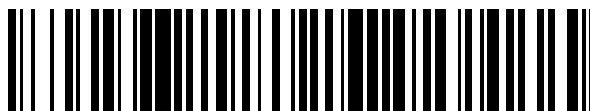


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 005**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/92** (2006.01)

**E21B 17/18** (2006.01)

**E21B 36/00** (2006.01)

**E21B 43/24** (2006.01)

**E21B 43/243** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2008 E 08874975 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2334902**

54 Título: **Composiciones para la reducción de la viscosidad del petróleo por emisión de gas para estimular la capa productiva de un yacimiento de petróleo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.01.2014**

73 Titular/es:

**TCTM LIMITED (100.0%)  
Industriestrasse 26  
9491 Ruggell, LI**

72 Inventor/es:

**ALEXANDROV, EUGENY NIKOLAEVICH;  
LEMENOVSKI, DMITRY ANATOLJEVICH y  
KOLLER, ZDENEK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 438 005 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones para la reducción de la viscosidad del petróleo por emisión de gas para estimular la capa productiva de un yacimiento de petróleo

5 Antecedentes de la invención

10 La invención está dirigida a un sistema químico de composiciones para la emisión de gases y disminución de la viscosidad (GEOVDC) para estimular la capa productiva de un yacimiento de petróleo, es decir, composiciones para el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, más específicamente para iniciar una reacción química en la zona de la capa productiva del yacimiento de petróleo para producir calor y emitir gases de manera que se mejore la extracción del petróleo. La invención está dirigida además a un procedimiento para el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo por medio de este sistema químico.

15 La extracción de petróleo de un yacimiento de petróleo empieza habitualmente con procedimientos de recuperación que utilizan presión subterránea en el yacimiento del petróleo, que obligarán al petróleo a subir a la superficie. A lo largo de la vida del pozo de petróleo la presión disminuye y se hace necesario utilizar otros procedimientos de extracción, tales como la utilización de bombas o la inyección de agua, gas natural u otros gases en el pozo de petróleo para impulsar el petróleo a la superficie. Cuando estos procedimientos de recuperación ya no son eficaces, el yacimiento de petróleo contiene habitualmente considerables cantidades de petróleo encerrados en pequeñas cavidades o poros de las rocas o formaciones de arena.

25 Para recuperar también estas cantidades restantes de petróleo, se han utilizado procedimientos terciarios de recuperación de petróleo que principalmente tienen el objetivo de reducir la viscosidad del petróleo. Un procedimiento habitual consiste en inyectar vapor caliente en el pozo de petróleo para calentarlo y reducir, por lo tanto, su viscosidad. No obstante, este procedimiento es eficiente solamente hasta una profundidad aproximada de 1 km, puesto que de otra manera el vapor caliente se enfría en su descenso antes de alcanzar la zona productiva. Además, con este procedimiento son necesarios de 3 a 5 meses de inyección de vapor caliente para calentar la zona productiva. De manera alternativa, se pueden inyectar tensoactivos o disolventes en el pozo de petróleo para lixiviar el petróleo. Estos procedimientos, no obstante, tienen la desventaja de que el petróleo extraído estará contaminado por estos productos químicos, de manera que son necesarios esfuerzos y costes adicionales para recuperar el petróleo.

35 Un procedimiento terciario adicional para la recuperación de petróleo se caracteriza por el hecho de que se inicia una reacción química en la zona productiva del yacimiento de petróleo para producir gases calientes que calientan el petróleo en dicha zona productiva para reducir su viscosidad y favorecer la recuperación del petróleo al incrementar la presión en el pozo de petróleo.

40 En las solicitudes rusas de patente RU 2 100 583 C1, RU 2 126 084 C1 y RU 2 153 065 C1 se dan a conocer composiciones de combustibles y oxidantes (FOC) que son capaces de producir gases calientes después de iniciar una reacción química. Estas composiciones están destinadas a ser introducidas en el pozo de petróleo de un yacimiento petrolífero para un tratamiento termoquímico de la zona productiva. Estas composiciones químicas son soluciones acuosas que contienen grandes cantidades que llegan al 60% de la masa o superiores de nitrato amónico,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Los otros componentes de estos FOC son, por ejemplo, glicerina, ácido nítrico, carbamida, permanganato potásico, ácido acético, metacarboran isopropilo y acetilsalicilato. Después de la inyección del FOC en el pozo de petróleo, se inicia la combustión provocando la explosión de una espoleta. La descomposición de 1 kg de FOC tiene como resultado la emisión de una cantidad de calor aproximada de 500-1000 kcal.

50 Estos FOC contienen un exceso de oxígeno y, por lo tanto, tienen un carácter sustancialmente oxidante, de manera que con la mezcla de petróleo se crea una composición explosiva. Además, las soluciones acuosas que contienen cantidades grandes de nitrato amónico son explosivas si el contenido de agua se encuentra por debajo de una cantidad crítica de aproximadamente 16-18 % de la masa. Por lo tanto, a efectos de seguridad en la manipulación de dichas composiciones, el contenido de agua se encuentra por encima del 26-28% de la masa. No obstante, al incrementar el contenido de agua se hace cada vez más difícil conseguir una reacción estable con una alta emisión de calor.

60 En el documento RU 2 194 156 C1, el FOC contiene principalmente el producto de reacción de ácido nítrico con una alcanolamina, alquil amina o alquil poliamina y hasta 2,0 a 35,0 % de la masa de un nitrato inorgánico, tal como nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico o nitrato cálcico. Con esta composición se ha conseguido una manipulación más segura, dado que la cantidad de nitrato amónico se puede reducir sustancialmente.

65 El documento US 6488086 B1 da a conocer el tratamiento térmico químico de una formación productiva que comporta el bombeo de un compuesto oxidante de combustible (COC) en una zona de tratamiento de la formación productiva e introduciendo un iniciador de la combustión en la zona de tratamiento. El iniciador de la combustión es una composición sólida o líquida que tiene una base compuesta de un hidruro metálico y/o un hidruro metálico de un

metaloide.

No obstante, con la forma habitual de ignición del FOC por medio de la explosión de una espoleta, a efectos de seguridad, se puede poner en ignición solamente una masa máxima de 1 a 2 toneladas. Después de la descomposición del FOC, facilitado con una masa de 1 a 2 toneladas, se tiene que repetir toda la operación de suministro de FOC y de inserción de una carga de inicio, de manera que en un pozo de petróleo con una profundidad de 1 a 2 km no se pueden hacer reaccionar por día más de unas 10 toneladas de FOC. Si la profundidad del pozo de petróleo es de 3 a 4 km, la cantidad de FOC a reaccionar por día con este procedimiento disminuye aproximadamente a unas 5 toneladas. Por lo tanto, la magnitud del calentamiento de la zona productiva y, por lo tanto, la eficacia de este procedimiento son limitadas.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer materiales mejorados y un procedimiento mejorado para superar las limitaciones de la técnica anterior, incrementando considerablemente la cantidad de calor generado en la zona productiva de un pozo de petróleo, permitiendo de esta manera una exploración rentable de las reservas de petróleo.

Resumen de la invención

El objetivo antes mencionado es solucionado al prever un sistema químico para tratamiento térmico de una reserva de petróleo al iniciar una reacción química en una zona productiva del yacimiento de petróleo, en el que el sistema químico comprende, como mínimo, las dos composiciones siguientes:

una composición que genera un gas térmico (TGEC), que es una solución acuosa o suspensión que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di  $C_{2-6}$  alquil hidrazinas y nitrato de 1,2-di  $C_{2-6}$  alquil hidrazinas, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico y acetamida, aducto de ácido nítrico y acetonitrilo, aducto de ácido nítrico y urea, nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico, nitrato cálcico, nitratos de mono, di y tri  $C_{1-5}$  alquil amina, nitratos de mono, di y tri  $C_{1-5}$  alcohol amina,  $C_{2-6}$  alquilen diamina mono y dinitratos y poli  $C_{1-5}$  alquilen poliamina polinitratos; y un estabilizante iniciador de reacción (RIS) que es un líquido y comprende, como mínimo, compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en:

- borohidruros de metal  $MBH_4$ , en el que M es Li, Na ó K;
- aminoboranos  $(R^1R^2R^3)N-BH_3$ , en el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente hidrógeno o  $C_{1-10}$  alquilo, o en el que  $R^1$  es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno;
- dialquilaluminatos  $MAIH_2R^1R^2$ , en el que M es Li, Na ó K, y  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente  $C_{1-10}$  alquilo;
- aminoalanos  $(R^1R^2R^3)N-AlH_3$ , en el que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente hidrógeno o  $C_{1-10}$  alquilo; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.

En la presente invención se utilizan dos composiciones diferentes para iniciar reacciones químicas en el yacimiento de petróleo, especialmente en la zona productiva del pozo de petróleo. Estas dos composiciones son introducidas separadamente en el pozo de petróleo, de manera que establecen contacto en el propio lugar, en el que debe tener lugar la reacción química. Esta o estas reacciones son principalmente reacciones exotérmicas que producen grandes cantidades de calor y gases, aumentando la temperatura del petróleo, de manera que se reduce la viscosidad del mismo y se mejora su extracción. Como resultado adicional de las reacciones, la presión en la zona productiva aumenta, de manera que se favorece la recuperación del petróleo. Además, la presión incrementada crea fracturas en la formación, de manera que se mejora adicionalmente la recuperación del petróleo.

La primera composición es designada "composición que genera gas térmico (TGEC)" y contiene la cantidad principal de compuestos químicos que producen gases calientes después de iniciar una reacción química. La segunda composición es designada "estabilizante iniciador de reacción (RIS)" y tiene la función de iniciar y mantener las reacciones que producen calor y gas. El TGEC y el RIS son ambos líquidos, que pueden ser introducidos dentro del yacimiento de petróleo por medio de bombas. Si los compuestos realizados no son líquidos en sí mismos, se utilizan como soluciones o suspensiones en un disolvente apropiado. Si el TGEC y el RIS son suspensiones, su viscosidad es tal que son todavía bombeables y pueden ser bombeados dentro del pozo de petróleo a una proporción que llega a 4-8 litros por segundo.

Son ejemplos específicos de compuestos que pueden ser utilizados para el TGEC los nitratos de mono-, di- y trietanolamina, nitratos de mono-, di- y trietilamina, polinitratos de polietileno poliamina, mononitrato de etileno diamina, dinitrato de etileno diamina, mono- y dinitratos de alquilen diamina.

Para el TGEC es preferible utilizar una solución acuosa o suspensión que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di  $C_{2-6}$  alquil hidrazina y nitratos de 1,2-di  $C_{2-6}$  alquil hidrazina, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico acetamida, aducto de ácido nítrico y urea y aducto de ácido nítrico acetonitrilo.

