación como lo es el óxido de manganeso (MnO₂).

El beneficio principal de la adición del aceite de linaza en simbiosis con los nano catalizadores consiste en la reducción significativa de la energía de activación. Es decir, se reduce la energía requerida para la iniciación de las reacciones de oxidación y por consiguiente también se ve reducida la temperatura de ignición del petróleo crudo. Lo cual conlleva a que también aumente la velocidad de la reacción y se reduzca el tiempo de la misma. Todo lo anterior sumado, conlleva a que también aumenta de manera significativa la probabilidad de éxito de la ignición.

El objetivo principal de la presente invención es la formulación de una emulsión cuya fase continua sea agua y su fase dispersa sean aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza. Estabilizada con nano partículas catalíticas de óxidos de transición y de preferencia óxido de manganeso (MnO₂) funcionalizadas con APTES (3-Aminopropil)triethoxisilano o ácidos como el hexanoico, caproico o de preferencia el ácido cítrico para darles el carácter de agente surfactante. Adicionalmente se incluye la preparación de la emulsión de aceites vegetales y de preferencia el aceite de linaza en agua estabilizada con nano metales funcionalizados. Esta emulsión será útil para transportar nanopartículas catalíticas de óxidos de metales de transición y de preferencia óxidos de manganeso (MnO₂) y aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza de manera estable y segura hacia los yacimientos para favorecer la etapa de ignición del petróleo crudo en la implementación de procesos de recobro mejorado por combustión en sitio.

Otros usos potenciales de la presente invención es su aplicación en procesos de recobro mejorado, incremento de la productividad, estimulación de pozos y remoción del daño a la formación. Debido a que, por un lado, los aceites vegetales como el aceite de linaza son 100% miscibles con el crudo lo cual permitiría su ingreso hacia el interior del yacimiento. Por otro lado, los nano catalizadores con tamaños (Nanómetros) son miles de veces más pequeños que las gargantas de poros (Micrómetros) lo cual le permite su ingreso a la formación sin producir daño mecánico por taponamiento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Esta invención aplica de manera especial en yacimientos de crudos pesados y extrapesados para garantizar el éxito de la etapa de la ignición del petróleo. Sobre todo, en aquellos con temperatura de yacimiento igual a 308.15 - 343.15 K.

Para la formulación de la emulsión se requiere la funcionalización de las nanopartículas de óxidos de metales de transición de los grupos 6 del molibdeno, 8 del hierro o de preferencia del grupo 7 del manganeso. Dichos agentes funcionalizantes son el APTES (3-Aminopropil)triethoxisilano o ácidos como el hexanoico, caproico o de preferencia el ácido cítrico. para darles un carácter anfifílico, un extremo soluble en agua y el otro extremo soluble en aceite. Después de lo cual se pueden usar como agentes surfactantes para la formación de la emulsión además de ser agentes catalizadores de las reacciones de adición de oxígeno durante la etapa de ignición.

Esta invención presenta un procedimiento para la formulación de una emulsión catalítica de aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza en agua. Estabilizada con nano partículas catalíticas funcionalizadas con APTES (3-Aminopropil)triethoxisilano o ácidos como el hexanoico, caproico o de preferencia el ácido cítrico. Caracterizada porque presenta las siguientes tres etapas.

- Etapa 1: Obtención de los nano metales.
- Etapa 2: Funcionalización de los nano metales.
- Etapa 3: Preparación de la emulsión de aceite de linaza en agua estabilizada con nano metales funcionalizados.

La etapa 1 presenta la obtención de los nano metales de la siguiente manera:

