

**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

RESUMEN DE LA INVENCION

El objetivo principal de la presente invención es la formulación de una emulsión cuya fase continua sea agua y su fase dispersa sea aceite de linaza. Estabilizada con nano partículas catalíticas de óxidos de los grupos 6 del molibdeno, 8 del hierro y de preferencia del grupo 7 del manganeso como el óxido de manganeso (MnO₂). Dichos nano metales 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. Esta emulsión es útil para transportar nanopartículas catalíticas y 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.

SECTOR TECNOLÓGICO

Esta invención está relacionada con el proceso de recobro mejorado de petróleo denominado combustión en sitio. En el cual se favorecen los procesos de ignición del petróleo crudo a través de la inyección en pozo, de una emulsión catalítica de aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza en agua estabilizada con nano partículas catalíticas de óxidos de los grupos 6 del molibdeno, 8 del hierro y de preferencia del grupo 7 del manganeso como el óxido de manganeso (MnO₂).

ESTADO DE LA TÉCNICA

30

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 comercial de cualquier yacimiento de crudo pesado y/o extrapesado. Su principio de aplicación se basa en que una pequeña fracción del petróleo (Asfáltenos) en yacimiento 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 fácil de producir.

40

El desafío más importante que se debe solucionar durante la implementación de un proceso de recobro mejorado por combustión en sitio es garantizar que ocurra la ignición del petróleo. Lo deseable sería que esta ignición ocurriera de manera espontánea u autónoma una vez el aire inyectado entra 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 son los aceites vegetales o de preferencia el aceite de linaza. En otros casos más críticos se debe incorporar un tercer componente que actúe como catalizador de la reacción de oxidación como lo son los metales de transición de los grupos 6 del molibdeno, del grupo 8 del hierro y de preferencia del grupo 7 del manganeso como lo es el óxido de manganeso (MnO₂). Sobre todo, en yacimientos con temperatura de 308.15 - 343.15 K acorde con Turta Alex¹, "Enhanced Oil Recovery Field Case Studies": Chapter 18. In-Situ Combustion. Figura 18.8, pag 457. Gulf Professional Publishing (April 10, 2013).

50

El beneficio principal de los catalizadores en las reacciones químicas consiste en la reducción significativa de la energía inicial requerida para la iniciación o activación las reacciones de oxidación y también se ve reducida su temperatura de ignición. Con lo cual aumenta la velocidad de la reacción y se reduce el tiempo de la misma y también aumenta de manera significativa la probabilidad de éxito de la ignición.

Por lo anterior, la revisión del estado del arte muestra que se han formulado mejoras en el diseño de la etapa de ignición con el propósito de superar este desafío. Algunas de ellas comprenden la utilización de agentes químicos cuya finalidad es reducir de manera significativa la temperatura a la cual ocurrirá la ignición o inicio del proceso de combustión en sitio del petróleo. Las siguientes publicaciones contienen una descripción breve pero concisa de los esfuerzos que los investigadores dedican para solucionar este gran desafío. En ellos se concluye que tanto los materiales reactivos como los nanomateriales tienen incidencia directa y positiva en la catalización de las reacciones de oxidación y por consiguiente del inicio de la ignición del petróleo.

INVESTIGADOR	AGENTE REACTIVO CATALIZADOR	HALLAZGO
LI J. et al, 2008 ²	Catalizador metálico e iniciadores químicos.	La ruta de oxidación del petróleo evaluado mejoró de manera significativa. También se observó una reducción significativa en la temperatura del inicio de la exotermicidad acompañada de un aumento en la tasa de liberación de calor.
Tang et al., 2011 ³	Zinc orgánico soluble en petróleo	Realizaron experimentos para seleccionar catalizadores de reformado en sitio de alta eficiencia. La viscosidad del petróleo se redujo desde 145,000 mPa.s hasta 54,260 mPa.s así como su densidad y su número ácido. También se redujo el contenido de componentes pesados (coloides y asfáltenos) en un 10.85% y las fracciones con puntos de ebullición igual a 573.15 K y 773.15 K aumentaron en un 6.75% y un 17.29% de manera respectiva.
Taheri-Shakib, 2017 ⁴	Nanopartículas (Fe, TO, CA).	Observaron que las nanopartículas en conjunto con microondas redujeron el contenido de componentes pesados tales como OH, S-H, grupos alquilos, carbonilos, ácidos carboxílicos, etc.
Golafshani M. B., 2019 ⁵	TiO ₂ (1% y 3%) soluble en aceite.	En presencia de catalizadores solubles en aceite, las reacciones a baja temperatura LTO y alta temperatura HTO iniciaron a temperaturas más bajas debido a la reducción de la energía de activación. Las nanopartículas de óxido de titanio solubles en aceite tienen un gran potencial para catalizar la oxidación