## ES 2 438 005 T3

- 5 El TGEC es preferentemente el producto de reacción de hacer reaccionar ácido nítrico con los compuestos de amino respectivos, tales como hacer reaccionar hidrazina con ácido nítrico, obteniendo nitrato de hidrazina. Al hacer reaccionar el ácido nítrico con estos compuestos amino, se obtienen los correspondientes compuestos de nitrato o de ácido nítrico.
- Si el TGEC contiene uno o más de nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico o nitrato cálcico, estos nitratos están contenidos en el TGEC con un máximo del 50% de la masa, preferentemente no más del 30% de la masa.
- 10 El valor del pH del TGEC es preferentemente de 3 a 14 dependiendo de las composiciones de RIS y TGEC. Es preferible además que la mezcla de TGEC y RIS tenga un valor de pH <7.
- Para los aminoboranos, dialquilaluminatos y aminoalanos antes mencionados, es preferible que las fracciones alquilo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> sean metilo o etilo.
- 15 Si se utiliza aluminio o una aleación de aluminio con magnesio para el RIS, el aluminio o aleación de aluminio puede ser utilizado como material fino dispersado, pirofórico, que tiene preferentemente un tamaño de partículas de 1 µm aproximadamente o menos y/o en forma de gránulos, que tienen preferentemente el tamaño de partículas aproximado de 0,1 a 5 mm, más preferentemente 1 a 2 mm.
- 20 Si la temperatura del pozo de petróleo ha alcanzado aproximadamente 250-300°C, se puede introducir una suspensión de dicho aluminio o aleación de aluminio con magnesio granular en un disolvente orgánico en el pozo de petróleo.
- 25 El aluminio es oxidado en una reacción exotérmica para facilitar óxido de aluminio, en la que 5 kg de Al producen una energía térmica de aproximadamente 50.000 Kcal. Por ejemplo, para incrementar la temperatura del 1 kg de formación de capa productiva en 100°C se tiene que facilitar una energía térmica de aproximadamente 20 Kcal, de manera que el incremento de temperatura de 1 kg de petróleo en 100°C requiere una energía térmica aproximada de 50 Kcal.
- 30 La oxidación de aluminio tiene como resultado la formación de partículas de óxido de aluminio que se deposita en las fracturas formadas en la zona productiva, reteniéndolas abiertas, de manera que se mejora adicionalmente la extracción del petróleo.
- 35 Para preparar la solución o suspensión del RIS se puede utilizar cualquier disolvente apropiado. Dependiendo de los materiales utilizados como RIS este disolvente apropiado puede ser agua o un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en petróleo, ligroína, trementina mineral "white spirit", queroseno y nafta. Si se utilizan, por ejemplo, borohidruros o aminoboranos metálicos para el RIS, se puede utilizar agua con un valor pH >7 como disolvente. Para conseguir dicho pH, se pueden añadir amoniaco o un hidróxido de un metal alcalino. Si se utiliza un material que reacciona con agua, se pueden utilizar uno o varios de los disolventes orgánicos anteriores.
- 40 Al inicio del tratamiento termoquímico de un pozo de petróleo, se utiliza habitualmente RIS con un porcentaje de masa de 5-7 % con respecto a la masa de TGEC inyectada en el pozo de petróleo. Después de que las reacciones químicas se han iniciado, es suficiente utilizar aproximadamente 1 % de masa de RIS con respecto a la masa de TGEC. Con el sistema químico de la presente invención es posible hacer reaccionar hasta varios cientos de toneladas de material por día en la zona productiva de un yacimiento de petróleo, siendo ello, aproximadamente 50-100 veces la cantidad de material que se puede hacer reaccionar por día con los sistemas y procedimientos conocidos hasta el momento. Esto se puede conseguir al bombear de manera continua el TGEC dentro del pozo de petróleo y bombear separadamente el RIS en el pozo de petróleo, de manera que el RIS puede ser bombeado de manera continua o intermitente. En el caso de que la temperatura en el lugar de reacción se encuentre en un rango de unos 200-300°C o superior, la introducción del RIS se puede interrumpir, dado que a dichas temperaturas, el TGEC reaccionará de manera estable y sin ignición adicional. Por debajo de unos 180-200°C se debe reanudar la inyección de RIS.
- 45
- 50
- 55 En contraste con el FOC utilizado en la técnica anterior, el TGEC de la presente invención no contiene un exceso de oxígeno y, por lo tanto, no se crea carácter oxidante, de manera que no se forma composición explosiva con la mezcla de petróleo. La descomposición de 1 kg de TGEC resulta en la emisión de una cantidad de calor determinada de 1000-3200 kcal.
- 60 Con el sistema químico de la presente invención es posible producir más calor por unidad de tiempo y, por lo tanto, se puede mejorar la eficiencia del proceso de recuperación del petróleo, dado que es la primera vez que se puede mantener una reacción constante y continua al bombear de manera continua materiales reactivos en un pozo de petróleo. Hasta el momento, era opinión general de que no era posible iniciar y mantener una reacción estable continua de dichas cantidades tan grandes de materiales reactivos en un pozo de petróleo. Con el GEOVDC de la presente invención, resulta posible además recuperar petróleo asimismo de yacimientos de petróleo que contienen
- 65

principalmente petróleo altamente viscoso, que no podría ser recuperado de manera eficiente con los procedimientos conocidos hasta el momento.

5 En una realización preferente de la presente invención, el RIS ó TGEC pueden contener adicionalmente una o varias sales solubles de metales de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V. Estos metales son capaces de catalizar una oxidación del petróleo, de manera que se puede producir calor adicionalmente. Estas sales de metales están contenidas en el RIS en una cantidad no superior a 10 % de la masa con respecto a la masa total del RIS.

10 Son sales de metales especialmente preferentes  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(SO_4) \cdot 6H_2O$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $Co(NO_3)_3$ ,  $NH_4VO_3$ ,  $NaVO_3$  y  $KVO_3$ .

15 A continuación se facilita un resumen de las proporciones preferentes de componentes contenidos en el GEOVDC comprendiendo el TGEC y RIS, en la que las proporciones son expresadas en % de masa con respecto a la masa combinada de reactivos contenidos en el TGEC y RIS, pero sin los disolventes utilizados para preparar las soluciones o suspensiones respectivas.

Tabla

Los componentes de TGEC: 1. nitrato de hidrazina 2. nitrato de 1,1-di C <sub>2-6</sub> alquil hidrazinas y nitrato de 1,2-di C <sub>2-6</sub> alquil hidrazinas, tal como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina 3. nitrato de guanidina 4. aducto ácido nítrico y formamida 5. aducto de ácido nítrico y acetamida 6. aducto de ácido nítrico y acetonitrilo 7. aducto de ácido nítrico y urea	30-70 % de la masa
Los componentes de TGEC: 1. nitratos de mono-, di- y trietanolamina, 2. nitratos de mono, di y tri C <sub>1-5</sub> alquil amina, tales nitratos de mono-, di- y trietanolamina 3. polinitratos de polietilen poliamina	si existe 10 % de la masa como mínimo
Los componentes de TGEC: 4. mono y dinitratos de C <sub>1-5</sub> alquiliden diamina, tales como mononitrato de Etilendiamina o dinitrato de Etilendiamina	30-70 % de la masa
Los componentes de RIS: 1. borohidruros de metal MBH <sub>4</sub> 2. aminoboranos (R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> )N·BH <sub>3</sub> 3. dialquilaluminatos MAIH <sub>2</sub> R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> 4. aminoalanos (R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> )N·AlH <sub>3</sub> 5. aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio	1-10 % de la masa 0,5-5 % de la masa 1,5-7 % de la masa 3-10 % de la masa 0,3-70 % de la masa
Sales soluble de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V	1-4 % de la masa
Nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico, nitrato cálcico	0-50 % de la masa

20 El procedimiento según la presente invención para incrementar la cantidad de calor generado en la zona productiva de un pozo de petróleo, permitiendo de este modo una exploración rentable de yacimientos de petróleo se caracteriza porque el sistema químico antes descrito es utilizado de manera que la composición que emite gas térmico (TGEC) y el estabilizante del iniciador de reacción (RIS) son introducidos separadamente en el yacimiento de petróleo y establecen contacto en la zona productiva del yacimiento de petróleo para iniciar una reacción química que produce calor y gases.

25 Es preferible introducir el TGEC de manera continua dentro del yacimiento de petróleo e introducir el RIS simultáneamente con el TGEC de forma continua e intermitente.

30 Con el procedimiento de la presente invención, se pueden bombear el TGEC y el RIS dentro del yacimiento de petróleo con una proporción aproximada de 4-8 litros por segundo.

Una realización específica del procedimiento, según la presente invención, comprende las siguientes etapas:

35 a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio o magnesio como RIS en un pozo de petróleo de yacimiento petrolífero y mantener los gránulos en una cámara de reacción situada en el pozo de petróleo;

40 b) introducir el TGEC dentro del pozo de petróleo dentro del pozo de petróleo de manera que establece contacto con los gránulos mantenidos en la cámara de reacción para iniciar y mantener la reacción termoquímica que produce calor y gases;

- c) hacer pasar los gases calientes producidos hacia dentro de la zona productiva del yacimiento petrolífero;
- d) desplazar la reacción química hacia dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo al permitir que los gránulos entren en la zona productiva; y
- e) establecer contacto de los gránulos en la zona productiva en el TGEC introducido en el pozo de petróleo.

En el procedimiento anterior, la cámara de reacción está situada en la zona productiva o adyacente a la misma del yacimiento de petróleo. La situación exacta de la cámara de reacción depende de la construcción del aparato utilizado y de la construcción del pozo de petróleo. De modo práctico, la cámara de reacción se puede extender hasta 500-600 m por encima de la zona productiva y se puede extender, incluso desde varios metros hasta varias decenas de metros, por debajo de la zona productiva.

Un compuesto preferente de TGEC para reacción con los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio es un aducto de ácido nítrico y urea, producto de la reacción de urea con ácido nítrico.

El valor de pH en la cámara de reacción se encuentran en el rango de pH 3-14, en el que es preferible un pH de 3-4 aproximadamente, dado que en esta situación el gas hidrógeno producido por la reacción termoquímica es oxidado pasando a H<sub>2</sub>O, de manera que la cantidad de calor producido aumenta aproximadamente en 30%.

En la etapa de desplazamiento de la reacción termoquímica dentro de la zona productiva, la reacción termoquímica y, por lo tanto, los gránulos, son desplazados hacia dentro de fracturas presentes en la zona productiva. Esto permite un calentamiento directo de la zona de alrededor de las fracturas, de manera que las fracturas se pueden incrementar con respecto a su longitud y volumen.