- **Paso 1:** Medir 0.000036 - 0.000044 m³ de agua desionizada en un recipiente adecuado.
- **Paso 2:** Pesar 7.2 - 8.8 micro moles de MnSO₄·H₂O y adicionarlas al volumen de agua desionizada medida en el paso 1.
- **Paso 3:** Suministrar agitación manual y/o mecánica con una velocidad igual a 30 – 60 Hertz hasta obtener una solución homogénea transparente color rosa pálido.
- **Paso 4:** Pesar 7.2 - 8.8 micro moles de (NH₄)₂S₂O₈ y adicionarlas a la solución del paso 3.
- **Paso 5:** Suministrar agitación manual y/o mecánica con una velocidad igual a 0.5 – 1.0 Hertz hasta obtener una solución homogénea con color igual entre blanco y rosa pálido.
- **Paso 6:** Colocar la solución anterior en un autoclave hidrotermal de acero inoxidable de volumen igual a 0.000045 - 0.000055 m³ a una temperatura igual a 413.15 – 417.15 K y por un tiempo igual a 43,200 – 45,000 segundos.
- **Paso 7:** Centrifugar los nano metales obtenidos con una velocidad igual a 50 – 60 Hertz durante 900 - 990 segundos.
- **Paso 8:** Lavar los nano metales obtenidos en el paso 7 con agua desionizada hasta alcanzar un pH igual a 5.5 - 7.0 para los residuos de lavado.
- **Paso 9:** Repetir los pasos 7 y 8 las veces que sea necesario hasta cumplir la condición de pH igual a 5.5 – 7.0 para los residuos de lavado.
- **Paso 10:** Secar los nano metales a 333.15 – 343.15 K por un tiempo igual a 43,200 – 45,000 segundos.

La etapa 2 presenta la funcionalización de los nano metales (MnO_2) con ácido cítrico compuesta por los siguientes pasos:

- 5 • **Paso 1:** Preparar una solución de etanol en agua con una concentración igual a 6.5 – 6.9% en peso.
- **Paso 2:** Agregar los nano metales de dióxido de manganeso (MnO_2), obtenidos en la Etapa 1, a esta solución anterior en una concentración igual a 1.48 – 1.58 % en peso para formar una suspensión.
- 10 • **Paso 3:** Suministrar ultrasonido, a una frecuencia igual a 20 - 100 KHz, a la suspensión del paso 2 (Nano metal en etanol / agua) durante al menos 300 - 360 s. Garantizar que dicho baño permanezca a temperatura ambiente.
- **Paso 4:** Adicionar surfactante catiónico CTAB (*Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) a la suspensión (Nano metal en etanol / agua) del paso 3. A una concentración igual a 10.20×10^{-4} - 10.30×10^{-4} Molar (Concentración Micelar Crítica CTAB en agua = 9.00×10^{-4} M).
- 15 • **Paso 5:** Homogenizar la solución obtenida en el paso 4 mediante agitación mecánica con una velocidad igual a 12.0 – 15.0 Hertz y calentar a 313.15 – 323.15 K por 300 - 330 s.
- **Paso 6:** A la solución anterior se le debe suministrar ultrasonido con una frecuencia igual a 20 - 100 KHz por un tiempo igual a 60 - 120 s.
- 20 • **Paso 7:** Fundir 1.0 – 1.2 g de parafina comercial por cada 0.000015 m^3 de solución a una temperatura igual a 313.15 – 333.15 K. Adicionar esta parafina fundida a la solución obtenida en el paso 6 para formar una emulsión. Se debe mantener la temperatura estable en 313.15 -323.15 K y se debe mantener la agitación a 12.0 – 15.0 Hertz durante al menos 900 - 960 s.
- 25 • **Paso 8:** Enfriar la emulsión obtenida en el paso 7 hasta 277.15 – 281.15 K de manera rápida en un baño de hielo. Lo cual permite que la cera se solidifique y los nano metales queden atrapados en ella.
- **Paso 9:** Agregar la cantidad de agente funcionalizante cercano a 12.48 – 12.88 g de ácido cítrico por gramo de nano metal. Homogenizar a 6.0 – 8.0 Hertz a temperatura ambiente por un tiempo igual a 86,400 - 90,000 s.
- 30 • **Paso 10:** Agregar 0.000010 – 0.000011 m^3 de diclorometano para disolver la cera. Posteriormente, centrifugar los nano metales obtenidos a 50.0 – 60.0 Hertz por un tiempo igual a 300 – 360 s.
- **Paso 11:** Lavar con etanol mínimo tres o las veces que se requiera para remover impurezas.
- 35 • **Paso 12:** Secar los nano metales a 333.15 – 343.15 K por un tiempo igual a 7,200 – 7,800 s.

