

**Polímeros Sintéticos y Biopolímeros en Procesos de Recobro Químico de Crudo Pesado -
CEOR**

Amanda Rosmar Barrera Arocha

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título Profesional en Química

Directora:

Sindy Johana Escobar Luján

Doctora en Ciencias Químicas

Universidad Nacional Abierta y a Distancia —UNAD—

Facultad de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería

Programa Química

Bucaramanga, Santander

2021

Resumen

En la industria del petróleo, se considera en términos generales, que del 30 al 35% del petróleo original en sitio será recuperable al final del período de producción (convencional); sin embargo, los avances en tecnología, como la recuperación mejorada de petróleo (EOR) hacen posible acceder a reservas adicionales muy importantes (NPC, 2007).

La recuperación mejorada de petróleo (EOR) busca aumentar el factor de recobro, permitiendo la extracción profunda a partir de productos químicos (fluidos en su mayoría), buscando la afectación más baja al medio ambiente (AL- MjeniI, 2011). El recobro mejorado involucra el uso de componentes químicos para reducir la saturación de petróleo residual en el yacimiento, como los biopolímeros que son biodegradables, frágiles, hidrofílicos y tienen baja resistencia térmica, lo que ha limitado su aplicación comercial, a diferencia de estos los polímeros sintéticos o derivados de recursos no renovables, son de menor costo y de limitada o mínima biodegradabilidad, presentando buenas características mecánicas y térmicas. Los polímeros más utilizados para este tipo de procesos de recobro actualmente son la poliacrilamida en su forma parcialmente hidrolizada (HPAM) y el biopolímero Xanthan o Xantano. La mezcla de biopolímeros y polímeros sintéticos proporciona materiales con propiedades intermedias y costos razonables para ciertos usos (Triana, 2019). Esta tesis es una revisión bibliográfica sobre las últimas investigaciones en recobro mejorado donde emplean biopolímeros y/o polímeros sintéticos biodegradables. La búsqueda de literatura se realizó con la herramienta “vosviewer” y en la base de datos “Scopus”.

Palabras clave: Polímeros, biopolímeros, factor de recobro, viscosidad

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	9
Planteamiento del problema.....	10
Objetivos	12
Objetivo General.....	12
Objetivos Específicos.....	12
Justificación	13
Operaciones de Recobro	14
Etapas de las Operaciones de Recobro	14
Recuperación Primaria.....	15
<i>Recuperación Primaria en frio.</i>	16
<i>Simulación Cíclica de Vapor (SCV)</i>	16
Recuperación Secundaria	20
Objetivos de la Aplicación de los Métodos de Recuperación Mejorada.	28
Nanotecnología en CEOR.....	28
Recobro Mejorado en Colombia.....	29
Estudio comparativo de polímeros.....	31
Clasificación de los Polímeros.....	31
Polímeros Base Poliacrilamida Usados en Procesos de Recobro Químico	32
Poliacrilamidas Hidrolizadas y Parcialmente Hidrolizadas	33
Características de los Polímeros de Inyección.....	34
Control de Movilidad por Inyección de Polímeros.....	35

Soluciones Poliméricas en el Medio Poroso	37
Factores que Afectan a los Polímeros	38
Salinidad	38
Volumen de Poro Inaccesible (IPV)	39
Caracterización de Polímeros	39
Test de Sydansk (Gelificación).....	39
Caracterización de Biopolímeros.....	44
Criterios de Evaluación de Polímeros.....	45
Viscosidad.....	46
Efecto de la fuerza iónica y del pH.....	46
Degradación Mecánica, Biológica y Térmico-Química	47
Efecto del Oxígeno en la Estabilidad del HPAM	49
Análisis termogravimétrico (TGA) en HPAM y Biopolímero.	51
<i>Polimero Xanthan</i>	51
Mezcla de Polímeros con Tensioactivo y Alcalino.....	55
Aplicaciones de Nanofluidos en Métodos de Recobro Terciario	56
Ventajas y Desventajas de la Inyección de Polímeros.....	58
Estudio Comparativo de las Propiedades Petrofísicas de Diferentes Polímeros	60
Clasificación del crudo	63
Viabilidad de la Tecnología.....	65
Proceso de Selección de Metodología EOR	65
Caracterización de Yacimientos	66
Análisis de Laboratorio de los Métodos de EOR.....	66

Viabilidad de Tecnologías de Recobro Mejorado 67

Perspectivas de la Aplicación EOR 70

Proyectos Piloto de Inyección de Polímeros en Colombia..... 71

Conclusiones 75

Referencias Bibliográficas 78

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Características de los mecanismos de producción primaria.	19
Tabla 2. Características, ventajas y desventajas de la inyección de Agua y Gas Inyección de agua.	21
Tabla 3. Clasificación de los métodos EOR.	27
Tabla 4. Procesos de recobro	32
Tabla 5. Estructura de polímeros más usados.	35
Tabla 6. Código de evaluación consistencia del Gel (Sydansk).....	45
Tabla 7. Código de evaluación resistencia del Gel (Sydansk).....	45
Tabla 8. Características estructurales de los polímeros aplicables a EOR	44
Tabla 9. Análisis TGA en HPAMR- Biopolímeros	52
Tabla 10. Ventaja y Desventaja de los polímeros.....	59
Tabla 11. Propiedades petrofísicas de diferentes polímeros.....	60
Tabla 12. Parámetros de Tecnologías remanentes en recobro químico.....	69
Tabla 13. Ranking para tecnologías emergentes de recobro químico.	70

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Clasificación radicional de los métodos de recuperación.....	14
Figura 2. Esquema de un proceso de SCV.....	18
Figura 3. Métodos de recuperación mejorada -EOR.	25
Figura 4. Porcentajes de recuperación in-situ para tres tipos hidrocarburos.	27
Figura 5. Polimerización de la acrilamida.	33
Figura 6. Estructura de la poliacrilamida hidrolizada (HPAAM).....	33
Figura 7. Definición de relación de movilidad.	37
Figura 8. Criterios Visuales para Gelificación a Temperatura. Sydansky R.D. SPE (20214).....	41
Figura 9. Clasificación de los polímeros potenciales para recuperar el petróleo.....	45
Figura 10. Posible estructura de la formación del Gel.....	47
Figura 11. Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM	50
Figura 12. La estructura del Schizophyllan	55
Figura 13. Metodología de priorización de tecnologías.....	68
Figura 14. Selección y evaluación del polímero (API RP 63)	71
Figura 15. Evolución del factor PEF pilotos inyección de polímero en Colombia.	72
Figura 16. Evolución del factor PEF pilotos inyección de polímero en Colombia.....	73

Lista de Abreviaturas

CEOR.	Recobro Químico
EOR	Recuperación Mejorada de Petróleo
CP/XP	Crudos Pesados y Extrapesado
P	Polymer Flooding
SP	Sufactant – Polymer
ASP	Alkali Surfactant Polymer
API	American Petroleum Institute
HPAM	Poliacrilamida Hidrolizada
PAM	Poliacrilamida
IPV	Volumen de Poro Inaccesible
SCV	Simulación Cíclica de Vapor

Introducción

Las reservas de petróleo no han sido explotadas al máximo de su capacidad, pese a los avances en las tecnologías de perforación y de procesamiento de crudo (Espinosa, 2015). El incremento y producción de petróleo en el país depende del hallazgo y desarrollo de nuevos yacimientos de crudos pesados y extrapesado (CP/XP), y un aumento del factor de recobro. Los procesos de recobro dependen de las propiedades petrofísicas del yacimiento, propiedades de los fluidos y de las interacciones de estos con el medio poroso (Thomas, 2008). El Recobro Químico -CEOR (del inglés Chemical Enhanced Oil Recovery), contrarresta las dificultades durante los procesos de inyección de agua, aumentando la eficiencia de barrido del proceso de inyección de agua (Ayirala, 2019). Estos procesos se fundamentan en la inyección de polímeros y biopolímeros, los cuales generan beneficios similares o superiores que los procesos de inyección convencionales. No obstante, a la fecha no se encuentra un consenso de opinión, sobre los posibles beneficios de emplear los biopolímeros en relación con los polímeros convencionales. Por tanto, en este trabajo se plantea la necesidad de interpretar e identificar sus potenciales beneficios y/o limitaciones como proceso de recobro mejorado, a través de una revisión bibliográfica de los últimos diez años.

Planteamiento del Problema

Las operaciones de recobro mejorado a menudo se acompañan de cambios físicos y químicos en los fluidos relacionados con la química de producción. Las técnicas de recobro tradicionales emplean polímeros y tensioactivos, (Ayirala, 2019). Generalmente los polímeros, presentan cierta vulnerabilidad a distintos factores que se encuentran en el medio donde están expuestos, generando degradación química, mecánica o térmica en sus moléculas, haciéndolos perder sus propiedades originales y disminuyendo los beneficios por los cuales fueron seleccionados (Sheng, 2011). Otro de los factores que pueden influir en el desempeño del polímero es la salinidad, debido a altos niveles la asociación intramolecular del polímero aumenta, por tanto, la viscosidad se ve afectada disminuyendo. Es importante denotar que, La mayoría de los yacimientos nacionales, son campos maduros que contienen crudos pesados los cuales se relacionan con altos contenidos de asfaltenos, metales pesados, azufre y nitrógeno, requiriendo procesos de extracción y refinación especial, siendo un desafío para la industria actual y para los procesos -CEOR.

Las técnicas -CEOR se fundamentan por agregar un polímero a la corriente de inyección del agua, produciendo un incremento en la viscosidad del agua (Castiblanco, 2017), los mecanismos por los cuales CEOR contribuye a la eficiencia del proceso de extracción son: (I) a través de los efectos del polímero en el flujo fraccional, (II) por disminución de la relación de movilidad agua/aceite, y (III) por divergencia del agua inyectada hacia zonas que no han sido barridas. Sin embargo, se ha demostrado que el solo polímero no es estable con el tiempo y sufre degradación que desfavorece su uso, los estudios reportados en la literatura de los polímeros químicos tensioactivos y polímeros en la interfaz de petróleo crudo-agua se fundamentan en el análisis de la estabilidad de la emulsión (Ayirala, 2019).

Por otra parte, Levitt y colaboradores identificaron varios tensioactivos EOR de alto rendimiento basándose en la estructura deseable del tensioactivo y su comportamiento en las fases (Levitt, 2009). En el año 2019 Zulkifli y colaboradores evaluaron nuevos surfactantes para aplicaciones EOR a alta temperatura y salinidad // condiciones de dureza realizando pruebas de tensión interfacial, comportamiento de fase de micro emulsión y pruebas de estabilidad térmica (Zulkifli, 2019). En este trabajo se realiza una revisión bibliográfica, de las técnicas CEOR tanto de polímeros como biopolímeros.

De acuerdo con lo anterior surge la siguiente pregunta de investigación:

¿Es viable el uso de soluciones poliméricas para incrementar el factor de recobro químico en yacimientos de crudo pesado en Colombia?, lo cual representa un reto para el país, por la disminución y variaciones en el precio de crudo, al igual que la aparición de nuevas fuentes energéticas, forzando a la industria petrolera a buscar soluciones efectivas y oportunas. En este sentido este trabajo busca, recopilar las experiencias adquiridas en los últimos 10 años validando procesos CEOR, tanto por esta razón es importante identificar sus limitaciones o restricciones en las condiciones de los yacimientos colombianos, por tanto se realizó una búsqueda sistemática con la herramienta “Vosviewer” y la base de datos web de Scopus a través del análisis de redes situacionales, donde se identificó y clasificó los artículos más relevantes en el tema, de biopolímeros, polímeros y recobro. Inicialmente se obtuvieron 104 artículos, lo cual indica que es un área emergente. Los artículos fueron seleccionados de acuerdo con su relación y relevancia con el propósito de este trabajo.

Objetivos

Objetivo General

Establecer un estudio comparativo de Polímeros sintéticos y naturales, en el recobro de petróleo en términos del factor de recobro en yacimientos de crudo pesado nacionales, a través de la selección de tecnologías factibles y eficientes.

Objetivos Específicos

Realizar un análisis comparativo de los polímeros sintéticos y naturales que permitan la selección de la tecnología más adecuada en términos del factor de recobro de petróleo, a partir de la revisión de la literatura.

Realizar una comparación de los polímeros tradicionales y biopolímeros para el recobro de petróleo considerando costos de operación.

Comparar fisicoquímicamente los polímeros y biopolímeros empleados en procesos de recobro químico.

Justificación

A nivel mundial la mayoría de los yacimientos petroleros corresponden a hidrocarburos viscosos y pesados, los cuales son difíciles y costosos de producir. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo, menor es su valor económico (Balderas, 2013).

En Colombia, se estima que de cada 100 barriles de petróleo (provenientes de los 257 campos productores) solo se recupera el 30% (Ecopetrol, 2014). Un aumento en el factor de recobro se traduce en millones de barriles que se sumarían a los indicadores de producción económicos (Alsofi, 2014), un aumento del 1% en el factor de recuperación de petróleo a nivel mundial equivaldría a 4,5 millones de toneladas (Giacchetta, 2015), estas operaciones de recobro pueden llegar hasta un 65% en países pioneros (Díaz, 2009).

Actualmente del 100% de los proyectos de EOR alrededor del mundo el 11% corresponde a CEOR (Rambeau). Por consiguiente, se ha desarrollado diferentes procesos CEOR, los cuales se pueden clasificar en: Polymer Flooding (P), Sufactant – Polymer (SP) y Alkali Surfactant Polymer (ASP) (Khairul, 2014). Cada uno cumple una función específica dependiendo de las características y propiedades del yacimiento.

La necesidad de expandir el rango de operación de proyectos de recobro mejorado hace que las tecnologías emergentes de recobro químico se presenten con un potencial de mejoramiento de la eficiencia de recobro de los campos petroleros, ya que ofrecen posibles soluciones tecnológicas al desarrollo convencional de métodos de recobro mejorado (Delgadillo, 2018). Por tanto, es necesario realizar un estudio comparativo entre polímeros sintéticos y biopolímeros en procesos de recobro químico de crudo pesado –CEOR, basado en investigaciones nacionales e internacionales.

Operaciones de Recobro

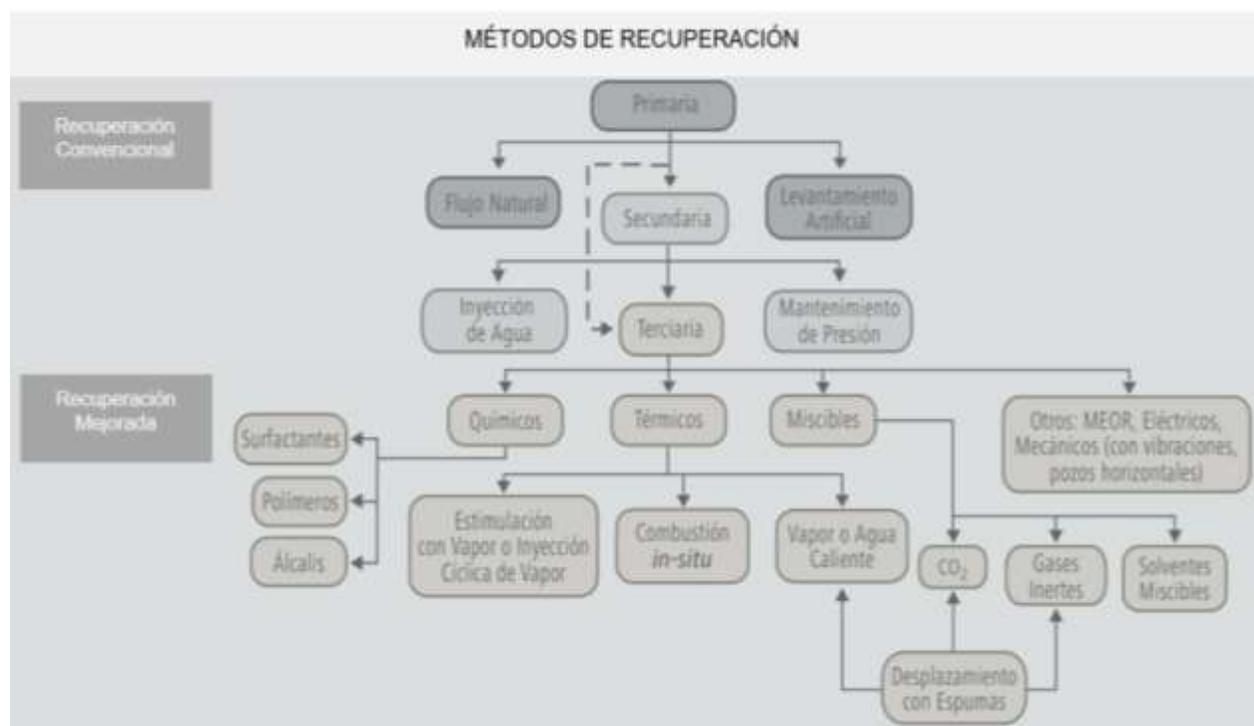
En este capítulo se describirán los principales métodos de las operaciones de recobro, los cuales son empleados para mejorar la recuperación de petróleo, al igual que la tecnología que permite alterar las propiedades originales del yacimiento y del petróleo.

Etapas de las Operaciones de Recobro

Las operaciones de recobro pueden ser clasificadas o divididas en diferentes etapas como: recuperación primaria, secundaria y terciaria. En la siguiente figura se presenta la clasificación tradicional de los métodos de recuperación (Lake, 1989).

Figura 1

Clasificación tradicional de los métodos de recuperación



Fuente: (Lake, Schimdt, & Venuto, 1990s, 1992).

Recuperación Primaria

Durante este período, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a bajar en forma más o menos rápida según los mecanismos involucrados. En ciertos casos, puede existir un mecanismo de compensación natural que reduzca notablemente la velocidad de decaimiento de la presión, como la compactación de sedimento (subsistencia), la migración de un acuífero activo o la lenta expansión de una bolsa de gas. Cuando el pozo no es eruptivo o cuando la presión se ha reducido, se necesita un aporte externo de energía para disminuir la presión en fondo del pozo. O bien se bombea el crudo desde el fondo del pozo, o bien se utiliza el método del levantamiento con gas; este consiste en inyectar gas en el fondo del pozo de tal forma que el fluido producido sea una mezcla de gas y petróleo de densidad suficientemente baja para llegar a la superficie bajo el efecto de la presión del yacimiento. (Salager, 2005)

El período de recuperación primaria tiene una duración variable, pero siempre se lleva a cabo, ya que permite recoger numerosas informaciones sobre el comportamiento del yacimiento, las cuales son de primera importancia para la planificación de la explotación ulterior. La recuperación primaria se termina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de otros fluidos (gas y agua). El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15% pero puede ser tan bajo como 5% en yacimientos sin gas disuelto, o alcanzar 20% y aún más en yacimientos que poseen una baja permeabilidad y una bolsa de gas o un acuífero activo.

En Antaño se explotaba el yacimiento en recuperación primaria hasta que los gastos de explotación se volvían prohibitivos, en cuyo momento se pasaba a los métodos de recuperación secundaria. Hoy en día se inician las operaciones de recuperación secundaria mucho antes de llegar a este punto, y la escogencia del método de explotación en un yacimiento o en una parte de este obedece a criterios de optimización (Salager, 2005).