Esta etapa de desplazamiento de la relación termoquímica hacia dentro de la zona productiva es llevada a cabo preferentemente cuando la zona productiva es calentada hasta unos 300°C.

El procedimiento, según la presente invención, puede comprender además, una etapa de contacto de los gránulos en la zona productiva con, como mínimo, un agente fuertemente oxidante tal como bicromato potásico K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Estos agentes oxidantes fuertes ayudan en la producción de grandes cantidades de energía y óxidos metálicos sólidos tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que funcionan como coadyuvantes (agentes de ayuda) para mantener abiertas las fracturas.

Cuando se ha alcanzado en la zona productiva una temperatura y presión suficientes y se encuentra presente hidrógeno como resultado de la reacción del aluminio o aleación de aluminio y magnesio con el TGEC, el petróleo del yacimiento de petróleo es sometido a un proceso de "hydrocracking".

Con este proceso de "hydrocracking", es decir, de craqueo hidráulico, la viscosidad del petróleo en el yacimiento de petróleo tratado se reduce considerablemente, dado que, además del incremento de temperatura en la zona productiva, las moléculas de hidrocarburos más complejas son fraccionadas en moléculas de hidrocarburos más simples.

Este proceso de craqueo hidráulico puede ser ayudado adicionalmente por la adición de catalizadores metálicos adecuados tales como sales de metales de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V.

Un gran número de pozos de petróleo, especialmente pozos de petróleo más viejos, están contaminados o dañados por contenidos de agua demasiado elevados. Con el procedimiento de la presente invención, utilizando aluminio o aleaciones de aluminio y magnesio, la cantidad de agua presente en el pozo de petróleo se puede reducir. Durante la aleación del aluminio o aleaciones de aluminio y magnesio en condiciones alcalinas, se consume agua. Además, los hidróxidos metálicos resultantes de la aleación de aluminio o aleaciones de aluminio y magnesio tienen que la característica de que adsorben o fijan agua, por ejemplo, en forma de agua de cristalización.

También es posible conseguir un craqueo térmico del petróleo al aumentar adicionalmente la temperatura en la zona productiva. No obstante, el proceso de craqueo hidráulico, tal como se ha descrito anteriormente, es preferible dado que es más efectivo y reduce la cantidad de agua presente en la zona productiva.

El proceso de craqueo hidráulico en la zona productiva de un pozo de petróleo, no se ha descrito antes de ahora. Es un procedimiento muy eficaz de tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo y permite, por lo tanto, la exploración adecuada de los yacimientos de petróleo.

En otra realización específica del procedimiento según la presente invención, el TGEC y el RIS son introducidos en forma de capas de fluido separadas por capas de un fluido separador. Con este procedimiento se hace posible introducir el TGEC y el RIS en el pozo de petróleo a través de un conducto y conseguir simultáneamente un suministro separado pero continuo de TGEC y RIS.

Otra realización del procedimiento, según la presente invención, comprende las siguientes etapas:

- 5 a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio y magnesio como RIS en el pozo de petróleo del yacimiento petrolífero y mantener los gránulos en una primera cámara de reacción localizada en el pozo de petróleo;
- 10 b) introducir un primer TGEC en el pozo de petróleo, de manera que establezca contacto con los gránulos mantenidos en la primera cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce energía térmica y calentamiento de las paredes de la primera cámara de reacción;
- 15 c) introducir un segundo TGEC en el pozo de petróleo de manera que establece contacto con las paredes calentadas de la primera cámara de reacción, siendo puesto en ignición;
- d) hacer pasar el TGEC en ignición a una segunda cámara de reacción, en la que el TGEC reacciona con producción de calor y gases; y
- e) hacer pasar los gases calientes producidos a la zona productiva del yacimiento del petróleo.

20 En esta realización específica, se puede utilizar un aparato que comprende un recipiente resistente al calor con fondo perforado de un conducto insertado en el pozo del petróleo, de manera que los gránulos de RIS se mantendrán en el recipiente y pueden establecer contacto con el primer TGEC introducido en esta conducción. La sección de la conducción con el recipiente acoplado forma la primera cámara de reacción y será calentada por la reacción termoquímica. El segundo TGEC será obligado a pasar a lo largo del exterior de esta sección de  
25 conducción y, por lo tanto, será calentado a una temperatura suficientemente elevada para inducir la ignición del segundo TGEC.

30 En este procedimiento, el recipiente mencionado debe tener una resistencia tal que soporte las condiciones químicas y térmicas durante el tratamiento termoquímico. En contraste con ello, si el procedimiento anterior comprende además un desplazamiento de la reacción termoquímica a la zona productiva, este recipiente puede ser fabricado de un material que se desintegra gradualmente bajo dichas condiciones químicas y térmicas. Este material puede ser aluminio o una aleación de aluminio y magnesio, por ejemplo, que reaccionará con el TGEC facilitado al recipiente, en el que quemará a elevadas temperaturas.

35 El aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, de acuerdo con la presente invención, permite la introducción separada de la composición que genera gas térmico (TGEC) y el estabilizante del iniciador de la reacción (RIS) que se ha descrito anteriormente y el contacto de los TGEC y RIS en la zona productiva o en las proximidades de la misma del pozo de petróleo a tratar. Este aparato comprende:

40 un conducto externo insertado en un cuerpo envolvente del pozo de petróleo, de manera que se dispone un espacio anular externo entre el exterior del conducto externo y el interior del cuerpo envolvente, de manera que el extremo inferior del conducto externo está situado en la zona productiva del pozo de petróleo o por encima de la misma;

45 un compactador es posicionado por encima del extremo inferior del conducto externo cerrando el espacio anular externo;

50 un conducto interno insertado en el conducto externo, de manera que se dispone un espacio anular interno entre el exterior del conducto interno y el interior del conducto externo, de manera que el conducto interno permite el suministro de uno de los TGEC ó RIS a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro de otro de dicho TGEC ó RIS a la zona productiva, y en el que el extremo inferior del conducto interno está situado dentro o por encima de la zona productiva;

55 en el que, como mínimo, uno de dicho extremo inferior del conducto externo y extremo inferior del conducto interno está situado en la zona productiva del pozo de petróleo; y

un dispositivo de mezcla que establece contacto con el TGEC y el RIS en la zona productiva del pozo de petróleo.

60 El dispositivo de mezcla de dicho aparato puede ser realizado por un extremo inferior cerrado del conducto externo situado por encima del extremo inferior del conducto interno pero por debajo del elemento de estanqueidad y aberturas en el conducto interno que permiten un intercambio de fluido entre el espacio anular interno y el conducto interno, de manera que las aberturas están localizadas en una sección distal del conducto interno pero por encima del extremo inferior del conducto externo.

65 Estas aberturas están realizadas preferentemente en forma de toberas con ranuras de chorro, que son elementos

tubulares que conectan pasos que se extienden en diagonal a través del conducto interno y que comprenden una ranura.

Estas ranuras están formadas, preferentemente, en la mitad inferior de los pasos de conexión tubulares.

5 En una realización específica de dicho aparato se inserta un recipiente en el conducto interior por debajo de las aberturas de este conducto, de manera que dicho recipiente comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de los fluidos mezclados pero no del material granular suministrado con el RIS a través del conducto interno, es decir, las aberturas del fondo tienen un diámetro menor que los gránulos suministrados con el RIS.

10 Este recipiente puede ser realizado en aluminio o en una aleación de aluminio y magnesio si se pretende que el recipiente tenga una vida útil limitada durante el tratamiento termoquímico, de manera que, después de un tiempo predeterminado, los gránulos no se mantienen en el pozo de petróleo, sino que son forzados hacia dentro de la zona productiva y hacia dentro de las fracturas formadas en la misma.

15 En otra realización específica de un aparato se dispone, como mínimo, un dispositivo mezclador de turbina en el conducto interior por debajo de las aberturas del conducto, de manera que el dispositivo mezclador de turbina comprende un eje soportado por medio de, como mínimo, un cojinete liso y que soporta paletas de turbina y paletas de mezcla. El cojinete liso comprende además unas aberturas que permiten el paso de los fluidos que atraviesan los conductos interiores. Además, las paletas de la turbina transmiten energía de los fluidos circulantes al eje para hacer girar el eje con las paletas de mezcla fijadas al mismo y mezclando, por lo tanto, los fluidos. Con este dispositivo de mezcla de turbina, se puede mejorar la mezcla en comparación con las toberas de ranura de chorro descritas anteriormente.

25 En el aparato, el dispositivo de mezcla puede estar realizado además por la disposición del extremo inferior del conducto interno por encima del extremo inferior del conducto externo y como mínimo, por un dispositivo de mezcla de turbina dispuesto en el conducto externo por debajo del extremo inferior del conducto interno, de manera que el dispositivo de mezcla de turbina comprende un eje soportado por medio de, como mínimo, un cojinete liso y que soporta paletas de turbina y paletas de mezcla. De forma adicional, el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos que circulan por el conducto interno. Las paletas de turbina transmiten energía de los fluidos que circulan al eje para hacer girar el eje con las paletas de mezcla acopladas, de manera que los fluidos son mezclados.

30 Para un soporte estable del eje, los dispositivos de mezcla de tipo turbina que se han descrito anteriormente, comprenden preferentemente dos cojinetes lisos.

35 En el caso de que se disponga más de un dispositivo mezclador de turbina en el aparato anteriormente descrito, la mezcla se puede mejorar adicionalmente si dispositivos de mezcla de turbina consecutivos tienen direcciones opuestas de rotación.

40 El dispositivo de mezcla para el aparato puede ser realizado de manera alternativa por el extremo inferior del conducto interno situado por encima del extremo inferior del conducto externo y por un recipiente insertado en un extremo inferior del conducto interno, de manera que el recipiente comprende aberturas en su fondo que permiten el paso de los fluidos suministrados por el conducto interno excepto el material granular suministrado con el RIS.

45 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, dicho recipiente puede ser realizado en aluminio o en una aleación de aluminio y magnesio.

Una realización alternativa de u aparato comprende:

50 un conducto insertado en un cuerpo envolvente del pozo de petróleo, de manera que se dispone un espacio anular entre el exterior del conducto y el interior del cuerpo envolvente, de manera que un extremo inferior del conducto está situado en la zona productiva del pozo de petróleo, o por encima de la misma.

55 un dispositivo de junta de estanqueidad dispuesto por encima del extremo inferior del conducto y que cierra el espacio anular;

60 un recipiente insertado en el extremo inferior del conducto, comprendiendo el recipiente aberturas en su fondo que permiten el paso del TGEC y el RIS pero no del material granular suministrado con el RIS por el conducto.