		del petróleo pesado en el proceso de combustión en sitio.
Khelkhal et al., 2019 ⁶	Ftalatos de cobre.	Los ftalatos de cobre promovieron el frente de combustión, con lo cual mejoraron tanto las reacciones a baja temperatura LTO como a alta temperatura HTO.
Al-Attas et al., 2019 ⁷	Ni-TBC [4] como catalizador disperso.	Redujo la energía de activación desde 65.39 hasta 57.32 kcal/mol.
Tang et al., 2019 ⁸	Catalizador con base en biomasa.	La viscosidad del aceite se redujo de manera significativa desde 508,800 hasta 22,230 mPa_s a 323.15 °K con una adición de catalizador al 0.2 %peso.
Yeletsky et al., 2020 ⁹	Nano catalizadores dispersos con base en K, Fe, Ni, Mo.	El uso de catalizadores con base en Mo alcanzó la más alta eficiencia de mejoramiento debido a que se obtuvo un menor contenido de azufre y también un menor valor de la relación H:C.
Cui et al., 2020 ¹⁰	Nano catalizadores de níquel y ultrasonido.	Las moléculas de asfalteno se fragmentaron en otras más cortas.
Hart et al., 2020 ¹¹	Tetralina y decalina como donantes de Hidrógeno.	El calor inducido en la tecnología CAPRI incrementa la actividad del catalizador, lo cual mejora la calidad del petróleo producido.
Mehrabi-Kalajahi et al., 2021 ¹²	Nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	Las nano partículas de CoFe ₂ O ₄ se usaron en procesos ISC, las cuales promovieron las reacciones LTO y facilitaron de manera significativa las reacciones HTO.
Mehrabi-Kalajahi et al., 2021 ¹³	Nanopartículas de Fe ₂ O ₃ dispersas en aceite.	Usaron nanopartículas de Fe ₂ O ₃ en procesos de combustión en sitio, las cuales disminuyeron la energía de activación de manera significativa desde 537 kJ/mol hasta 246 kJ/mol.
Babapour Golafshani et al., 2021 ¹⁴	Catalizadores de acetil acetato de metales de transición de (Ni, Cu, Fe) dispersos en aceite	Los catalizadores promovieron las reacciones a baja temperatura LTO y facilitaron de manera significativa las reacciones HTO.
Yuan et al., 2021 ¹⁵	Catalizadores de estearato de cobre (II) solubles en aceite.	Los catalizadores redujeron de manera significativa la energía de activación en reacciones a baja temperatura LTO y alta temperatura HTO.
Djimasbe et al., 2022 ¹⁶	Catalizador de níquel disperso en aceite.	Los catalizadores de níquel redujeron la producción de gases desde 14.92% hasta 8% y la producción de coque desde 3.09% hasta 2.27%. La producción de aceite se incrementó desde 81.99% hasta 89.73%.