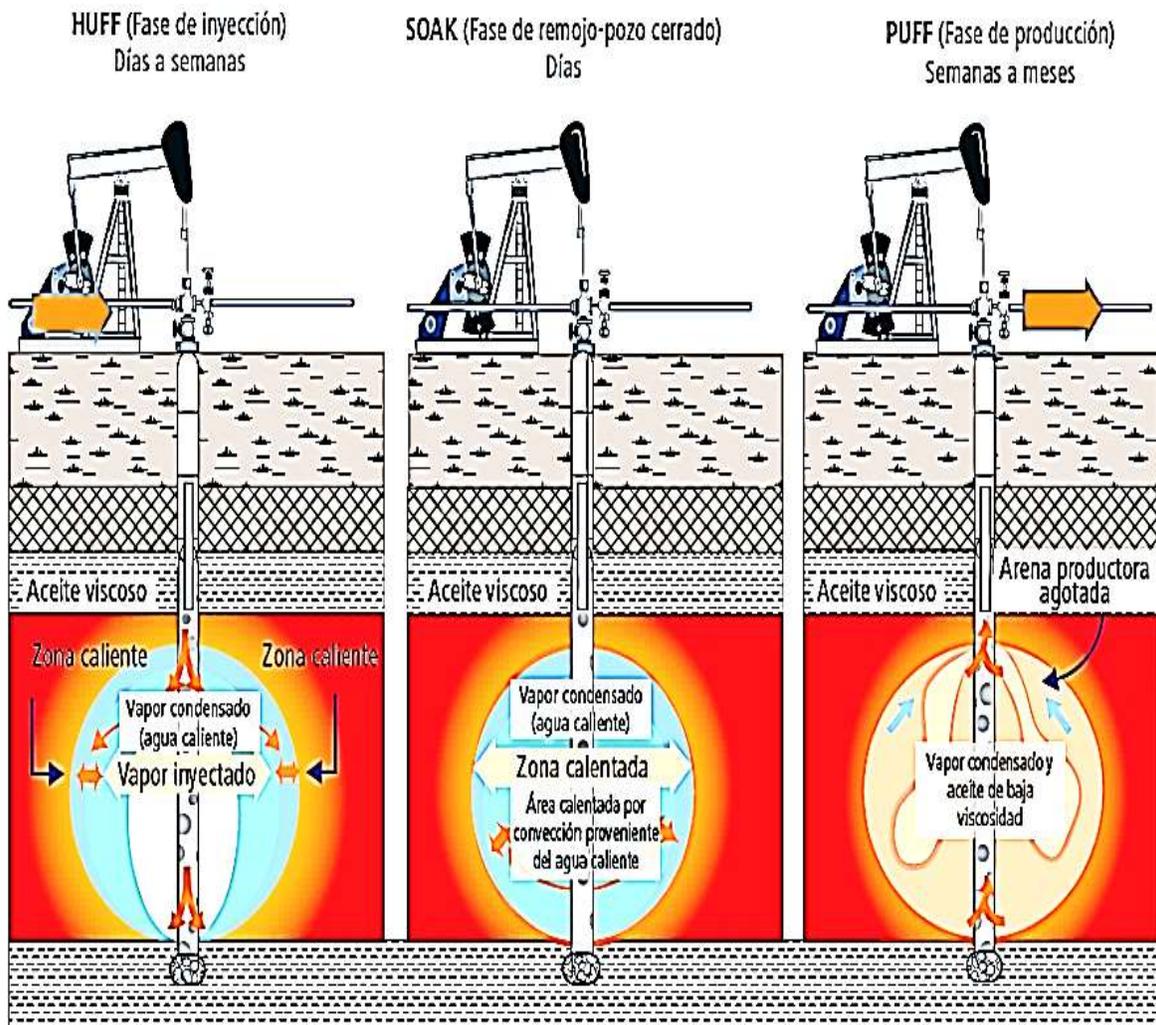
Recuperación Primaria en frío. La producción de crudos pesados y extrapesados en frío explota los mecanismos de gas en solución, para alcanzar un flujo de petróleo económico y un mayor factor de recobro. El término de producción en frío se refiere al uso de técnicas operacionales (pozos horizontales) y equipos de bombas especializadas para producir agresivamente crudos extrapesados y pesados sin aplicar calor (Chugh, 2000). Diferentes métodos se han implementado para la producción de petróleo pesado y extrapesado a temperatura de yacimiento.

Simulación Cíclica de Vapor (SCV). La simulación cíclica, conocida como estimulación de vapor o método “huff and puff“, es un método que permite inyectar cierta cantidad de vapor dentro del yacimiento, con el objetivo de reducir la viscosidad del petróleo debido al calentamiento que se produce a causa del gas, por tanto, permite mejorar la movilidad en el yacimiento. (Ver Figura 2). Esta técnica fue aplicada en los campos Mene Grande (Zulia, Venezuela) en 1956. La inyección de vapor ha sido implementada en formaciones poco profundas de los campos de Mene Grande. Sin embargo, cuando los pozos inyectoros fueron abiertos a presión atmosférica los pozos produjeron petróleo (Quintero, et al. 2012).

Un proceso de SCV incluye tres etapas. La primera etapa permite inyectar vapor de alta calidad (80% de calidad aproximadamente) a la formación por un periodo de tiempo de 2 a 3 semanas. En la siguiente etapa, el pozo es cerrado algunos días para que el vapor se distribuya a

través de la formación en la vecindad del pozo y caliente al aceite. Finalmente, el pozo se abre a producción y se deja produciendo durante un periodo que va de 3 meses a aproximadamente un año, dependiendo de la declinación de la producción. Cuando la producción de aceite caliente termina, se inicia un nuevo ciclo.

En un proceso de SCV el desplazamiento del aceite es causado por la presión del yacimiento, la fuerza gravitacional, la expansión de la roca y el fluido, y posiblemente, la compactación de la formación (Chu, 1981). El ciclo es repetido hasta que la producción se limita. La inyección cíclica de vapor será menos eficiente conforme el número de ciclos de inyección de vapor aumente. La relación de barriles de aceite producido por barriles de agua en forma de vapor inyectados es el indicador de la eficiencia del proceso. Los mejores resultados indican que en los primeros ciclos se tendrá una relación de 30 barriles de aceite producido por 1 barril de agua inyectado (Schulemberger, 2001).

Figura 2*Esquema de un proceso de SCV*

Fuente: (Rangel 2012).

En la Tabla 1, se resumen las características de los mecanismos de producción primaria. (Márques, 2016).

Tabla 1*Características de los mecanismos de producción primaria*

Mecanismo	Presión del yacimiento	Relación Gas Aceite (RGA)	Producción de agua	Eficiencia (%)	Otros
Expansión roca-fluidos	Declina rápido y continuamente $p_i > p_b$	Permanece baja y constante	Ninguna (excepto en yacimientos con alta S_{wi})	1-10% Promedio: 3%	
Empuje por gas disuelto	Declina rápido y continuamente	Aumenta continuamente en pozos terminados en zonas estructurales altas	Ausente o insignificante	20-40% Promedio: 25% o más	Requiere bombeo al comienzo de la producción
Empuje por casquete de gas	Declina lento y continuamente	Aumenta continuamente en pozos terminados en zonas estructurales altas	Ausente o insignificante	20-40% Promedio: 25% o más	La sugerencia del gas en los pozos terminados en zonas estructuralmente bajas indica un empuje por gas
Empuje por acuífero	Permanece alta y es sensible a la producción de aceite, gas y agua	Permanece baja si la presión permanece alta	Aumenta apreciablemente y los pozos terminados en zonas estructuralmente bajas producen agua muy temprano	35-80% Promedio: 50%	N calculado por balance de materia cuando W_e no se considera
Segregación gravitacional	Declina rápido y continuamente	Permanece baja en pozos terminados en zonas estructurales altas	Ausente o insignificante	40-80% Promedio: 60%	Cuando $k > 200$ mD y el ángulo del yacimiento $> 10^\circ$ y la μ_0 es baja

Fuente: Satter, & Thakur, (1994).

En cuanto a la información anteriormente presentada se observa la tendencia de los fluidos a estratificarse en capas diferentes debido a las fuerzas gravitacionales. En la segregación gravitacional, el fluido más pesado se asienta cerca del fondo y el fluido más liviano se eleva a la superficie. La segregación gravitacional se produce dentro de los yacimientos al igual que en las instalaciones separadoras.

Recuperación Secundaria.

Lake en 1982 define la recuperación secundaria como la inyección de un fluido externo al yacimiento para proporcionarle energía, en el cual los cambios en las propiedades fisicoquímicas del yacimiento y sus fluidos son despreciables (Lake, 1989).

Otra definición de la recuperación secundaria fue expuesta por Rangel (2012) en la que afirma que esta: “es un proceso en el que se agrega energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de mantener la presión y proveer un empuje adicional al yacimiento mediante la inyección de fluidos en forma inmisible (gas, agua y combinación agua-gas)” (Rangel Germán, 2012).

Los factores de recuperación esperados después de la recuperación secundaria para yacimientos convencionales con una adecuada administración varían entre 50 y 65 por ciento del volumen original (Satter & Thakur, 1994).

Al inicio de los años setenta el precio del crudo era bajo, por tanto, los únicos fluidos susceptibles de inyectarse económicamente eran el agua, y en ciertos casos el gas natural. El drenaje por agua permite elevar la recuperación del aceite originalmente en sitio hasta un promedio de 25-30%, con variaciones desde 15 hasta 40% según los casos (Salager, 2005).

El método secundario ha dado auge a la inyección de fluidos inmiscibles, la predicción del comportamiento y la estimación de la reserva a considerar. A continuación, en la Tabla 2, se

describen los principales tipos de inyección de agua y de gas inmisible, así como algunas características importantes, ventajas y desventajas de los métodos de recuperación secundaria (CNH, 2016).

Tabla 2

Características, ventajas y desventajas de la inyección de Agua y Gas Inmisible.

Tipo de inyección	Características	Ventajas	Desventajas
Periférica o tradicional (externa)	<p>La inyección es en el acuífero, cerca del contacto agua aceite</p> <ul style="list-style-type: none"> • No se requiere buena descripción del yacimiento y/o la estructura de mismo favorece la inyección 	<ul style="list-style-type: none"> • No requiere de la perforación de pozos adicionales, son pocos pozos. • No requiere buena descripción del yacimiento. • Recuperación alta de aceite con pocas producciones de agua • Reducción de costos por el manejo de agua 	<p>No se utiliza toda el agua inyectada para desplazar al hidrocarburo • No es posible lograr un seguimiento detallado del frente de invasión • Puede fallar por mala comunicación entre la periferia y el centro del yacimiento • La recuperación de la invasión es a largo plazo por lentitud de proceso</p>
Dispersa o en arreglos (interna)	<p>El agua se inyecta dentro de la zona de aceite • Se emplea en yacimientos con poco buzamiento y una gran superficie • A fin de obtener un barrido uniforme, los pozos inyectoros</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Produce una invasión más rápida en yacimientos homogéneos, de bajos buzamientos y bajas permeabilidades efectivas con alta densidad de los pozos. • Rápida respuesta del yacimiento. 	<p>Requiere una mayor inversión en comparación con la inyección externa • Exige un mayor seguimiento y control, debido a que es más riesgosa • Exige mayor seguimiento y control, por lo que requiere mayor</p>

Tipo de inyección	Características	Ventajas	Desventajas
	se distribuyen entre pozos productores	<ul style="list-style-type: none"> • Elevadas eficiencias de barrido • Buen control de frente de invasión. • Disminuye el efecto negativo de las heterogeneidades 	cantidad de recursos humanos
Inyección de gas.			
Interna o dispersa	<ul style="list-style-type: none"> • La inyección se realiza dentro de la zona de aceite. • Se aplica en yacimientos homogéneos, con poco buzamiento, relativamente delgados, con empuje por gas en solución y sin capa de gas inicial. • Requiere un número elevado de puntos de inyección. • La permeabilidad relativa del gas debe ser preferentemente baja 	<p>Es posible orientar el gas inyectado hacia la zona más apropiada</p> <ul style="list-style-type: none"> • La cantidad de gas inyectado puede optimizarse mediante el control de la producción e inyección de gas 	<p>La eficiencia de recuperación mejora muy poco o nada, como consecuencia del relieve estructural o el drenaje gravitacional</p> <ul style="list-style-type: none"> • La eficiencia de barrido es inferior a la que se logra con la inyección externa • Los canales formados por la alta velocidad de flujo originan que la eficiencia de la recuperación sea inferior que la externa • La cantidad de pozos de inyección requerida aumenta el costo de operación
Externa	La inyección se realiza en el casquete de gas	<p>En comparación con la inyección interna:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Mayor eficiencia de barrido • Los 	<p>Requiere buena permeabilidad vertical del yacimiento</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es necesario

Tipo de inyección	Características	Ventajas	Desventajas
	(primario o secundario) • Se aplica en yacimiento de alto relieve estructural • Se aplica en yacimiento con altas permeabilidades verticales, >200mD • La cantidad de pozos requeridos depende de la inyektividad	beneficios obtenidos de la segregación gravitacional son mayores	controlar la producción de gas libre de la zona de aceite • Las intercalaciones de lutitas así como las barreras, son inconvenientes para la inyección de gas externa

Fuente: Paris de Ferrer (2001).

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía de un 60% a un 80% del crudo originalmente *In situ.*, debido a las limitantes presentes en los métodos de recuperación primaria y secundaria. Es importante denotar que el término de recuperación terciaria se ha dejado de emplear, debido a que no es correcto considerar las tres etapas como una secuencia cronológica. Por ejemplo, en yacimientos de crudo pesado o extra-pesado es necesario implementar energía térmica desde una etapa muy temprana para poder producirlo. Para este caso, un método considerado cronológicamente como terciario se comporta como primario. Por tanto, la comunidad internacional decidió adoptar el término de recuperación mejorada o **EOR** para describir a estos tipos de procesos terciarios.

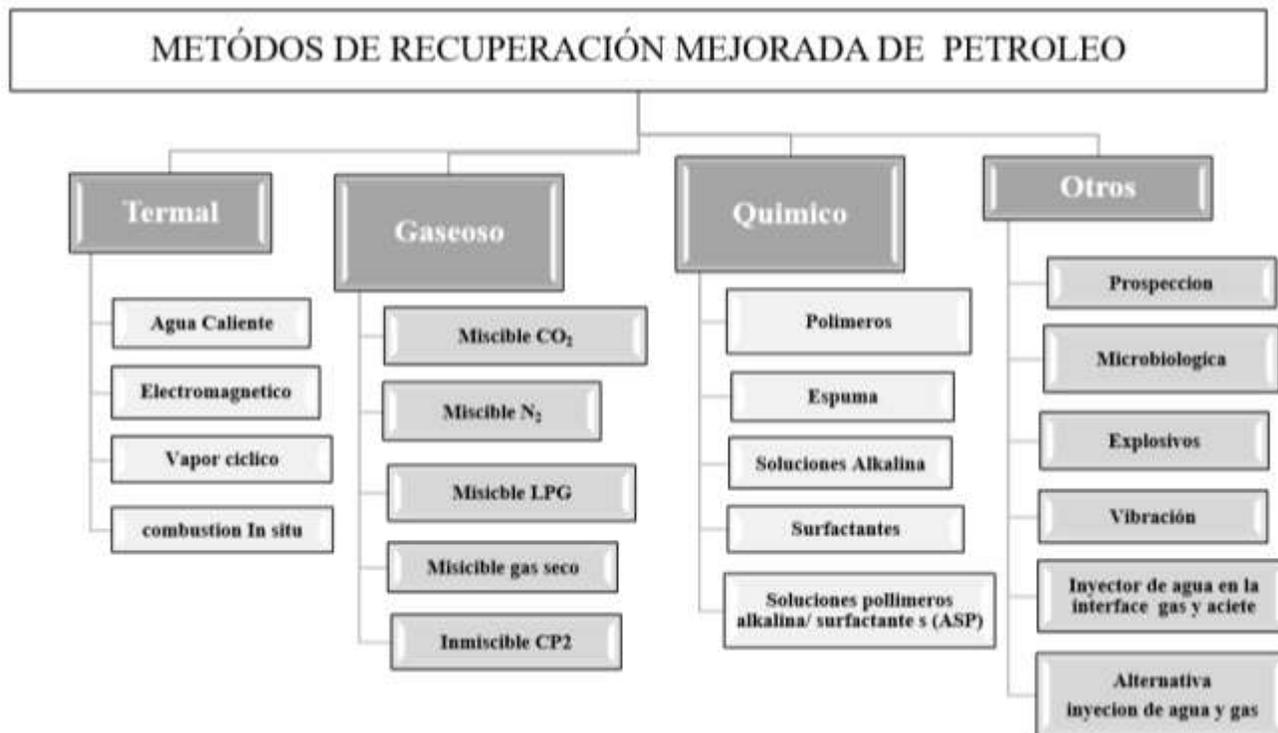
Por otro lado, una de las limitantes mencionadas anteriormente son las dimensiones espaciales de la red poral (porosidad efectiva), donde el crudo alcanza una saturación residual

suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares. A la escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad en estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable (Salager, 2005). Debido a esto, se empezó a inyectar otra sustancia que no sea agua con el propósito de aumentar la recuperación final. Entre los métodos cuyo propósito es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, se pueden citar la utilización de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante la inyección de vapor, se puede aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles y taponar los caminos preferenciales. Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere a la utilización de surfactantes, polímeros y biopolímeros (Salager, 2005)

Como consecuencia de lo anterior, EOR ha desarrollado diferentes procesos que se clasifican en: termal, gaseoso, químico entre otros como se observa en la Figura 3, dentro de los cuales encontramos métodos químicos: Polymer Flooding (P), espumas, Sufactant – Polymer (SP) y Alkali Surfactant Polymer (ASP) (Khairul, 2014).

Figura 3

Métodos de recuperación mejorada -EOR.



Fuente: (A.A. Olajire / Energy 77 2014).

Técnicas de Recobro Mejorado

Las operaciones de recobro a menudo se acompañan de cambios físicos y químicos en los fluidos relacionados con la química de producción. Las técnicas de recobro tradicionales emplean polímeros y tensioactivos, (Ayirala, 2019). La mayoría de los yacimientos nacionales, son campos maduros que contienen crudos pesados los cuales se relacionan con altos contenidos de asfaltenos, metales pesados, azufre y nitrógeno, requiriendo procesos de extracción y refinación especial, siendo un desafío para la industria actual y para los procesos -CEOR.

El recobro mejorado involucra el uso de componentes químicos para reducir la saturación de petróleo residual en el yacimiento. Los bajos factores de recobro que se observan después de

un tiempo durante un recobro secundario por inyección de agua se deben a la escasa eficiencia de barrido y a las altas fuerzas capilares que se presentan en la etapa tardía del proceso.