Asimismo, este conducto puede ser realizado en aluminio o en una aleación de aluminio y magnesio.

65 Con este aparato, se consigue un suministro separado de TGEC y RIS por bombeo de los fluidos en forma de capas de fluido por el conducto. Para evitar la mezcla y reacción de las capas de TGEC y RIS antes de alcanzar la zona productiva, se dispone una capa de fluido separador entre las capas de TGEC y RIS.



En los diferentes aparatos descritos anteriormente, el dispositivo de junta de estanqueidad puede comprender elementos detectores para medir la temperatura de dicho dispositivo y la presión por debajo del mismo. Esto permite un mejor control del proceso de tratamiento termoquímico.

5 Los diferentes aparatos descritos anteriormente pueden comprender además, como mínimo, una cámara de reacción en la que reaccionan el TGEC y el RIS.

10 Con respecto a los procedimientos de la presente invención y un aparato, se describen realizaciones preferentes a continuación, en las que se hace referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 muestra un aparato, según una primera realización preferente;

15 La figura 2 muestra un aparato, según una segunda realización preferente;

La figura 3 muestra un aparato, según una tercera realización preferente;

La figura 4 muestra un aparato, según una cuarta realización preferente;

20 La figura 5 muestra un aparato, según una quinta realización preferente; y

La figura 6 muestra un aparato, según una sexta realización preferente;

#### Aparato

25 A continuación se describen aparatos para el tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo por introducción separadamente del compuesto de emisión de gas térmico (TGEC) y el estabilizador del iniciador de reacción (RIS) del sistema químico antes descrito en un pozo de petróleo del yacimiento de petróleo.

30 Un aparato para llevar a cabo dicho tratamiento térmico-químico comprende:

un conducto externo insertado en un cuerpo envolvente del pozo de petróleo, tal que se dispone un espacio anular externo entre el exterior del conducto externo y el interior del cuerpo envolvente, de manera que el extremo inferior del conducto externo está situado en la zona productiva del pozo de petróleo o por encima de la misma;

35 un dispositivo de junta de estanqueidad dispuesto por encima del extremo inferior del conducto externo y que cierra el espacio anular externo;

40 un conducto interno insertado en el conducto externo, de manera que se dispone un espacio anular interno entre el exterior del conducto interno y el interior del conducto externo, de manera que el conducto interno permite el suministro de uno de los TGEC ó RIS a la zona productiva y el espacio anular interno permite el suministro del otro de dichos TGEC ó RIS a la zona productiva y en el que el extremo inferior del conducto interno está situado en la zona productiva o por encima de la misma;

45 en el que, como mínimo, uno de dichos extremo inferior del conducto externo y extremo inferior del conducto interno están situados en la zona productiva del pozo de petróleo; y

un dispositivo de mezcla que establece contacto entre TGEC y RIS en la zona productiva del pozo de petróleo.

50 Con este aparato es posible suministrar separadamente los TGEC y RIS por el pozo de petróleo hacia la zona productiva en la que se mezclan las dos composiciones por medio de un dispositivo de mezcla.

El dispositivo de mezcla del aparato comprende, además, como mínimo, una cámara de reacción en la que se hacen reaccionar el TGEC y el RIS.

55 El dispositivo de mezcla puede ser incorporado por un extremo inferior cerrado del conducto externo situado por encima del extremo inferior del conducto interno y por debajo del dispositivo de estanqueidad y por aberturas en el conducto interno que permiten intercambio de fluido entre el espacio anular interno y el conducto interno. Estas aberturas están efectuadas en una sección distal del conducto interno pero por encima del extremo inferior del conducto externo.

60 Uno de los factores que afectan la eficiencia del procedimiento para tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo es la velocidad de producción de calor que depende de la velocidad de mezcla de los reactivos y de su tiempo de contacto en una cámara de reacción. El tiempo de contacto puede ser aumentado incrementando la longitud del conducto por debajo de las aberturas. La sección de conducto por debajo de las aberturas se designa

como cámara de reacción o reactor.

5 Para realizaciones en las que los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio son retenidos en un conducto (por medio de un recipiente con un fondo perforado, que se describirá más adelante) la parte del conducto llena de los gránulos se puede designar como cámara de reacción o reactor.

10 Además, en el caso de que dichos gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio y magnesio sean depositados en fracturas de la capa de producción, asimismo los volúmenes de dichas fracturas se pueden designar como cámara de reacción o reactor.

15 Diferentes factores, tales como la estructura de la capa productiva a tratar, las composiciones de petróleo y gas natural en esta capa productiva, el diseño del pozo de petróleo y, en particular, la disposición del dispositivo de estanqueidad más o menos alejada por encima de la capa productiva, tiene influencia en la realización específica de un procedimiento, según la invención, o un aparato, es la más apropiada para el tratamiento termoquímico efectivo de la capa productiva.

Por ejemplo, el dispositivo de estanqueidad no puede ser situado demasiado lejos de la capa productiva calentada pero al mismo tiempo, el dispositivo de estanqueidad no puede ser calentado excesivamente.

20 Por lo tanto, se describirán a continuación diferentes realizaciones de un aparato y procedimiento para tratar térmicamente un yacimiento de petróleo.

25 Por ejemplo, el aparato, según una primera y segunda realizaciones, no comprende partes móviles y, por lo tanto, es más fiable. El aparato, según la primera realización, no obstante, puede ser aplicado solamente en combinación con una cámara de reacción que tenga una longitud no inferior a 80-100 metros. Para una longitud de solamente 10-15 metros, el índice de eficiencia de este aparato es reducido.

30 Si es necesario restringir la longitud de la cámara de reacción aproximadamente a 10-15 metros, el aparato, según la segunda, tercera y cuarta realización, puede ser utilizado como dispositivo de mezcla utilizados para tener una mayor eficiencia. En estas realizaciones, una parte no superior a 10% de la energía química suministrada con los TGEC y RIS es utilizada para hacer girar un dispositivo mezclador de turbina y, por lo tanto, para mezclar los fluidos.

#### Primera realización de un aparato

35 La figura 1 muestra una primera realización de un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo. Un conducto externo (2) que tiene un diámetro aproximado de 27/8 pulgadas (7,30 cm) es insertado en un cuerpo envolvente (1) de un pozo de petróleo, de manera que se dispone un espacio anular (7) entre el exterior del conducto externo y el interior de la envolvente. Un conducto interno (3) que tiene un diámetro aproximado de 1 ½ pulgadas (3,81 cm) es insertado en el conducto externo (2), de manera que se dispone un espacio anular interno (8) entre el exterior del conducto interno y el interior del conducto externo. El extremo inferior del conducto interno (no mostrado) está situado en la zona productiva y el extremo inferior del conducto externo está situado a una distancia determinada por encima del extremo inferior del conducto interno y, por lo tanto, en la zona productiva del pozo de petróleo o encima de la misma. El extremo inferior del conducto externo está cerrado de manera estanca fijando el mismo al exterior del conducto interno. Además, un elemento de junta de estanqueidad (4) queda dispuesto por encima del extremo inferior del conducto externo y cierra el espacio anular externo, de manera que no puede pasar el fluido hacia dentro del espacio anular externo (7). Para evitar una sobrecarga térmica del elemento de estanqueidad es preferible que éste esté situado a una suficiente distancia en la dirección del flujo de los fluidos suministrados antes de la primera apertura del conducto interno. El dispositivo de estanqueidad puede comprender además elementos sensores para medir la temperatura del propio elemento de estanqueidad y la presión por debajo del mismo.

50 El conducto interno permite el suministro de uno de los TGEC ó RIS a la zona productiva y el espacio anular interno y permite el suministro del otro de dichos TGEC ó RIS a la zona productiva. En una sección distal del conducto interno pero por encima del extremo inferior del conducto externo, se disponen cuatro toberas con chorro de ranura. Estas toberas con chorro de ranura están realizadas por pasos tubulares de conexión (5) que se extienden de forma diagonal por el conducto interno y que comprenden una ranura (6). Por medio de estas toberas con ranura, el fluido suministrado por el espacio anular interno pasa hacia dentro de los pasos de conexión tubulares y a través de la ranura (6), de manera que se distribuye y se mezcla con el fluido suministrado por el conducto interno. Es posible, desde luego, disponer más de cuatro toberas de ranura. Para un mejor efecto de mezcla, las toberas de ranura pueden ser dispuestas de manera que dos toberas de ranura adyacentes están desplazadas axialmente en un ángulo determinado. Es preferible, preferentemente, que las ranuras estén formadas en la mitad inferior de los pasos de conexión tubulares. En la realización preferente de la figura 1, las toberas de ranura están desplazadas axialmente en 45° y las ranuras están formadas en el punto más bajo de los pasos de conexión tubulares, es decir, en la dirección del fluido suministrado por el conducto interno. La disposición escalonada de las toberas de ranura, tal como se aprecia en una vista desde el extremo inferior del conducto interno, se ha mostrado en la parte inferior

de la figura 1.

En este aparato, es preferible suministrar el TGEC por el conducto interno y suministrar el RIS por el espacio anular interno.

5 La longitud del conducto interior por debajo de la abertura más baja (tobera de ranura) forma una cámara de reacción, en la que los TGEC y RIS mezclados reaccionan con producción de calor y gases. La cámara de reacción puede tener una longitud que llega a 100 metros o más, y permite la reacción de hasta 15 toneladas de reactivos por hora con una elevada eficiencia de reacción de aproximadamente 90%. Es decir, aproximadamente 90% de la energía obtenida por la reacción de todos los materiales suministrados en la cámara de reacción puede quedar disponible para el tratamiento termoquímico del yacimiento de petróleo. Los productos de reacción calientes entran en el yacimiento de petróleo y aumentan la presión por debajo del dispositivo de estanqueidad, de manera que se forman nuevas grietas o fracturas en la capa productiva.

15 El aparato mostrado en la figura 1, es utilizado preferentemente en pozos de petróleo, en los que el dispositivo de estanqueidad está situado a una distancia no superior a 100 metros desde la capa productiva, y se caracteriza porque tiene una estructura simple sin partes móviles y que, como resultado de la longitud de la cámara de reacción se consigue una elevada eficiencia de la reacción.

20 Segunda realización de un aparato

En el caso en que el dispositivo de estanqueidad se ha situado no más allá de 10-15 metros por encima de la capa productiva, es preferible utilizar un aparato de acuerdo con una segunda realización mostrada en la figura 2. En vez de la larga cámara de reacción del aparato, de acuerdo con la primera realización, el aparato según la segunda realización comprende un recipiente (10) insertado en el conducto interno por debajo de la abertura más baja de dicho conducto interno. El recipiente comprende aberturas en el fondo permitiendo el paso de los fluidos mezclados y tiene una longitud que llega a 4 metros, preferentemente 3-4 metros.