Aliev et al., 2022 ¹⁷	Catalizador anfifílico	Se sintetizó un catalizador novedoso de níquel y aluminio, el cual puede mejorar la movilidad del aceite.
Sitnov et al., 2022 ¹⁸	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ y donante de hidrógeno.	Se disminuyeron las fracciones resinas desde 19.6 %peso hasta 8.9%peso y asfaltenos desde 5.1 %peso hasta 1.5 %peso.
Al-Ghefeili et al., 2022 ¹⁹	Nanopartículas de magnetite.	Se observó una reducción superior al 50% en viscosidad e incremento de la gravedad API hasta 21 grados.
Li et al., 2022 ²⁰	Nano catalizadores y microondas.	Producto de la sinergia de los nanocatalizadores con las microondas, se observó un incremento significativo en aromáticos tricíclicos y hopanidanes y a la par una disminución en aromáticos bicíclicos.
Chengdong Yuan, 2022 ²¹	Nanopartículas de γ-Fe ₂ O ₃	Los intervalos de reacción tanto a baja (LTO) como a alta temperatura (HTO) iniciaron a temperaturas menores y con un incremento in la exotermicidad. Además, la energía de activación efectiva se redujo en 20–35 kJ/mol durante el proceso de combustión completa.
Xiong et al, 2022 ²²	Catalizadores de carbono, dopados con nitrógeno y cargados con níquel disperso.	El catalizador puede disminuir en 82.21% la viscosidad y en 13.04% los componentes pesados presentes en el petróleo.
Sviridenko and Akimov, 2023 ²³	Catalizador NiCrWC disperso	La pre-oxidación del catalizador disperso mostró un desempeño óptimo a la temperatura de 723.15 K y una duración de 2 h en el aire. Condición a la cual disminuyeron los componentes macromoleculares, azufre y subproductos.
Tajik et al., 2023 ²⁴	Catalizadores solubles en aceite.	El aceite de girasol es ideal para sintetizar y preparar catalizadores solubles en aceite y basados en Fe, Ni, Co y Cu. Ellos disminuyen la energía de activación de las reacciones de oxidación a alta temperatura.

Ninguno de los anteriores investigadores ha publicado un procedimiento para la formulación de una emulsión cuya fase continua sea agua y como fase dispersa use aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza. Estabilizada con nano partículas catalíticas de óxidos de metales de transición de los grupos 6 del molibdeno, grupo 8 del hierro y de preferencia del grupo 7 del manganeso tal como el 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. Esta emulsión será útil para transportar nanopartículas catalíticas de óxidos de metales de transición 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

5 Por otra parte, se han publicado patentes de invención en el estado de la técnica a nivel mundial sobre el uso de nanomateriales catalíticos en la etapa de ignición de los proyectos de combustión en sitio. Algunas de ellas se revisan a continuación y se consolidan las reivindicaciones más relacionadas con la presente invención.

PATENTE	AGENTE REACTIVO CATALIZADOR	REIVINDICACIÓN
US3,360,041 (1965)	Aceite de madera china y/o aceite de linaza. Naftenato de cobalto.	• Usa uno o varios agentes reactivos como aceite de madera china y/o aceite de linaza. • Usa un catalizador como el naftenato de cobalto, el cual se mezcla con aceite de madera china y/o aceite de linaza.
HU35768A2 (1985)	Aceite de linaza. Perborato de manganeso, carbonilo de hierro, octoato de cobalto o naftenato de cobalto.	• Usa un agente reactivo como un aceite vegetal o de preferencia aceite de linaza. • Usa catalizadores orgánicos o inorgánicos de preferencia perborato de manganeso, carbonilo de hierro, octoato de cobalto o naftenato de cobalto.
WO138531A1 (2014)	Aceite de madera china, aceite de linaza, aceite rojol, aceite de castor, trementina, aceite de tall, un ácido graso de aceite de tall, ácido oleico, un ácido graso de aceite de linaza, aceite diesel, magnesio en polvo, nafta o cualquier combinación de ellos. Naftenato de cobalto, talato de cobalto, octoato de cobalto o cualquier combinación de ellos.	• Usa uno o más activadores metálicos del periodo 3 o 4 de la tabla periódica, un haluro de Na, Al, Fe, o Zn, los cuales incluyen AlCl4, FeCl4, NiCl3, compuestos de metales de transición, complejos organometálicos o cualquier combinación de ellos. • Usa un agente de ignición como aceite de madera china, aceite de linaza, aceite rojo, aceite de castor, trementina, aceite de tall, un ácido graso de aceite de tall, ácido oleico, un ácido graso de aceite de linaza, aceite diesel, magnesio en polvo, nafta o cualquier combinación de ellos. • Usa un catalizador como Naftenato de cobalto, talato de cobalto, octoato de cobalto o cualquier combinación de ellos. • Usa como agente de ignición una suspensión acuosa coloidal de magnesio metálico.
CN105646115A (2016)	Mezcla de alcohol, cloruro de sodio, ácido linolénico, kerosene, succinimida de poliisobuteno., n-Hexadecano, diacetato de hierro y peróxido de tert-butanol.	• Usa un agente químico compuesto por una mezcla de alcohol, cloruro de sodio, ácido linolénico, kerosene, succinimida de poliisobuteno., n-Hexadecano, diacetato de hierro y peróxido de tert-butanol. • Usa un método para la preparación de dicho agente químico. En el cual mezclan alcohol, cloruro de sodio, ácido linoleico y kerosene para obtener la solución A. A la cual le