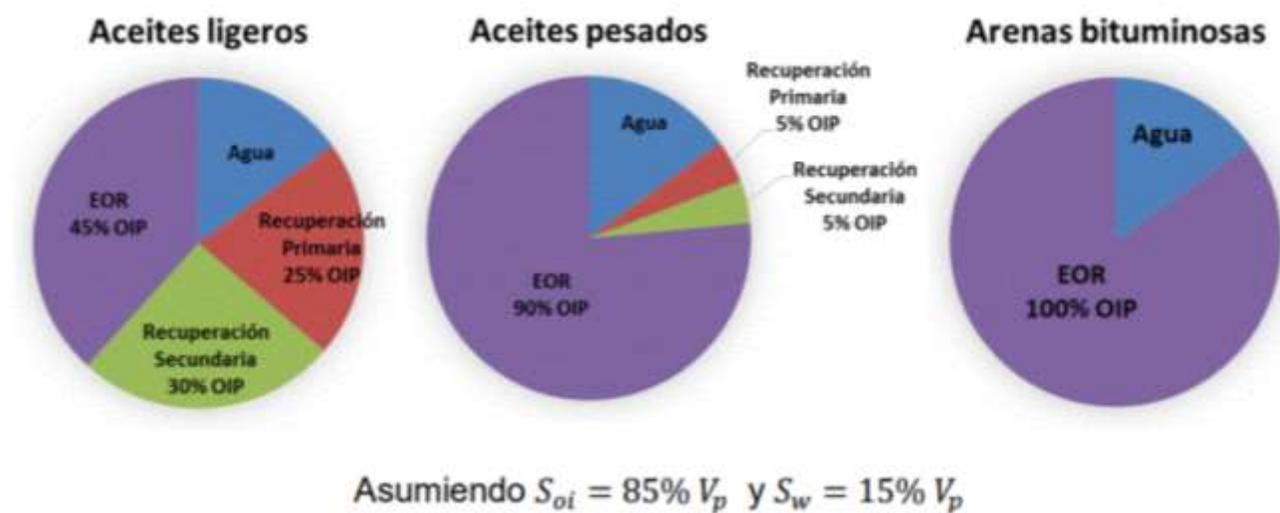
Los procesos de inyección y los fluidos inyectados complementan la energía natural del yacimiento para desplazar el petróleo residual hacia los pozos productores. Los fluidos inyectados interactúan con el sistema roca-fluido, debido a mecanismos físicos y químicos dando lugar a una disminución de la tensión interfacial o modificación de la humectabilidad.

En el proceso de recobro mejorado se presenta el factor de retención del polímero en el material rocoso, causada por la adsorción sobre la superficie del material y el entrapamiento mecánico en poros que son más pequeños en comparación con la molécula, provocando de esta manera pérdida del polímero en solución, baja eficiencia y retraso en la tasa de factor de recobro en Colombia (Nieto, 2016).

Es importante señalar que al aplicar un método de recuperación mejorada a un campo este variará considerablemente dependiendo de la clase de hidrocarburo presente en el yacimiento. En la Figura 4, se muestran las saturaciones de los fluidos y los porcentajes de aceite original *in-situ* que se podrán recuperar por EOR para tres tipos de yacimientos (I) ligero, (II) crudo pesado y (III) arenas bituminosas. En el caso de crudo ligero, los métodos EOR se aplican generalmente después de las operaciones de recuperación secundaria y buscan recuperar aproximadamente el 45 por ciento del aceite original *in-situ*. (Márques, 2016). Los yacimientos de aceite pesado y arenas bituminosas pueden llegar a presentar una mala respuesta ante los métodos de recuperación primaria y secundaria, por lo cual la mayor parte de la producción proveniente de dichos yacimientos se debe a la implementación de métodos EOR (Thomas, 2008). En la Tabla 3, se muestra la clasificación de los métodos EOR.

Figura 4

Porcentajes de recuperación in-situ para tres tipos hidrocarburos.



Fuente: (Márques, 2016).

Tabla 3

Clasificación de los métodos EOR.

Métodos con Gas y disolvente de Hidrocarburo	Mejores métodos químicos	Métodos Térmicos
Inyección de gas inerte.	Inyección de Disolvente	Combustión In-situ.
Inyección de Nitrógeno	Miscible-Alcohol Inyección	Combustión Estándar directa.
Inyección de gases de combustión	Micelar/polímero	Combustión húmeda.
Inyección de gases y líquidos de Hidrocarburos.	(surfactante).	Combustión enriquecida con O ₂ .
Inyección de Gas a alta presión	Inyección de Agua baja tensión interfacial.	Combustión inversa Inyección de Vapor y Agua Caliente.
Inyección de Gas Enriquecido	Inyección Alcalina.	Inyección de Agua caliente
Inyección de Disolvente Miscible (LPG o propano).	Inyección ASP.	Estimulación con Vapor
Inyección de CO ₂	Inyección Polímero Geles para bloqueo	Inyección de Vapor.
	Inyección Microbiana	Extracción y explotación minera

Objetivos de la Aplicación de los Métodos de Recuperación Mejorada.

El principal objetivo de implementar los métodos de recuperación es mejorar el rendimiento del yacimiento después de haber aplicado los tratamientos primario y secundario, y poder extraer el petróleo remanente. Si se tiene una roca humectada por agua y un gradiente de presión alto, teóricamente todo el petróleo presente puede ser desplazado por la fase mojante.

En la actualidad la implementación de los métodos de recuperación mejorada depende de diversos factores, como lo son: la relación de movilidad y el número capilar (Páris de Ferrer, 2001). Los objetivos de los métodos de recuperación mejorada de petróleo se pueden resumir a la reducción de la razón de movilidad y el incremento del número capilar, esto con la finalidad de disminuir la saturación de petróleo residual que posee el yacimiento y que se encuentra retenida en los poros de la formación por las fuerzas capilares y viscosas.

Nanotecnología en CEOR

La nanotecnología ha sido implementada en los métodos de recuperación mejorada con inyección de surfactantes y polímeros. La incorporación de nanopartículas- NPS busca alcanzar cambios adicionales en las propiedades de los fluidos y en las interacciones de estos con el reservorio.

Uno de los factores que se afecta es “la mojabilidad” de la roca y la “tensión interfacial petróleo/agua” la cual es reducida, debido a la interacción de las NPS con los fluidos del reservorio. Debido al tamaño de las NPS estas logran pasar a través de las gargantas porales de los reservorios, accediendo al petróleo residual. Adicionalmente, Pueden reducir la tensión y modificar la mojabilidad debido a su reactividad superficial, logrando así disminuir las fuerzas capilares que el petróleo necesita sobrepasar para ser movilizado. Otro de los factores que pueden alterarse por la presencia de las NPS es la viscosidad del crudo, en la mayoría de los

casos esta es reducida. Para lograr una mejora en la eficiencia de recuperación macroscópica, se utilizan polímeros para otorgar mayor viscosidad al agua de inyección. La presencia de nanopartículas puede incrementar también la viscosidad de la solución polimérica, permitiendo en algunos casos incluso reducir la concentración de polímero a utilizar.

Los estudios en el sector petrolero apuntan al desarrollo de varios nanofluidos de inyección (conformado por polímero: para otorgarle al agua de inyección poder viscosificante y alterar la relación de movilidad agua-petróleo; nanopartículas). No cualquier mezcla física de polímero, surfactante y material inorgánico constituye un nanofluido. La fase inorgánica debe estar distribuida en forma homogénea y debe ser de tamaño nanométrico. Para que el sistema no se separe en fases discretas y mantenga la homogeneidad deseada, debe existir buena interacción entre los componentes orgánicos e inorgánicos del mismo.

La presencia de determinados aditivos orgánicos puede modificar el comportamiento reológico del crudo y disminuir su viscosidad, lo que representa una potencial estrategia para la producción y/o transporte de petróleo.

Recobro Mejorado en Colombia

El factor de recobro promedio en Colombia es aproximadamente de 19 %, y alrededor del 90 % de los campos petrolíferos del país se encuentran produciendo aún en etapa primaria. Aproximadamente el 88 % de la producción proviene de recobro primario, 11 % de recobro secundario y aproximadamente el 1 % de producción de métodos recuperación mejorada de *petróleo* (Castro, 2010). En ese sentido, se han implementado diferentes pilotos de recuperación mejorada con el fin de buscar alternativas que permitan el aumento de la producción de petróleo y la maximización del recobro final en campos colombianos.

Hace años la empresa Ecopetrol inició varios pilotos de inyección de polímeros relacionados a continuación:

- **Yariguí – Cantagallo:** inició su ejecución el 17 de marzo de 2014 (Ubicación: Cuenca del Valle Medio del Magdalena).

- **Casabe:** inició su ejecución el 31 de octubre de 2014 (Ubicación: Cuenca del Valle Medio del Magdalena).

- **Palogrande – Cebú:** se realizó una prueba inicial inyección de solución polimérica el 30 de diciembre de 2014 e inició su ejecución el 19 de mayo de 2015 (Ubicación: Cuenca del Valle Superior del Magdalena).

- **Chichimene:** inició su ejecución el 21 de septiembre de 2015 (Ubicación: Cuenca Llanos) y es considerado el primer proceso polymer flooding.

El primer proyecto de inyección de polímeros de Ecopetrol fue implementado en el campo Yariguí-Cantagallo en 2014. El tiempo de diseño hasta la implementación del piloto fue de alrededor de 18 meses, incluyendo etapas desde la selección de áreas y ruidos adecuados, evaluaciones de laboratorio y simulación, hasta la selección y diseño de infraestructura. Esta aplicación suministró excelentes lecciones aprendidas para las mejores prácticas y para extender la aplicación del método de inyección de polímeros en Colombia.

Según, los estudios de Severiche y Hincapielas las características del crudo colombiano y sus propiedades de yacimiento son adecuados para la inyección de polímeros o aplicación de procesos químicos, de acuerdo con varios análisis preliminares de selección. Como sugerencia se podrían mencionar algunos campos que de momento requieren evaluaciones individuales a detalle: Cupiagua, Llanito-Gala, San Francisco, Dina-Terciario y San Roque. (Severiche, 2017).

Estudio Comparativo de Polímeros

Los polímeros se forman por la unión de moléculas pequeñas y sencillas llamadas monómeros, las cuales reaccionan químicamente para formar cadenas de varios átomos. Los procesos de polimerización pueden darse de dos formas: Por adición o por condensación, esto depende de la naturaleza de la reacción entre los monómeros (Morrison, 2008).

Clasificación de los Polímeros

Los polímeros principales se pueden clasificar como polímeros sintéticos (ejemplo la poliacrilamida hidrolizada -HPAM) y biopolímeros (como la goma de xantano). Los polímeros naturales y sus derivados, tales como goma guar, carboximetil celulosa de sodio y etilcelulosa hidroxilo (HEC) son menos empleados, en la Tabla 4, se presenta las ventajas de proceso CEOR. (Sheng, 2011).

Los polímeros semisintéticos, son los que se obtienen por el manejo químico de los biopolímeros. Por ejemplo: la carboximetilcelulosa (CMC) y la hidroxietilcelulosa (HEC). Mientras que los polímeros naturales o biopolímeros, son aquellos que se encuentran en la naturaleza. Diversos tipos de biopolímeros disponibles en la actualidad, tanto polisacáridos como derivados de la celulosa, han recibido mucha atención en lo que respecta a su aplicación en la recuperación mejorada de petróleo. Son susceptibles a la biodegradación y, por tanto, es conveniente agregar productos químicos que permitan proteger la solución contra el ataque de bacterias.

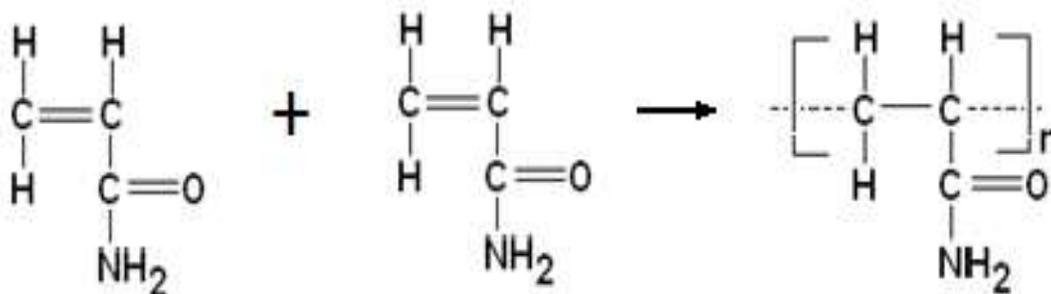
Tabla 4*Procesos de recobro*

Proceso	Ventajas	Desventajas	Factor de Recobro
Polímero	Soporte de presión Mejoramiento del barrido	Inyectividad Estabilidad Alta Salinidad	5%
Surfactante	Soporte de presión Reducción de la IFT Alteración de la mojabilidad	Inyectividad Estabilidad Alta salinidad Retención Disponibilidad química	10%
Álcali- Surfactante- Polímero (ASP)	Soporte de presión Mejoramiento del barrido Reducción de la IFT Alteración de la mojabilidad	Inyectividad Estabilidad Alta salinidad Retención Disponibilidad química	15%

Fuente. AL- MjeniI (2011), Modificado por el autor.

Polímeros Base Poliacrilamida Usados en Procesos de Recobro Químico

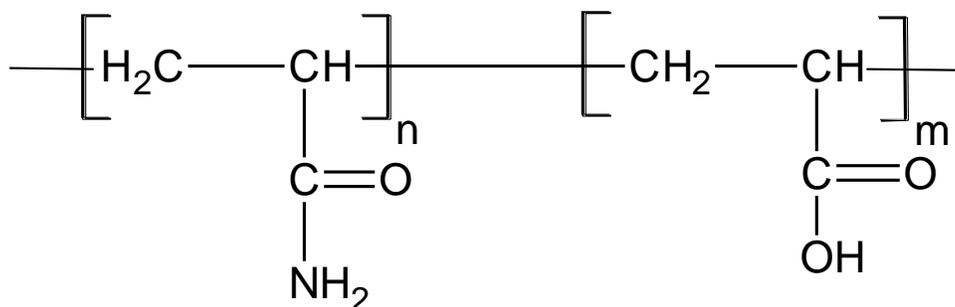
Las poliacrilamidas son polímeros de adición obtenidos a partir de monómeros de acrilamida (ver Figura 5). Son solubles en agua, con pesos moleculares que oscilan entre valores de 104 y 25x10⁶ gmol⁻¹. Su solución acuosa no es corrosiva para el acero y genera altas viscosidades a bajas concentraciones, es sensible a la presencia de sales minerales y posee baja resistencia mecánica. Además de su aplicación en la industria petrolera, las poliacrilamidas tienen múltiples usos, tales como: Floculante en el tratamiento de agua negras, hidroseparación en la industria minera y clarificación de jugo de caña. Igualmente es de mucha utilidad en la industria textil, industria del papel y otras como la farmacéutica, alimenticia y la agricultura (Morrison, 2008).

Figura 5*Polimerización de la acrilamida.*

Fuente: (Morrison & Boyd 2008)

Poliacrilamidas Hidrolizadas y Parcialmente Hidrolizadas

Estos polímeros son obtenidos mediante la modificación química de las poliacrilamidas, mediante su hidrólisis, la cual cambia un grupo amina por un grupo carbonilo, obteniendo así un copolímero de acrilamida – ácido acrílico, conocido comercialmente como poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

Figura 6*Estructura de la poliacrilamida hidrolizada (HPAAM)*

Nota. donde m define el nivel de hidrólisis del polímero .Fuente: Morrison & Boyd (2008).

Estos polímeros son útiles para el bloqueo de la producción de agua en pozos productores y el taponamiento de zonas ladronas en pozos de inyección. Las poliacrilamidas son inyectadas en los pozos productores con el fin de reducir la producción de agua sin restringir la producción de aceite o gas. Son disueltos en agua a nivel de superficie e inyectadas en concentraciones entre los 2000 a 5000 ppm dependiendo de las características del yacimiento.

El diseño de los tratamientos con polímero consiste en disolver polímero en agua y gelificarlo con un compuesto metálico u orgánico multivalente (entrecruzador). Dentro de los principales agentes gelificantes inorgánicos se tienen: Dentro de los principales agentes gelificantes inorgánicos se tienen: Permanganato de potasio (K_2CrO_4) o Permanganato de sodio ($KMnO_4$), cromato de amonio (NH_4), Cr_2O_7 , dicromato de amonio (NH_4), Cr_2O_7 , dicromatos de metales alcalinos, trióxido de cromo (CrO_3), citratos, acetatos, fosfatos, arseniatos, esteratos etc. El más usado es el cromo trivalente, como acetato de cromo $Cr_2(CH_3CO_2)$. La concentración máxima o mínima de agente gelificante depende del tipo particular de polímero utilizado y de la utilización que se requiera. (Espinosa, 2015)

Características de los Polímeros de Inyección

Los polímeros que se utilizan en CEOR deben, mejorar las propiedades reológicas del fluido de desplazamiento, resistir las condiciones a las que son sometidas en el reservorio como altas concentraciones salinas, la presencia de iones bivalentes, altas temperaturas y tiempos de inyección prolongados, entre otras. Debido a que existe una gran cantidad de polímeros naturales y artificiales, y también la posible combinación como co-polímeros, existe un enorme número de opciones a la hora de su selección. Sin embargo, no todos los polímeros disponibles pueden ser inyectados en un proceso de recuperación mejorada (Espinosa, 2015).

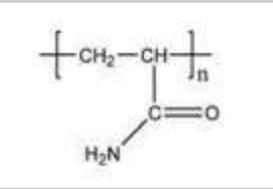
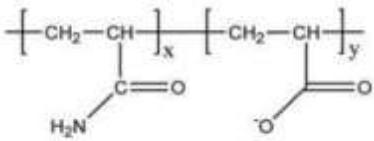
Para que un polímero sea considerado como una opción para un proceso CEOR, deberá en general:

- No poseer un enlace -O- en la cadena principal, para tener estabilidad térmica.
- Tener un grupo hidrofílico aniónico, para reducir la adsorción a las superficies rocosas.
- Lograr gran poder viscosificante en la solución acuosa.
- Poseer un grupo hidrofílico no iónico, para tener estabilidad química.

Algunos derivados de polisacáridos cumplen con estos requisitos y son empleados en CEOR, pero los derivados de poliacrilamida son los polímeros que hoy en día están teniendo un papel fundamental en la recuperación mejorada de petróleo.

Tabla 5

Estructura de polímeros más usados.