30 Las aberturas del fondo del recipiente (10) tienen dimensiones tales que el material granular no puede pasar por ellas y se mantiene, por lo tanto, dentro del recipiente, de manera que, por ejemplo, gránulos de aluminio o de aleación aluminio y magnesio suministrados como suspensión por el conducto interno, quedan retenidos en el recipiente dado que el diámetro de partículas es superior al diámetro de las aberturas en el fondo del recipiente.

35 El recipiente puede ser fabricado además a partir de un material que tenga una vida útil limitada durante las condiciones de utilización. Es decir, el recipiente está construido de manera tal que después de un tiempo calculado de paso de ruidos por el recipiente, su fondo se rompe de manera que el material granular retenido en su interior es arrastrado hacia dentro de la capa productiva. El recipiente está realizado preferentemente, a base de aluminio o de una aleación de aluminio y magnesio que se disuelve cuando establece contacto con fluidos ácidos o alcalinos o se quema en el caso de temperaturas elevadas de unos 700°C o superiores.

40 Tercera realización de un aparato

45 A continuación se describe otra realización de un aparato para llevar a cabo tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo. Además de las realizaciones anteriormente descritas que tienen aberturas en el conducto interno, la presente realización comprende, como mínimo, un dispositivo de mezcla de tipo turbina dispuesto en el conducto interno por debajo de las aberturas. El dispositivo de mezcla de tipo turbina comprende un vástago soportado por medio de, como mínimo, un cojinete liso y que soporta paletas de turbina y paletas de mezcla, de manera que el cojinete liso comprende aberturas que permiten el paso de los fluidos circulantes y en el que las paletas de turbina transmiten energía de los fluidos circulantes al eje para hacer girar el eje con las paletas de mezcla acopladas. La sección del conducto interno con un diámetro aproximado de 1 ½ pulgadas (3,81 cm) por debajo del dispositivo de mezcla de tipo turbina forma la cámara de reacción del aparato. La sección del conducto interno entre las primeras aberturas y el primer dispositivo de mezcla de tipo turbina se puede designar como pre-cámara. Aproximadamente, 1/10 de los reactivos reaccionan en esta pre-cámara y la energía producida es utilizada, por lo menos parcialmente, para impulsar el dispositivo o dispositivos de mezcla tipo turbina, dispuestos más debajo de la pre-cámara.

60 En la figura 3, se ha mostrado una realización específica de un aparato según una tercera realización. En esta realización específica, el vástago (11) está soportado por medio de dos cojinetes lisos (12) que comprenden aberturas (15) que permiten el paso de los fluidos circulantes. El vástago (12) lleva las paletas de turbina (13) y las paletas de mezcla (14), de manera que las paletas de turbina están dispuestas antes de las paletas de mezcla con respecto a la dirección de flujo de los fluidos. Las paletas de turbina transmiten energía de los fluidos circulantes al eje para hacer girar el eje con las paletas de mezcla acopladas y las paletas de mezcla en rotación mejoran la mezcla de los TGEC y RIS. En la presente realización, las paletas de mezcla (13) son paletas perforadas.

## Cuarta realización de un aparato

A continuación se describe un aparato para llevar a cabo tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, de acuerdo con una cuarta realización preferente. Al contrario que en las realizaciones descritas anteriormente, el dispositivo de mezcla del aparato está realizado por el extremo inferior del conducto interno (3) situado por encima del extremo inferior del conducto externo (2) y por, como mínimo, un dispositivo de mezcla tipo turbina dispuesto en el conducto externo por debajo del extremo inferior del conducto interno. Como dispositivo de mezcla de tipo turbina se puede utilizar el mismo que se ha descrito anteriormente para la tercera realización.

Si se disponen dos o más dispositivos de mezcla de tipo turbina, es preferible que los dispositivos de mezcla de tipo turbina consecutivos tengan direcciones de rotación en oposición.

Una realización específica de dicho aparato se muestra en la figura 4. Comprende dos dispositivos de mezcla de tipo turbina que tienen direcciones de rotación en oposición. Además, en esta realización, el elemento tubular externo (2) presenta concicidad entre el extremo inferior del conducto interno (3) y el primer dispositivo de mezcla de tipo turbina.

Igual que en la realización anterior, la sección del conducto interno con un diámetro aproximado de 1 ½ pulgadas (3,81 cm) por debajo de los dispositivos de mezcla de tipo turbina, forma la cámara de reacción del presente aparato. La sección de forma cónica del conducto externo (2) puede ser designada como pre-cámara.

## Quinta realización de un aparato

En la figura 5, se ha mostrado una quinta realización de un aparato para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, de acuerdo con la presente invención. Al contrario que en el aparato, de acuerdo con la primera realización, el aparato, según la quinta realización, no comprende aberturas en el conducto interno que permiten intercambio de fluido con el espacio anular interno (8). En el aparato, de acuerdo con la quinta realización, el dispositivo de mezcla está realizado por el extremo inferior del conducto interno (3) situado por encima del extremo inferior del conducto externo (2) y por un recipiente (10) insertado en el extremo inferior del conducto interno. Este recipiente comprende aberturas en el fondo, permitiendo el paso de los fluidos suministrados por el conducto interno, excepto el material de aluminio granular (16) suministrado con el RIS. Es decir, cuando se suministran gránulos de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio como suspensión por el conducto interno, los gránulos son retenidos en el recipiente dado que su diámetro de partículas es superior que el diámetro de las aberturas del fondo del recipiente.

La sección del conducto interno llena de los gránulos se puede considerar como la primera cámara de reacción. El calor producido en esta cámara de reacción calienta el fluido (TGEC) bombeado por el espacio anular interno (8), de manera que el TGEC entra en ignición sin utilización de ningún RIS adicional. La sección del conducto externo por debajo del extremo inferior del conducto interno se puede considerar como una segunda cámara de reacción.

Si el aparato, de acuerdo con la quinta realización, es utilizado con el procedimiento de la tercera realización, se consiguen elevadas temperaturas que llegan aproximadamente a 600-700°C en la primera cámara de reacción, de manera que el recipiente se debe realizar en un material resistente al calor.

No obstante, si este aparato es utilizado para el procedimiento de craqueo hidráulico (cuarta realización del procedimiento) se puede utilizar un recipiente (10) del mismo tipo que se ha descrito anteriormente para la realización 2. Por lo tanto, es preferible que este recipiente sea realizado en aluminio o una aleación de aluminio y magnesio.

## Sexta realización de un aparato

Una sexta realización de un aparato para llevar a cabo tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo, según la presente invención, se ha mostrado en la figura 6. El aparato comprende solamente un conducto (22) con un diámetro aproximado de 2 7/8 pulgadas (7,30 cm) insertado en el pozo de petróleo. Este conducto (22) es insertado en el cuerpo envolvente (21) del pozo de petróleo de manera que se dispone un espacio anular (25) entre el exterior del conducto (22) y el interior del conducto (21), de manera que un extremo inferior del conducto (22) queda situado en la zona productiva del pozo de petróleo o por encima de la misma. Un dispositivo de estanqueidad (24) que efectúa el cierre estanco del espacio anular (25) está dispuesto por encima del extremo inferior del conducto (22). El recipiente (23) está insertado en el extremo inferior del conducto, de manera que el recipiente comprende aberturas en el fondo que permiten el paso de los TGEC y RIS pero no de material granular suministrado con el RIS por el conducto.

En cuanto al recipiente (23) se puede utilizar el mismo tipo de recipiente que se ha descrito anteriormente para la realización 2. En este caso, es preferible que este recipiente sea realizado en aluminio o en una aleación de aluminio y magnesio. En el caso de que se desee que el recipiente no se desintegre durante la utilización del aparato, el recipiente es realizado en un material que tenga suficiente resistencia en las condiciones térmicas y químicas

presentes en el pozo de petróleo durante un procedimiento de tratamiento termoquímico.

El aparato de acuerdo con la sexta realización, es utilizado por el bombeo de TGEC (26) y RIS (27) en forma de capas separadas por una capa de un fluido inerte o un fluido separador (28).

5

La sección del conducto lleno de material granular forma la cámara de reacción del presente aparato.

Se debe observar de modo general que en el aparato anteriormente descrito, que comprende un recipiente para mantener gránulos de RIS, este recipiente puede ser diseñado de forma diferente para cumplir las exigencias del procedimiento de tratamiento termoquímico para el que se utiliza el aparato. Por ejemplo, la vida útil del recipiente en condiciones químicas y térmicas del pozo de petróleo, se puede ajustar utilizando un material más o menos resistente o adaptando el grosor del fondo del recipiente. Si se desea que el recipiente no se desintegre durante el tratamiento termoquímico, se prepara a base de un material resistente de manera correspondiente.

#### 15 Procedimientos según la invención

Primera realización de un procedimiento

En una primera realización de un procedimiento de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo se puede utilizar el aparato mostrado en las figuras 1, 3 ó 4, siendo preferente suministrar el TGEC por el conducto interno y suministrar el RIS por el espacio anular interno, de manera que las composiciones son suministradas en forma de soluciones o suspensiones bombeables.

Segunda realización de un procedimiento

25

En una segunda realización de un procedimiento de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo, el aparato según la segunda realización, tal como se ha mostrado en la figura 2, se utiliza de manera que el RIS suministrado por el conducto interno (3) y el TGEC es suministrado por el espacio anular interno (8). Como RIS se utiliza aluminio granular o una aleación de aluminio con magnesio granular y este material granular es suministrado en forma de una suspensión. Las aberturas en el fondo del recipiente (10) tienen dimensiones tales que el material granular no puede pasar y, por lo tanto, se mantiene en el recipiente. Para esta realización, la cantidad de TGEC utilizado es de aproximadamente 2-3 veces la cantidad de aluminio, de manera que esta proporción se refiere a la masa de los reactivos como tales sin el disolvente o disolventes utilizados para preparar las soluciones o suspensiones bombeables. Como compuesto TGEC preferente, el producto de reacción de hacer reaccionar urea con ácido nítrico, es decir, un aducto de ácido nítrico y urea, es utilizado. Con esta realización, se pueden hacer reaccionar por hora hasta 3 toneladas de reactivos. Los productos de reacción calientes resultantes de la reacción del aluminio o aleación de aluminio y magnesio comprenden hidrógeno gaseoso. El valor de pH puede estar comprendido entre 3 y 14, no obstante, es preferible un pH de 3-4 dado que en este caso, el hidrógeno producido puede ser oxidado, incrementando de esta manera la cantidad de calor producido, aproximadamente en el 30%. Con este procedimiento de tratamiento químico, se consigue una elevada presión por debajo del elemento de estanqueidad, de manera que se crean nuevas fracturas en la capa productiva.

