


Nanotecnología



¿Es la nanotecnología escalable a un proceso convencional de inyección de polímero?

La aplicación de nanotecnología en la industria de los hidrocarburos está en aumento, si bien para aplicaciones en recobro mejorado aún se encuentra en fase experimental de técnicas convencionales tanto térmica como no térmica, especialmente la recuperación por métodos químicos. El objetivo de este trabajo es evaluar la escalabilidad de dichas investigaciones desde el laboratorio hacia las condiciones operativas reales.

aplicada a procesos de recuperación mejorada de petróleo

Por **Sebastián Llanos Gallo** (Universidad Industrial de Santander, UIS),
Eduardo José Manrique Ventura, **Henderson Iván Quintero** y **Rubén Hernán Castro** (Ecopetrol)

La recuperación de petróleo de los yacimientos colombianos se encuentra, en su mayoría, en recuperación primaria o flujo natural, donde la energía del yacimiento sufre una significativa pérdida de presión y/o energía inicial que afectan las propiedades del fluido y, por consiguiente, su depletamiento acelerado (Ali y Thomas, 1996; Taber, Martin *et al.*, 1996).

Debido a esto, diversos métodos de recuperación mejorada de aceite son necesarios para aumentar o mantener la energía del yacimiento y con esto aumentar la eficiencia de recuperación de aceite (Bavière, 1991). Uno de los métodos de recuperación con mayor madurez técnica y operativa en nivel mundial es la inyección de agua, cuyo fin es mantener y/o adicionar energía al yacimiento inyectando grandes volúmenes de agua de disposición o captación, que incrementen ligeramente la eficiencia de barrido del petróleo (Sorbie, 2013).

Sin embargo, en la inyección de agua se han identificado una serie de limitaciones, como relaciones desfavorables de movilidad, alta interdigitación y alto corte de agua en productores, entre otros, que han sido estudiados en detalle tanto a escala de laboratorio y de campo (Craig, 1971; Willhite, 1986). A pesar de que los procesos de inyección de agua son ampliamente conocidos, se implementan en diferentes partes del mundo y alrededor del 40% de la producción mundial de petróleo es aportada por este método de recuperación (Alvarado y Manrique, 2010), su eficiencia de barrido volumétrico es limitada por factores geológicos y petrofísicos donde las condiciones tanto de la roca como del fluido son adversas.

Por lo tanto, después de un proceso de inyección de agua, más del 60% del petróleo original en el lugar puede permanecer en el yacimiento (Levitt y Pope, 2008). Por esta razón, se requieren métodos de recuperación de aceite con mayores eficiencias de desplazamiento que aporten la mayor cantidad posible de barriles limpios en superficie.

Particularmente, el factor de recuperación promedio en Colombia se encuentra alrededor del 18%, de los cuales aproximadamente el 88% de la producción corresponde a recuperación primaria, el 11% a recuperación secundaria y el 1% restante a métodos

EOR (Trujillo Portillo, Mercado Sierra *et al.*, 2010). La inyección de polímeros es uno de los principales y más conocidos métodos de recobro mejorado de petróleo, estos son inyectados al yacimiento con el fin de mejorar la movilidad efectiva del aceite, reducir la permeabilidad relativa del agua y aumentar la eficiencia de barrido.

En Colombia, la inyección de polímeros ha sido aplicada en yacimientos maduros, como Yariguí, Casabe y Chichimene, entre otros (Maya-Toro, Castro-García *et al.*, 2015; Maya, Jimenez *et al.*, 2015), con el fin de aumentar la viscosidad de la fase acuosa, disminuir la relación de movilidad, aumentar la eficiencia de barrido y el factor de recobro con el fin de aumentar los barriles de aceite en superficie.

Sin embargo, el rendimiento del proceso disminuye drásticamente en aplicaciones donde el medio poroso evidencia alta heterogeneidad horizontal y vertical por efectos de cizalla, profundidades mayores a 9000 ft, viscosidades del crudo mayores a 150 cP, temperaturas mayores a 90 °C, altas salinidades del agua de formación y/o captación, agentes bacterianos, oxidación y efectos físico-mecánicos, entre otros (Zhang, Zhang *et al.*, 2006; Seright, Campbell *et al.*, 2010; Sorbie, 2013). Lo expuesto representa un gran conjunto de desventajas al usar este tipo de técnicas como método de recuperación mejorada de aceite (Ayatollahi y Zerfat, 2012).