Ejemplos	
	<p>La poliacrilamida (PAM) en soluciones acuosas, presenta la capacidad de aumentar la viscosidad debido a su alto peso molecular (mayor a 1×10^6 g/mol).</p>
	<p>La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es el polímero más usado en CEOR. Es un co-polímero de PAM y ácido poliacrílico, obtenido por hidrólisis parcial de PAM o por co-polimerización de acrilato de sodio con acrilamida.</p>

Control de Movilidad por Inyección de Polímeros

La relación de movilidad es la relación de movilidad del fluido desplazante con la movilidad del fluido desplazado. Es el principal factor que afecta el barrido a real de una determinada zona del yacimiento y patrón de inyección de agua. Esta relación es definida como:

$$M = \frac{K_{rw}\mu_o}{k_{ro} \mu_w}$$

Donde:

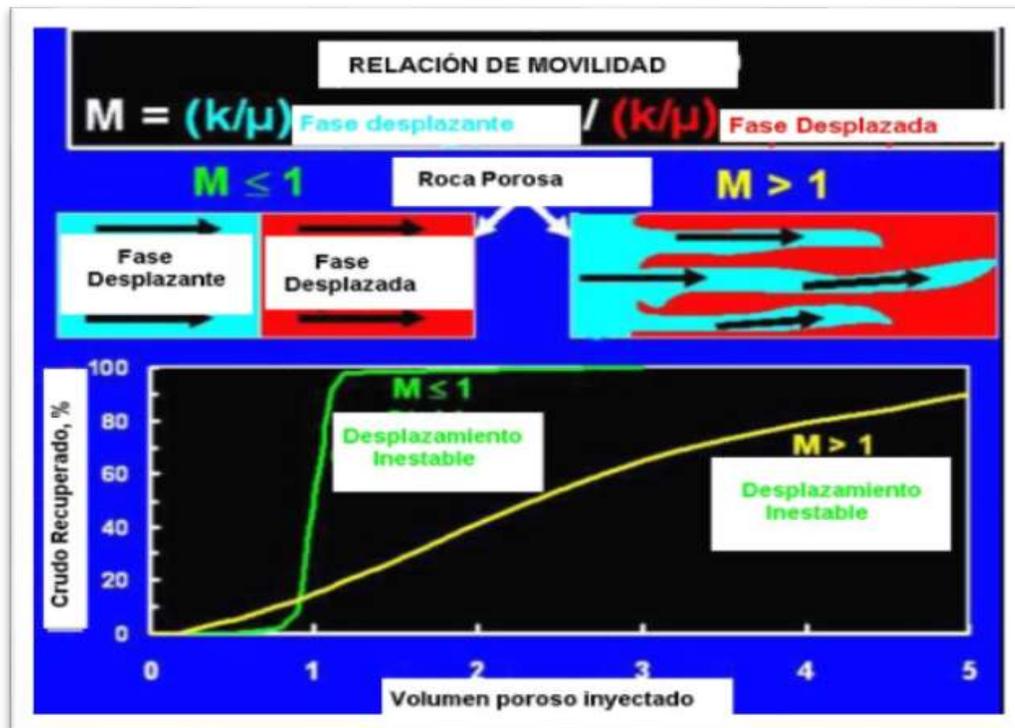
M = es la movilidad

K_w = permeabilidad efectiva en agua ; μ_w = viscosidad en agua

K_o = permeabilidad efectiva en aceite; μ_o = viscosidad en aceite

La relación de movilidad M , es definida como la movilidad de la fase desplazante dividida por la movilidad de la fase desplazada como es mostrado el control de movilidad (disminuye la relación de movilidad) puede ser logrado a través de la inyección de químicos (polímeros) para cambiar la viscosidad de los fluidos desplazante.

La Figura 7, muestra la relación entre la inyección de agua y la eficiencia en la recuperación de crudo y el volumen poroso inyectado para un desplazamiento estable ($M \leq 1$) y un desplazamiento inestable ($M > 1$) curvas verdes y amarillas respectivamente. Cuando la relación de movilidad es mayor que 1 la eficiencia en la recuperación es menor que el caso de desplazamiento estable debido al efecto de adedamiento.

Figura 7*Definición de relación de movilidad*

Fuente: (Seright 2014).

La solubilidad del polímero en el agua es debido a la naturaleza química de los monómeros la cual es incrementada cuando tienen grupos cargados en la cadena (polielectrolitos) (Baviere, 1981).

Soluciones Poliméricas en el Medio Poroso

Las soluciones poliméricas se comportan como fluidos pseudo plástico, lo que indica que su comportamiento es el de fluido no newtoniano, lo que implica que su viscosidad es función de la tasa y esfuerzo de corte, (siendo variable y dependiente de la geometría y velocidad de flujo) además es dependiente de la distribución de los canales de flujo de la formación, ya que presenta mayores tasas de corte en rocas apretadas y tasas más bajas para rocas menos apretadas (degradación mecánica del polímero) (Llanos, 2018).

En los procesos de inyección de polimérica la eficiencia vertical y areal aumenta debido a que esta fluye primero por los canales dejados por el agua (que después por su mayor viscosidad tienden a bloquear), de esta manera el crudo que no había sido contactado (inmóvil) comienza a fluir (Llanos, 2018). Como consecuencia de esto, el diferencial de presión en el yacimiento aumenta, especialmente en la zona donde el fluido se encontraba inicialmente inmóvil. La inyección de la solución polimérica se realiza en una reducción secuencial de la concentración con el fin de reducir la cantidad total de polímero y reducir la interdigitación viscosa del fluido de menor concentración dentro del fluido de mayor concentración, que resultaría en una disminución de la viscosidad.

Factores que Afectan a los Polímeros

Generalmente los polímeros, presentan cierta vulnerabilidad a distintos factores que se encuentran en el medio donde están expuestos, generando degradación química, mecánica o térmica en sus moléculas, haciéndolos perder sus propiedades originales y disminuyendo los beneficios por los cuales fueron seleccionados (Sheng, 2011). Otro factor que puede afectar significativamente es la salinidad, niveles altos, la asociación intramolecular del polímero aumenta, luego la viscosidad disminuye. Adicionalmente, los polímeros con alto peso molecular proporcionan mayor viscosidad lo que conduce a una recuperación mejorada más eficiente. Un polímero de bajo peso molecular puede ser defloculante, mientras que un polímero de alto peso molecular del mismo tipo puede ser floculante.

Salinidad

La adición de sal tiene dos efectos, el primero es proteger la repulsión iónica, que comprime el polímero y reduce la viscosidad; el segundo efecto es aumentar la polaridad del disolvente, lo que aumenta la hidrofobicidad y evita que las cadenas del polímero sean

comprimidas, entonces, la viscosidad aumenta. Estos dos efectos juntos determinan el aumento o la disminución de la viscosidad.

Volumen de Poro Inaccesible (IPV)

Otro de los factores que afectan el proceso de inyección de polímeros, se encuentra el Volumen de Poro Inaccesible (IPV). En ocasiones, el flujo de las moléculas del polímero a través del medio poroso se ve limitado por gargantas de poro pequeñas que solamente permiten el paso de agua o salmuera. Estas aperturas reducidas que no entran en contacto con las moléculas del polímero fluyente forman lo que se denomina el volumen de poro inaccesible (IPV). Este fenómeno de volumen de poro inaccesible es reportado por Dawson et al. (2013), quienes demostraron que todos los espacios de poros pueden no ser accesibles a las moléculas de los polímeros y que esto permite a las soluciones de polímeros avanzar y desplazar petróleo a una tasa más rápida de lo previsto en base a la porosidad total. Hasta un 30% del volumen de poro total puede no estar accesible a las moléculas del polímero. Como resultado, la porosidad efectiva de la solución del polímero es menor que la porosidad del yacimiento real (Dawson, 2013)

Caracterización de Polímeros

Para la caracterización de los polímeros se requiere la evaluación de los Geles Bulk, utilizados en el taponamiento de zonas de alta permeabilidad en los procesos de recobro Químico.

Test de Sydansk (Gelificación)

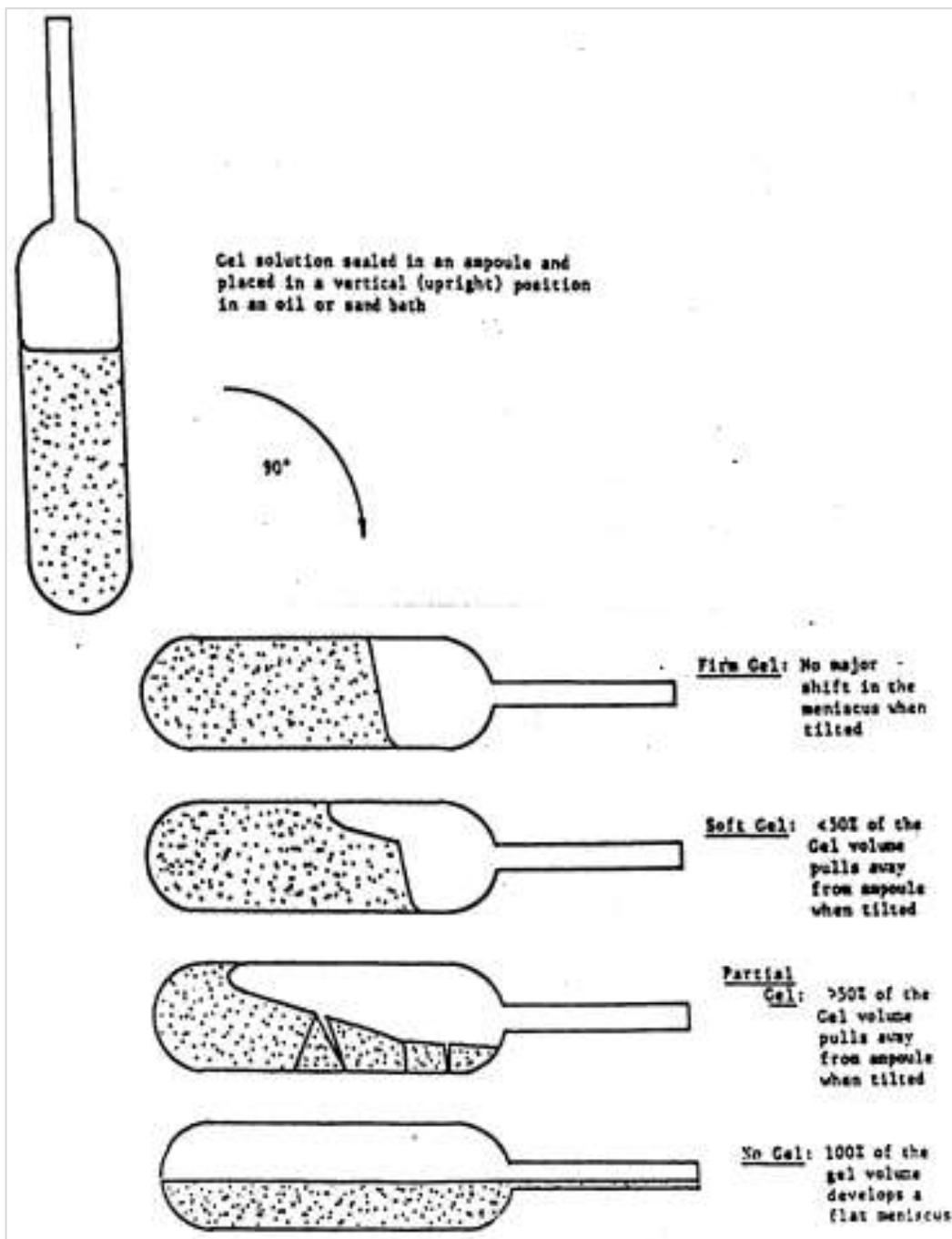
Para evaluar la gelificación de las soluciones poliméricas se requiere compara la consistencia del gel con la Tabla 6, de Robert D. Sydansk por medio de números que van del 1 al 10 y evalúan su elasticidad por medio de letras, como se muestra a continuación:

Las pruebas de botella son una herramienta experimental que provee una medida semi-cuantitativa de la tasa de gelación y la resistencia del gel. De una forma rápida y no costosa se selecciona una determinada formulación química (relación de polímero y agente de enlace y relación de agente retardador), composición de la salmuera y temperatura. Esta técnica también puede proveer tendencias o comportamientos por la variación de los parámetros del gel. Una ventaja adicional de la técnica de las pruebas de botella es que provee un método conveniente y de bajo costo para probar por largos periodos de tiempo la estabilidad del gel.

Las pruebas de botella realizadas en el laboratorio, tienen como objetivo monitorear de una manera cuantitativa la tasa de gelación y gel Strength como una función de la temperatura y el tiempo. (Ver Figura 8). Estas pruebas se realizan antes de iniciar la inyección en campo con el fin de observar el comportamiento del gel y obtener la concentración de polímero (ppm) apropiada a ser inyectada.

A la vez sirven para estudiar el comportamiento o desempeño del gel a condiciones de yacimiento y la compatibilidad de los fluidos de preparación- polímeros. Generalmente se preparan varias soluciones poliméricas en tubos de ensayo utilizando diferentes concentraciones (ppm) de polímeros y agentes crosslinker, controlando factores tales como pH de la solución y temperatura de prueba. Se deben observar en cada una de las soluciones preparadas la formación del gel a medida que transcurre el tiempo de la prueba, si existen precipitados o cambios en el color del gel. En el caso de existir precipitados o cambios en el color del gel, los fluidos de preparación y los productos químicos pueden ser incompatibles.

Las soluciones poliméricas son colocadas en tubos de ensayo y monitoreadas con el tiempo para observar los resultados (Tabla 6 y 7), en cuanto a tiempo de formación, consistencia y resistencia del gel, utilizando el siguiente código propuesto por R.D Sydansk.

Figura 8*Crterios Visuales para Gelificación a Temperatura*

Fuente: Sydansky R.D. SPE (20214).

Tabla 6*Código de evaluación consistencia del Gel (Sydansk)*

Código	Descripción
1	El gel fluye a través del tubo como el polímero.
2	El gel fluye a través del tubo un poco más lento que el polímero
3	El gel fluye muy lentamente y no deja totalmente el tubo
4	Cuando el tubo es invertido, la burbuja que se forma apenas llega a la cima del tubo.
5	Cuando el tubo es invertido, la burbuja se mueve muy lentamente y apenas llega a la cima del tubo.
6	Cuando el tubo es invertido, la burbuja no llega a la cima del tubo.
7	Cuando el tubo es invertido, la burbuja se forma y llega a menos de la mitad del camino hacia la cima del tubo.
8	Cuando el tubo es invertido, la burbuja apenas se aleja del fondo del tubo.
9	Cuando el tubo es invertido, la superficie del gel apenas ha cambiado algo.
10	Cuando el tubo es invertido, la superficie del tubo permanece plana.

Fuente: Sydansky R.D. SPE 20214.

Tabla 7*Código de evaluación resistencia del Gel (Sydansk)*

Código	Descripción
n	No hay señal de gelificación.
s	Poca tendencia de gelificación.
g	Buena elasticidad del gel. El gel se mantiene por fuera del tubo de prueba al revés sin derramarse.

-
- e Excelente elasticidad del gel. El gel apenas cuelga del tubo de prueba o no se mueve cuando el tubo es invertido.
-

Fuente: Sydansky R.D. SPE 20214.

La solución escogida debe ser la que forme un gel estable buscando la concentración óptima de polímero y agente crosslinker.

Antes de iniciar la inyección en campo es necesario la realización de pruebas de laboratorio adicionales con el fin de observar el comportamiento de la retención de polímero, la disminución de permeabilidades efectivas al agua y al aceite, tiempos de inyección del gel, máxima presión de rompimiento y tratamientos para remoción del sistema gelificante.

Las muestras de Bulk gel a concentración de 7000 ppm y entrecruzador, se disponen en tubos de ensayo con los tres diferentes polímeros QP-90, QP-204 y QP-370 a temperatura de 67 °C.

Por último, se presentan observaciones que aparecen cuando los químicos son mezclados juntos:

- **ppt:** Se ha formado algún precipitado.
- **20%:** Se ha formado algún precipitado y se ha depositado en el fondo del tubo de prueba. En este caso el precipitado corresponde al 20% más del total del fluido en el tubo de prueba.
- **Lt.S:** El gel está mostrando signos de entrar en estado de sinéresis o reacción exagerada pero aún está formándose el gel.
- **S:** El gel ha entrado en estado de sinéresis.
- **Lmpy:** Grumoso: generalmente se refiere a una solución acuosa (no gelificada) con grumos.
- **Inc.:** Se evidencia incompatibilidad entre los químicos.

- **Cldy:** Nubosidades.
- **TA:** El gel ha sido llevado hasta un punto desde donde no se forma un gel

utilizable en campo.

- **DAG:** El gel se ha formado, pero no se adhiere a las paredes del tubo de prueba.

Un gel como este usualmente alcanzará la sinéresis en algún punto.

Las observaciones y comportamientos de los tubos se realizan en los siguientes periodos de tiempo: 2, 24 y 48 horas, 1, 2 y 4 semanas.

Se considera que un Bulk gel es apropiado cuando: A las 24 horas el Bulk gel tiene una consistencia mínima de **3** y a la semana mínimo **5**, con una elasticidad de **g** o mayor y sin ninguna anomalía.

Caracterización de Biopolímeros

En el año 2018 investigaciones entre Ecopetrol y la Universidad industrial de Santander (Triana et al 2019) desarrollaron protocolos prácticos para la caracterización de biopolímeros empleados en el recobro mejorado, mediante la integración de diferentes técnicas como lo son de termogravimetría, conductividad y espectroscopia ultravioleta-visible, técnicas más sencillas y factibles a las habituales, utilizando diferentes medios acuosos (agua dulce, salmuera), y de igual manera, establecer curvas de calibración que relacionen las concentraciones de polímeros convencionales y biopolímeros, con parámetros como absorbancia y conductividad, a partir de diversos modelos matemáticos.

Tabla 8

Características estructurales de los polímeros aplicables a EOR.

Estructura	Características	Polímeros Ejemplo
–O – En el soporte	Baja estabilidad térmica, degradación térmica a temperatura alta. Adecuado a <80° C	Polietileno, sodio alginato, sodio, carboximetil celulosa, HEC, goma de xantano

Cadena de carbono en la columna vertebral	Buena estabilidad térmica, la degradación no es severa a 100° C	Polivinilo, poliacrilato sódico, poliacrilamida, HPAM
-COO - en el grupo hidrofílico	Buen agente de viscosidad, menor adsorción sobre areniscas debido a la repulsión entre los eslabones de la cadena pero la precipitación con -O -	Alginato de sodio, carboximetil celulosa de sodio, HPAM, goma de Xantano
-OH o -CNH ₂ en el grupo hidrofílico.	Sin precipitación con Ca^{+2} y Mg^{+2} , buena estabilidad química, pero sin repulsión entre eslabones de la cadena, por tanto, menos polvo aumentador de la viscosidad, alta adsorción debido a la unión de hidrógeno formado en las rocas de piedra arenisca.	Polivinilo, HEC, poliacrilamida, HPAM

Fuente: Nieto (2016).

Figura 9

Clasificación de los polímeros potenciales para recuperar el petróleo



Fuente: (Stright, 2008).

Criterios de Evaluación de Polímeros.

