

REACCIÓN Y DIFUSIÓN: DOS FACTORES CLAVES EN LA TÉCNICA DE COMBUSTIÓN IN SITU

Andres Jair Yatte Garzon¹, Maria Carolina Ruiz Cañas², Samuel Fernando Muñoz Navarro³

RESUMEN

Actualmente en el mundo el 64 % de las reservas existentes son de crudos pesados, los cuales no son de fácil extracción por métodos convencionales. Con el fin de explotar estos yacimientos se han desarrollado técnicas de recobro mejorado con diferentes mecanismos de desplazamiento: Empuje de fluidos miscibles e inmiscibles, reducción de la viscosidad por aumento de la temperatura, reducción de la tensión superficial por métodos químicos, etc. Entre estas técnicas, se encuentra la combustión in situ (CIS), que es conocida como un método térmico puesto que se basa en transferencia de energía en forma de calor para disminuir la viscosidad y la densidad del crudo pesado que se desea extraer del yacimiento.

La CIS es una técnica compleja debido a que tiene varios mecanismos de desplazamiento tanto físicos como químicos, los cuales ocurren en cinco pasos: dispersión del aire a la superficie, adsorción del oxígeno en el medio, reacciones químicas, desorción de gases de combustión a la superficie y por último, difusión de estos. La velocidad del proceso global de la técnica es controlada por la rapidez de aquel que ocurra más lentamente, que usualmente es la cinética química o la dispersión.

En este artículo se estudian por separado los aspectos anteriormente mencionados, empezando por la revisión de las reacciones que ocurren en este proceso. También se muestran las transformaciones químicas más importantes de cada régimen de temperatura (baja, intermedia y alta), además de la cinética y la termodinámica de las reacciones, donde se introduce el tema del equilibrio de fases para la técnica. Por otra parte, se realiza una revisión de los diferentes tipos de dispersión que se presentan en el yacimiento y los factores que afectan este proceso, teniendo en cuenta que se trata de fenómenos de transferencia de masa que ocurren en un medio poroso, lo que genera la necesidad de nuevas correlaciones donde se incluyan factores de corrección. Esto con el fin último de representar los fenómenos de desplazamiento presentes en el yacimiento mediante expresiones matemáticas.

Palabras claves: Combustión, difusión, dispersión, cinética, termodinámica.

ABSTRACT

Currently, around the world, 64% of the reserves are composed of heavy oil, which is not easily extracted by conventional methods. In order to exploit these deposits, some techniques have been developed for enhanced oil recovery, all of them with different mechanisms of displacement. Fluids drive miscible and immiscible, viscosity reduction by temperature rise, reduction of surface tension by chemical methods, etc. Among these techniques it may be found the in-situ combustion (ISC), which is known as a thermal method since it is based on energy transfer in the form of heat in order to decrease the viscosity and density of the heavy oil to be extracted from the reservoir.

1. Estudiante de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. E-mail: andres.yatte@correo.uis.edu.co

2. Candidata a Magister en Ingeniería de Hidrocarburos. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. E-mail: maria.ruiz@grmuis.com

3. Magister en Ingeniería de Hidrocarburos. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga, Colombia. E-mail: samuel@uis.edu.com

ISC is a complex technique because it has several physical and chemical mechanisms of displacement. This Technique occurs in five steps: dispersion of air at the surface, adsorption of oxygen in the media, chemical reactions, desorption of the combustion gases and finally, diffusion of these gases to the surface. The overall process speed is controlled by the step that occurs more slowly, which is usually the chemical kinetics or the dispersion.

In this paper it is studied the two principal aspects separately, beginning with a review of the reactions that occur in this process. Also it is presented the most important chemical transformations of each temperature regime (low, intermediate and high) as well as the kinetics and thermodynamics of the reactions, which introduces the subject of phase equilibrium for the technique. On the other hand, it is made a review of the different types of dispersion that exist in the reservoir and the factors which affect this process, considering that it is mass transfer phenomena taking in a porous medium, thus generating the necessity for new correlations that include correction factors with the main goal of representing the displacement phenomena by mathematical expressions.

Keywords: Combustion, diffusion, dispersion, kinetics, thermodynamic.

1. INTRODUCCIÓN

La combustión in situ (CIS) es una técnica de recobro mejorado que se basa en la energía liberada por reacciones de oxidación para disminuir la viscosidad y densidad del aceite [1].

Esta técnica no es reciente, pero ha tenido cierto impacto negativo en la industria del petróleo [2] debido a proyectos realizados entre las décadas de los 40's y 90's que terminaron en fracasos por falta de control y poco estudio y conocimiento de la técnica. Sin embargo, en los últimos 30 años, la percepción que se tiene de la CIS ha estado cambiando gradualmente gracias a investigaciones y a la perseverancia de países como Canadá, en encontrar mejoras en los métodos de recobro. Como resultado, se ha incrementado el número de miembros en la comunidad científica que consideran a la Combustión In-Situ muy promisoría para los próximos años.

El éxito de la CIS se encuentra en su estudio, el cual es de una alta complejidad debido a la gran cantidad de reacciones y de compuestos involucrados, además de los fenómenos de transporte de masa, energía y momento que ocurren en el proceso. Es por esto, que se busca ampliar el conocimiento que se tiene de la CIS en todos sus aspectos.

El objetivo del presente artículo es presentar dos importantes pasos de la combustión in situ, que afectan principalmente su desempeño: la cinética y la transferencia de masa.

2. PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU

Los mecanismos de desplazamiento que utiliza la CIS son varios: se presentan reacciones químicas, en su mayoría exotérmicas, que liberan calor y gases de combustión y también, reducen las cadenas de hidrocarburos pesados, con lo que se reduce la viscosidad y densidad del aceite. Lo anterior se puede resumir en: Desplazamiento miscible e inmiscible, vaporización, condensación, empuje por gas y por vapor y desintegración catalítica [3].

Existen variaciones de la combustión in situ: puede ser directa o inversa dependiendo del sentido de la propagación del frente de combustión, si este se da en co-corriente con el flujo de aire o en contracorriente, respectivamente. También se puede dar seca o húmeda cuando el gas enriquecido de oxígeno contiene vapor de agua. Esto último reduce la temperatura pero distribuye mejor el calor en el yacimiento. En este trabajo se tratará tan solo la combustión seca y directa.

Investigadores (Scarborough y Cady) [4] han encontrado que este proceso se da en 5 etapas de la siguiente manera:

1. Difusión del oxígeno desde la corriente de gas hacia la superficie del combustible.
2. Adsorción del oxígeno en la superficie.
3. Reacción química con el combustible.
4. Desorción de los productos de combustión.
5. Difusión de los productos de la superficie hacia la corriente de gas.

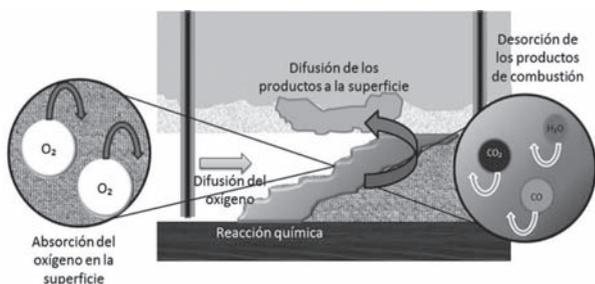


Figura 1. Pasos de la combustión.