Por otro lado, en el paso de inyección de agua a inyección de polímeros, las fuerzas viscosas (μ) toman mayor relevancia para aumentar hasta en un orden de magnitud; sin embargo, no es suficiente para movilizar el aceite residual. La mayoría de los procesos de control de movilidad buscan adicionar químicos como polímeros (por ejemplo, poliacrilamidas hidrolizadas o HPAM (Dyes, Caudle *et al.*, 1954).

Además, el rango de aplicación contempla aceites ligeros y medianamente pesado, bajas salinidades y de medias a altas permeabilidades junto con bajas temperaturas (FLOERGER 2016). De esta manera, con la inyección de polímeros aumenta el volumen de petróleo contactado del yacimiento, se reduce la canalización y aumenta el porcentaje de petróleo recobrado.

Sin embargo, los compuestos químicos empleados en los procesos

de inyección de polímeros, como la HPAM (Manrique, Muci *et al.*, 2007) se ven comúnmente afectados por la degradación térmica, química, biológica y mecánica tanto en la superficie como en las condiciones del yacimiento, lo que dificulta la eficacia de la técnica (Mogollon y Lokhandwala, 2013).

El comportamiento de las soluciones poliméricas a condiciones dinámicas de flujo a diferentes esfuerzos y tasas de corte es una de las variables para tener en cuenta, debido a su carácter pseudoplástico. Las soluciones poliméricas al ser fluidos no newtonianos, su viscosidad es función de la tasa y esfuerzo de corte, y son variable y dependiente de la geometría, velocidad de flujo en tuberías y yacimiento, distribución de los canales de flujo de la formación, debido a la relación de la degradación del polímero cuando se atraviesa por diferentes escenarios de campo (Seright, Seheult *et al.*, 2008).

Por otro lado, en un proceso de inyección de polímeros la eficiencia vertical y areal aumenta significativamente, debido a la dinámica de flujo de la solución polimérica por la formación en donde mitiga la canalización a causa de su mayor viscosidad, y de esta manera contacta una mayor porción del aceite residual. Como consecuencia, el diferencial de presión en el yacimiento y el barrido volumétrico aumenta, influyendo de manera importante en la fracción o volumen poroso inaccesible (VPI), donde las moléculas de polímero son más grandes en comparación con las gargantas de poro y en la reducción de la permeabilidad aparente de la roca por el incremento de la viscosidad de los fluidos inyectados en un proceso de desplazamiento con polímeros.

Nanotecnología

En la última década se ha evidenciado un crecimiento en el diseño y la fabricación de nanomateriales, específicamente de nanopartículas (NP) (Wang, Duan *et al.*, 2005). Las nanopartículas son todas aquellas partículas que tiene una dimensión en el rango de 1 nm a 100 nm.

Por ello, en esta escala las propiedades físicas y químicas de estos materiales, como el área superficial, el volumen, la conductividad, la reactividad, el magnetismo, etc. pueden

tener aplicaciones de mayor nivel en comparación con la escala micro y macro. Estas propiedades convierten a las nanopartículas en una alternativa muy prometedora para la optimización de procesos y/o productos en la industria del petróleo, y así garantizar un suministro de energía más eficiente que satisfaga la demanda de petróleo mundial actual y futura.

Nanotecnología aplicada en la industria de los hidrocarburos

En la búsqueda de procesos más eficientes de recuperación de crudo en yacimientos de crudo pesado y extrapesado, la industria petrolera debido a la creciente demanda mundial, la declinación en las reservas y el aumento en el porcentaje de la recuperación de crudo tiene la necesidad de desarrollar sistemas novedosos y con gran potencial para convertir las reservas de crudos pesados y extrapesados, en productos con menores costos de producción y operación, pero con mayor valor agregado. Los avances en la nanotecnología ofrecen la posibilidad de ir más allá de las actuales alternativas para el suministro de energía mediante la introducción de tecnologías más eficientes y ecológicamente racionales (Francisco, 2013).