Para determinar la efectividad de los polímeros en un proceso de recuperación mejorada se requiere el análisis de los siguientes criterios:

Viscosidad

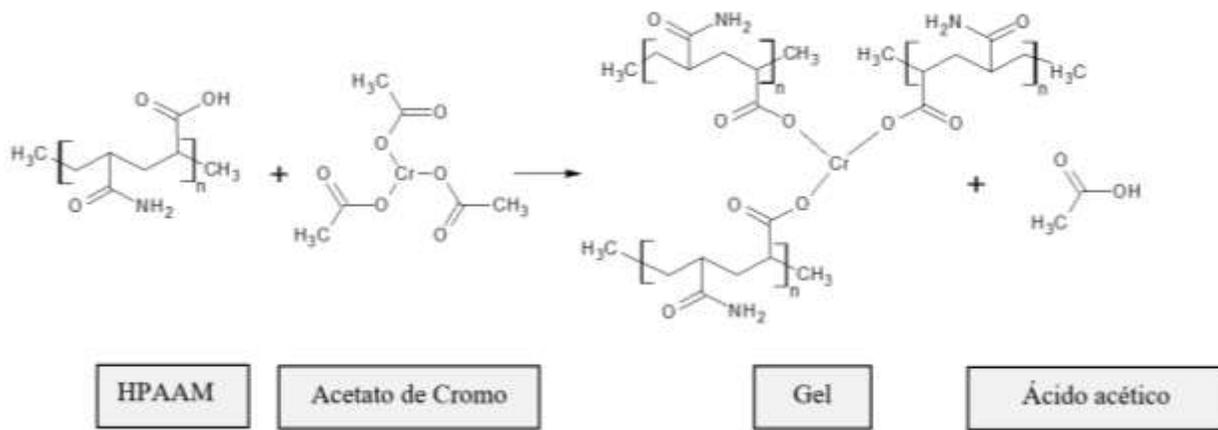
La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. La viscosidad del polímero disminuye con altas tasas de flujo y tamaños de poros muy pequeños, debido a que los polímeros tienden a alinearse con la dirección de flujo. Los efectos viscoelásticos se desarrollan cerca al wellbore (alrededores del pozo) donde se tienen las velocidades más altas, como resultado de los cambios en los diámetros de los poros y la tortuosidad. Por lo general, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. En el caso de los polielectrolitos, el volumen hidrodinámico depende, no sólo del peso molecular, sino también del número y distribución de grupos iónicos en la cadena del polímero. Los grupos iónicos pueden causar repulsión entre las cadenas, lo cual da lugar a una expansión de la molécula y, en consecuencia, un incremento de la viscosidad de la solución. La viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca son ampliamente utilizadas de forma individual o en conjunto con la dispersión de luz para estudiar relaciones estructura-propiedad, los efectos del medio y la estabilidad de polímeros en solución (Ait-Kadi, Carreau, Chauveteau, 1987).

Efecto de la fuerza iónica y del pH

El pH puede influir en la formación de algunos polímeros base como ya que las condiciones ácidas son más favorables. Se ha demostrado que el tiempo de gelificación tiene una reducción significativa con el incremento de la fuerza iónica basada en el sodio y el potasio. A continuación se muestra la estructura de reacción de la poliacrilamida hidrolisada con acetato de cromo para la formación del geles.

Figura 10

Posible estructura de la formación del Gel.



Fuente: Morryson, & Boyd, (2018)

Degradación Mecánica, Biológica y Térmico-Química

El grado de degradación (DR) es determinado por la siguiente ecuación:

$$(\%) = 100(\mu_{ro} - \mu_r)/(\mu_{ro} - 1)$$

Donde, μ_{ro} es la viscosidad relativa es el Plateau Newtoniano de una solución de polímero no degradada y μ_r es la viscosidad relativa medida corriente a bajo a diferentes tasas de corte.

En general la solución polimérica se comporta como un fluido pseudoplástico, en el cual la viscosidad se puede describir en función de la velocidad de corte, por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu_p = KY^{(n-1)}$$

De donde, μ_p es la viscosidad del polímero, K es el índice de consistencia de flujo y n es el índice de comportamiento de flujo, para el régimen de flujo pseudoplástico ($0,4 < n < 0,7$). Para un fluido Newtoniano, $n = 1$ y K es la constante de viscosidad. A velocidades muy bajas

cercanas a cero, el esfuerzo de corte no se acerca a cero y en este caso la solución HPAM se comporta principalmente como un tipo fluido Bingham.

Se genera afectación a la estabilidad de los polímeros, cuando la solución es sometida a degradación por cualquier proceso que modifique la estructura molecular de las macromoléculas, controlado fundamentalmente por reacciones de óxido-reducción e hidrólisis. Estudios realizados indican que la estabilidad de la reacción está afectada por el oxígeno, temperatura, iones metálicos, sulfuro de hidrógeno, pH, salinidad, dureza, aditivos químicos y biocidas, pero que la velocidad y el grado de degradación del polímero se rige principalmente por el contenido de oxígeno en la solución y la temperatura. (Benavides, 2018)

La solución polimérica puede estar sometida a diferentes grados de cizallamiento durante el proceso de inyección. Durante la mezcla, el transporte en tubería, en las bombas, en los perforados o en la formación cercana al pozo, la solución polimérica es sometida a un alto grado de cizallamiento, haciendo que la molécula tenga tendencia a romperse y con ello pierda rendimiento en la viscosidad (Benavides, 2018). Las HPAM son más sensibles a la degradación mecánica, sin embargo, en un proceso normal, se espera que el tiempo de exposición a un alto cizallamiento sea corto, razón por la cual no se excluye las HPAM, de este tipo de procesos, mientras que los polisacáridos, son menos sensibles a la degradación mecánica y durante su preparación y mezclado necesita unas altas tasas de corte.

La degradación biológica es un problema de los biopolímeros especialmente por presencia de bacterias que rompen los radicales o generan floculación por fermentación de las moléculas bio poliméricas.

Las soluciones poliméricas como el HPAM se ven afectados por la presencia de iones divalentes, el oxígeno y la temperatura, mientras que los cationes divalentes tales como: Ca^{2+} ,

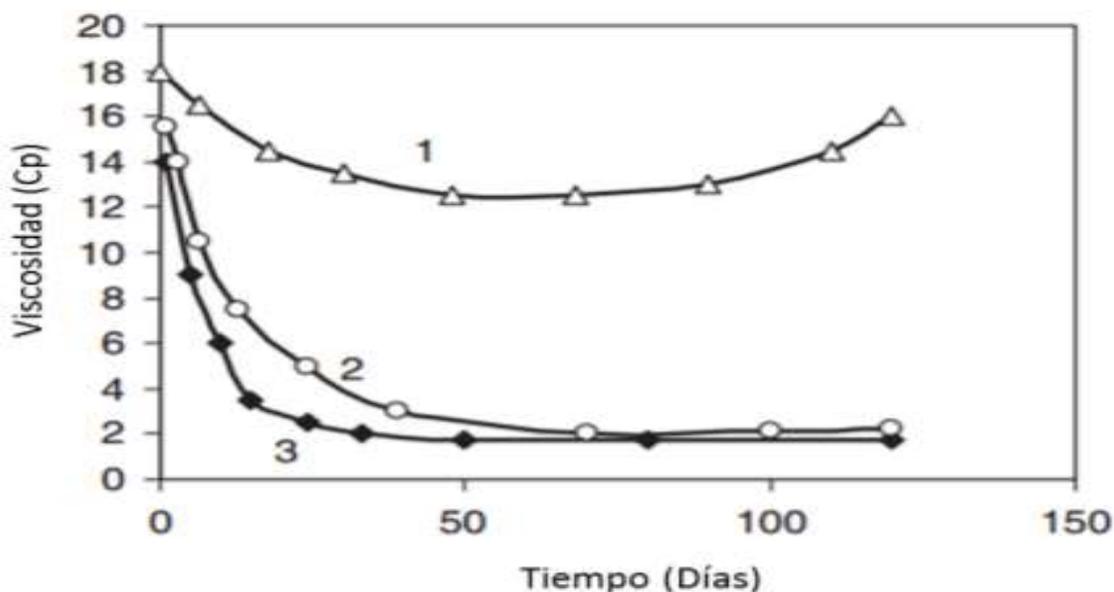
Mg²⁺ etc., afectan la hidrólisis y por ende la estabilidad de la solución. Adicionalmente la temperatura acelera el mecanismo de degradación, por regla del pulgar las soluciones poliméricas HPAM, se pueden utilizar hasta con concentraciones de 200 mg/L CaO, para temperatura inferior a 70°C de acuerdo a Ryles (1985). Sin embargo, es necesario realizar las pruebas específicas de laboratorio, de acuerdo a la naturaleza del polímero, temperatura, composición del agua de la fuente de inyección, salmuera de formación, debido a que cada yacimiento es un caso particular. Los biopolímeros como la hidroxietilcelulosa, sufren degradación química en la cual no ocurre ninguna reacción iónica, razón por la cual son más estables en salmueras. Sin embargo, los grupos OH de la molécula de glucosa son atacados, dando origen a una reacción química que causa pérdidas de viscosidad. En cuanto a la temperatura, a una temperatura inferior a 65°C la hidroxietilcelulosa tiende a flocular (Littmann, 1988).

Efecto del Oxígeno en la Estabilidad del HPAM

El Oxígeno tienen un papel muy importante en la degradación química de los polímeros, la presencia de oxígeno casi siempre conduce a la degradación oxidativa del HPAM, la cual se atenúa a temperaturas altas generando pérdidas de viscosidad importantes. Sin embargo, a baja temperatura el efecto no es significativo, a bajos niveles de oxígeno (1 parte por billón), los estudios encontraron que las poliacrilamidas eran estables durante 500 días y en algún caso se dio un aumento de viscosidad, resultado del grado creciente de hidrólisis que se produce a temperaturas elevadas. Cuando el oxígeno se consume por completo, la reacción de degradación se detiene (Benavides, 2018) ver Figura 11.

Figura 11

Efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM



Nota. El efecto del oxígeno en la estabilidad del HPAM, se muestra en la figura 11 a 90 °C, 1. Bajos niveles de Oxígeno, 2. Aire, 3. Fuente: (Sheng, 2011).

Algunos de los trabajos previos evaluaron el efecto de la presencia de aditivos en el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas. En 2003 se analizó el comportamiento reológico de las soluciones de poliacrilamida, encontrando que los polímeros se degradan más fácilmente por cizalla cuando contiene iones metálicos y es dependiente de la fuerza del enlace entre el metal y el polímero, entre mayor sea la fuerza del enlace, mayor será su influencia en la estabilidad de la solución (Yen, 2003). Entre los iones metálicos que disminuyen la viscosidad y eficiencia del polímero, están los del Hierro disuelto (Fe^{2+} , Fe^{3+}), los cuales atenúan su efecto en presencia de oxígeno, esta combinación degrada químicamente el polímero y por lo tanto, se produce una disminución en la viscosidad del polímero producto de la óxido reducción que ocurre. Los estudios indican que el Fe^{2+} tiene un efecto más severo en la degradación del polímero y a bajas concentraciones es capaz de degradar el polímero hasta en un 70% en un

ambiente aeróbico a concentraciones bajas (Entre 5 mg/L- 10 mg/L), producto de la reacción de oxidación en cadena que se produce (Sheng, 2011). Recientemente, Seright *et al* 2015, presentó un estudio detallado de la cinética y estabilidad del HPAM en presencia de niveles controlados de Fe (II) y Oxígeno disuelto, obteniendo como resultado el análisis del comportamiento y la evolución del potencial redox, pH y Oxígeno disuelto en este tipo de soluciones (Seright, 2014). Posteriormente S.Joune *et al.* 2016, presentaron los resultados similares a los obtenidos Seright *et al.* (2015), donde obtuvieron las curvas de degradación versus la concentración inicial de oxígeno y la curva de degradación versus las concentraciones iniciales de Fe (II) disuelto, esto permitió definir el máximo nivel de oxígeno disuelto permisible, la degradación oxidativa que sería experimentada por el polímero y predecir la degradación del polímero en caso de entrada de oxígeno (S. Jouenne, 2016).

Análisis termogravimétrico (TGA) en HPAM y Biopolímero.

En el año 2019 se realizó un análisis termogravimétrico para analizar el proceso de descomposición de las soluciones poliméricas, por TGA usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura final de 600 °C con un flujo de purga de nitrógeno de 25 mL/min por triplicado (Triana, 2019). Las soluciones empleadas en este estudio se mencionan a continuación:

- Polímero sintético HPAM.
- Biopolímeros producidos en procesos de fermentación (Pu, *et al.* 2018),
- Salmuera sintética de concentración aproximada de 3900 ppm con NaCl, KCl, MgCl₂.6H₂O y CaCl₂.2H₂O.

Tabla 9*Análisis TGA en HPAMR- Biopolímeros*

HPAMR. descomp. 190-450 °C	BIOR. descomp. 240-400	Valores teóricos
Concentración experimental [ppm]	Concentración experimental [ppm]	Concentración Teórica [ppm]
937,75	1037,50	1000
666,05	617,50	700
521,70	468,00	500
392,68	380,00	300
380,83	455,00	250
R. descomp. = rango de descomposición de temperatura		

Fuente: Triana (2019).

Polímero Xanthan. Hay pocos informes sobre el polímero Xanthan como polímero de inundación en comparación con HPAM (Chun Huh, 2008) Xanthan. Los biopolímeros se degradan a altas temperaturas y alta salinidad. Las moléculas de goma Xanthan tienen una estructura de doble hélice a bajas temperaturas, pero al aumentar la temperatura, la estructura es modificada a Ryles y col. (1990) informaron que el límite de temperatura para la goma de xantano es $<70^{\circ}\text{C}$. La viscosidad de la solución de xantano disminuye debido al efecto de protección de la carga cuando se agrega una pequeña cantidad de sal (Torgeir Lund, 1990). La goma de xantano es más estable en condiciones de alta salinidad en comparación a la poliácridamida. En general, las cadenas de Xanthan son más estables que la acrilamida a condiciones de alta salinidad y temperaturas más altas, pero todas se degradan en condiciones de alta temperatura y salinidad (HTHS). Por lo tanto, este tipo de biopolímero sintético no es adecuado en depósitos de alta salinidad y temperatura (Muhammad Shahzad Kamal, 2015). Los

polímeros actuales se han diseñados para ayudar a mantener la viscosidad de la fase de solución a alta temperatura y depósitos de alta salinidad (James J. Sheng, 2015), por tanto, se han sintetizado nuevos polímeros termoviscosificantes inteligentes (TVP). En 2011 el grupo de investigación de Yu Wang, reportó que los parámetros de viscosidad aparente y módulo elástico aumentan en la solución acuosa de TVP al aumentar la temperatura, pero los mismos parámetros disminuirían para la solución de HPAM. Los resultados mostraron que los TVP presentan gran potencial para ser utilizados en EOR en depósitos de HTHS (Yu Wang, 2011).

Por otra parte la sulfatación de la poliacrilamida puede hacer que el polímero sea más resistente a las altas temperaturas (Guijiang Wang, 2012), por tal motivo, se sintetizó un nuevo terpolímero a partir de la mezcla de monómero hidrófobo N-dodecil acrilamida, acrilamida y ácido monómero polar 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico mediante polimerización en medio acuoso. El estudio reportó que la viscosidad de la solución de terpolímero con una concentración de 1500 ppm fue de 18,7 mPas $^{-1}$, y la viscosidad durante 30 días a 85 ° C y una salinidad del agua de 32000 mg / L fue estable (Guijiang Wang, 2012).

En el año 2014, Zhu estudió las propiedades de la solución de poliacrilamida mezclada con híbridos de nanopartículas de sílice en comparación con HPAM en condiciones de depósito de aceite HTHS con salinidad total divalente 32868 mg / l y 85 ° C de temperatura (Dingwei Zhu, 2014) y se evidenció que la adición de nanopartículas de sílice aumentó el módulo elástico y la viscosidad aparente de HPAM. También encontraron que la sílice HPAM tenía estabilidad térmica a largo plazo en comparación con HPAM en salmuera sintética (Zhu, 2014).

Adicionalmente, Xingcai realizó un estudio a altas temperatura y concentración en uno de los campos petrolíferos en China, con polímeros. En este estudio, se usó SMG (Soft Micro Gel) como un nuevo polímero estable en condiciones de HTHS.

El resultado mostró que el factor de recuperación de petróleo aumentó del 44% al 66% (Wu, 2016). Firozjaini informó el uso de polímeros para recobro a 85° C y 150000 ppm de salinidad (en la actualidad de 40000 ppm de Ca^{2+} y Mg^{2+}) en un plug de arenisca utilizando un nuevo copolímero catiónico llamado Zetag 8187G (A.M. Firozjaini, 2018). Ese fue un copolímero de acrilamida y monómero catiónico cuaternizado que se usa como floculante en la industria del agua, este copolímero está conformado de dos monómeros diferentes en la estructura del polímero (como X-Y). Además, descubrieron que la estabilidad térmica y mecánica de este copolímero era mejor que el SAV 37. El SAV 37 es un terpolímero que contiene N - vinilpirrolidona que fue diseñado por la compañía SNF para ser estable a altas temperaturas y tiene la capacidad de ser eficiente incluso en salmueras de alta salinidad (Firozjaini Ali Mohsenatabar, 2018).

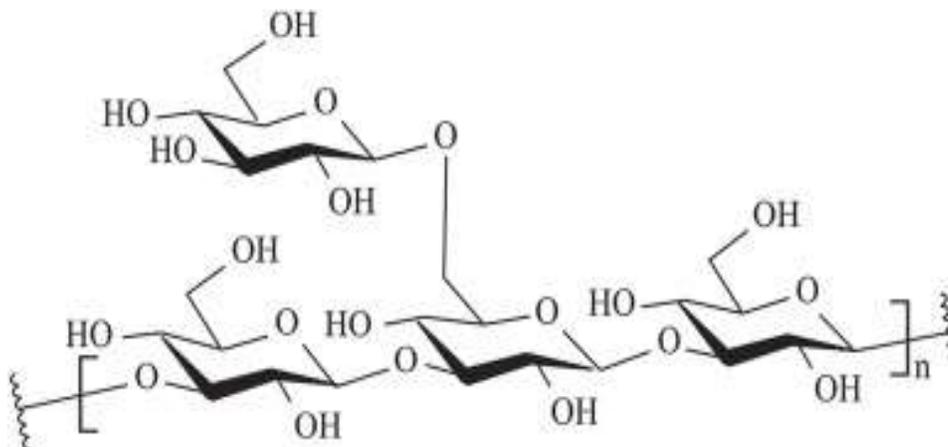
El desarrollo de la estabilidad del biopolímero en condiciones de alta temperatura y salinidad no es el mismo que el polímero sintético HPAM (Firozjaini Ali Mohsenatabar, 2018). Alquraishi encontró que cuando la goma Xanthan se mezcla con HPAM, en altas concentraciones de sal su estabilidad aumenta (Abdulrahman A. Alquraishi, 2012). Quadri investigó el potencial del biopolímero Schizophyllan en condición de alta temperatura y salinidad, la investigación reportó que la viscosidad de la solución era estable a una temperatura de 135 ° C y 220 g / L de salinidad (Raza, 2015).

La estructura del Schizophyllan se presenta en la Figura 12, Schizophyllan, tiene una serie de propiedades físicas, tales como su alta viscosidad, la formación de films y su resistencia a la temperatura que lo hace el mejor biopolímero para condiciones HTHS para areniscas y rocas carbonatadas, ya que es ecológico y no iónico (baja adsorción en la superficie de las rocas carbonatadas). Pero en muchos casos, las producciones de este polímero pueden no ser económicas. Este polímero se puede producir a partir de la fermentación de palma u otro

producto de desecho agrícola. Por lo tanto, puede fabricarse mediante un proceso económicamente amigable para aplicaciones de inundación de polímeros.