Este proceso es controlado por el paso que suceda más lentamente. Usualmente, el factor controlante es la difusión del oxígeno o la velocidad de las reacciones [5] [6]. No obstante, al aumentar la temperatura del medio se presentarán más choques de las partículas y también se difundirán mejor las sustancias entre sí, puesto que tendrán mayor energía cinética. Esto quiere decir que la cinética y la difusión aumentan, pero ésta primera crecerá exponencialmente, lo que significa que la difusión será el paso que ocurra más lento y controlará el proceso de combustión in situ.

Por esta razón, se vuelve de gran importancia el estudio de la cinética y la difusión con el fin de llevar a cabo una exitosa aplicación de la técnica en el futuro.

3. REACCIONES EN CIS

La técnica CIS se basa en la existencia de un frente de combustión que a su vez depende de las reacciones químicas que se presentan entre el aire y el crudo dentro del yacimiento, por lo cual la composición y la mineralogía de la roca tienen un papel importante dentro del estudio del proceso, a diferencia de otras técnicas de inyección de gas.

Un gran número de reacciones participan en la CIS; para facilitar su estudio, los investigadores las han dividido en tres grupos según el rango de temperatura a la cual se presentan: LTO, pirólisis y HTO [6].

Las reacciones LTO o de oxidación a bajas temperaturas [7] ocurren por debajo de 205 °C y consisten en la adición de átomos de oxígeno a hidrocarburos presentes en el crudo, dando como productos algunos compuestos parcialmente oxigenados sin la formación de óxidos de carbono [8][9], tales como, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidroperóxidos [8] (Figura 2); suceden por la disolución de oxígeno en el crudo y generalmente tiene lugar en yacimientos a baja temperatura. También se ha encontrado que

incrementan el contenido de asfaltenos del crudo y disminuyen su contenido de aromáticos y resinas [9] [10].

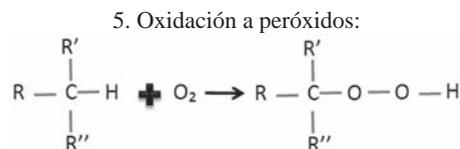
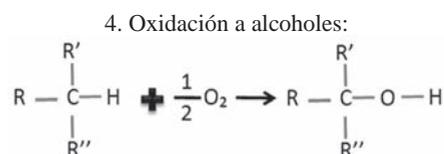
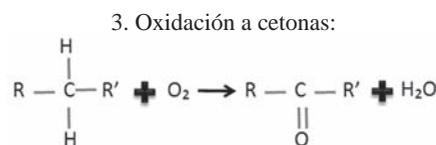
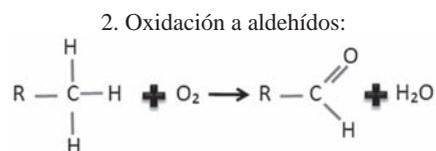
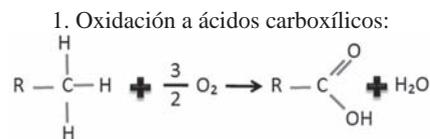


Figura 2. Principales reacciones de oxidación

Otros efectos importantes de las reacciones LTO son el aumento de la viscosidad original del crudo, punto de ebullición, densidades, cantidad disponible de combustible para la combustión y la disminución del crudo recuperable en las zonas de destilación y craqueo [11][12].

Según Moore [13] las LTO ocurren a diferentes rangos de temperatura para diferentes viscosidades del aceite. Usualmente estas reacciones pueden ocurrir entre 270 °F y 320 °F y se hacen evidentes debido a un rápido incremento en el oxígeno consumido por la generación de óxidos de carbono. Sin embargo, declinan del rango de 450 °F - 540 °F por un incremento del gradiente de temperatura negativo, el cual es el intervalo de temperatura sobre el que la tasa de oxígeno consumido decrece cuando se incrementa la temperatura. (Figura 3).

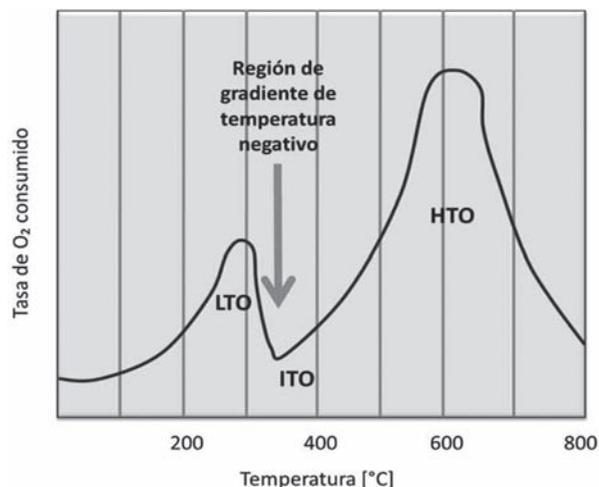


Figura 3. Temperatura en función del consumo de oxígeno.

El hecho de que las temperaturas de reacción no superen el gradiente de temperatura negativo se reflejará en una eficiencia de barrido del crudo muy baja puesto que reduce su movilidad. Éste también puede quedar atrapado permanentemente en los poros cuando las reacciones LTO se prolongan durante largo tiempo, debido a que el principal producto de éstas es el coque. En conclusión, las condiciones que promueven las reacciones LTO deben ser minimizadas cuando se trabajan con crudos pesados.

A medida que la temperatura en el yacimiento aumenta, el crudo es sometido a un cambio químico llamado Pirólisis. Estas reacciones son endotérmicas, ocurren usualmente en un rango de 205 °C – 315 °C en fase homogénea y son conocidas como reacciones de deposición de combustible, puesto que son las principales responsables de la generación de coque [13].

Las reacciones que se presentan a temperaturas intermedias son [14]:

- Deshidrogenación. En este tipo de reacción los átomos de hidrógeno son arrancados de moléculas de hidrocarburos, sin alterar los átomos de carbono.
- Craqueo. En reacciones de craqueo los enlaces carbono-carbono de las moléculas de hidrocarburos pesados se rompen, resultando en la formación de moléculas de hidrocarburos de bajo número de carbonos.
- Condensación. En este caso, el número de átomos de carbonos en la molécula de hidrocarburo aumenta, llevando a la formación de hidrocarburos más pesados ricos en carbono.

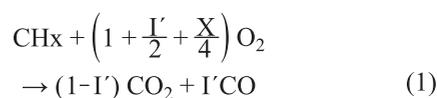
En las reacciones a temperatura intermedia, la tasa y la extensión de éstas son dependientes del tipo de aceite y de la estructura química de los hidrocarburos presentes.

Las parafinas (cadenas lineales de hidrocarburos) no sufren de reacciones de condensación. Las cadenas más largas pasan por reacciones de craqueo mientras que las más cortas pasan por reacciones de deshidrogenación. Este proceso comienza con la división de enlaces carbono-carbono y sigue con la abstracción de hidrógenos. Las moléculas deshidrogenadas que se combinan para formar hidrocarburos más pesados llevan a la formación de coque. También se produce una gran cantidad de hidrocarburos volátiles.

En este rango de temperatura también ocurre un fenómeno conocido como visbreaking [15], el cual es la reducción permanente de la viscosidad del crudo. Para entender mejor las causas del visbreaking se han realizado estudios con crudos pesados [16], entre ellos algunos obtenidos de San Ardo (California), Celtic (Saskatchewan) y Cold Lake (Alberta) a 300 °C. Los resultados llevan a suponer tres posibles causas para el fenómeno: una reducción en la viscosidad de los maltenos, una reducción del contenido de asfaltenos o una reducción de un tercer aspecto conocido como “viscosidad específica reducida”, la cual es una medida del “poder solvente” de los maltenos con respecto a los asfaltenos.