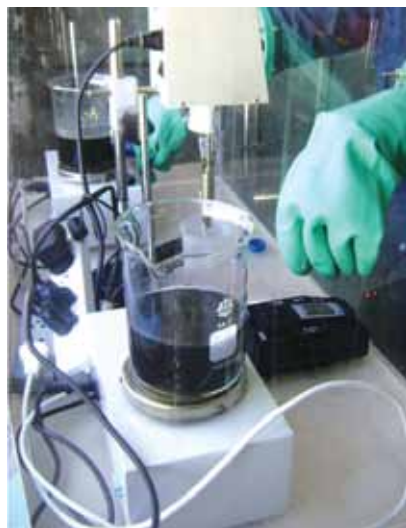
La nanotecnología ofrece un enorme potencial, como las nanopartículas se encuentran en una escala nanométrica, proporcionan un transporte efectivo en la formación, es decir, una alta movilidad en el medio poroso. Esto resulta beneficioso en muchos de los procesos de la industria de los hidrocarburos como en procesos de EOR en donde permitiría recuperar el mayor porcentaje de aceite residual de yacimientos actuales y depletados, en operaciones que afectan la formación permitiendo mitigar el daño a la formación a causa de la perforación, la migración de finos y el bloqueo por emulsiones, entre otros (Bennion, 2002).

Nanotecnología en la inyección de polímeros: degradación térmico-química

La aplicación de la nanotecnología está empezando a ser estudiada a escala experimental con pocas aplicaciones a escala de campo en procesos EOR con nanopartículas en polímeros dispersos en el agua de inyección para

disminuir la degradación térmica, química y mecánica que sufren los polímeros al permanecer por un largo período a condiciones de yacimiento, teniendo en cuenta que las nanopartículas son estables térmica y químicamente (aumento de la perdurabilidad a condiciones de yacimiento). La interacción de nanopartículas en la matriz del polímero con el fin de mejorar su dispersión y adsorción en este, han sido estudiadas ampliamente, ya que estas propiedades pueden verse mejoradas mediante la modificación química y/o física superficial de las nanopartículas (Zou, Wu *et al.*, 2008; Lau, Yu *et al.*, 2016).

La dispersión de nanomateriales en la matriz del polímero impactan fuertemente sus características potencializando sus propiedades, como aumentar la viscosidad y la resistencia a la degradación (Ray y Okamoto, 2003; Hussain, Hojjati *et al.*, 2006). Asimismo, se ha logrado la reducción en la degradación térmica y química de un polímero comercial con la adición nanopartículas de sílice hasta un 60%. Además, al reemplazar una porción del sistema con nanopartículas, la cantidad de polímero se reduce obteniendo mejores propiedades viscoelásticas y un comportamiento estable del polímero (Giraldo, Giraldo *et al.*, 2017). Hu y col. (2017) mostraron que la adición de nanopartículas de óxido de sílice a soluciones poliméricas mejoran significativamente la viscosidad y las propiedades viscoelásticas de HPAM en solución a condiciones de alta temperatura y alta salinidad.



Los resultados mostraron que después de 12 días a una temperatura de 80 °C se obtiene una estabilidad del polímero y un aumento en la viscosidad con la adición de 0.8 %p/p de nanopartículas. Además, por medio de análisis de espectroscopía infrarroja logran asociar la interacción de los grupos superficiales de las nanopartículas como silanoles y los grupos carbonilos de la HPAM mediante puentes de hidrógeno, entrecruzando las cadenas poliméricas y aumentando su elasticidad. Yousefvand y col. (2015) estudiaron el comportamiento reológico del fluido polímero/agua después de la adición de nanopartículas en condiciones de laboratorio.

Los autores mostraron que las suspensiones resultantes tienen un comportamiento de tipo nanofluido y que el aumento de la viscosidad del sistema puede atribuirse principalmente a las propiedades de reticulación de las nanopartículas. Sin embargo, las concentraciones de polímero y nanopartículas usadas son amplias (>1%p/p), lo que aún es considerado un reto operativo, técnico y económico para ser aplicado en campo.