Figura 12

La estructura del Schizophyllan



Mezcla de Polímeros con Tensioactivo y Alcalino

Algunos investigadores informaron que la sinergia del polímero y el tensioactivo puede ser útil para mejorar la eficiencia del yacimiento (Seethepalli, 2004). Es necesario describir los fundamentos del tensioactivo y alcalino en medios porosos:

Un material agente tensioactivo o surfactante puede reducir el IFT entre el aceite y el agua al esparcirse sobre la interfaz líquido- líquido (Hirasaki, 1981). En las inundaciones de tensioactivos, el objetivo principal es la alteración de la humectabilidad al agua mojada del aceite mojado y la reducción de IFT, especialmente en la roca de depósito de carbonato (Seethepalli, 2004). La humectabilidad tiene un efecto significativo en la producción de petróleo y gas. Es un aspecto importante en el flujo de fluidos en la roca del reservorio. Cuando el surfactante se disuelve en agua y se inyecta en el depósito, la tensión interfacial (IFT) entre el agua y el aceite disminuirá (Wagner, 1993). Como se muestra en la ecuación del número capilar (N_c) a

continuación, al disminuir el IFT se aumenta el número capilar. La saturación de aceite residual tiene una fuerte dependencia del número de capilares (N_c) que al elevar N_c , disminuye la saturación de aceite. Por lo tanto, la inundación de surfactante por alteración de la humectabilidad y la reducción de IFT ayuda a producir más petróleo.

Aplicaciones de Nanofluidos en Métodos de Recobro Terciario

A nivel mundial se busca encontrar agentes EOR que mejoren la eficiencia de los procesos, entre ellos se contempla el uso de la nanotecnología, dado su potencial para mejorar el rendimiento de las tecnologías EOR y por ende a la recuperación de petróleo.

Las nanopartículas dispersas en el fluido aumentan la capacidad de incrementar su viscosidad, la cual está influenciada por factores tales como el efecto de cizallamiento, temperatura y concentración de nanopartículas. Al ser usadas como un nanofluido que interactúa con los fluidos tradicionales dentro de un proceso de inyección permite mejorar la relación de movilidad. Por ejemplo, estudios realizados encontraron que la viscosidad de Nanofluido con CO_2 , incrementará en 140 veces la viscosidad del CO_2 convencional. Además, dependiendo de la naturaleza del material se logran incrementos en viscosidad; en el caso de un Nanofluido de SiO_2 , se logró una mayor viscosidad que en caso del Nanofluido de Al_2O_3 (El-diasty, 2013). Este hecho ha sido atribuido a su fino tamaño.

Para determinar la distribución y el movimiento de los fluidos en el medio poroso, se puede utilizar varios parámetros, entre ellos el Índice de Tensión interfacial (IFT). Dentro de la evaluación de una tecnología EOR, se desea tener un IFT entre el aceite y los fluidos inyectados lo suficientemente bajo para lograr eficiencia de la tecnología, para ello se puede hacer uso de los Nanofluidos, como la molécula de SiO_2 , estudios realizados indican que la molécula de SiO_2

impacta positivamente en la reducción del IFT y con ello la alteración de la Humectabilidad (Sun, 2017).

Los nanofluidos de SiO_2 son los nanofluidos más usados y por ende se tienen un desarrollo importante en la investigación del comportamiento de este tipo de fluidos en el recobro mejorado. Hendraningrat et al., (2013), investigaron el uso de nanofluidos de SiO_2 , para EOR encontrando que los nanofluidos se comportaban mucho mejor en el recobro secundario que en el terciario. De igual manera, se investigó el comportamiento en areniscas, identificando la importancia de la concentración de las nanopartículas, encontraron que a concentraciones altas se genera una tendencia a bloquear el medio poroso, confirmaron también que un menor tamaño de nanopartículas y una temperatura más alta influye positivamente en el recobro. Por otro lado, observaron la disminución del IFT con el incremento de la concentración de nanopartículas hidrofílicas, aun cuando se presenta una alteración de humectabilidad, los autores indican que no es indicativo para garantizar la recuperación adicional (Hendraningrat, 2013).

En ese sentido, Roustaei et al., (2013), estudiaron el potencial de las nanopartículas de sílice en crudo liviano e intermedio evaluando la tensión interfacial, cambios de humectabilidad y factor de recobro. Esta evaluación arrojó resultados similares a los encontrados por otros autores, se logró la reducción de la tensión interfacial, y una alteración de la humectabilidad en el caso del petróleo liviano, resultante en un mejor recobro en este tipo de crudos que en el de petróleo intermedio (Roustaei, 2013). Otros estudios del mismo autor, indican que existe un potencial en yacimientos de carbonatos, en donde los nanofluidos de sílice alteraron la humectabilidad.

Por otra parte, Yousefvand et al., en el 2015 encontraron que con el uso de las nanopartículas de sílice en la inyección de polímeros de HPAM, se logra una mejora de

alrededor del 10% en el recobro final, producto de la mejora en la viscosidad del fluido inyectado, así como también los cambios de humectabilidad obtenidos mediante pruebas de desplazamiento en un micro modelo (Yousefvand & Jafari, 2015).

En el presente año, Zhongliang et al., estudiaron el comportamiento de la de nanopartículas de sílice (SiO_2) en la reología de las poliacrilamidas parcialmente Hidrolizadas (HPAM), bajo diferentes condiciones de salinidad (NaCl), temperatura y tiempo. Los resultados muestran una mejora significativa en la viscosidad y las propiedades visco elásticas especialmente a alta temperatura y alta salinidad, logrando aumentar la estabilidad térmica en el tiempo ($T=80^\circ\text{C}$ a 12 días) e incrementar en 5 veces la viscosidad original del HPAM, con una concentración del 0,8% de nanopartículas en la muestra. Los resultados del FTIR, confirmaron la formación del enlace de hidrógeno entre los grupos carbonilo y las funcionalidades del silanol en la superficie de las nanopartículas. Encontraron también la importancia de la determinación de la concentración crítica de las nanopartículas, la cual que puede indicar el estado de adsorción de las nanopartículas en el HPAM, así como la influencia de la sal, la cual a mayor concentración afecta el rendimiento de la viscosidad.

Ventajas y Desventajas de la Inyección de Polímeros

Según la naturaleza del hidrocarburo y del yacimiento se pueden implementar diferentes soluciones poliméricas, algunas ventajas son el aumento en el barrido areal y vertical, mejoramiento de la razón de movilidad agua-petróleo, disminución en la canalización del fluido desplazante, alteración de la permeabilidad efectiva de formación, entre otras. Sin embargo, la eficiencia de este proceso comienza a disminuir debido a la reducción en la viscosidad debido a que el polímero es sensible a la salinidad (iones divalentes), y a medida que la degradación de la

solución polimérica aumenta los agregados de polímero tienden a aumentar el riesgo de taponamiento, bloqueo y/o precipitación.

En general, los polímeros son susceptibles a diversos agentes tales como: (I) degradación por efectos térmicos (altas temperaturas), (II) agentes químicos (agentes oxidoreductores en el agua de formación), (III) agentes físicos (esfuerzos de cizalla en superficie y medio poroso) y biológicos (agentes bacterianos) que ocasionan una disminución en la viscosidad tan severos que sin un buen análisis experimental pueden llevar a un fracaso en campo (Muller, 1981) (Ramsden, 1986).

A continuación, se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de la inyección de los polímeros

Tabla 10

Ventaja y Desventaja de los polímeros

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Incrementa la Viscosidad del agua • Decrementa la movilidad del agua. • Reduce la permeabilidad del agua en mayor grado que la permeabilidad del gas y del petróleo • La inyección de polímeros se pone en contacto con un gran volumen del reservorio. • Mejora la razón de movilidad agua-petróleo, lo cual da como resultado un 	<ul style="list-style-type: none"> • Si la viscosidad del petróleo es alta, entonces la cantidad de polímero a utilizar también es alta para obtener el control de movilidad deseado. • Las arcillas incrementan la adsorción de polímeros. • La inyección de polímeros es limitada por las temperaturas <200°F. • La baja velocidad de inyección de los polímeros afecta negativamente a la tasa

Ventajas	Desventajas
<p>mejor desplazamiento y un barrido más completo que en la invasión con agua convencional.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bloque fracturas y arenas con altas permeabilidades. 	<p>de producción de petróleo durante las primeras etapas de la inyección.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Los polímeros son también susceptibles de precipitarse, formar nuevas fases al contacto del tapón surfactante, adsorberse en la roca, o ser retenido por filtración en los poros pequeños

Fuente: Rommy (2015)

Estudio Comparativo de las Propiedades Petrofísicas de Diferentes Polímeros

A continuación, se presenta un breve resumen de las propiedades petrofísicas de los diferentes polímeros que se emplean en las operaciones de recobro.

Tabla 11

Propiedades petrofísicas de diferentes polímeros

Sistema polimérico	Composición	Estabilidad térmica	Ventajas
Poliacrilamida/Citrato de aluminio	Sistema compuesto por un polímero de alto peso molecular (poliacrilamida parcialmente hidrolizada) y un reticulante (citrato de aluminio), los cuales se inyectan en el yacimiento y reaccionan	Estabilidad a temperaturas de hasta 220°F	-A bajas concentraciones de polímero se logran viscosidades muy altas lo que reduce el volumen utilizado en comparación con otros sistemas poliméricos. -Ofrece una alta flexibilidad en la inyección al yacimiento.

Sistema polimérico	Composición	Estabilidad térmica	Ventajas
	para formar un microgel viscoso.		
Poliacrilamida/ Cromo (3+)	Sistema compuesto por un polímero de alto peso molecular (poliacrilamida parcialmente hidrolizada) y un ion metálico (Cromo ³⁺).	Estabilidad a temperaturas de hasta 260°F y alta salinidad.	Es uno de los sistemas más utilizados para el control de producción de agua debido a su rentabilidad. (LIAO, 2014)
Silicato de sodio	Sistema compuesto por óxido de silicio y carbonato de sodio. Son soluciones que se inyectan directamente en la matriz, reaccionando internamente, gracias a un agente activador como el cloruro de calcio que actúa como un catalizador reduciendo el tiempo de formación del gel. Los silicatos son comúnmente utilizados en mecanismos de intrusión como la canalización por fracturas, ya que poseen	Estabilidad térmica a temperaturas por encima de los 250°F	Reducen la permeabilidad a bajo costo. -Presentan bajas viscosidades, altas resistencias y flexibilidad al momento de la inyección al pozo. -Genera bajos efectos ambientales en comparación con otros sistemas poliméricos orgánicos.

Sistema polimérico	Composición	Estabilidad térmica	Ventajas
Goma Xantana	<p>una gran profundidad de penetración.</p> <p>Polisacárido hidrofílico aniónico de alto peso molecular producido por bacterias del género Xanthomona</p>	Estabilidad térmica a temperaturas	<p>-Alta resistencia a la degradación mecánica, buen comportamiento como agente viscosificante a concentraciones bajas, compatibilidad y estabilidad a altas concentraciones de sal, mejora la estabilidad del agujero, reductor de la permeabilidad y movilidad del agua incrementando su viscosidad, excelente aditivo para todo tipo de fluidos de perforación de base agua promoviendo.</p>
Poliacrilamida/Polietilenimina (PHPA/PEI)	La Poliacrilamida parcialmente hidrolizada reticulada con Polietilenimina de baja toxicidad	Estabilidad térmica de 130 a 320°F, sin embargo, su aplicación a altas temperaturas requiere del uso de retardadores químicos para alargar el tiempo de	Es uno de los sistemas de geles poliméricos más eficientes y de alto rendimiento para reducir o bloquear totalmente la producción excesiva de agua en yacimientos petrolíferos (Elkarsan, 2015)

Sistema polimérico	Composición	Estabilidad térmica	Ventajas
		gelificación del gel (NH ₄ Cl).	-Es una opción menos rentable debido a su alto costo.
Resina Epóxica	Aplicada en tratamientos de cierre de fluidos que involucran agua, CO ₂ y gases de hidrocarburo en pozos Las resinas son utilizadas también para reparaciones de casing en pozos de petróleo.	Aplicables en pozos que poseen un rango de temperatura de 80 y 130°F, sin embargo, su estabilidad térmica llega hasta los 400°F	Alta capacidad de penetrar espacios reducidos, resistencia a la compresión desarrollada después del proceso de sellado. -Soportan procesos de compresión superiores a 1000 psi, entre otros (Petrowiki, 2020)

Fuente: Rodriguez (2016).

Clasificación del crudo

Los crudos extrapesado y pesado tienen muy baja relación de movilidad a condiciones de yacimientos. (Estos crudos no pueden fluir fácilmente desde el yacimiento a condiciones de superficies debido a la muy alta viscosidad). Los crudos extrapesados son crudos muy viscosos con gravedad entre 4 y 10 °API y viscosidades menor a 10000 Mpa.s (Huc, 2011); (Urdaneta, 2012). La gravedad específica y la viscosidad son las dos propiedades físicas que controlan como fácilmente el crudo fluirá dentro de un yacimiento. Por definición, un yacimiento es una roca que contiene espacios vacíos, espacios porosos o grietas en la cual los fluidos pueden circular y estar atrapados.

El alto contenido de acidez es otra propiedad importante de crudos extrapesados. Particularmente un número de acidez muy alto por encima de 4,3 mg (KOH) /mg de crudo han

sido reportados para crudos extrapesados en Venezuela (Verzaro, 2002). El contenido de acidez en el crudo es un parámetro clave que hay que tener en cuenta durante la de inyección de químicos. La acidez en comúnmente medida como “Número Total de Acidez” ó TAN por sus siglas en inglés, en concordancia con la sociedad Americana de la asociación Internacional ensayos y materiales (ASTM por sus siglas en Inglés), ASTM D 664 o D 974.

La acidez de crudo ha sido determinada por el contenido de ácidos naftenicos. Existen diferentes clases de ácidos carboxílicos presente en el crudo. Diferentes investigaciones reportan que los ácidos carboxílicos son el mayor grupo responsables por los altos valores de TAN de varios tipos de crudo (33 crudos desde Reino Unido, California e Italia) y que la biodegradación es el proceso responsable que produce alta concentración de ácidos carboxílicos en estos crudos. Los ácidos naftenos y las especies azufradas conducen a problemas de corrosión (Huc, 2011).

Viabilidad de la Tecnología

La implementación de los proyectos de recuperación mejorada depende de una buena planeación de las actividades que los integran. Una buena planeación de proyectos de recuperación puede evitar pérdidas importantes de tiempo (y por lo tanto de recursos), las cuales se podrían presentar debido a los frecuentes ajustes en el comportamiento pronosticado del proyecto. Por lo anterior, una administración de proyectos de recuperación mejorada debe integrar los aspectos económicos, de ingeniería, de toma de datos y de modelado de yacimientos (CNH, 2016).

Proceso de Selección de Metodología EOR

En el proceso de selección el primer paso es identificar el volumen remanente de hidrocarburos y la forma en la que éstos se encuentran distribuidos en el yacimiento, así como también determinar las razones por las cuales estos depósitos de hidrocarburos no son recuperables económicamente por métodos convencionales (flujo natural, producción artificial e inyección de fluidos bajo condiciones inmiscibles). Por lo anterior, es muy importante contar con suficiente información para caracterizar al yacimiento y los fluidos. Un modelo estático y uno dinámico, fundamentados en datos de campo como análisis de núcleos, registros geofísicos, sísmica, muestras de fluidos, datos de los históricos de producción y de presiones, entre otros, pueden llegar a contribuir a establecer el potencial de hidrocarburo recuperable (CNH, 2016).

Una vez identificado un depósito potencial se debe aplicar un proceso de escrutinio de métodos de recuperación mejorada, del cual resultarán algunas opciones como candidatos. Dicho proceso no sólo debe considerar aspectos técnicos, tales como las propiedades del yacimiento y de los fluidos, sino también debe considerar la viabilidad económica del proyecto, la cual dependerá del tipo de método de recuperación a evaluar. Uno de los aspectos debe considerarse

al momento de seleccionar el método de recuperación es la disponibilidad de los fluidos para el proceso de inyección. Dado que se puede tener un yacimiento que cumpla con las características técnicas, pero si no se cuenta con los materiales o sustancias necesarias para disponer del fluido de inyección la adquisición de dichos materiales puede incrementar los costos del proyecto de tal forma que su rentabilidad se vea afectada (CNH, 2016).

Caracterización de Yacimientos

La caracterización de yacimientos debe ir acompañada de la descripción geológica del yacimiento, que permita aumentar las probabilidades de que el hidrocarburo en el sitio sea contactado por el fluido inyectado y que aquél se dirija hacia zonas “ladronas” o indeseadas (CNH, 2016). En caso contrario, podría haber una irrupción prematura en pozos productores o pérdidas de fluido fuera de las zonas de interés, contribuyendo así al fracaso del proyecto. Por otro lado, un adecuado modelo geológico también servirá de base para la construcción de un modelo dinámico, el cual es fundamental para pronosticar el comportamiento de los fluidos que intervienen en la explotación de hidrocarburos bajo técnicas de recuperación mejorada. Lo anterior es aplicable tanto a nivel de prueba piloto (de ser necesario) como a nivel de yacimiento. Adicionalmente, para el caso de la inyección de químicos donde se presenta la adsorción del fluido inyectado, una descripción mineralógica de las rocas del yacimiento contribuye a determinar la cantidad requerida del fluido a inyectar para incrementar las posibilidades de éxito del proyecto.

Análisis de Laboratorio de los Métodos de EOR

Los experimentos de laboratorio mediante procesos estandarizados ayudan a entender el potencial y la factibilidad de aplicación de los métodos de EOR. Adicionalmente, este tipo de experimentos sirven de base para dimensionar a escala de laboratorio las propiedades relevantes

que son estudiadas a escala de núcleos y que influyen en el desempeño de la implementación de los procesos de EOR. De este modo, los estudios de laboratorio proporcionan información para profundizar los estudios geológicos, petrofísicos y de ingeniería, los cuales sustentarán el diseño de un proyecto de recuperación a escala de yacimiento (Balderas, 2013).

Las pruebas para la selección de los métodos de EOR pueden dividirse en cuatro secciones:

- Caracterización del aceite.
- Estudios de fluidos de inyección.
- Caracterización de núcleos de yacimiento.
- Estudios de desplazamiento en medios poroso.

Los métodos usados con mayor frecuencia para obtener tales datos (saturaciones iniciales de fluidos o saturaciones de aceite remanente) son las mediciones directas de una muestra de roca extraída del yacimiento perteneciente al intervalo de interés. Lo ideal sería obtener muestras provenientes de la formación de interés, en su estado original, y medir saturaciones directamente del núcleo; sin embargo, en algunas ocasiones puede resultar difícil recuperar muestras de roca que sean representativas del yacimiento, tal como es el caso de los yacimientos naturalmente y altamente fracturados (Castro, y otros, 2010). Adicionalmente a las mediciones en muestras de roca, las saturaciones remanentes también se pueden estimar por mediciones en pozo con técnicas de trazadores químicos, o por registros de resonancia magnética combinados con registros dieléctricos (Arora, 2010).