Por último, se presentan las reacciones HTO o de oxidación a altas temperaturas [17], que ocurren entre el oxígeno y el coque a temperaturas mayores a 340 °C, ocurren en fase heterogénea y sus principales productos son agua, dióxido y monóxido de carbono. La energía liberada en estas reacciones sostendrá y propagará el frente de combustión [6].

Su estequiometría es la siguiente:



$$+ \frac{X}{2} \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$I' = \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}}$$

Donde, en el caso de combustión completa $I'=0$. Las reacciones se pueden ver afectadas por algunos factores como [18]:

- Naturaleza química de los reactivos.
- Estado físico de los reactivos.

- Temperatura
- Presencia de catalizadores.

3.1. TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES

El mecanismo de acción principal de la combustión in situ es la liberación de energía por parte de las reacciones LTO. Para conocer la cantidad de calor que puede ser aprovechada por la técnica, se realizan cálculos de termodinámica y cinética de las reacciones.

Uno de los elementos utilizados para obtener esa información es el concepto de entalpía [19]. Ésta es una propiedad termodinámica definida de la siguiente manera:

$$H \equiv U + PV \quad (3)$$

Donde H es la entalpía, U es la energía interna, P presión y V volumen. La entalpía de formación, es decir, la energía producto de la reacción es la diferencia entre las energías de los productos y los reactivos:

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad (4)$$

Si la entalpía de la reacción es negativa, entonces la reacción es exotérmica, es decir, libera calor a su entorno y si es positiva absorbe calor del medio, por lo tanto es endotérmica.

Existen dos maneras de calcular la energía liberada por una reacción aunque tienen el mismo principio, se basan en la diferencia entre la energía con la que salen los productos y la energía con la que entran los reactivos, con lo que se obtiene una diferencia que será la energía de la reacción, bien sea absorbida o liberada.

La primera forma es utilizando las entalpías de formación de cada compuesto involucrado. Estas entalpías se encuentran en tablas y los compuestos en su estado estándar tienen entalpías de formación estándar de 0 (N₂, O₂, H₂ etc.). El valor de la energía de activación se encuentra como la diferencia entre las sumatorias de las energías de los productos menos los reactivos.

La segunda forma, y la que se trabaja en estos casos, solo tiene en cuenta la energía de los enlaces entre los átomos que conforman las moléculas. En la tabla 1 se encuentran algunos valores de energía de enlace para compuestos gaseosos tomados de Pauling [20]. En la tabla 2 se presentan algunas entalpías de gases monoatómicos de elementos comparados a sus estados

estándares (energías de atomización). Además de esto, en ciertas moléculas con estructuras particulares, se debe tener en cuenta la energía de resonancia. Algunas de estas energías se presentan en la tabla 3.

Tabla 1. Valores de energía de enlace [Kcal/mol]

| Enlace | Energía de enlace |
|---|-------------------|
| C-C | 83.1 |
| O-O | 33.2 |
| C-H | 98.8 |
| O-H | 110.6 |
| C-O | 84 |
| C=O (Aldehídos) | 171 |
| C=O (Cetonas, ácidos, CO, CO ₂) | 174 |
| H-H | 104.2 |

Tabla 2. Entalpías de gases monoatómicos comparados con sus estados estándar.

| Gases monoatómicos | Entalpía de estado estándar |
|--------------------|-----------------------------|
| C | 171.1 |
| H | 52.09 |
| O | 59.16 |

Tabla 3. Valores de energía de resonancia [Kcal/mol]

| Compuesto | Energía de resonancia |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Ácidos, R COOH | 28 |
| Monóxido de carbono, CO | 83 |
| Dióxido de carbono, CO ₂ | 36 |

De esta manera, se puede realizar los cálculos de la entalpía en calorías liberadas por cada gramo de combustible reactivo, coque, en la reacción HTO con la siguiente expresión:

$$Q = \frac{265,700 + 197,850\beta}{(1 + \beta)(12 + x)} + \frac{31,175x - 171,700}{12 + x} \quad (5)$$

Donde x es la relación H/C en el combustible y β es la relación de CO/CO₂ en los gases producto de la combustión.

La ocurrencia de las reacciones se puede predecir fácilmente con ayuda de la termodinámica; sin embargo, la rapidez con la que ocurre no. Por esta razón se hace uso de la cinética química puesto que es una herramienta que permite relacionar propiedades de los reactivos con el tiempo que toman en convertirse a productos, lo cual es muy útil para este estudio.

La velocidad de reacción de un compuesto se define como el cambio en el número de moles de ese compuesto en el tiempo, en un determinado volumen [21]. A continuación se muestran expresiones de velocidad de reacción para la pirólisis y para la combustión del coque.

Esta primera se encuentra representada en la literatura por la siguiente fórmula [22]:



$N_{h(1)}$: Crudo pesado
 Q : Calor
 $H_{(1)}$: Hidrocarburos derivados
 G : Gas

Para facilitar la creación de un modelo, se toman los reactivos como pseudocomponentes del aceite [23]. La expresión tomada por muchos investigadores para la velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dC}{dt} = -k_p C^n \quad (7)$$

La estequiometría de la pirólisis puede variar ampliamente con las condiciones de reacción y la composición del aceite. La mayoría de las reacciones de pirólisis son endotérmicas; por lo tanto, la temperatura es el parámetro más importante en la pirólisis.

Para la combustión de coque, se tiene la siguiente fórmula [13][24]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_c P_{O_2}^a C^b \quad (8)$$

Donde C es la concentración del pseudocomponente a estudiar en la pirólisis y del coque para la combustión, P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno; a , b y n son los órdenes de reacción; y k es la constante de Arrhenius, la cual tiene por fórmula general:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (9)$$

Aquí k_{i0} es el factor de frecuencia de la reacción i , E_i la energía de activación para la reacción i , R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

La reacción de combustión se presenta en más de una fase; por lo tanto, es heterogénea. Este tipo de reacciones presentan dos características importantes: una transferencia de materia de los reactivos de una fase a la

otra para que puedan entrar en contacto y transformarse, y un equilibrio entre las fases. Este último aspecto es muchas veces ignorado al simular, por lo cual se tienen algunos errores de convergencia [25].

Para esto se utilizan cálculos a partir de la creación de celdas cinéticas virtuales (Virtual Kinetic Cell, VKC) las cuales modelan un sistema de medio poroso con múltiples fases de fluido en equilibrio termodinámico. Estas son tomadas como reactores (figura 4) [26].

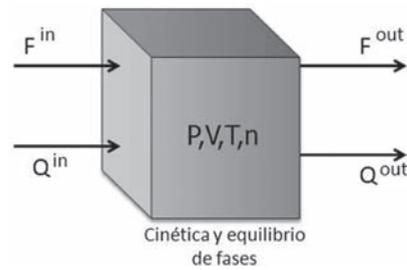


Figura 4. Reactor CSTR.

Por facilidad, se tratan tres fases: Aceite (o), agua (w) y gas (g), una fase sólida inmóvil y el medio poroso. Se asumirá también, que los componentes solo interactúan en solo dos fases: aceite y gas, puesto que los componentes en fase sólida solo existen en esa fase y la fase agua solo consiste de agua. La temperatura, presión y composiciones se mantienen constantes en las celdas.