Nanotecnología en la inyección de polímeros: flujo en medios porosos

Para el entendimiento del comportamiento de soluciones poliméricas con nanopartículas en flujo dinámico, es necesario evaluar las interacciones fluido-fluido y fluido-roca del sistema polímero-nanopartículas-roca-aceite a las condiciones petrofísicas y operativas reales de yacimiento con el fin de determinar el efecto de cada componente en la humectabilidad, retención hidrodinámica, adsorción, tensión interfacial y por ende el aumento en el factor de recobro de aceite. En diversos estudios (Torsæter *et al.*, 2012; Hendraningrat, Shidong *et al.*, 2012; Yu, An *et al.*, 2012; Li, Kaasa *et al.*, 2013), se han investigado ampliamente el transporte y el efecto de nanopartículas de diferentes naturalezas y humectabilidades (0.01, 0.1, 0.5%p/p) en medios porosos (areniscas, arcillas y dolomitas) considerando factores como la mojabilidad, la adsorción-desorción (1.27 mg/g a 5000 ppm), permeabilidad (250-450 mD), deltas de presión y recuperación de aceite.

Estos estudios indican la significativa alteración de la mojabilidad del

medio hacía un medio mojado fuertemente por el agua, reducción de la permeabilidad del medio, debido a la retención de nanopartículas, que a su vez se debe a la adsorción-desorción del medio poroso alrededor de 50 mD.

Además, encontraron que la adsorción de nanopartículas en diferentes medios porosos requiere menos de 12 horas para alcanzar el equilibrio, en donde la adsorción en mono y multicapa resulta ser irreversible y es mayor en rocas arcillosas en comparación con areniscas limpias.

Zamani y Maini (2009) estudiaron el comportamiento de la filtración de fluidos en medios porosos en donde se identifica que las fuerzas fisicoquímicas partículas suspendidas-roca, el tamaño de las partículas, la velocidad del fluido y el tamaño de poro son los principales factores en la reducción de la permeabilidad, el aumento en el gradiente de presión y la modificación del medio poroso. Zhang y col. (2015) encontraron que las nanopartículas entre 5-50 nm fluyen fácilmente a través del medio poroso (empaques).

Sin embargo, las interacciones fisicoquímicas entre las nanopartículas y la roca generan retenciones reversibles e irreversibles considerables que dependen de la concentración y tipo de nanopartículas, la tasa de inyección y el contenido de arcillas. Aseguran que este comportamiento es diferente a una adsorción de solutos (depende del me-

dio poroso) y un proceso de filtración (depende de la capacidad de retención y reversibilidad del proceso).

Por otro lado, el efecto de iones mono y divalentes en presencia de nanopartículas y polímeros podría aumentar la afinidad y/o adsorción de las nanopartículas hacia el medio poroso, ya sean areniscas, arcillas o rocas calcáreas. Sin embargo, la presencia de sales refleja menores tiempos de ruptura y mayores recobros a mayor salinidad y concentración de nanopartículas (Abhishek, Hamouda *et al.*, 2018; Bessaies-Bey; Fusier *et al.*, 2018; Ameli, Moghbeli *et al.*, 2019).

Todas estas investigaciones recopilan una serie de experimentos y metodologías de flujo de nanofluidos en medios porosos con altas concentraciones de nanopartículas ($N_p > 500$ ppm) donde factores, como la adsorción, desorción, bloqueo, transporte y agregación de nanopartículas son determinantes a la hora de evaluar y aplicar nanofluidos en medios porosos junto con las atracciones van der Waals, fuerzas de repulsión de doble capa y Born, interacciones ácido-base e hidrodinámicas que rigen el comportamiento del nanofluido en todo momento (Khilar y Fogler, 1998; Ju, Dai *et al.*, 2002).

Esta investigación pretende evaluar experimentalmente la inyectividad de soluciones poliméricas y nanopartículas a condiciones de una in-

yección real de campo. Se plantea un caso de inyección de polímero (250 mg/L) y nanopartículas (100 mg/L) como una de las opciones tecnológicas para optimizar la inyección de polímeros en medios de altas temperaturas y salinidades.

Se asume una inyección de 0.4 VP de este sistema en el patrón de un pozo inyector, que representaría la inyección de aproximadamente 200 toneladas de nanopartículas si se inyectaran 18.8 MMbbls. Por lo tanto, para validar la viabilidad de inyectar sistemas de nanopartículas a escala de proyectos de recobro (EOR) se debe demostrar que la inyección de estas cantidades de nanopartículas no genere un daño a la formación (pérdidas de inyectividad).