Esta segunda realización de un procedimiento se puede modificar desplazando la reacción hacia dentro de las fracturas de la capa productiva, tal como se describe más adelante en la quinta realización de un procedimiento.

45

Tercera realización de un procedimiento

Para este procedimiento, el aparato, según la quinta realización, puede ser utilizado. En primer lugar, se bombea una suspensión granular de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio como suspensión al conducto interno (3), de manera que en el extremo inferior del conducto interno en el que se inserta un recipiente resistente al calor (10), el material granular es retenido formando una capa (16) de material granular con una altura que llega hasta 200-300 metros. A continuación, se bombea un primer TGEC hacia dentro del conducto interior de manera que se inician reacciones y se produce energía térmica en la primera cámara de reacción. En este procedimiento, se pueden producir gases calientes con una temperatura que llega a 600-700°C. El calor producido en la primera cámara de reacción calienta las paredes de la primera cámara de reacción, es decir, el extremo distal del conducto interno y de este modo, el fluido (segundo TGEC) bombeado por el espacio anular (8), de manera que el TGEC es sometido a ignición sin utilización de otro RIS adicional. El TGEC en ignición fluye por la segunda cámara de reacción, es decir, la sección distal del conducto externo (2) por debajo del recipiente, en la que el TGEC reacciona con producción de calor y gases.

60

Cuarta realización del procedimiento

Un procedimiento específico de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo utiliza el procedimiento de craqueo hidráulico ("hydrocracking") del petróleo del yacimiento. A elevadas temperatura y presión y con la presencia de hidrógeno gaseoso, las moléculas de hidrocarburos complejos son fraccionadas en moléculas de hidrocarburos más

65

simples.

Para este procedimiento, se pueden utilizar las realizaciones específicas de un aparato mostrado en las figuras 2 y 5. Ambos aparatos se caracterizan porque comprenden un recipiente en el extremo inferior del conducto interno que puede retener y mantener gránulos de aluminio o sus aleaciones de magnesio, suministrados con el RIS. Para este procedimiento, el recipiente está realizado también en aluminio.

Al inicio, se suministra una suspensión de gránulos de aluminio o una aleación de aluminio y magnesio como parte del RIS por el conducto interno al recipiente de aluminio. En él, establece contacto con el TGEC suministrado por el espacio anular interno (segunda realización mostrada en la figura 2) o el conducto interno (quinta realización mostrada en la figura 5), en el que el TGEC tiene preferentemente un valor de pH de aproximadamente de 3 ó 14, de manera que se genera hidrógeno. Los productos calientes de la reacción entran en el yacimiento de petróleo calientan la capa productiva e incrementan la presión por debajo del dispositivo de estanqueización, de manera que se forman nuevas fracturas en la capa productiva. Igual que en la segunda realización de un procedimiento, se utiliza preferentemente, un aducto de ácido nítrico y urea como compuesto de TGEC y en una cantidad de unas 2-3 veces la cantidad de aluminio utilizada. Además, si se utiliza un pH de 3-4 el hidrógeno gaseoso producido puede ser oxidado, incrementando de esta manera la cantidad de calor producido.

Después del incremento de temperatura y presión y la formación de fracturas en la capa producida, la zona de reacción es desplazada desde el pozo de petróleo a la capa productiva. Esto se consigue por la desintegración del recipiente de aluminio, resultando de las condiciones alcalinas o ácidas. Es decir, después de unos 10-30 minutos de bombear una solución con un valor de pH de 3 ó 14 por el recipiente, el fondo del recipiente se rompe y los gránulos son introducidos en las fracturas de la capa productiva.

Este desplazamiento de la zona de reacción es llevado a cabo preferentemente después de que las proximidades de las fracturas han alcanzado una temperatura de unos 300°C. Este desplazamiento reduce además la capa térmica del dispositivo de estanqueidad y los conductos, dado que los combustibles suministrados pueden enfriar ahora el elemento de estanqueidad y los conductos.

Como resultado de este desplazamiento, la temperatura de la capa productiva aumenta adicionalmente, dado que ahora la reacción del aluminio o sus aleaciones con magnesio, con las soluciones ácidas o alcalinas de TGEC tiene lugar en las fracturas. Esto tiene como resultado temperaturas que llegan a 400-500°C, una presión nuevamente incrementada y presencia de hidrógeno. Dado que por encima de temperaturas de 300-350°C empieza el proceso de craqueo hidráulico, el petróleo de la capa productiva sufre ahora craqueo hidráulico pasando a moléculas más pequeñas, de manera que la viscosidad del petróleo se reduce.

El proceso de craqueo hidráulico puede ser mejorado adicionalmente al suministrar compuestos catalíticamente activos al lugar de la reacción. En cuanto a dichos catalizadores, se pueden mencionar las sales solubles de metales de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V que pueden ser utilizados añadidos a los RIS ó TGEC. Con respecto a la masa total del RIS, dichas sales metálicas pueden ser contenidas en el RIS en una cantidad no superior a 10% en masa.

Son sales metálicas especialmente preferentes  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$  y  $\text{KVO}_3$ .

Durante el proceso de craqueo hidráulico del petróleo, se debe evitar la inyección de compuestos oxidantes en la capa productiva, de manera que el hidrógeno producido se consume solamente en el proceso de craqueo hidráulico.

Después de que los gránulos de aluminio o sus aleaciones con magnesio se han agotado, la capa puede ser calentada nuevamente suministrando TGEC y RIS y el proceso de craqueo hidráulico se puede iniciar suministrando la porción siguiente de gránulos. Esto conduce a un control cíclico de la reacción de incremento de calor y presión en la capa productiva y de realización del proceso de craqueo hidráulico.

Este proceso de craqueo hidráulico tiene como resultado una viscosidad considerablemente reducida del petróleo en el yacimiento de petróleo tratado, dado que además de la temperatura incrementada en la zona productiva, las moléculas de hidrocarburos más complejas son fraccionadas en moléculas de hidrocarburos más simples.

Otro efecto beneficioso de la utilización de aluminio o de aleaciones de aluminio y magnesio en este procedimiento es la reducción de la cantidad de agua presente en el pozo de petróleo. Durante la reacción del aluminio o de la aleación de aluminio y magnesio, en condiciones alcalinas se consume agua. Además, los hidróxidos metálicos resultantes de la reacción de aluminio o de las aleaciones de aluminio y magnesio, tiene la característica de adsorber o fijar agua en forma de agua de cristalización. Estos efectos pueden ser utilizados para reducir la cantidad de agua en pozos de petróleo que están contaminados o perjudicados por altos contenidos de agua.

Durante este tratamiento termoquímico del yacimiento de petróleo, los gases producidos se disuelven en el petróleo y, por lo tanto, reducen adicionalmente la viscosidad del mismo.

Se debe observar de manera general que las sustancias utilizadas para el TGEC empiezan a descomponerse y a generar calor y gases si se calientan por encima de unos 200-300°C. Por lo tanto, se menciona en la presente solicitud que los TGEC y RIS son suministrados para calentar una cierta zona comprendiendo ello asimismo el suministro de TGEC solamente si esta zona ya tiene una temperatura a la que el TGEC suministrado se descompondrá emitiendo energía.

En este procedimiento, se puede utilizar un aparato, tal como se ha mostrado en las figuras 2 y 5 en combinación con productos químicos tales como nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico y/o nitrato cálcico, aducto de ácido cítrico y urea y los compuestos RIS número 1 a 4, tal como se ha indicado en la tabla anterior.

#### Quinta realización de un procedimiento

Un quinto procedimiento de tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo utilizando los anteriormente mencionados TGEC y RIS se caracteriza porque se puede utilizar un aparato que comprende solamente un conducto insertado en el pozo de petróleo. Este aparato se ha representado a título de ejemplo en la figura 6 y se ha descrito anteriormente como sexta realización de un aparato para llevar a cabo tratamiento termoquímico de un yacimiento de petróleo.

Con dicho procedimiento y aparato, se consigue un suministro separado pero continuo de TGEC y RIS por bombeo de los fluidos en forma de capas de fluido por el conducto. Para evitar la mezcla y reacción de las capas de TGEC y RIS antes de alcanzar la zona productiva, se dispone una capa de un fluido separador entre las capas de TGEC y RIS. Como fluido separador se puede utilizar cualquier fluido que sea inerte con respecto a las reacciones con TGEC y RIS. Este fluido separador puede ser cloroformo, por ejemplo. En el grosor de la capa de fluido de separación es de unos 20-30 metros.

Después de suministrar gránulos de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio como suspensión al recipiente en el que se acumula el material granular, se bombea una capa de fluido separador y una capa de TGEC (solución ácida o alcalina) en el conducto. Un tiempo de contacto entre el TGEC y el material granular RIS de unos 200 segundos es suficiente para iniciar y mantener reacciones que producen calor y gases para calentar la capa productiva circundante y para producir fracturas en la misma. Igual que en el procedimiento descrito anteriormente, cuando el recipiente está realizado en aluminio será destruido después de un tiempo calculado y la zona de reacción será desplazada hacia dentro de la capa productiva de manera que la energía térmica puede ser distribuida adicionalmente en la capa productiva.

En este procedimiento, la cámara de reacción está formada por el conducto lleno de material granular que puede formar una capa de 50-200 metros. A causa de ello, este procedimiento es adecuado solamente para pozos de petróleo en los que el dispositivo de estanqueidad está situado, como mínimo, 200-300 metros por encima de la capa productiva a tratar.

Se debe observar de manera general que en los procedimientos anteriormente descritos, en los que se distribuyen gránulos de aluminio o de aleaciones de aluminio y magnesio en las fracturas de la capa productiva, las fracturas pueden ser incrementadas con respecto a su longitud y volumen y la capa productiva puede ser calentada adicionalmente suministrando un agente oxidante fuerte, tal como dicromato potásico  $K_2Cr_2O_7$  a los gránulos de aluminio depositados en la capa productiva. Estos agentes oxidantes fuertes soportan la producción de grandes cantidades de energía y óxidos metálicos sólidos tales como  $Al_2O_3$  que funcionan como "proppants" (preparadores, agentes de preparación) para mantener abiertas las fracturas.