		adicionan poliiisobutileno, succimida, n-Hexadecano y diacetato de hierro para obtener solución B. A la cual le adicionan peróxido de tertbutanol para obtener la solución C, también llamada agente de ignición química. • La solución A se homogeniza durante 20 - 30 minutos a una temperatura igual a 313.15 – 328.15 K y velocidad de agitación igual a 3.0 – 5.0 Hertz. • La solución B se homogeniza durante 10 - 15 minutos a una temperatura de 303.15 – 313.15 K y velocidad de agitación igual a 3.0 – 5.0 Hertz. • La solución C se homogeniza durante 50 - 60 minutos a una temperatura igual a 293.15 – 303.15 K y velocidad de agitación igual a 1.0 – 1.5 Hertz.
CN106397077A (2017)	Nitrato de potasio. Cloruro ferroso.	• Usa nitrato de potasio como oxidante. • Usa cloruro ferroso como catalizador. • Usa un método para su preparación.
CN109081765A (2018)	Mezcla de alcohol, cloruro de sodio, ácido linoleico, kerosene, poliiisobutilebo succimida, n-Hexadecano, diacetato de hierro y peróxido de tertbutanol,	• Usa una mezcla de alcohol, cloruro de sodio, ácido linoleico, kerosene, poliiisobutanol succimida, n-Hexadecano, diacetate de hierro y peróxido de tertbutanol. • Usa un método para la preparación de dicho agente químico. En el cual mezclan alcohol, cloruro de sodio, ácido linoleico y kerosene para obtener la solución A. A la cual le adicionan poliiisobutileno, succimida, n-Hexadecano y diacetato de hierro para obtener solución B. A la cual le adicionan peróxido de tertbutanol para obtener la solución C, también llamada agente de ignición química. • La solución A se homogeniza durante 20 - 30 minutos a una temperatura igual a 313.15 – 328.15 K y velocidad de agitación igual a 3.0 – 5.0 Hertz. • La solución B se homogeniza durante 10 - 15 minutos a una temperatura igual a 303.15 – 313.15 K y velocidad de agitación igual a 3.0 – 5.0 Hertz. • La solución C se homogeniza durante 50 - 60 minutos a una temperatura igual a 293.15 – 303.15 K y velocidad de agitación igual a 1.0 – 1.5 Hertz.
CN109652040A (2019)	Aceite residual, brea, parafina, resina, almidón y coque o polvo	• Usa un agente sellante inflamable cuyo principal componente puede ser aceite residual, brea, parafina, resina, almidón y coque o polvo de carbón o sus combinaciones.

	de carbón o sus combinaciones. Peróxido de calcio, dióxido de manganeso u óxido de calcio	• Usa un adyuvante de la combustión ya sea puro o combinado de peróxido de calcio, dióxido de manganeso u óxido de calcio.
--	--	--

En esta revisión de patentes se observa que ningún inventor ha publicado 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 de óxidos de metales de transición y de preferencia óxido de manganeso (MnO₂) para favorecer la etapa de ignición del petróleo en los procesos de recobro mejorado por combustión en sitio.