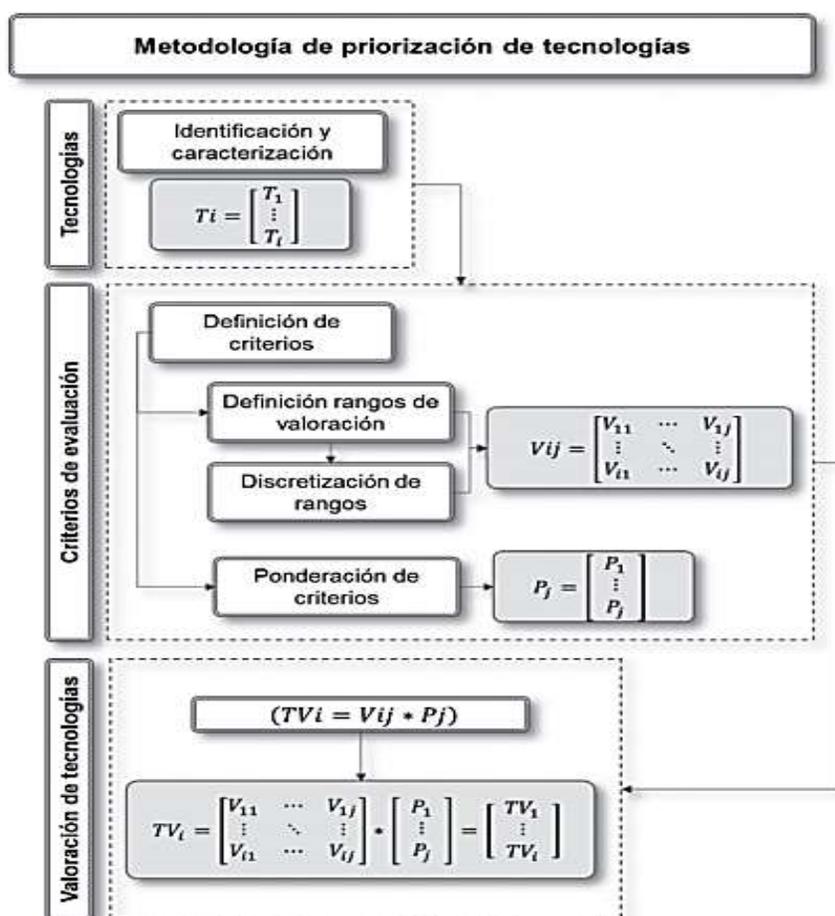
Viabilidad de Tecnologías de Recobro Mejorado

Para pronosticar el desempeño de los métodos de EOR es indispensable contar con un modelo dinámico que represente consistentemente las propiedades del yacimiento y de los

fluidos, y además que sea capaz de reproducir el comportamiento productivo del yacimiento antes de la aplicación de cualquier método de recuperación mejorada. Por lo anterior, es importante que en el diseño de un proyecto de EOR se considere, de ser necesaria, la posibilidad de requerir más tiempo e información que el que comúnmente se requiere para el diseño de un proyecto de recuperación con técnicas convencionales, como se presenta en la Figura 13, (CNH, 2016).

Figura 13

Metodología de priorización de tecnologías.



Fuente: (Delgadillo, 2018).

En el año 2018 Delgadillo y colaboradores desarrollaron una herramienta para identificar las nuevas tecnologías de recobro químico (inyección de polímeros modificados y con diferentes

funcionalidades, nanotecnología, nuevos surfactantes, inyección de agua modificada y disociaciones fuertes de sustancias químicas). El estudio, contempló la simulación física y numérica, al igual que diferentes parámetros que permitirían su valoración en términos de viabilidad de aplicación: grado de madurez del proceso utilizando el concepto de *Technology Readiness Levels* (TRL), eficiencia de recobro esperada, reservas disponibles empleando el concepto de analogías de *Security Energy Commission* (SEC), costos asociados, comercialidad, alineación estratégica con las necesidades de la industria petrolera colombiana y por último, el potencial impacto ambiental (Delgadillo, 2018).

El estudio definió varios parámetros para las tecnologías emergentes de recobro químico (viscosidad, permeabilidad, porosidad, profundidad, presión, temperatura, salinidad, saturación de aceite remanente y mecanismo de empuje del campo) y evaluó los rangos de aplicación de las tecnologías emergentes los cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 12

Parámetros de Tecnologías remanentes en recobro químico.

Tecnología	μ	API (°)	K (md)	(%)	Profundidad (ft)	T (°F)	Salinidad (ppm)	So Remante (%)	Sw (%)
Polímeros modificado	<5.4 00	N.R	1,8 – 5.500	> 10	<9.000	< 248	<180.00	>50	N.R
Nanotecnología	<5.4 00	N.R	1,8 – 5.500	> 10	<9.000	< 248	<180.00	>30	N.R
Nuevos Surfactantes	N.R	> 15	1,8 – 5.500	> 10	<9.000	< 248	<50.000	>30	N.R
Agua modificada	N.R	>15	S.I	S.I	S.I	S.I	>5.000	>40	>25

Disociación de sustancias químicas	S.I	N.R	> 1.000	N.R	S.I	S.I	N.R	N.R	Alta
	MEOR	N.R	> 15	>50	>10	<7.800	<176	<150.000	>25

Nota. En la tabla 12 (N.R) no registra, (S.I) sin restricción. Fuente: Delgadillo (2018).

A partir de la definición de los parámetros de screening técnico, el estudio caracterizó cada una de las tecnologías identificando fortalezas y debilidades, a su vez las comparó con las necesidades de los campos petroleros colombianos. La valoración realizada reportó que la inyección de polímeros modificados y la inyección de agua modificada son las tecnologías con mayor potencial de implementación en los campos colombianos (Delgadillo, 2018).

Tabla 13

Ranking para tecnologías emergentes de recobro químico

Prioridad	Tecnología	Valoración (Tvi)
1	Polímeros modificados	4.1
2	Agua modificada	3.9
3	Nanotecnología para EOR	3.4
4	Nuevos Surfactantes	3.3
5	MEOR	2.8
6	Disociaciones de sustancias químicas	2.6

Fuente: (Delgadillo, 2018).

Perspectivas de la Aplicación EOR

En esta sección se discutirá el potencial de implementación de tecnología en términos de incorporación de reservas. Para su cálculo se requiere en primera instancia definir las ventanas de operación o parámetros de screening, técnico, los cuales son propios de cada método de recobro mejorado (Díaz, Navarro y Tavera, 2007); ésta tarea será más compleja en la medida

que la tecnología sea emergente, dado que será difícil validar los parámetros de screening, no obstante, la definición se hará con base en la revisión de literatura de casos de éxito, resultados de proyectos, pruebas en campo, o en su ausencia pruebas laboratorio.

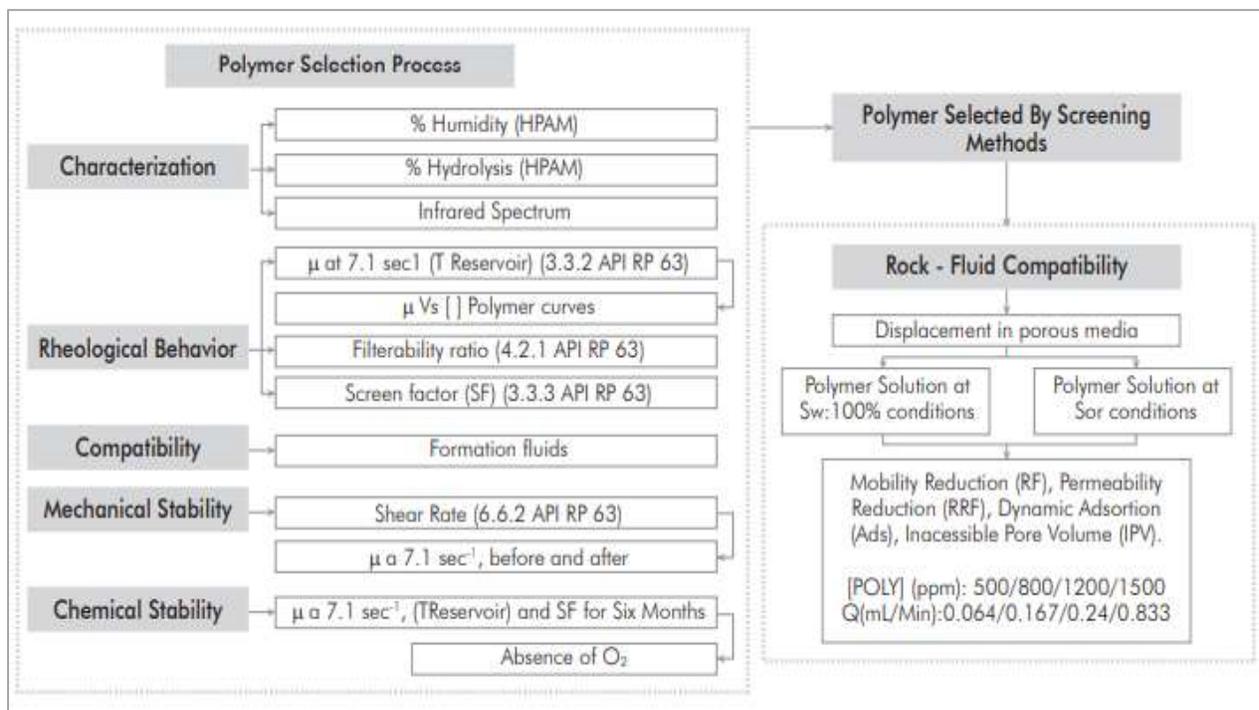
Proyectos Piloto de Inyección de Polímeros en Colombia

En Colombia se han realizado pruebas piloto en diferentes campos, para este fin Ecopetrol ha desarrollado una metodología, que inicia con los estudios de *screening* (ver Figura 14), análisis de ingeniería de inyección/producción, selección de áreas, evaluación experimental (basada en la norma API RP-63), diseño del piloto con simulación numérica, alistamiento de facilidades de inyección, inicio de operaciones, monitoreo y seguimiento. (R. Jiménez, 2017)

Las pruebas se realizaron en Casabe, Yarigui, Palogrande y Chichimene.

Figura 14

Selección y evaluación del polímero (API RP 63)



Fuente: Ecopetrol.

Para determinar el desempeño de los procesos de inyección de polímero, primero se definió el factor *PEF* el cual se expresa de la siguiente manera:

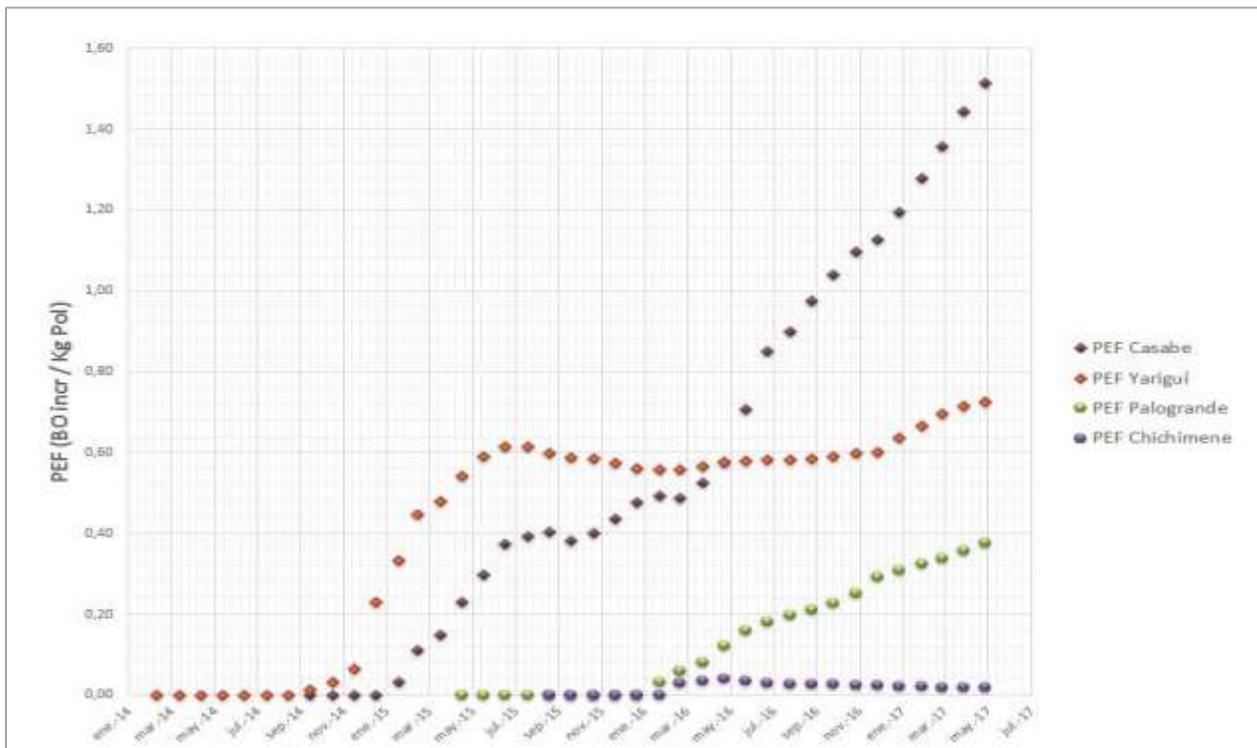
$$PEF = \frac{\text{Volumen aceite incremental (BO)}}{\text{mas polímero inyectado}}$$

PEF: Es la relación entre los barriles de aceite incremental producidos por cada kilogramo de polímero inyectado. Es decir, un PEF indica que, para producir un barril de aceite adicional, se requiere un kilogramo de polímero inyectado.

En las Figura 15 y 16, se presentan los gráficos “la evolución del factor PEF de los pilotos de inyección de polímero en Colombia desde su inicio hasta el 31 de mayo de 2017”.

Figura 15

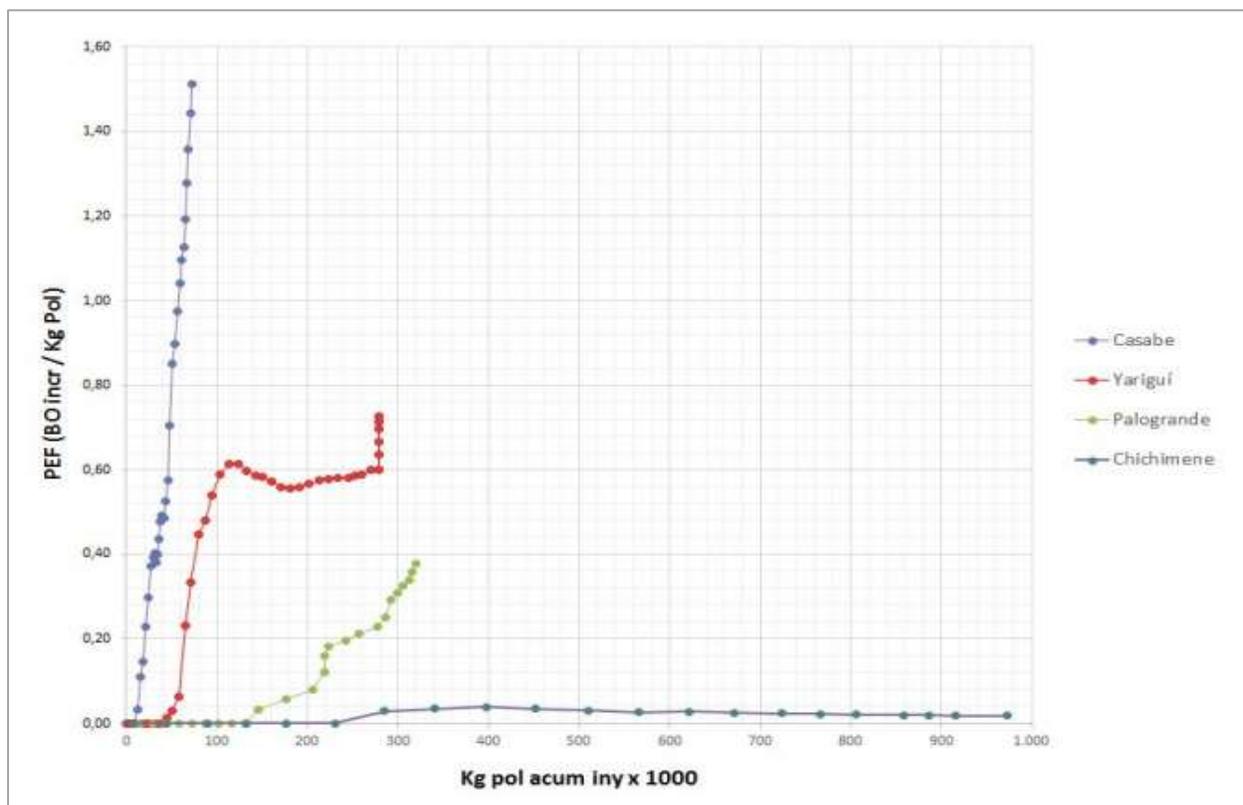
Evolución del factor PEF pilotos inyección de polímero en Colombia. Fuente: Ecopetrol



Fuente: (R. Jiménez, 2017)

Figura 16

Evolución del factor PEF pilotos inyección de polímero en Colombia. Fuente: Ecopetrol



Fuente: (R. Jiménez, 2017)

Según el reporte de Ecopetrol los pilotos Yariguí-Cantagallo y Casabe presentan el mejor desempeño dada la óptima calidad de agua (fresca), lo cual conlleva a menos consumo de polímero para lograr mejores viscosidades en relación con los pilotos de Palogrande-Cebú y Chichimene, los cuales presentan agua con altos contenidos de Cl^- , Fe^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Grasas y aceites, óxidos y sulfuros de hierro, bacterias sulfato-reductoras. También es necesario mencionar que el piloto Chichimene es único en el mundo que presenta aprobada la tecnología de inyección de polímero en yacimientos profundos ($\approx 8,000$ ft) de crudo pesado a alta temperatura (> 200 °F). En esa medida, el precio del polímero que se utiliza en Chichimene es mayor que en el resto de pilotos.

Es importante mencionar que el polímero seleccionado para la prueba piloto para el campo Mariguí es preparado a partir de soluciones poliméricas que contiene HPAM, a diferentes concentraciones, según la viscosidad requerida, según los estudios previos del screening, entre los productos comerciales se pueden mencionar EOR -80 (tiorco) Y FP 3230S (snf-inc) (Castro, y otros, 2010).

Conclusiones

Según lo expuesto en el documento se puede concluir que los métodos de recobro mejorado, permiten extraer los hidrocarburos remanentes de los yacimientos que han sido sometidos a una recuperación primaria y con métodos artificiales de producción.

Los métodos de recobro mejorado que implementan soluciones poliméricas mejoran la movilidad del hidrocarburo incrementando la viscosidad del agua, entre otros mecanismos de recuperación. Sin embargo, debe considerarse diferentes factores del yacimiento para poder implementar este tipo de métodos (pH, temperatura, presencia de bacterias y tipos de arcillas presentes en la formación), uno de ellos es que las densidades de los aceites sean cercanos a los 25 API, dado que, a mayor densidad, mayor será la concentración del polímero que permita una buena movilidad. Adicionalmente, la relación de agua /aceite debe ser menor para que las soluciones poliméricas no pierdan su concentración *in situ*. Además se deben considerar el nivel de fracturación del pozo.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es la degradación que puede sufrir el polímero en formaciones con altas temperaturas, y en el caso de elegirse un polímero de goma de xantan debe realizarse estudios de degradación bacteriana. Se requiere un yacimiento preferentemente con bajo contenido de arcillas porque absorben parte del polímero. Así mismo, también es deseable que el yacimiento sea no fracturado o con pocas fracturas, porque se puede perder gran parte del polímero inyectado.