Materiales y reactivos

El polímero comercial usado es una poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM, de sus siglas en inglés) de un peso molecular y porcentaje de hidrólisis proporcionados por el productor de 2-6 MDa y 30%, respectivamente. Las nanopartículas empleadas fueron nanopartículas comerciales de óxido de sílice (SiO_2 99%, Evonik - ALE) Aerosil 380 con un área superficial de 380 m^2/g .

El trazador usado es KCl (99%) y el agua de inyección consiste en agua

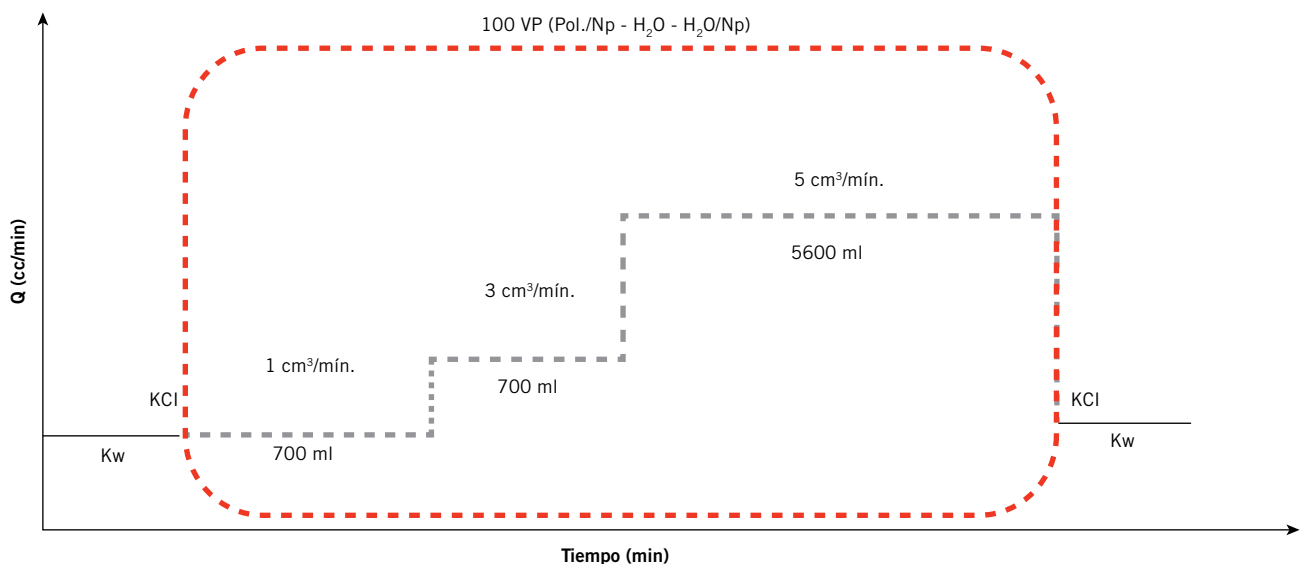


Figura 1. Esquema de inyección de agua, salmuera y soluciones poliméricas con nanopartículas en función del tiempo y la tasa de inyección a condiciones atmosféricas en núcleos de Berea saturados en agua ($S_w = 100\%$).

tipo II (destilada con $\text{pH} \approx 6$). Para la evaluación en condiciones dinámicas se usaron núcleos vírgenes de Berea con rangos de permeabilidad al aire de aproximadamente 500 mD.

Metodología

Diámetro hidrodinámico de partícula

Para la determinación del diámetro de partícula y tamaño de agregado de polímero-nanopartícula se emplea la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, de sus siglas en inglés) y análisis de rastreo de nanopartículas (NTA, por sus siglas en inglés) en un rango de 10^6 a 10^9 partículas/mL con el fin de obtener el tamaño hidrodinámico y dispersión de las nanopartículas en el fluido. Para la medición, las muestras de nanopartículas son dispersadas en el fluido (agua destilada) en diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 100, 250 y 500 mg/L) y luego es sometida a ultrasonido durante y previo a la medición a temperatura ambiente durante 1 hora.