Razón por la cual la presente solicitud de patente describe un procedimiento detallado para la preparación de una emulsión catalítica de aceites vegetales y de preferencia aceite de linaza en agua estabilizada con nano partículas catalíticas de óxidos de transición y de preferencia óxido de manganeso (MnO₂) para favorecer la etapa de ignición del petróleo en los procesos de recobro mejorado por combustión en sitio. Con lo cual se puede incrementar de manera significativa la probabilidad de ocurrencia de la ignición en este tipo de procesos.

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 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.

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 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 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 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 μ m). Las tres réplicas o repeticiones tienen un perfil bastante semejante en cuanto el 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.

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.

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 $0.000045 - 0.000055 \text{ m}^3$ a una temperatura igual a $413.15 - 417.15 \text{ K}$ 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 $333.15 - 343.15 \text{ K}$ 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:

- **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.
- **Paso 3:** Suministrar ultrasonido, a una frecuencia igual a $20 - 100 \text{ KHz}$, a la suspensión del paso 2 (Nano metal en etanol / agua) durante al menos $300 - 360 \text{ s}$. 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 $10.20 \times 10^{-4} - 10.30 \times 10^{-4} \text{ Molar}$ (Concentración Micelar Crítica CTAB en agua = $9.00 \times 10^{-4} \text{ M}$).
- **Paso 5:** Homogenizar la solución obtenida en el paso 4 mediante agitación mecánica con una velocidad igual a $12.0 - 15.0 \text{ Hertz}$ y calentar a $313.15 - 323.15 \text{ K}$ por $300 - 330 \text{ s}$.
- **Paso 6:** A la solución anterior se le debe suministrar ultrasonido con una frecuencia igual a $20 - 100 \text{ KHz}$ por un tiempo igual a $60 - 120 \text{ s}$.
- **Paso 7:** Fundir $1.0 - 1.2 \text{ g}$ de parafina comercial por cada 0.000015 m^3 de solución a una temperatura igual a $313.15 - 333.15 \text{ K}$. Adicionar esta parafina fundida a la solución obtenida en el paso 6 para formar una emulsión. Se debe mantener la temperatura estable en $313.15 - 323.15 \text{ K}$ y se debe mantener la agitación a $12.0 - 15.0 \text{ Hertz}$ durante al menos $900 - 960 \text{ s}$.
- **Paso 8:** Enfriar la emulsión obtenida en el paso 7 hasta $277.15 - 281.15 \text{ K}$ 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 $12.48 - 12.88 \text{ g}$ de ácido cítrico por gramo de nano metal. Homogenizar a $6.0 - 8.0 \text{ Hertz}$ a temperatura ambiente por un tiempo igual a $86,400 - 90,000 \text{ s}$.
- **Paso 10:** Agregar $0.000010 - 0.000011 \text{ m}^3$ de diclorometano para disolver la cera. Posteriormente, centrifugar los nano metales obtenidos a $50.0 - 60.0 \text{ Hertz}$ por un tiempo igual a $300 - 360 \text{ s}$.
- **Paso 11:** Lavar con etanol mínimo tres o las veces que se requiera para remover impurezas.
- **Paso 12:** Secar los nano metales a $333.15 - 343.15 \text{ K}$ por un tiempo igual a $7,200 - 7,800 \text{ s}$.

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:

- **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.
- **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.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

25 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 in situ en yacimientos de petróleo.

40 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).