También se puede concluir que, para mejorar la eficiencia de la inyección de polímeros, en especial ambientes de alta salinidad se ha determinado que la inclusión de partículas nanométricas favorece a mejorar su comportamiento, debido a que estas partículas permiten una fácil manipulación en sus características, otorgando beneficios adicionales para maximizar la

recuperación de petróleo. Continuando con esta línea de análisis es importante estudiar el efecto del nano fluido de sílice en presencia de un polímero con contenido de Hierro disuelto (Fe^{2+}) y Oxígeno, estudiar el comportamiento en la reología, variando la temperatura, ambientes aeróbicos e anaeróbicos y determinar desde la adsorción el efecto que estas pueden tener en la estabilidad térmico-química de las soluciones HPAM de bajo peso molecular.

La adición de nanopartículas de sílice (SiO_2) en el sistema, muestra beneficios en el comportamiento reológico del fluido sometido a las diferentes tasas de corte a las que se ve expuesto el fluido, la presencia de nanopartículas ayuda al manteniendo su comportamiento Spseudoplastico conservando la tendencia con el incremento de temperatura. Por otro lado, el seguimiento de la viscosidad en el tiempo, mostro que la presencia de Nanopartículas en la solución de polímero ya degradado ayuda a mantener la viscosidad y no generar mayor grado de degradación. La espectrometría indica la formación de Óxido de Hierro y los enlaces Si-OH producto de la interacción entre polímero, nanopartículas y Fe (II), validado con la variación en el tamaño de agregado del polímero, en donde se logró observar que en un ambiente aeróbico se reduce sustancialmente el tamaño medio de agregado, posiblemente por la degradación oxidativa a la que se ve expuesta la solución, la cual en presencia de Oxígeno, se oxida y produce radicales libres (O_2^-) los cuales reaccionan con el HPAM y rompen “la columna vertebral del HPAM” y al ser una reacción en cadena, logra un efecto significativo en la reducción del tamaño medio del agregado.

Los inconvenientes y limitaciones debido al aumento de los costos, la cantidad de polímero necesaria para inundaciones, degradación y otros problemas relacionados con el envejecimiento hacen que sea imperativo tener un conocimiento profundo del tema del polímero inundaciones antes de la implementación de proyectos a escala de campo.

Por último, es importante señalar que se deben seleccionar diferentes criterios de valoración para escoger la tecnología adecuada para el proceso de recobro, para tal fin es adecuado caracterizar cada una de las tecnologías identificando sus fortalezas y debilidades y contrastarlas con las necesidades de los campos de interés, por tal razón diferentes campos han adoptado softwares que les ayude a determinar la metodología adecuada. En el caso de los campos colombianos se han aplicado procesos que utilizan agua, gas o vapor; Además, algunos otros proyectos que utilizan agua, gas, químicos y aire se encuentran en etapa de diseño en este momento, sin embargo, Colombia lleva más de 20 años investigando el área de recuperación mejorada de petróleo y tan solo el 90% de los 280 campos colombianos implementan en recuperación primaria. (Trujillo, 2010).

En Colombia se han implementado proyectos de laboratorios, de simulación numérica, como pruebas piloto en diferentes campos en Cantagallo – Yarigui, Casabe, Chichimene y palogrande, siendo el agua uno de los parámetros fundamentales para el desempeño técnico / económico. Los pilotos Yariguí-Cantagallo y Casabe presentan mejor desempeño (óptima calidad de agua) y requieren menor consumo de química. También es preciso recordar que el piloto Chichimene es único en el mundo que se está probando tecnología de inyección de polímero en yacimientos profundos ($\approx 8,000$ ft) de crudo pesado a alta temperatura (> 200 °F), lo cual genera incertidumbre adicional sobre resultados. En esa medida, el precio del polímero que se utiliza en Chichimene es mayor que en el resto de pilotos.

Referencias Bibliográficas

- AL- MjeniI, R. e. (2011). ¿Llegó el momento para la tecnología EOR?.. *Oilfield Review*, p. 22.
- Ali, M., Zargar, G., & Kazemzadeh, E. (2018). An investigation into polymer flooding in high temperature and high salinity oil reservoir using acrylamide based cationic Co-polymer: experimental and numerical simulation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, pp. 1-10.
- Alquraishi, A., & Alsewailem, F. (2012). Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs. *Carbohydrate Polymers*, 88(3), pp. 859-863. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.022>
- Alsofi, M., & Blunt, M. (2014). Polymer flooding design and optimization under economic uncertainty. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 124, 46-59. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.10.014>
- Arora, S., Horstmann, D., Cherukupalli, P., Edwards, J., Ramamoorthy, R., McDonald, T., . . . et al. (2010). *Single-Well In-Situ Measurement of Residual Oil Saturation After an EOR Chemical Flood*, SPE 129069. Muscat, Oman: Presentado en la Conferencia de Recuperación Mejorada de.
- Ayirala, S., Aramco, S., Li, Z., Mariath, R., Alsofi, A., Aramco, S., . . . Yousef, A. (2019). Microscale Interactions of Surfactant and Polymer Chemicals at CrudeOil-Water Interface for Enhanced Oil Recovery. *SPE-198574-MS* (págs. 1-20). Dubai: Copyright 2019,.

- Balderas, E. (2013). *Preselección de Procesos de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos para Yacimientos Petroleros*. Ciudad Universitaria, México D.F: (Tesis de Grado Ingeniero de Petróleos). Universidad Nacional Autónoma De México. Obtenido de <http://132.248.52.100:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7701/PRESELECCION%20DE%20PROCESOS%20DE%20RECUPERACION%20MEJORADA%20DE%20HIDROCARBUROS%20PARA%20YACIMIENTOS%20PETROLEROS.pdf?sequence=1>
- Baviere, M. (1991). Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Process. (pág. 426). London & New York: Springer Netherlands.
- Benavides, M. (2018). *Evaluación Experimental del Efecto del Ion Hierro (Fe^{2+}) en Soluciones Poliméricas (HPAM) de bajo peso Molecular Funcionalizadas con Nanopartículas de Sílice*. (Tesis de Grado). Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C.
- Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., & Pérez, H. (2010). Enhanced Oil Recovery (EOR) Status – Colombia. *Petroleum Engineering Conference*. Lima, Perú: Society of Petroleum Engineers. Latin American and Caribbean. doi:<https://doi.org/10.2118/139199-MS>
- Chu, C. (1981). *Petroleum Engineering Handbook: Chapter 46: Thermal Recovery*. Society of Petroleum Engineers.
- Chugh, S., Baker, R., Telesford, A., & Zhang, E. (2000). Mainstream Options for Heavy Oil:Part I-Cold Production. Canada: Petroleum Society of Canada. Journal of Canadian Petroleum Technology. doi:<https://doi.org/10.2118/00-04-01>

- Coopersmith, E., Dean, G., McVean, J., & Storaune, E. (2001). *La toma de decisiones en la industria del petróleo y el gas*. Revista Oilfield Review. Obtenido de https://connect.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish01/spr01/p02_09.pdf
- Correa, P. (18 de Abril de 2020). *Colombia reducirá en un 20% sus emisiones*. Obtenido de El Espectador: <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/colombia-reducira-20-sus-emisiones-de-co2/#:~:text=Como%20ya%20lo%20hab%C3%ADa%20advertido,meta%20podr%C3%ADa%20elevarse%20hasta%2030%25.>
- Dawson, R., & Lantz, R. (2013). Inaccessible Pore Volume in Polymer Flooding. *Society of Petroleum Engineers*, 12(5), 448–452.
- Delgadillo, C., Diaz, M., Díaz, V., Maya, G., Castro, R., & Quintero, H. (2018). Metodología para la priorización de tecnologías emergentes de recobro mejorado químico. *El Reventón Energético*, 41-53.
- Díaz, J., & Federici, I. (2009). *Objetivos de la Aplicación de los Métodos EOR*. Obtenido de Monografías: www.monografías.com/trabajos44/polimeros2.shtml.
- Ecopetrol S.A. (2015). Recobro Mejorado: Resultados Operacionales y Financieros 2014. *Revista Ecopetrol &nova*, 1. Obtenido de <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:0O41WwiA2nMJ:https://www.ecopetrol.com.co/wps/wcm/connect/774bc4d4-502d-43c8-8fc7-078722fd2fa7/Ecopetrol%2B4Q->

2014%2Bspanish.pdf%3FMOD%3DAJPERES%26attachment%3Dtrue%26id%3D1584545075226+&cd=1&hl=es-419

El-Diasty, A., & Ragab, A. (2013). Auc, “Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry : Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt,”. *Conferencia Técnica y Exposición del Norte de África*, 1-13. doi:<https://doi.org/10.2118/164716-MS>

Elkarsan, K., Al-Muntasheri, G., Sultan, A., & Hussein, I. (2015). Performance of PAM/PEI gel system for water shut-off in high temperature reservoirs: Laboratory study. *En: Journal of applied polymer science.*, 132(13).

Espinosa, C. T. (2015). *Técnicas de recobro y recobro mejorado en*. Cartagena: Universidad de San Buenaventura.

Giacchetta, G. L. (2015). Economic and environmental analysis of a Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) facility for oil recovery from Canadian Oil Sands. *Application Energy*, 1-9.

Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A core flood investigation of nano fluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128–138,.

Hirasaki, J. G.–6. (1981). Application of the theory of multicomponent, multiphase displacement to three-component, two-phase surfactant flooding. *Soc. Pet. Eng. J.*, 21, pp. 191-204.

Huc. (2011). *Heavi Crude oils*. France: Editions Tecnic.

- Huh, C., & Pope, G. (2008). Residual oil saturation from polymer floods: laboratory measurements and theoretical interpretation. *SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers*. doi:<https://doi.org/10.2118/113417-MS>
- Hyne, N. (1991). *Dictionary of Petroleum Exploration, Drilling & Production Exploration*. Tulsa Oklahoma: PennWell Books.
- Jouenne, S., Klimenko, A., & Levitt, D. (2016). Polymer Flooding: Establishing. *Society of Petroleum Engineers. SPE Improved Oil Recovery Conference*.
- Khairul, N., Halim, H., Khalida, I., Ching, I., Yusri, M., & Faizal, M. (2014). Chemical EOR Produced Water Management at Malay Basin Field. *Offshore Technology Conference* (págs. 1-9). Kuala Lumpur, Malaysia: Offshore Technology Conference-Asia.
- Lake, L. (1989). *Prentice-Hall*. United States:: Enhanced Oil Recovery.
- Leonhardt, B., Sheng, J., & Azri, N. (2015). Status of polymer-flooding technology. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 54(02). doi:<https://doi.org/10.2118/174541-PA>
- Levitt, D. J. (2009). Identification and Evaluation of High Performance EOR Surfactants. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 12 , 243-353.
- Liao, J. (2014). Gel treatment field application survey for water shut off in production well. *Misouri S&T*, 1-82. Obtenido de https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=8332&context=masters_theses
- Littmann, W. (1988). Polymer Flooding (Developments in Petroleum Science). *ScienceDirect*, 24.

Llanos, S. (2018). *Evaluación de un Nanofluido base Polímero de Bajo Peso Molecular con Nanopartículas Modificadas con un Surfactante para Aplicaciones en Recobro Químico Mejorado*. Universidad Nacional de Colombia.

Lund, T., Lecourtier, J., & Guy, M. (1990). Properties of xanthan solutions after long-term heat treatment at 90 C. *Polymer Degradation and Stability*, 27(2), 211-225.

Márquez, D. (2016). *Recuperación mejorada mediante el uso de energía geotérmica*. Ciudad Universitaria, Cd. Mx.: (Tesis de Grado Ingeniería de Petróleos). Universidad Nacional Autónoma de México. Obtenido de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/10190/tesis.pdf?sequence=1>

Mastrángelo, S., Aguirre, F., Barcelo, G., Corcuera, Roberto, Calabrese, C., . . . Nuñez, A. (2003). *Boletín Energetico No 11: Parada de actualización y mantenimiento de la Central Nuclear Atucha I*. Argentina: Oficina Prospectiva sobre los Usos Pacíficos de la Energía Nuclear. Comisión Nacional de Energía Atómica. Obtenido de <https://www.cnea.gob.ar/es/wp-content/uploads/files/Boletin-11.pdf>

Milliken, W. (1993). The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops. *Phys. Fluids A Fluid Dyn*, pp. 69-79.

Mohsenatabar, A., & Siyamak, M. (2018). Sensitivity analysis and optimization of the effective parameters on ASP flooding compared to polymer flooding using CMG-STARs. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 9(1), 2. doi:10.4172/2157-7463.1000361

Muhammad Shahzad Kamal, A. S.-M. (2015). Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. *Polym. Rev.*, 55 (3), pp. 491-530.

Muller, G. (1981). *Thermal stability of polyacrylamide solutions: effect of residual process upon heating*. 5(1): p. 39-45.

Nieto, L., & Ortega, B. (2016). *Evaluación Técnico Financiera para un Proyecto de Inyección de Polímeros en el Bloque Río Ariari en la Cuenca de los Llanos Orientales Mediante Simulación Numérica de Yacimientos*. (Trabajo de Grado Ingeniería de Petróleos). Fundación Universitaria de América. Obtenido de <http://hdl.handle.net/20.500.11839/626>

Páris de Ferrer, M. (. (2001). *'Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos'*. Maracaibo: (2a edición).Astro Data S.A.

Parker, J. (2017). *Fly Ash : Properties, Analysis and Performance*. New York: Nova Science Publishers, Inc.

R. Jiménez, R. C. (2017). Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia. Bogota : ACIPET.

Rambeau, O., Jacob, M., Rondon, M., Jovenne, S., & Cordelier, P. (2014). A tool to tackle the Challenges of the Treatment of the Back Produced Viscosified Water. *International Petroleum Technology Conference*. Doha, Qatar: International Petroleum Technology Conference. IPTC 17626.

- Ramsden, D., & McKay, K. (1986). *The degradation of polyacrylamide in aqueous solution induced by chemically generated hydroxyl radicals: Part II— Autoxidation of Fe²⁺*. *Polymer degradation and stability* 15(1): p. 15.
- Rangel, E. (2016). *El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada -IOR-EOR*. México: Comisión Nacional de Hidrocarburos.
- Raza, S., Li, J., Shoaib, M., Rehan, M., AlSumaiti, A., & Alhassan, S. (2015). Application of biopolymer to improve oil recovery in high temperature high salinity carbonate reservoirs. Abu Dhabi, UAE: Society of Petroleum Engineers. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference.
- Rodriguez, L. (2016). Metodología y Evaluación de la Producción de Hidrocarburos en un Arreglo de Cinco Pozos Influenciado por Inyección de Agua en un Caso de Campo Colombiano. Colombia: . *Universidad Nacional de Colombia*. .
- Rommy, T. (2015). *Tesis. Estudio para evaluar el potencial de la aplicacion de la Recuperacion mejorada en un campo de la Cuenca oriente del Ecuador*. Quito : Escuela Politecnica Nacional .
- Roustaei, A., Saffarzadeh, S., & Mohammadi, M. (2013). An evaluation of modified silica nanoparticles' efficiency in enhancing oil recovery of light and intermediate oil. 22, págs. pp. 427–433. Egypt: Egyptian Journal of Petroleum.
- Sanjuán, M., & Argiz, C. (2012). The new European standard on specifications for common cements. *Materiales de Construcción*, 62(307), 425-430.

Seethepalli, A., Adibhatla, B., & Mohanty, K. (2004). Wettability alteration during surfactant flooding of carbonate reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, 17-24. doi:<https://doi.org/10.2118/89423-MS>

Seright, R. (2014). Course on polymer Flooding reservoirs with viscous Oils . SPE 129899.

Seright, R., Skjevraak, I., & Asa, S. (12 de Abril de 2014). Effect of Dissolved Iron and Oxygen on Stability of HPAM Polymers. *Oil Recover. Symp.*

Severiche, J. &. ((2017).). Inyección Polimérica, Un Proceso Clave para Incrementar los Factores de Recobro. *Colombia Energia*.

Sheng, J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. Burlington: Elsevier.

Society of Petroleum Engineers. (2020). *Resin treatment for conformance improvement*. Obtenido de PetroWiki: https://petrowiki.org/Resin_treatment_for_conformance_improvement

Stright, J. (2008). The use of polymers for enhanced oil recovery a review. . *Petroleum Recovery Institutes*.

Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. *Energies*, 10(3), 345.

Thomas, S. (2008). Enhanced oil recovery-an overview. *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 63,, 9-19.

Triana, L. V. (2019). Estudio experimental para el establecimiento de protocolos para caracterizaciones de concentraciones de biopolímeros de diferentes medios acuosos (agua

- dulce, salmuera) utilizados en recobro mejorado a través de diferentes técnicas Experimental. *Biopolímeros*: 85-126.
- Trujillo, M. .. (2010). "Metodología de selección para la evaluación de detección de métodos de recuperación de petróleo mejorada". Peru : <https://doi.org/10.2118/139222-MS>.
- Urdaneta, M. C. (2012). *Potential application of termal processes to improve Extra heavy oil Recovery*.
- Verzaro, F. B. (2002). Heavy Acidic Oil Transportation by Emulsion in Water. Paper SPE 78959. *SPE Internacional Operaciones Térmicas*. Canada.
- Wang, G., Yi, X., Feng, X., Jing, B., & Ouyang, J. (2012). Synthesis and study of a new copolymer for polymer flooding in high-temperature, high-salinity reservoirs. *Chem. Technol. Fuels Oils*, 112-119.
- Wang, Y., Yong, Z., Yu, L., Han, G., Feng, Y., & Li-Tang, C. (2011). A novel thermoviscosifying water-soluble polymer for enhancing oil recovery from high-temperature and high-salinity oil reservoirs. *Advanced Materials Research*, vol. 306, *Trans Tech Publ*, 654-657.
- Wu, X., Yang, Z., Xu, H., Zhang, L., Xiong, C., Yang, H., . . . Tian, X. (2016). Success and lessons learned from polymerflooding a ultra high temperature and ultra high salinity oil reservoir- A case study from west China. *SPE Improved Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers*, 11-13. doi:<https://doi.org/10.2118/179594-MS>
- Yen, H. a. (2003). "The effect of metal ions additives on the rheological behavior of polyacrylamide solution,". vol. 22, pp. 389–393.

Yousefvand, H., & Jafari, A. (2015). Enhanced Oil Recovery Using Polymer / nanosilica. *Procedia Mater. Sci.*, 11, 565–570.

Zhu, D., Wei, L., Wang, B., & Feng, Y. (2014). Aqueous hybrids of silica nanoparticles and hydrophobically associating hydrolyzed polyacrylamide used for EOR in high-temperature and high-salinity reservoirs. *Energies*, 3858-3871.

Zulkifli, N. M. (2019). Evaluation of newsurfactants for enhanced oil recovery applications in high-temperature reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*.
Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 1-20.