Potencial zeta y punto isoeléctrico

Para la medición del potencial zeta se empleó un Zetasizer ZS (Malvern Panalytical, UK), donde se aplica un campo eléctrico a una dispersión de nanopartículas en agua. Las nanopartículas que poseen una nube de carga superficial positiva o negativa migran hacia el lado opuesto de la carga aplicada. Mientras las partículas se mueven, la dispersión de luz que generan las partículas en el medio causa el Efecto Doppler, dependiendo del movimiento electroforético de las partículas.

Estabilidad de nanopartículas

Para el seguimiento y la determinación de la estabilidad de las nanopartículas en medio acuoso, se empleó un Turbiscan Classic (Formulation, FRA) en donde la concentración de



100 ppm de nanopartículas en agua y polímero a condiciones atmosféricas su estabilidad es evaluada en función del tiempo (hasta 7 días). El procedimiento consiste en la dispersión y recepción de luz a través de la muestra por transmisión (T) y retrodispersión (BS) en función de la distancia y la concentración de partículas.

Preparación del nanofluido polímero-nanopartículas

Las soluciones poliméricas fueron preparadas y caracterizadas siguiendo la norma API 63, considerando las recomendaciones de agitación, tiempo total de solubilidad, hidratación, radio de filtrabilidad y filtrabilidad acumulada para asegurar su homogeneidad, estabilidad e inyectividad. Para esto, primero se prepara una solución madre de polímero (2000 mg/L) en agua destilada y posteriormente la solución es diluida a una concentración específica (200, 250 y 300 mg/L) y luego evaluada a una concentración de nanopartículas de 100 mg/L, todo esto teniendo en cuenta la viscosidad objetivo del campo a evaluar (30 cP a 25 °C).

Una vez que la solución polimérica se encuentra totalmente hidratada, se procede con la adición de las nanopartículas mediante mezclado homo-

géneo lento (300-500 RPM). Esta metodología consiste en la adición de las nanopartículas previamente secadas (120 °C y expuestas a desecador por 24 horas) de la manera más dispersa y lenta posible (para evitar la aglomeración del sistema) en la solución polimérica hasta obtener una solución homogénea ($t > 4$ horas). Se recomienda usar ultrasonido sin calentamiento (sonda) durante y previo a la aplicación del nanofluido para asegurar dispersión física de las nanopartículas.

Comportamiento reológico de las soluciones poliméricas con nanopartículas

Las mediciones reológicas para las soluciones poliméricas antes y después del flujo por el medio poroso se realizaron usando un reómetro Anton Para MCR 702 (Anton Paar GmbH, AUT) con la geometría de doble gap a condiciones atmosféricas en un intervalo de velocidad de cizallamiento de 4 a 400 s^{-1} . Cada muestra es sometida a las diferentes tasas de corte con el fin de conocer el comportamiento de la viscosidad del nanofluido a las tasas de cizalla presentes en el medio poroso para cada tasa de inyección (1, 3 y 5 cc/min).

Muestra	Longitud (cm)	Diámetro (cm)	Volumen poroso (cm^3)	Volumen de granos (cm^3)	Porosidad (%)	Permeabilidad al aire (mD)
B1	30,613	3,737	70,93	264,84	21,125	528,514
B2	30,537	3,726	71,78	261,188	21,558	547,027

Tabla 1. Características petrofísicas de los núcleos de Berea.

Modelamiento del comportamiento viscoso de las soluciones poliméricas

Cada comportamiento reológico de las soluciones poliméricas es representado mediante modelos reológicos. En este caso, el modelo de Carreau presentó los mejores ajustes respecto de otros modelos, y serán ajustados mediante el parámetro de error medio cuadrático (RSME, de sus siglas en inglés) (Montgomery, 1991; Nassar y Betancur *et al.*, 2015). El modelo Carreau (Carreau, 1972) introduce parámetros reológicos como el tiempo de relajación que requiere el sistema para regresar al equilibrio (λ_c). Por otro lado, los parámetros de viscosidad a un esfuerzo de cizalla en el tiempo de cero e infinito ($\mu_{0,\gamma}$ y $\mu_{\infty,\gamma}$) son alterados significativamente en presencia de nanopartículas en comparación con el sistema base del sistema polimérico.