5

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

REFERENCIAS

- 5 1. Turta Alex. (2013) Enhanced Oil Recovery Field Case Studies: Chapter 18. In-Situ Combustion. Figura 18.8, pag 457. Gulf Professional Publishing.
2. X. Wang y, and L. Yadong. (2003). "Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide nanowires/nanoroads." *Chem. - A Eur. J.*, 9, 300–306.
10 <https://doi.org/10.1002/chem.200390024>
3. X. Bai, X. Tong, Y. Gao, W. Zhu, C. Fu, J. Ma, T. Tan, C. Wang, Y. Luo, and H. Sun. (2018). Hierarchical Multidimensional MnO₂ via Hydrothermal Synthesis for High Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 281, 525–533, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.003>
15
4. Adeline Perro, Fabrice Meunier, Véronique Schmitt, Serge Ravaine. (2009). Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(1), 57-62, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.027>
20
5. Li J.; Mehta S. A.; Moore R. G.; Ursenbach M. G.; Zalewski E., and Van Frassen K. (2008). Chemically Assisted Ignition Technologies for A Light Oil Air Injection Process. *Journal Of Canadian Petroleum Technology*, 47(07), Paper Number PETSOC 08-07-25, 21–25. <https://doi.org/10.2118/08-07-25>
25
6. Tang, X.; Su, X.; Cui, Y.; Yang, K.; Zheng, C. (2011). Effect of low temperature air oxidation on the composition of heavy oil. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 33, 149–152. DOI: [10.3863/j.issn.1674-5086.2011.04.028](https://doi.org/10.3863/j.issn.1674-5086.2011.04.028)
- 30 7. Taheri-Shakib, J.; Shekarifard, A.; Naderi, H. (2017). The experimental investigation of effect of microwave and ultrasonic waves on the key characteristics of heavy crude oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.021>
8. Golafshani, M. B.; Varfolomeev, M. A.; Yuan, C., and Kalajahi, S. M. (2019). Oxidation of Heavy Crude Oil Using Oil-Soluble Titanium Oxide In In-Situ Combustion Process. *19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019*, Book Number 1.2, Pages 1039 – 1044. <https://doi.org/10.5593/sgem2019/1.2/S06.132>.
35
9. Khelkhal, M.A.; Eskin, A.A.; Vakhin, A.V. (2019). Kinetic Study on Heavy Oil Oxidation by Copper Tallates. *Energy Fuels*, 33, 12690–12695. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b03185>
40
10. Al-Attas, T.A.; Ali, S.A.; Zahir, M.H.; Xiong, Q.; Al-Bogami, S.A.; Malaibari, Z.O.; Razzak, S.A.; Hossain, M.M. Recent Advances in Heavy Oil Upgrading Using Dispersed Catalysts. *Energy Fuels* 2019, 33, 7917–7949. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b01532>
45
11. Tang, X.-D.; Zhou, T.-D.; Li, J.-J.; Deng, C.-L.; Qin, G.-F. (2019). Experimental study on a biomass-based catalyst for catalytic upgrading and viscosity reduction of heavy oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 143, 104684. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104684>