Con estos procedimientos, se da a conocer un procedimiento para la fracturación por capa caliente. Al contrario que en el procedimiento conocido de fracturación hidráulica en frío en el que en una primera etapa se inyecta un líquido (fluido frac) en el pozo de petróleo a presión para crear fracturas en la formación y en una segunda etapa se bombea un material granular crudo, tal como arena (preparador) en las fracturas formadas, el presente procedimiento de fracturado por capa caliente comprende tres etapas. En una primera etapa, no se produce la presión para formar nuevas fracturas por las bombas que bombean el material hacia dentro del pozo del petróleo, sino por las reacciones en el pozo de petróleo que producen gases calientes. En una segunda etapa, los gránulos de aluminio o de aleación de aluminio y magnesio son bombeados hacia dentro de las fracturas. Entonces, en una tercera etapa se inyecta TGEC dentro del pozo de petróleo y dentro de las fracturas que contienen los gránulos RIS de manera que se producen gases calientes en las fracturas. Esto resulta en el calentamiento del área circundante y en la formación de otras fracturas. En esta tercera etapa, se puede proporcionar adicionalmente un agente oxidante fuerte tal como dicromato potásico  $K_2Cr_2O_7$  a los gránulos de RIS depositados en las fracturas, tal como se han mencionado anteriormente.

Con el aparato y procedimientos descritos anteriormente resulta posible producir de manera continua energía térmica y gases calientes que calientan la capa productiva, y por lo tanto, permiten una extracción eficiente de petróleo incluso pesado y bitumen.

Ejemplos

Ejemplo comparativo

- 5 Para este ejemplo comparativo, se seleccionó el pozo de petróleo #24193 en el campo petrolífero "Irkenneft" (Rusia, Tatarstan). Se inyectaron en el pozo de petróleo 1,2 toneladas de nitrato amónico en solución acuosa con una concentración aproximada de 50%, de manera que su descomposición fue iniciada mezclándola con una solución acuosa de 0,3 toneladas de nitrito sódico ( $\text{NaNO}_2$ ). La temperatura en el orificio en situación alejada a la capa productiva antes de tratamiento era de 66°C. La temperatura en el orificio (pozo de petróleo #24193) después de una hora de tratamiento era de 126°C. La velocidad de extracción de petróleo del pozo de petróleo #24193 antes de tratamiento era de 0,78 toneladas por día y después de tratamiento 1,86 toneladas por día.

Ejemplo según la invención

- 15 Se inyectó una solución acuosa de 1,3 toneladas de nitrato de monoetanol amina en el pozo de petróleo #21 en el campo petrolífero Razumovsky en la región de Saratov. La solución inyectada tenía una concentración aproximada de 76% en masa de nitrato de monoetanol amina y 2% en masa de ácido nítrico. Su descomposición fue iniciada con la presencia de 0,012 toneladas de borhidruro sódico ( $\text{NaBH}_4$ ). La temperatura en el orificio en zona alejada a la capa productiva antes de tratamiento era de 86°C. La temperatura en el orificio (pozo de petróleo #21) en zona alejada a la capa productiva después de dos horas de tratamiento fue de 269°C. La velocidad de extracción de petróleo del pozo de petróleo #21 antes de tratamiento era de 2,6 toneladas por día y después de tratamiento 12,3 toneladas por día.
- 20
- 25 El ejemplo comparativo anterior y el ejemplo según la invención, muestran claramente que con la presente invención se puede conseguir un elevado incremento en la extracción de petróleo (aproximadamente 373% para el ejemplo, según la invención) en comparación con los procedimientos utilizados hasta el momento (aproximadamente 138% para el ejemplo comparativo).



## REIVINDICACIONES

1. Sistema químico para el tratamiento térmico de un yacimiento petrolífero por iniciación de una reacción química en una zona productiva de dicho yacimiento de petróleo, de manera que dicho sistema químico comprende, como mínimo, las dos composiciones siguientes:

una composición que genera un gas térmico (TGEC) que es una solución acuosa o suspensión que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina y nitratos de 1,2-di-C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina tales como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico y acetamida, aducto de ácido nítrico y acetonitrilo, aducto de ácido nítrico y urea, nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico, nitrato cálcico, nitratos de mono, di y tri C<sub>1-5</sub> alquilamina, nitratos de mono, di y tri C<sub>1-5</sub> alcanolamina, mono y di nitratos de C<sub>2-6</sub> alquilen diamina y polinitratos de poli C<sub>1-5</sub> alquilen poliamina; y

un estabilizante iniciador de la reacción (RIS) que es una solución líquida o suspensión líquida y que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

- borhidruros metálicos MBH<sub>4</sub>, en los que M es Li, Na ó K;
- aminoboranos (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)N-BH<sub>3</sub>, en el que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son independientemente hidrógeno o C<sub>1-10</sub> alquilo, o en el que R<sup>1</sup> es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno;
- dialquilaluminatos MAIH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, en la que M es Li, Na ó K, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente C<sub>1-10</sub> alquilo;
- aminoalanos (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)N-AIH<sub>3</sub>, en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente hidrógeno o C<sub>1-10</sub> alquilo; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.

en los que los TGEC ó RIS contienen adicionalmente una o varias sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V.

2. Sistema químico, según la reivindicación 1, en el que el TGEC es una solución acuosa o suspensión acuosa que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina y nitratos de 1,2-di-C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina, tales como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico y acetamida, aducto de ácido nítrico y urea y aducto de ácido nítrico y acetonitrilo.

3. Sistema químico, según la reivindicación 1 ó 2, en el que TGEC es un producto de reacción de ácido nítrico con un correspondiente compuesto amino.

4. Sistema químico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH del TGEC es aproximadamente 3 a 14.

5. Sistema químico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el RIS es una solución o suspensión en un disolvente apropiado.

6. Sistema químico, según la reivindicación 5, en el que el disolvente para el RIS es agua o un disolvente orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en petróleo, ligroína, trementina mineral ("white spirit"), queroseno y nafta.

7. Sistema químico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aluminio o las aleaciones de aluminio con magnesio son finamente dispersadas, pirofóricas o granulares.

8. Procedimiento para el tratamiento térmico de un yacimiento de petróleo por iniciación de una reacción química en una zona productiva de dicho yacimiento de petróleo, utilizando un sistema químico que comprende, como mínimo, las dos composiciones siguientes:

una composición que genera gas térmico (TGEC) que es una solución acuosa o suspensión que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina y nitratos de 1,2-di-C<sub>2-6</sub> alquil hidrazina, tales como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico y acetamida, aducto de ácido nítrico y acetonitrilo, aducto de ácido nítrico y urea, nitrato amónico, nitrato potásico, nitrato sódico, nitrato cálcico, nitratos de mono, di y tri C<sub>1-5</sub> alquilamina, nitratos de mono, di y tri C<sub>1-5</sub> alcanolamina, mono y di nitratos de C<sub>2-6</sub> alquilen diamina y polinitratos de poli C<sub>1-5</sub> alquilen poliamina; y

un estabilizante iniciador de la reacción (RIS) que es una solución líquida o suspensión líquida y que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

- borhidruros metálicos  $MBH_4$ , en los que M es Li, Na ó K;
- 5 - aminoboranos  $(R^1R^2R^3)N \cdot BH_3$ , en el que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  son independientemente hidrógeno o  $C_{1-10}$  alquilo, o en el que  $R^1$  es un arilo o piridina con hasta 10 átomos de carbono y  $R^1$  y  $R^3$  son hidrógeno;
- dialquilaluminatos  $MAIH_2R^1R^2$ , en la que M es Li, Na ó K, y  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente  $C_{1-10}$  alquilo;
- 10 - aminoalanos  $(R^1R^2R^3)N \cdot AlH_3$ , en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente hidrógeno o  $C_{1-10}$  alquilo; y
- aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio.

15 en el que dicha composición que genera un gas térmico (TGEC) y dicho estabilizante del iniciador de la reacción (RIS) son introducidos separadamente en dicho yacimiento de petróleo y son puestos en contacto en la zona productiva de dicho yacimiento de petróleo para iniciar una reacción química que produce calor y gases, y en el que el TGEC es introducido de manera continua en el yacimiento de petróleo, y el RIS es introducido simultáneamente y de forma continua o intermitente en el yacimiento de petróleo.

20 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la introducción de TGEC y RIS se efectúa de forma continua durante la reacción química para mantener una reacción continua.

25 10. Procedimiento, según las reivindicaciones 8 ó 9, en el que el TGEC es una solución o suspensión acuosa que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en nitrato de hidrazina, nitratos de 1,1-di  $C_{2-6}$  alquil hidrazina y nitratos de 1,2-di- $C_{2-6}$  alquil hidrazina, tales como nitrato de 1,1-dimetil hidrazina o nitrato de 1,2-dimetil hidrazina, nitrato de guanidina, aducto de ácido nítrico y formamida, aducto de ácido nítrico y acetamida, aducto de ácido nítrico y urea y aducto de ácido nítrico y acetonitrilo.

30 11. Procedimiento, según las reivindicaciones 8 a 10, en el que el TGEC es el producto de la reacción de ácido nítrico con un correspondiente compuesto amino.

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el pH del TGEC es aproximadamente de 3 a 14.

35 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el RIS es una solución o suspensión en un disolvente apropiado.

14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que el disolvente para el RIS es agua o un disolvente orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en petróleo, ligroína, trementina mineral ("white spirit"), queroseno y nafta.

40 15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el aluminio o aleaciones de aluminio con magnesio son finamente dispersadas, pirofóricas o granulares.

45 16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, en el que el TGEC o el RIS contienen adicionalmente una o varias sales solubles de Mn, Fe, Cr, Co, Ni ó V.

17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en el que los TGEC y RIS son bombeados dentro del yacimiento de petróleo con una proporción de unos 4-8 litros por segundo.

50 18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, que comprende las siguientes etapas:

a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio y magnesio como RIS en un pozo de petróleo de dicho yacimiento de petróleo manteniendo dicho gránulos en una cámara de reacción situada en el pozo de petróleo;

55 b) introducir el TGEC en el pozo de petróleo, de manera que establece contacto con dichos gránulos mantenidos en la cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce calor y gases;

60 c) hacer pasar los gases calientes producidos hacia dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo;

d) desplazar la reacción termoquímica a la zona productiva del yacimiento de petróleo, permitiendo que dichos gránulos entren en la zona productiva; y

65 e) establecer contacto de los gránulos en la zona productiva con el TGEC introducido en el pozo de petróleo.