Evaluación del sistema polímero-nanopartículas a condiciones dinámicas

Para la evaluación de la inyectividad de nanofluidos polímero-agua-nanopartículas a través de medios porosos a condiciones de inyección representativas de campo se usaron núcleos de Berea procurando mantener las mismas características de permeabilidad y porosidad en todos los núcleos (Tabla 1) a las mismas condiciones de flujo (1, 3 y 5 cc/min). Los núcleos de Berea son de 12 pulgadas (1 ft) de longitud, 1.5 pulgadas de diámetro y un volumen poroso de

aproximadamente 70 cm³ a condición de saturación de agua (Sw). La inyección consiste en fluir 100 VP distribuidos en 10, 10 y 80% para cada tasa de 1, 3 y 5 cc/min, respectivamente (Figura 1) y que corresponden a 0.4 VP del yacimiento (18.8 MMbbls) incluyendo 100 ppm de nanopartículas (200 toneladas). La tasa de inyección del piloto de inyección de polímero en campo es de 5750 bbl/d en un intervalo de 300 ft. Esta tasa de inyección fue escalada para representar la inyectividad del nanofluido en un espesor de 1.5 pulgadas (diámetro del núcleo de Berea). El volumen total inyectado en el núcleo de Berea es de aproximadamente 7 litros y 700 mg de nanopartículas de óxido de silíce. Por otro lado, el medio poroso es analizado antes y después de la inyección de la solución polimérica con nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a rayos X (SEM/EDS), con el fin de evaluar el efecto del tratamiento inyectado en términos de interacción con la mineralogía de la roca.

Evaluación del medio poroso mediante el método de momentos

La inyección de un trazador en un medio poroso permite evaluar volúmenes porosos barridos y canales hidráulicos de las zonas permeables mediante el método de los momentos, el cual se fundamenta en el concepto de la distribución de los tiempos de residencia (Danckwerts, 1953; Deans, 1978; Shook; Ansley *et*

al., 2004; Shook y Forsmann, 2005). Para un trazador conservativo (1% KCl) inyectado como un pulso con volumen definido (0.1 VP) durante un tiempo determinado, el volumen poroso barrido, V_s , es determinado de la concentración de trazador producido de acuerdo con la siguiente ecuación (Shook y Pope *et al.*, 2009):

$$V_s = q_{iny} \frac{m_{prod}}{M_{Tiny}} \left(\frac{\int_0^{\infty} q_{prod} C_{prod} dt}{\int_0^{\infty} q_{pro} C_{prod} dt} - \frac{V_{slug}}{2} \right)$$

$$m_{prod} = \int_0^{\infty} q_{prod} C_{prod} dt$$

Montaje y protocolo experimental

El protocolo experimental para la evaluación de la inyectividad de soluciones poliméricas con nanopartículas fue realizado en la muestra B1, mientras que para la inyección de agua y agua/nanopartículas fue usada la muestra B2. Ambos medios porosos a condiciones de Sw 100%. Para la Etapa 1 se evalúa el proceso de inyección de una solución polimérica en presencia de nanopartículas a tasas de inyección (1, 3 y 5 mL/min) con esfuerzos de corte equivalentes en cara de pozo (81.9, 245.8 y 409.8 s⁻¹) de la siguiente manera:

1. Saturación del núcleo en agua destilada en el portanúcleos con presión de confinamiento inicial de 800 Psi (24 horas).
2. Inyección de agua destilada hasta alcanzar condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).
3. Inyección de 0.1 VP (7 mL) de