12. Yeletsky, P.M.; Zaikina, O.O.; Sosnin, G.A.; Kukushkin, R.G.; Yakovlev, V.A. (2020). Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals. *Fuel/ Processing Technology*, 199, 106239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>
- 5 13. Cui, J.; Zhang, Z.; Liu, X.; Liu, L.; Peng, J. (2020). Analysis of the viscosity reduction of crude oil with nano-Ni catalyst by acoustic cavitation. *Fuel*, 275, 117976. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117976>
- 10 14. Hart, A.; Adam, M.; Robinson, J.P.; Rigby, S.P.; Wood, J. (2020). Tetralin and Decalin H-Donor Effect on Catalytic Upgrading of Heavy Oil Inductively Heated with Steel Balls. *Catalysts*, 10, 393. <https://doi.org/10.3390/catal10040393>
- 15 15. Mehrabi-Kalajahi, S.; Varfolomeev, M.A.; Yuan, C.; Zinnatullin, A.L.; Rodionov, N.O.; Vagizov, F.G.; Osin, Y.N.; Yakimova, L.S. (2021). Improving heavy oil oxidation performance by oil-dispersed CoFe₂O₄ nanoparticles in In-Situ combustion process for enhanced oil recovery. *Fuel*, 285, 119216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119216>
- 20 16. Mehrabi-Kalajahi, S.; Varfolomeev, M.A.; Yuan, C.; Rodionov, N.O.; Zinnatullin, A.L.; Vagizov, F.G.; Osin, Y.N. (2021). Oil-Dispersed-Fe₂O₃ Nanoparticles as a Catalyst for Improving Heavy Oil Oxidation. *Energy Fuels*, 35, 10498–10511. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03543>
- 25 17. Golafshani, M.B.; Varfolomeev, M.A.; Mehrabi-Kalajahi, S.; Rodionov, N.O.; Tahay, P.; Zinnatullin, A.L.; Emelianov, D.A.; Vagizov, F.G.; Sadikov, K.G.; Osin, Y.N. (2021). Oxidation of Heavy Oil Using Oil-Dispersed Transition Metal Acetylacetonate Catalysts for Enhanced Oil Recovery. *Energy Fuels*, 35, 20284–20299. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03434>
- 30 18. Yuan, C.; Emelianov, D.A.; Varfolomeev, M.A.; Rodionov, N.O.; Suwaid, M.A.; Vakhitov, I.R. (2021). Mechanistic and kinetic insight into catalytic oxidation process of heavy oil in in-situ combustion process using copper (II) stearate as oil soluble catalyst. *Fuel*, 284, 118981. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118981>
- 35 19. Djimasbe, R.; Varfolomeev, M.A.; Al-Muntaser, A.A.; Yuan, C.; Feoktistov, D.A.; Suwaid, M.A.; Kirgizov, A.J.; Davletshin, R.R.; Zinnatullin, A.L.; Fatou, S.D.; et al. (2022). Oil dispersed nickel-based catalyst for catalytic upgrading of heavy oil using supercritical water. *Fuel*, 313, 122702. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122702>
- 40 20. Aliev, F.; Akhunov, A.A.; Mirzaev, O.; Vakhin, A. (2022). Development of New Amphiphilic Catalytic Steam Additives for Hydrothermal Enhanced Oil Recovery Techniques. *Catalysts*, 12, 921. <https://doi.org/10.3390/catal12080921>
- 45 21. Sitnov, S.A.; Khelkhal, M.A.; Mukhamatdinov, I.I.; Feoktistov, D.A.; Vakhin, A.V. (2022). Iron oxide nanoparticles impact on improving reservoir rock minerals catalytic effect on heavy oil quathermolysis. *Fuel*, 327, 124956. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124956>
22. Al-Ghefeili, H.M.A.; Devi, M.G.; Al-Abri, M.Z. (2022). Magnetite nanoparticle mediated catalytic aquathermolysis of Omani heavy crude oil. *J. Indian Chem. Soc.*, 99, 100314. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100314>

23. Li, H.; Gao, H.; Zhao, X.; Xia, Z.; Yu, B.; Sun, D. (2022). Experimental study on viscosity reduction of heavy oil with water content by synergistic effect of microwave and nano-catalyst. *Journal of Petroleum. Science and Engineering*. 208(Part A), 109271. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109271>
- 5 24. Chendong Yuan, Nikolay Rodionov, seyedsaeed Mehrabi-Kalajahi, Dmitrii A. Emelianov, Almaz L. Zinnatullin, Mikhail A. Varfolomeev, Rustem Zairov, Alexey Stepanov, Asiya R. Mustafina, Ameen Al-Muntaser, and Abfarit G. Vagizov. (2022). Catalytic Combustion of Heavy Oil Using γ -Fe₂O₃ Nanocatalyst in In-Situ Combustion Processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109819. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109819>
- 10 25. Xiong, P.; Yang, H.; Wu, P.; Liao, Y.; Tan, D.; Ma, Z.; Yan, X. (2022) Study on catalytic aquathermolysis of heavy oil by simple synthesis of highly dispersed nickel-loaded nitrogen-doped carbon catalysts. *Mol. Catal*, 529, 112528. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112528>
- 15 26. Sviridenko, N.N.; Akimov, A.S. (2023). Effect of pre-oxidation of dispersed catalysts on heavy oil cracking. *Pet. Sci. Technol.*, 41, 1147–1161. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2091599>
- 20 27. Tajik, A.; Farhadian, A.; Khelkhal, M.A.; Rezaeisadat, M.; Petrov, S.M.; Eskin, A.A.; Vakhin, A.V.; Golafshani, M.B.; Lapuk, S.E.; Buzurov, A.E.; et al. (2023). Sunflower oil as renewable biomass source to develop highly effective oil-soluble catalysts for in-situ combustion of heavy oil. *Chem. Eng. J.*, 453, 139813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139813>