19. Procedimiento, según la reivindicación 18, en el que dicha cámara de reacción está situada en la zona productiva o adyacente a la zona productiva del yacimiento de petróleo.
- 5 20. Procedimiento, según la reivindicación 18 ó 19, en el que se utiliza como TGEC un aducto de ácido nítrico con urea.
- 10 21. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que el valor de pH en la cámara de reacción es aproximadamente 3-4 y en el que el gas hidrógeno producido por la reacción termoquímica es oxidado a H<sub>2</sub>O.
- 15 22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que la reacción termoquímica, y por lo tanto, los gránulos, son desplazados hacia dentro de fracturas presentes en la zona de producción forzando los gránulos hacia dentro de las fracturas.
- 20 23. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, en el que la reacción termoquímica es desplazada hacia dentro de la zona productiva después de que la zona productiva es calentada hasta unos 300°C.
- 25 24. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, en el que los gránulos de la zona productora establecen contacto adicionalmente con, como mínimo, un agente oxidante fuerte, tal como dicromato potásico K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
- 30 25. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, en el que el petróleo del yacimiento de petróleo es sometido a craqueo hidráulico ("hydrocracking") al incrementar la temperatura a un valor por encima de 300-350°C.
- 35 26. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 25, en el que los TGEC y el RIS son introducidos en forma de capas de fluido separadas por capas de un fluido separador.
- 40 27. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 17, que comprende las siguientes etapas:
- 45 a) introducir gránulos de aluminio o de una aleación de aluminio y magnesio como RIS en un pozo de petróleo de dicho yacimiento de petróleo, manteniendo dicho gránulos en una cámara de reacción situada en el pozo de petróleo;
- b) introducir un primer TGEC en el pozo de petróleo, de manera que establece contacto con dichos gránulos mantenidos en dicha primera cámara de reacción para iniciar y mantener una reacción termoquímica que produce energía térmica y calentando las paredes de dicha primera cámara de reacción;
- c) introducir un segundo TGEC en el pozo de petróleo, de manera que establece contacto con las paredes calentadas de dicha primera cámara de reacción y entra en ignición;
- d) hacer pasar el TGEC en ignición a una segunda cámara de reacción, en la que el TGEC reacciona con producción de calor y gases; y
- e) hacer pasar los gases calientes producidos hacia dentro de la zona productiva del yacimiento de petróleo.

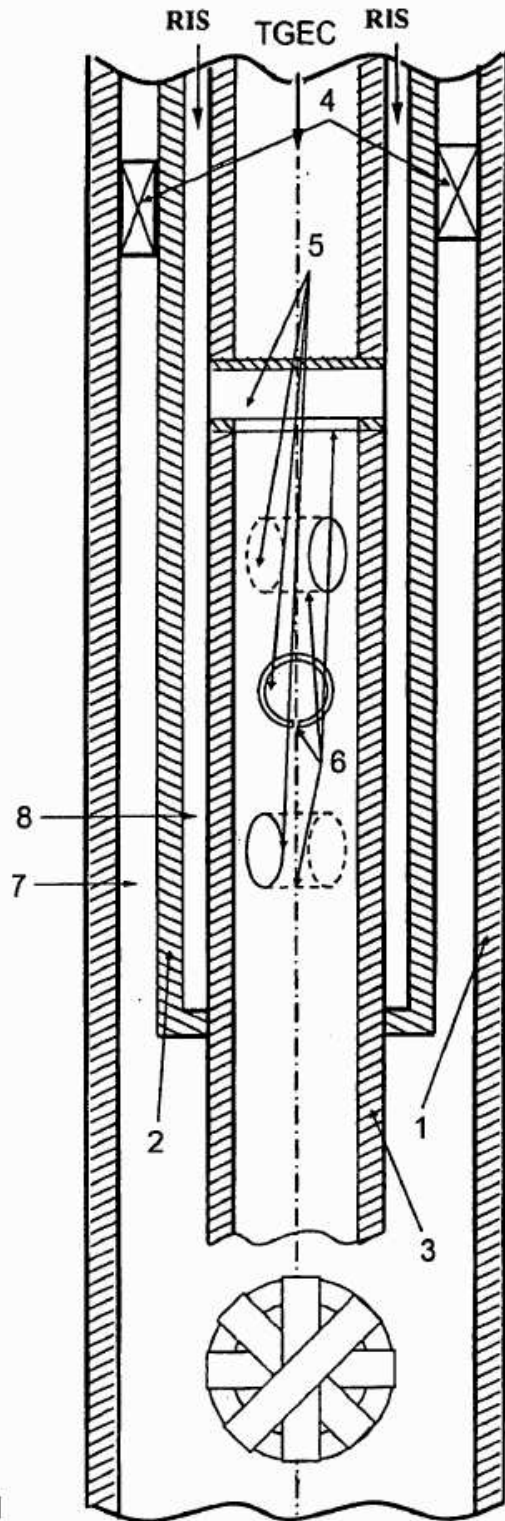
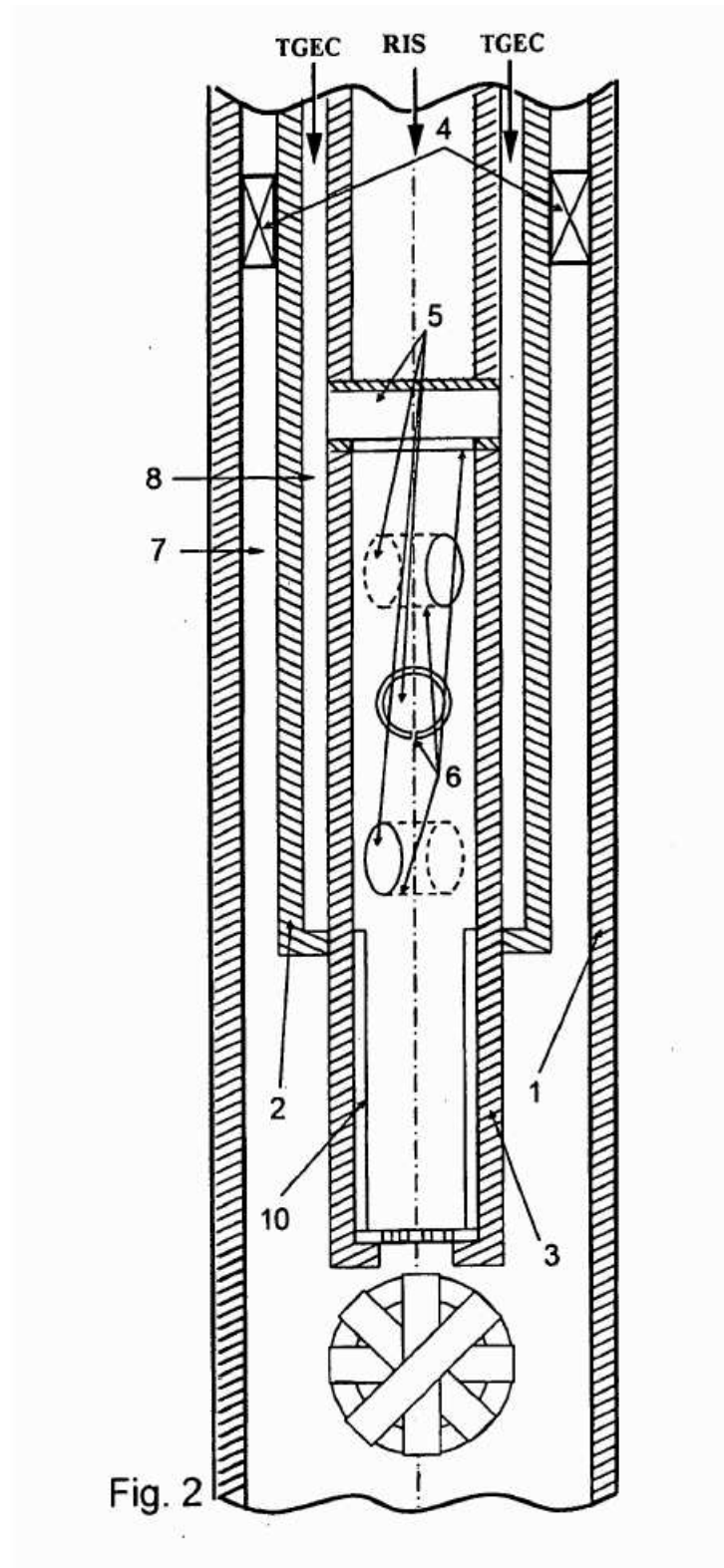


Fig. 1



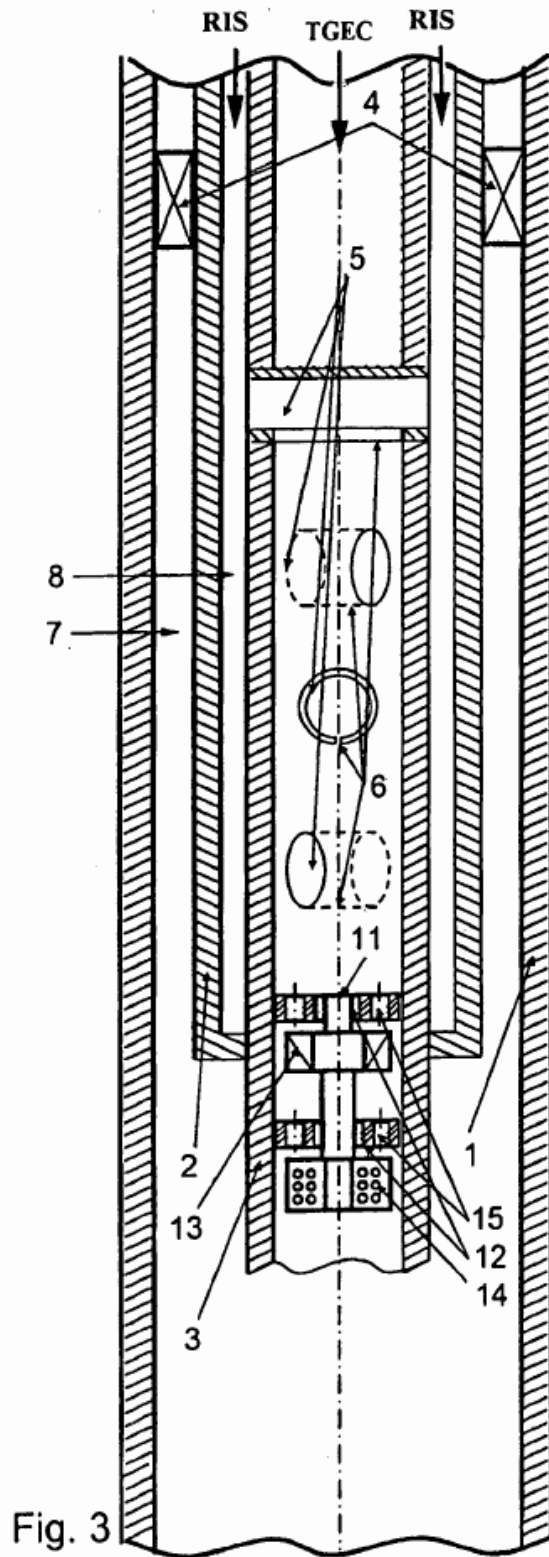


Fig. 3