Los balances de masa y energía de estas celdas se presentan, respectivamente como:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^{n_r} \gamma_{ik} r_k + \frac{F_i^{in} - F_i^{out}}{V}; i=1, \dots, n_c \quad (10)$$

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{k=1}^{n_r} (-\Delta H_k) r_k + \frac{H_i^{in} - H_i^{out} + Q^{ext}}{V} \quad (11)$$

Donde F_i^{in} y F_i^{out} son los flujos molares del componente i de entrada y de salida de la celda, respectivamente, r_k es la expresión de velocidad la reacción k ($k=1, \dots, n_r$), γ_{ik} es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción k , H_i^{in} y H_i^{out} son los flujos de entalpía de entrada y de salida respectivamente y Q^{ext} es un término de calor que se le entrega o se le retira al sistema debido a un calentamiento o enfriamiento externo.

Ahora, para calcular el equilibrio de fases, se trabajarán con dos métodos para calcular las propiedades en éste.

En el primero y también el más simple, el equilibrio entre la fase gaseosa y aceite es descrito por coeficientes de reparto de la siguiente manera:

$$K_i = \frac{X_{io}}{X_{ig}} \quad (12)$$

Donde X_{io} es la fracción molar del compuesto en la fase aceite y X_{ig} la fracción molar del compuesto i en la fase gaseosa.

Se hace la suposición de que los coeficientes de reparto solo varían con la presión y la temperatura de la siguiente manera:

$$K_i = \frac{a_1}{P} \exp\left(\frac{a_2}{T-a_3}\right) \quad (13)$$

Siendo a_1 , a_2 y a_3 constantes de correlación. Con estas ecuaciones, el problema se reduce a resolver la ecuación de Rachford-Rice para β , la fracción molar de gas dada por:

$$\sum_{i \in \{hc\}} (X_{ig} - X_{io}) = \sum_{i \in \{hc\}} \frac{C_i(K_i - 1)}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (14)$$

Sin embargo, la suposición de que los coeficientes de reparto solo varían con la temperatura y presión y no con la composición solo es válida para las regiones alejadas de regiones críticas. En el segundo método, el equilibrio es calculado a partir de una ecuación de estado cúbica como Peng-Robinson (PR) o Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Una condición necesaria en el equilibrio es que la fugacidad de cada componente sea la misma en ambas fases:

$$\hat{f}_i^o = \hat{f}_i^g; \quad i = 1, \dots, n_c \quad (15)$$

Las fugacidades son calculadas por medio de ecuaciones de estado anteriormente mencionadas partiendo de las variables de entrada: la concentración global de cada componente, presión y temperatura, de la siguiente manera:

1. Se calculan los coeficientes de reparto por medio de la ecuación de Wilson:

$$K_i = \left(\frac{P_c}{P}\right) \exp\left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)\right] \quad (16)$$

2. Se calculan las fracciones molares en cada fase por medio de las siguientes ecuaciones y junto con la

ecuación de Rachford-Rice:

$$X_{io} = \frac{C_i}{1 + (K_i - 1)\beta} \quad (17)$$

$$X_{ig} = \frac{K_i C_i}{1 + (K_i - 1)\beta} \quad (18)$$

3. Luego se calculan los factores de compresibilidad para cada fase por medio de las ecuaciones de PR o SRK.
4. Con el factor de compresibilidad se calculan las fugacidades de los componentes.
5. Si estas fugacidades calculadas son aproximadamente igual (tolerancia menor de 10^{-6}) entonces ya se pueden obtener los valores de fracciones molares de cada componente, volúmenes y cantidades de moles en cada fase.
6. Si no entran en el rango de tolerancia, entonces se deben calcular nuevos coeficientes de repartos y volver al paso numero dos:

$$K_i = \frac{\hat{f}_i^o}{\hat{f}_i^g} \quad (19)$$

Con el cálculo de propiedades en el equilibrio de fases por medio de los anteriores dos métodos, junto con las ecuaciones de balance de masa, energía y volumen vacío se construye un conjunto de ecuaciones diferenciales-algebraicas con las cuales se pueden representar mejor los procesos químicos y físicos de transporte de masa y energía en la reacción, puesto que tiene en cuenta las reacciones heterogéneas y el equilibrio de fases.

4. DISPERSIÓN

Una reacción heterogénea puede ser controlada por el transporte de masa difusivo de los reactivos entre las fases. Sin embargo, cuando una de las fases se encuentra fluyendo, entonces el transporte convectivo cobra importancia. La combinación de estos dos mecanismos de transporte es conocido como dispersión. Se define como la mezcla macroscópica causada por un flujo laminar disparejo en un medio real fijo [27]. Ésta depende tanto de las condiciones de flujo, como del fluido y las propiedades del medio[28].

La manera para estudiar este fenómeno experimentalmente es vertiendo una gota de una sustancia en un fluido; pasado un tiempo, esta gota se habrá desplazado una distancia y se habrá deformado (Figura 5).

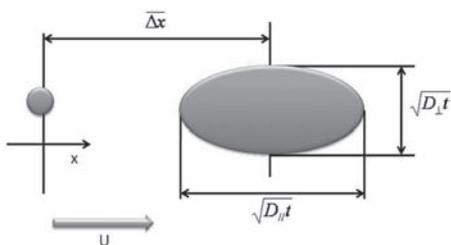


Figura 5. Dispersión

Como se muestra en la figura 5, la deformación es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo transcurrido, pero se puede ver que es diferente en un sentido y en otro. Esto se debe a la geometría del medio. En sentido paralelo al flujo la deformación es $\sqrt{D_{\parallel}t}$ mientras que en sentido perpendicular es $\sqrt{D_{\perp}t}$. Estos términos D_{\parallel} y D_{\perp} son conocidos como coeficientes de dispersión longitudinal y perpendicular respectivamente.

A continuación se muestran los mecanismos de dispersión presentes en medios porosos, los cuales son difusión molecular, dispersión de Taylor y dispersión geométrica.

La difusión molecular es un fenómeno de transferencia de masa debido a un gradiente de concentración en donde la materia se desplaza de una mayor concentración a una menor. Esto se debe a un movimiento aleatorio de las partículas, donde debido al espacio tenderán a estar donde puedan moverse más libremente, es decir, donde la concentración es menor (Figura 6)

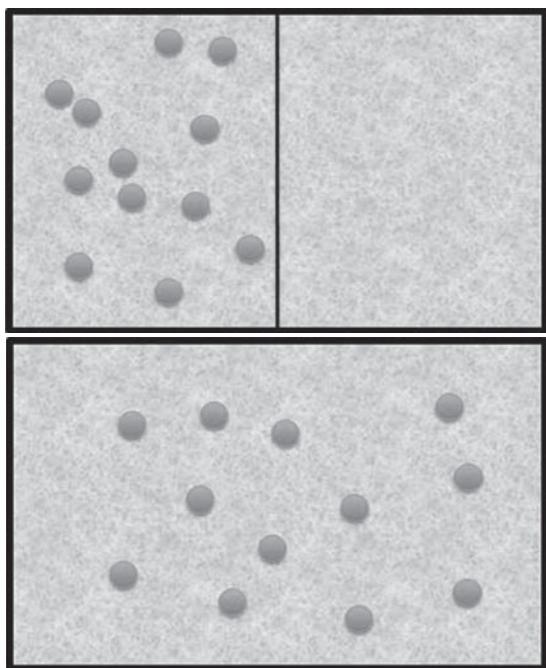


Figura 6. Difusión: Al eliminar la barrera la concentración tiende a homogeneizarse.