La etapa 3 presenta la preparación de la emulsión de aceite de linaza en agua estabilizada con nano metales funcionalizados, compuesta por los siguientes pasos:

- 40 • **Paso 1:** Preparar un volumen de agua necesario para una relación volumétrica igual a 1 – 3% de aceite de linaza y 97 – 99% de agua.
- **Paso 2:** Adicionar, al agua preparada en el paso 1, los nano metales de óxido de manganeso funcionalizados en la etapa 2 en una concentración igual a 300 - 315 mg/L.
- 45 ○ **Paso 3:** Sumergir en un baño ultrasonido con una frecuencia igual a 20 - 100 KHz y por un tiempo igual a 900 - 960 s.
- **Paso 4:** Adicionar el aceite de linaza a la solución obtenida en el paso 3 en una proporción volumétrica igual a 1 - 3% de aceite de linaza y 97 – 99% de agua.
- **Paso 5:** Suministrar ultrasonido con una frecuencia igual a 20 - 100 KHz y por un tiempo de 900 -960 s. Con lo cual se obtiene una emulsión que se caracteriza por:

- La fase continua de la emulsión es agua y la fase dispersa es aceite de linaza y los catalizadores son nano metales de óxido de manganeso
- El tamaño de la gota de emulsión varía igual a 0.05 - 2.0 micras,
- La viscosidad varía igual a 0.00005 – 0.001 Pa·s
- La emulsión es estable durante 172,800 - 259,200 s, a esfuerzos de corte igual a 0 - 1,000 s⁻¹, a temperatura igual a 308.15 y 343.15 K, a pH igual a 5 – 9 Unidades y a salinidad igual a 0 – 4,000 mg NaCl equivalente / L solución.

10 EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Ejemplo 1

La **Figura 6** presenta la ruta de oxidación de un crudo pesado sin catalizador (Línea gruesa) y con nano metales de óxido de manganeso (Línea delgada). Se pesaron 0.15 g de crudo y se cargaron en un reactor RTO (*“Ramped Temperature Oxidation”*) con rampa de temperatura igual a 3.0 K / min. El calentamiento inició desde los 295.17 K y finalizó a los 823.15 K cuando el crudo se oxidó por completo. La presión del sistema se mantuvo en 6 mega pascales y una tasa de inyección de aire atmosférico igual a 0.01283 m³ / h. Allí se puede observar que la energía de activación se redujo desde 45,100 Joules / mol hasta 40,485 Joules / mol como pico máximo en la región de oxidación a baja temperatura. El mismo cambio se observa en la región de alta temperatura al reducirse desde 75,070 Joules / mol hasta 67,953 Joules / mol, lo cual representa una reducción cercana al 11%. Esto favorece y promueve no solo la etapa de ignición del crudo también toda la ruta de oxidación a alta temperatura, lo cual es lo más deseable en los procesos de combustión en sitio en yacimientos de petróleo.

Ejemplo 2

La siguiente tabla presenta los cálculos para la preparación de una emulsión catalítica de aceite de linaza en agua estabilizada con nano metales de óxido de manganeso (MnO₂) funcionalizados con ácido cítrico. En el yacimiento candidato, se proyecta tener un radio de invasión igual a 2.0 - 4.0 metros lineales y un espesor total de formación igual a 27.0 – 34.0 metros lineales y una porosidad promedia igual a 0.27 – 0.33 en fracción. En lo referente a los fluidos se estima, a la fecha, una saturación de petróleo igual a 0.27 - 0.33 en fracción, agua igual a 0.36 – 0.44 en fracción y gas igual a 0.27 – 0.33 en fracción.

La tabla presenta los resultados, en los cuales se requiere un volumen de emulsión igual a 74 – 94 m³ compuesto por 75 – 92 m³ de agua y 1.60 - 1.94 m³ de aceite de linaza. Para estabilizar esta emulsión se requiere la adición de 21,600 – 26,400 g de nano metales de óxido de manganeso (MnO₂).

PARÁMETROS YACIMIENTO	VALOR
Radio invasión en yacimiento, m ³	2.70 - 3.30
Espesor formación, m ³	27.00 34.00
Porosidad, fracción	0.27 - 0.33
Saturación agua, fracción	0.36 - 0.44

Saturación petróleo, fracción	0.27 - 0.33
Saturación gas, fracción	0.27 - 0.33
RESULTADOS	
Volumen yacimiento, m ³	855 – 1,045
Volumen poroso, m ³	260 - 320
Volumen emulsión, m ³	74 - 94
Volumen agua, m ³	75 - 92
Volumen aceite linaza, m ³	1.60 – 1.94
Peso nanomaterial, g	21,600 - 26,400