Este proceso está matemáticamente descrito por la primera ley de Fick:

$$J = -D_m \frac{\partial c}{\partial x} \bar{x} \tag{20}$$

Donde c es una concentración de soluto dado en g/cm^3 y D_m es el coeficiente difusivo expresado en cm^2/s . Esta fórmula, analizada en un elemento de volumen diferencial, está dada de la siguiente forma [29]:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \bar{x} \tag{21}$$

Los órdenes de magnitud para el coeficiente de difusividad son de $10^{-1} cm^2/s$ para gases a condiciones normales de presión y temperatura, de $10^{-5} cm^2/s$ para líquidos a $30\text{ }^{\circ}C$ y desde 10^{-6} hasta $10^{-20} cm^2/s$ para sólidos [30][31][35]. Estos valores se ven afectados en gran manera al cambiar la temperatura y presión a la que se encuentran las sustancias. Existe una expresión matemática que describe este cambio [31]:

$$\frac{D_{AB,1}}{D_{AB,2}} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{22}$$

Por otra parte, la forma de transporte real de sustancias gaseosas en la estructura porosa dependerá en gran medida del tamaño de los poros y de la presión a la que se encuentra el yacimiento. Si el recorrido libre de las partículas de gas es mucho mayor que el diámetro de los poros, entonces habrá muchas más colisiones de éstas con las paredes de los poros que entre sí. Esto se conoce como difusión de Knudsen (figura 7). Si el recorrido libre de las partículas es mucho menor que el diámetro del poro, entonces se presentarán mayor cantidad de colisiones gaseosas que entre las moléculas y las paredes del poro, donde se conoce a este tipo de difusión como global ordinaria (figura 8).

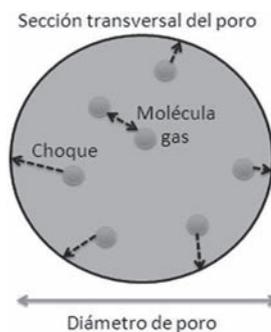


Figura 7. Difusión de Knudsen (pocas colisiones gaseosas, muchas colisiones molécula-pared)

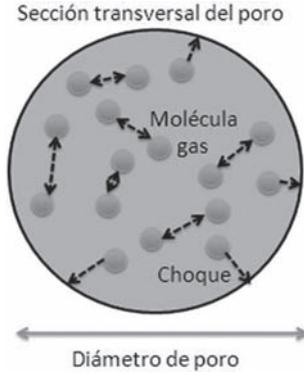


Figura 8. Difusión global ordinaria. (Muchas colisiones gaseosas, pocas moléculas- pared)

El coeficiente de difusividad de Knudsen está dado por la siguiente expresión [32]:

$$D_{K,A} = \frac{2}{3} \bar{d}_{\text{poro}} \sqrt{\frac{2KRT}{\pi M_A}} = 4850 \bar{d}_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (23)$$

En el yacimiento se encuentran poros de sección transversal no uniforme con trayectorias tortuosas a través de éste. Por lo tanto, el coeficiente de difusión debe ser multiplicado por un factor que tenga en cuenta la tortuosidad de estos caminos. Es entonces conveniente utilizar un término denominado difusividad efectiva de tal forma que el flujo de materia pueda ser considerado como si fluyese a través de un medio homogéneo equivalente:

$$D_{AB,ef} = \frac{D_{AB}}{F\phi} \quad (24)$$

Donde $D_{AB,ef}$ es la difusividad efectiva, D_{AB} es la difusividad molecular, F es un factor de resistividad eléctrica a la formación y ϕ es la porosidad [33].

Si se presenta el primer caso entonces se debe trabajar con la difusividad efectiva de Knudsen, la cual puede obtenerse de la siguiente expresión para un mismo sólido dado [34]:

$$\frac{D_{AB,ef}}{D_{KA,ef}} = \frac{D_{AB}}{D_{KA}} \quad (25)$$

El segundo mecanismo es la dispersión de Taylor. Un ejemplo ilustrativo de este tipo de dispersión es el de un flujo a través de una tubería, en el cual en un instante cero se le inyecta un impulso de masa

de soluto provocando una distribución de masa notoriamente concentrada en $r=0$ como se muestra en la figura 9.

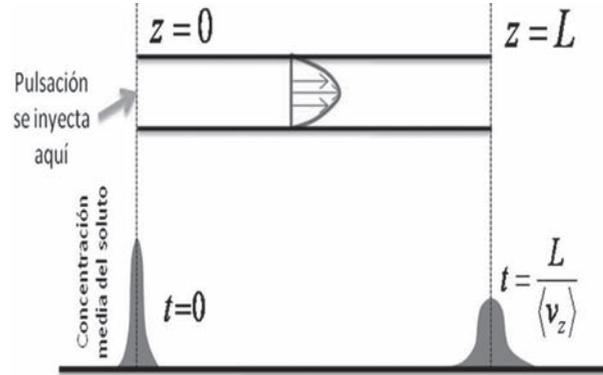


Figura 9. Dispersión de Taylor

Este tipo de sistemas es descrito por la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_A}{\partial t} + v_{z,\text{máx}} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \\ = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Donde ω_A es la masa del soluto, $v_{z,\text{máx}}$ es la velocidad máxima del fluido, r es la coordenada radial que está entre 0 en el centro del cilindro y R en las paredes de éste, y por último D_{AB} , el coeficiente de difusión del soluto A en el solvente B.

En esta ecuación el primer término de la izquierda representa la acumulación de materia del soluto A, el segundo la convección y a la derecha se encuentran los términos de difusión tanto en sentido radial como axial. Ésta se resuelve junto con las siguientes condiciones límites:

$$r = 0 \text{ y } r = R \rightarrow \frac{\partial \omega_A}{\partial r} = 0 \quad (27)$$

Estas condiciones expresan la simetría radial del perfil de fracción de masa y la impermeabilidad de la pared del tubo [35].

Pasado un tiempo, los efectos de gradiente de velocidades transversales al flujo y la difusión tienden a homogeneizar la concentración de soluto en un plano perpendicular a la velocidad de flujo como se muestra en la figura 10.

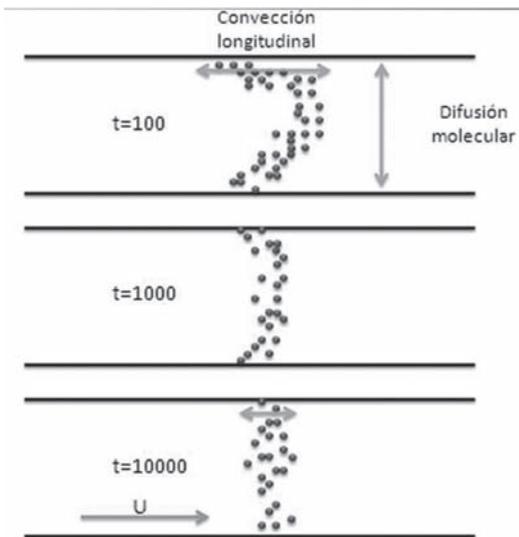


Figura 10. Homogeneización de la concentración en difusión de Taylor.

Este tipo de dispersión es la que se presentaría en un poro ideal. Por lo tanto, es útil para su estudio teórico.

Por último, en cuanto a tipos de difusión, se presenta la dispersión geométrica, la cual ocurre en medios de geometría compleja como la que se presenta en la figura 9, donde el flujo tiene bruscas variaciones de dirección. Estas diferentes direcciones permiten al fluido dispersarse macroscópicamente más rápido puesto que tiende a ocupar más volumen del medio, por lo cual predomina en los medios porosos en tres dimensiones a altas velocidades de flujo.

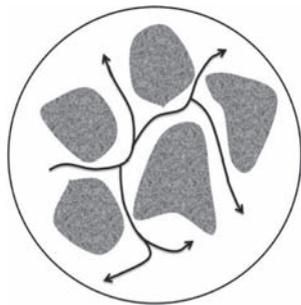


Figura 11. Dispersión geométrica

La dispersión geométrica cuenta con dos elementos básicos: el flujo y la presencia de una estructura geométrica aleatoria en la cual ocurre el desplazamiento.

Roux, uno de los investigadores de este fenómeno encontró la siguiente relación:

$$\frac{D_{geom}}{D_m} \propto \frac{\varepsilon^2 \xi}{d} Pe \quad (28)$$

Donde ε es una medida de variación con respecto a la velocidad media, ξ da una longitud de correlación espacial de velocidades y d es la apertura media de la fractura. Este modelo predice que el aporte al coeficiente dispersivo por parte de la dispersión geométrica es máximo a valores intermedios de Pe , máximo por parte de la difusión molar para Pe bajos y máximo para dispersión de Taylor para valores altos [36].

El modelo propuesto por Bear y Bachmat [37] para un tensor de dispersión, el cual es usualmente compuesto por términos de difusión y de convección es presentado a continuación:

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{pmatrix} \quad (29)$$

Estos coeficientes se presentan como la suma de los coeficientes de difusión y dispersión. Expresados de otra manera quedaría [38]:

$$D = K + E \quad (30)$$

Donde K es un término de difusión molecular y es el término de convección dentro de la dispersión. Reemplazando términos se obtienen las siguientes expresiones para un paquete de arenas de tamaño uniforme.

$$D_L = \frac{D_0}{F\phi} + 1,75 U d_p \quad (31)$$

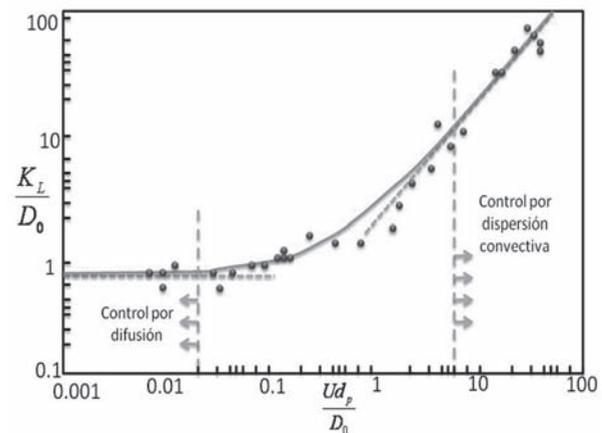


Figura 12. Coeficiente de dispersión longitudinal para arenas de tamaño uniforme [39].

$$D_T = \frac{D_0}{F\phi} + 0.055 U d_p \quad (32)$$

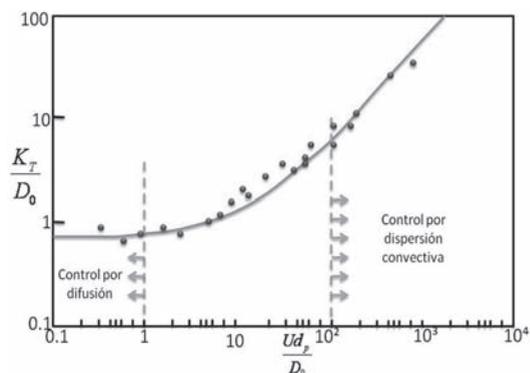


Figura 13. Coeficiente de dispersión transversal para arenas de tamaño uniforme [40][41].

Donde D_0 es el coeficiente de difusión molecular, U es la velocidad promedio del fluido y d_p diámetro de la partícula. Sin embargo, ocurre que en el yacimiento es poco probable encontrar una distribución uniforme de tamaño de arenas. Con lo cual, se debe hacer una corrección a la ecuación en el coeficiente del término convectivo en cuanto a las no-homogeneidades de esta distribución que será denotada como σ :

$$D_L = \frac{D_0}{F\phi} + 0.5 U\sigma d_p \quad (33)$$

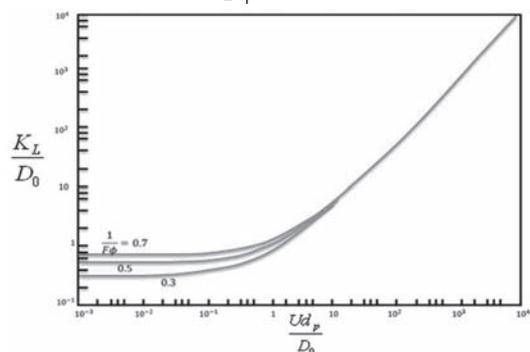


Figura 14. Coeficiente de dispersión longitudinal.

$$D_T = \frac{D_0}{F\phi} + 0.0157 U\sigma d_p \quad (34)$$

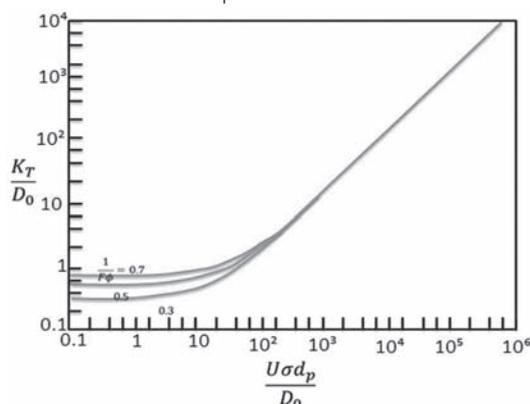


Figura 15. Coeficiente de dispersión transversal.

5. ALTERACIONES EN HIDROCARBUROS Y MEDIO POROSOS

La técnica, además de proporcionar el calor necesario para disminuir la viscosidad y densidad del aceite para que se pueda mover fácilmente, también causa cambios en los hidrocarburos puros presentes [42] y en la matriz rocosa [43] cuando es expuesto a vapor a temperaturas por encima de los 200 °C por largos periodos de tiempo.

Durante la aplicación de la CIS se pueden producir grandes cantidades de gases contaminantes como lo son el H_2S y el CO_2 [44]. La acuatermólisis de compuestos organosulfurados del aceite es una importante fuente de H_2S y su hidrólisis puede contribuir a la producción de CO_2 [45]. No obstante, este problema se puede solucionar de manera natural si el medio tiene dentro de su composición, $CaCO_3$ para que reaccione con el H_2S y así formar compuestos menos peligrosos como sulfatos de calcio y ácidos carboxílicos. De esta manera se elimina el mayor contaminante de la fase gas.

Un factor importante en las transformaciones químicas de estos hidrocarburos también son los metales que se encuentran en la formación, puesto que pueden catalizar el proceso. El efecto de estos se ha encontrado que es de la siguiente forma: $Cu > V > Fe > Cr \approx Zn > Ni$. Al parecer este efecto está relacionado con su capacidad de deshidrogenación [46].

En cuanto a los cambios ocurridos a la matriz rocosa, ocurren fenómenos de hinchamiento de las arcillas al contacto con el agua y de descomposición térmica de algunos minerales presentes.

5.1. EFECTO DEL AGUA Y VAPOR SOBRE LAS ARCILLAS

Las arcillas tienen una alta capacidad de intercambio catódico que las caracteriza. Por lo cual, son afines con agua y otros compuestos polares presentes en el aceite.

En algunos casos, ocurre un fenómeno en el cual estas arcillas se hinchan debido a un desplazamiento en el equilibrio de absorción. El proceso de hinchamiento ocurre cuando cierto tipo de arcillas, dependiendo de su estructura mineral [47], como por ejemplo montmorillonitas o illitas, entra en contacto con agua fresca, salmuera o agua condensada. Este proceso junto con la migración de finos puede causar una significativa reducción en la permeabilidad intrínseca de los poros y puede llegar a causar taponamiento [48].

Sin embargo, en algunos casos, los componentes orgánicos asociados con las arcillas y algunos componentes pesados del crudo son los compuestos que se absorberán preferencialmente, lo cual crea una especie de barrera que impide la absorción del agua y de esta forma se elimina el hinchamiento de éstas [49].

5.2. DESCOMPOSICIÓN DE MINERALES

Bajo cierta temperatura y en una atmósfera inerte, minerales como pirita FeS_2 y carbonatos como siderita FeCO_3 , magnesita MgCO_3 y dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sufren procesos de descomposición. Lo anterior se muestra en la figura 16:

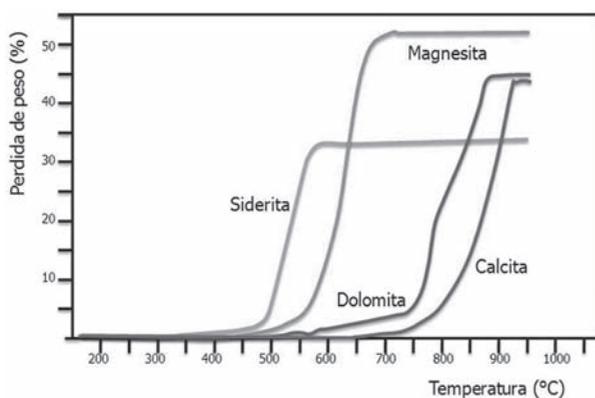


Figura 16. Análisis termogravimétrico de siderita, magnesita, dolomita y calcita en aire.

Sin embargo, la descomposición se presenta de una manera distinta en sistemas cerrados y abiertos, como por ejemplo, fluido en movimiento a través de la matriz rocosa. En un sistema cerrado, a medida que la presión aumenta, el grado de descomposición aumenta, el cual está en función de la presión parcial de dióxido de carbono (CO_2) en el caso de los carbonatos; mientras que en un sistema abierto, el equilibrio químico cambia constantemente y favorece la degradación de los compuestos.

En presencia de vapor, el proceso de descomposición ocurre a menores temperaturas que en presencia de una atmósfera inerte. La pirita reacciona a 300 °C para producir óxidos de hierro, H_2S e incluso H_2 . Si la piedra caliza es expuesta durante un largo periodo de tiempo a vapor a 300 °C a 8.5 MPa , una gran cantidad de dióxido de carbono puede ser producida [50].

También ocurren algunas transformaciones reversibles a algunos minerales total o parcialmente deshidratados al calentarse. Este es el caso del yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que

a presión atmosférica y alrededor de los 70 °C produce hemihidratos $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Alrededor de 100 °C se transforma en anhidrato CaSO_4 .

6. CONCLUSIONES

Existen varias reacciones que ocurren durante el proceso de combustión in situ: cinco de oxidación a bajas temperaturas, tres de pirólisis a temperaturas intermedias y dos a altas temperaturas.

La combustión in situ requiere un estudio completo de las reacciones que involucran y de los fenómenos de transporte que ocurren en la técnica. Por esto es de vital importancia estudiar no solo la cinética sino también la termodinámica de las reacciones además de fenómenos de transferencia.

A medida que la temperatura aumenta, la velocidad de reacción y la difusión aumentan. No obstante, es la primera la que crece más rápidamente. Por lo tanto, en el régimen de alta temperatura de la técnica, la difusión y dispersión puede llegar a tener una importancia incluso mayor que la cinética en la velocidad con la que ocurre el proceso.

El medio tiene una gran implicación en el desarrollo del proceso, en cuanto a que los minerales y arcillas presentes pueden tanto catalizar como retrasar y hasta inclusive detener el frente de combustión.

La técnica tiene una gran cantidad de factores que influyen en su desempeño. Entre ellos están la temperatura, presión, componentes en el crudo, la velocidad de inyección, los componentes de la matriz porosa, factores del medio, etc.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SARATHI, S. Partha. "In Situ Combustion Handbook, Principles and Practices". BDM petroleum technologies. Oklahoma. January, 1999.
2. YATTE Fabián, MUÑOZ Samuel. "Una nueva Mirada a la combustión in-situ: tratando de romper un viejo paradigma". Revista Fuentes: el Reventón Energético. Vol. 9 N° 1 de 2011 – Ene/Jun – pp 41/56.
3. PARIS DE FERRER, Magdalena. "Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos. Segunda edición. Capítulo 9.

4. CADY, G. V., HOFFMAN, S.J., SCARBOROUGH, R. M., "Silverdale Combination Thermal Drive Project" General Crude Oil Co. 1980.
5. S. BOUSAID. Texas A&M U. College Station, Tex., H.J. RAMEY, JR. Standfor U. Stanford, Calif. "Oxidation of Crude Oil in Porous Media". *Transactions* Volume 243. 1958
6. J. STIPANOV. A Kinetic Model of the Hydrocarbon Fraction Reactions During the Low-and High-Temperature Oxidation of Athabasca Bitumen. University of Calgary. 1999.
7. FASSAHI, M. R., BRIGHAM, W. E., RAMEY, H. J. Jr., "The Reactions Kinetics of In-Situ Combustion". The 55th annual fall technical conference and exhibition of society of Petroleum Engineering of AIME. Dallas, Texas. SPE9454, 1980.
8. J. D. M. BELGRAVE, R. G. MOORE, M. G. URSENBACH, D. W. BENNION. "A Comprehensive Approach to In- Situ Combustion Modeling" The University of Calgary, Chemical and Petroleum Engineering. April 1993.
9. M. R. FASSIHI, W. E. BRIGHAM, H. J. RAMEY JR. "Reaction Kinetics of In Situ Combustion: Part 1- Observations". SPE, Stanford U.
10. D. D. MAMORA, H. J. RAMEY JR, W. E. BRIGHAM, L. M. CASTANIER. "Kinetics of In Situ Combustion". 1993
11. J. G. BURGER, B.C. SAHUQUET. "Chemical Aspects of In-Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics". Institut Francais du Pétrole Rueil-MalMaison, France. October, 1972.
12. MEYERS, K. O., M. R. FASSIHI and P. F. BASILE, "Low Temperature Oxidations of Viscous Crude Oils" paper SPE 15648, presented at the 61st Annual Technical Meeting of SPE, October 5 – 8, 1986.
13. ADEGBESAN, K. O., J. K. DONNELLY, R. G. MOORE and D.W. BENNION, "Low Temperature Oxidation Kinetic Parameters for In Situ Combustion Numerical Simulation", SPE Reservoir Engineering, (November 1987), 573 – 582.
14. SEVERIN, D. , O. GLINZER, H. KILLESREITER and H. J. NEWMAN, "The Quiet Oxidation of a Crude Oil and the Effect on its Viscosity", Erdol und Kohl-Erdgas, 36 (3), march 1983, 127-130.
15. BABU, D. R. AND D. E. Cormack, "Effect of Low Temperature Oxidation on the Viscosity of Athabasca Bitumen", Can. J. Chem. Eng. , 62, Aug. 1984, 562 – 564.
16. D. GUTIERREZ, R. G. MOORE, S. A. MEHTA, M. G. URSENBACH, F. SKOREYKO. "The Challenge of Predicting Field Performance of Air Injection Projects Based on Laboratory and Numerical Modelling". Computer Modelling Group Ltd. University of Calgary.
17. R. G. MOORE "New Strategies for In Situ Combustion". University of Calgary. October 1993.
18. BURGER, J. SORIEAU, P. "Thermal Methods of oil Recovery". Paris, Editions Technip 1985.
19. W. R. SHU, K. J. HARTMAN. "Thermal Visbreaking of Heavy Oil During Steam Recovery Processes". Soc. Pet. Eng. 1986.
20. VENKATESAN V. N., SHU W. R. "Alteration in Heavy Oil Characteristics During Thermal Recovery". Mobil Research and Development Corp. Dallas, Texas.
21. JOYA Diana. "Reacciones químicas en procesos de combustión in situ". Grupo de recobro mejorado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Diciembre 2010.
22. LEVENSPIELO. "Chemical Reaction Engineering" Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, USA. Second Edition.
23. SMITH, J.M. VAN NESS, H.C. ABBOTT, M. M. "Introducción a la termodinámica en ingeniería química". p. 200.
24. PAULING L.: The Chemical bond, Cornell U. Press, Ithaca, N.Y. (1967) 59-63, 118-124.
25. J. M. COULSON, J. F. RICHARDSON, D. G. PEACOCK. "Chemical Engineering" Volume Three, Second Edition. Pergamon Press, Oxford, England.
26. S. A. ABU-KHAMSIN, W.E. BRIGHAM, H. J. RAMEY JR. "Reaction Kinetics of Fuel Formation for In-Situ Combustion". Soc. Pet. Eng. 1988.

27. HAYASHITANI, M. *et al.*: “Thermal Cracking Models for Athabasca Oil Sands Oil” paper SPE 7549 presented at the 1978 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Oct. 1-3.
28. M. R. ISLAM, NOVA/Husky Research; A. CHAKMA, U. of Calgary; S.M. FAROUQ ALI, U. of Alberta. “State-of-the-Art of In-Situ Combustion Modeling and Operations. Soc. Pet. Eng., 1989.
29. M. R. KRISTENSEN, SPE, Technical U. of Denmark; M. G. GERRITSEN, SPE, Stanford U; P.G. THOMSEN, M. L. MICHELSEN, E. H. STENBY, SPE, Technical U. of Denmark. “Impact of Phase Behavior Modeling on In-Situ Combustion Process Performance”.
30. PRIYANKA JAIN, ERLING H. STENBY, NICOLAS VON SOLMS, “Compositional Simulation of In-Situ Combustion EOR: A Study of Process Characteristics”. Technical Uiversity of Denmark. 2010.
31. NIEMANN E. H., GREENKORN R. A., ECKERT R. E. “Dispersion During Flow in Nonuniform, Heterogeneous Porous Media”. Purdue University. Lafayette, Indiana.
32. H. A. DEANS. “A Mathematical Model For Dispersion in The Direction of Flow in Porous Media”.
33. ABRAHAM K. JOHN, SPE, LARRY W. LAKE, SPE, STEVEN L. BRYANT, SPE, JAMES W. JENNINGS, SPE. “Investigation of Field Scale Dispersion” The University of Texas Austin. 2008.
34. CRISTIE J. GEANKOPLIS. “Transport process and Unit Operations”. University of Minnesota. Third Edtion. Prentice Hall International.
35. YUNUS A. CENGEL. “Transferencia de Masa y Calor”. Capítulo 14: Transferencia de Masa.
36. J. F. IZQUIERDO, F. CUNILL, J. TEJERO, M IBORRA, C. FITÉ. “Cinética de las reacciones químicas”. Universitat de Barcelona. Ediciones de la universitat de Barcelona. 2004.
37. RAMAN K. JHA, STEVEN L. BRYANT, LARRY W. LAKE, “Effect of Diffusion on Dispersion”. The University of Texas Austin.
38. R. E. TREYBAL. ”Operaciones de Transferencia de Masa”. Segunda edición. McGraw-Hill.
39. R. BYRON BIRD. “Fenómenos de transporte”. Segunda edición. México: Limusa Waley, 2006.
40. BOSCHAN ALEJANDRO. “Estudio del transporte y de la dispersión en los medios fracturados”. Tesis doctoral de la Universidad Pierre y Marie Curie. 5 septiembre 2007.
41. BEAR, J AND BACHMAT, Y., “Transport Phenomena in Porous Media – Basic Equations”, presented at the NATO advanced Study Institute on Mechanics of Fluids in Porous Media, Newark, Delaware, 1982.
42. PERKINS, T.K. AND JOHNSTON, O.C. ,”A review of Diffusion and Dispersion in Porous Media” Soc. Pet. Eng. J., March, 1963, 70 – 84.
43. SAFFMAN, P.G.: “Dispersion in Flow Through a Network of Capillaries”, Chem. Eng. Sci. 1959, Vol. 11, 125.
44. GRANE, F.E., GARDNER, G.H.F.: “Measurements of Transverse Dispersion in Granular Media”, Jour. Chem. Eng. Data, 1961, Vol. 6, 283.
45. BLACKWELL, R. J.: “Laboratory Studies of Microscopic Dispersion Phenomena”, Soc. Pet. Eng. Jour, March, 1962, 1.
46. VENKATESAN, V. N., and SHU, 2. R. “Alteratuibs of heavy oil characteristics during termal recovery” *Annu. Meeting of Petroleum Soc. CIM, Petroleum Soc. CIM Paper No.84 -35 – 108*, June 1984.
47. AKSTINAT, M. H. “Gas Evolution and Change of Oil Composition During Steam Flooding of Oil Reservoirs” J. Petroleum Geol., Vol. 5, p. 363 – 388, 1983.
48. MONIN, j. c. and AUDIBERT, A., “Alterations of Heavy Crudes Under High Pressure Steam Conditions” *Amer. chem. Soc., Div. Petroleum Chem., Preprints*, Vol. 29, No.4, p. 1223-1231, 1984.
49. HYNE, J. B. *et al.* “Aquathermolysis of Heavy Oil” *Second internation. conf., The Future of Heavy Crude and Tar Sands*, McGraw Hill, New York, p. 404 – 411, 1984.
50. CONNOR, J.E., Jr, ROTHROCK, J.J., BIRJHIMER, E. R., and LEUM, L. N. “Fluid Cracking Catalyst

- Contamination. Some Fundamental Aspects of Metal Contamination,” *Industri. Eng. Chem.*, Vol. 49, p 276-282, 1957.
51. Z. ZHOY, W. D. GUNTER, B. KADATZ, S. CAMERON. “Effect of Clay Swelling on Reservoir Quality” Alberta Research Council. 1993.
52. CIVAN, F., KNAPP, R. M., ”Effect of Clay Swelling and Fines Migration on Formation Permeability” SPE Production Operations Symposium, 8 -10 March 1987, Oklahoma City Oklahoma.
53. GRIM, R. E., “Clay Mineralogy”, McGraw Hill, New York, 1986.
54. SAHUQUET, B., CORRE, B. “Injection de vapeur en milieu carbonaté fissuré. Pilote de Lacq Supérieur”. Second europ. Symp., Enhanced Oil Recovery, Editions Technip, Paris, 1982.

Recepción: 26 de noviembre de 2012

Aceptación: 18 de diciembre de 2012