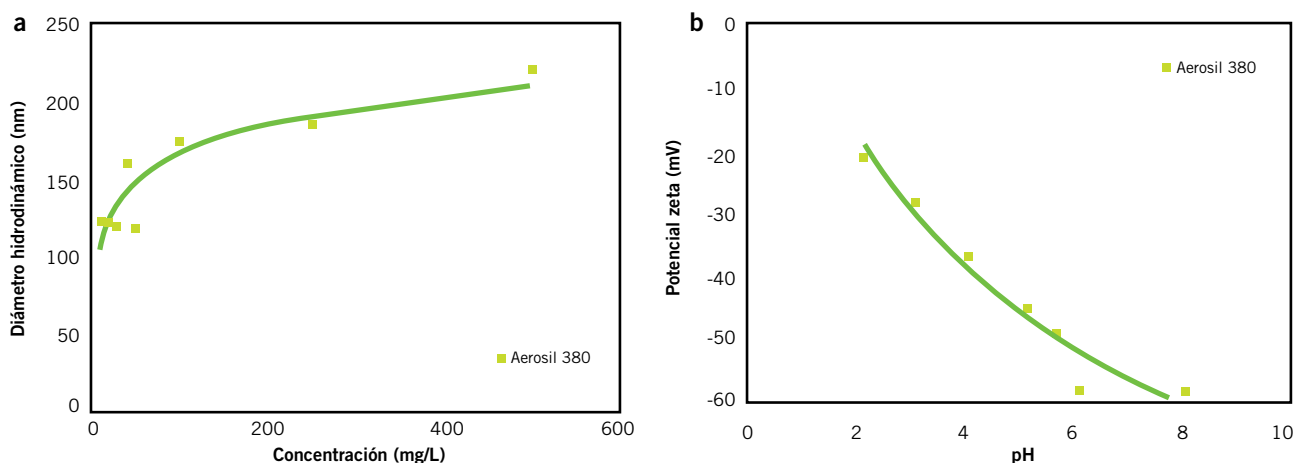


Figura 2. a) Diámetro hidrodinámico y b) comportamiento electrocinético de nanopartículas de SiO₂ en agua tipo II a 30 °C.

- trazador (1% KCl), registrando en todo momento los volúmenes producidos de agua y la caída de presión.
- Inyección de agua destilada hasta alcanzar la conductividad del agua inyectada y condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).
 - Inyección del nanofluido (250 ppm polímero + 100 ppm NP) a las tasas definidas (Figura 1), registrando en todo momento los volúmenes producidos y la caída de presión.
 - Inyección de agua destilada post-nanofluido hasta alcanzar la conductividad del agua inyectada y condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).
 - Inyección de 0.1 VP (7 mL) de trazador (1% KCl), registrando en todo momento los volúmenes producidos de agua y la caída de presión.
 - Inyección de agua destilada post-salmuera hasta alcanzar la conductividad del agua destilada inyectada y condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).

Para las etapas 2 y 3 se evalúa el proceso de inyección de agua y agua/nanopartículas a tasas de inyección (1, 3 y 5 mL/min) con esfuerzos de corte equivalentes en cara de pozo (81.9, 245.8 y 409.8 s⁻¹) de la siguiente manera:

- Saturación del núcleo en agua destilada en el portanúcleos con presión de confinamiento inicial de 800 Psi (24 horas).
- Etapa 2:** inyección de agua destilada hasta alcanzar condiciones de estabilidad para cada tasa de flujo (4 deltas de presión).
- Inyección de 0.1 VP (7 mL) de trazador (1% KCl), registrando en todo momento los volúmenes producidos de agua y la caída de presión.
- Inyección de agua destilada hasta alcanzar la conductividad del agua inyectada y condiciones de estabilidad (4 deltas de presión)
- Inyección de agua destilada a las tasas definidas en el protocolo de trabajo (100 VP), registrando en todo momento los volúmenes producidos y la caída de presión.

- Etapa 3:** inyección de agua destilada hasta alcanzar condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).
- Inyección de nanofluido (agua + 100ppm NP) a las tasas definidas en el protocolo de trabajo (100 VP), registrando en todo momento los volúmenes producidos y la caída de presión.
- Inyección de agua destilada hasta alcanzar condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).
- Inyección de 0.1 VP (7 mL) de trazador (1% KCl), registrando en todo momento los volúmenes producidos de agua y la caída de presión.
- Inyección de agua destilada post-salmuera hasta alcanzar la con-

ductividad del agua destilada inyectada y condiciones de estabilidad (4 deltas de presión).

Resultados

El comportamiento de las nanopartículas de óxido de sílice (SiO₂) en medio acuoso fue evaluado a diferentes concentraciones con el fin de determinar su tamaño hidrodinámico y a una concentración fija de 100 mg/L para el comportamiento electrocinético en función del pH debido a que será la concentración por evaluar a condiciones dinámicas. En la figura 2 se presenta el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas el cual indica un tamaño constante desde 10 mg/L a 50 mg/L, lo cual determina un tama-

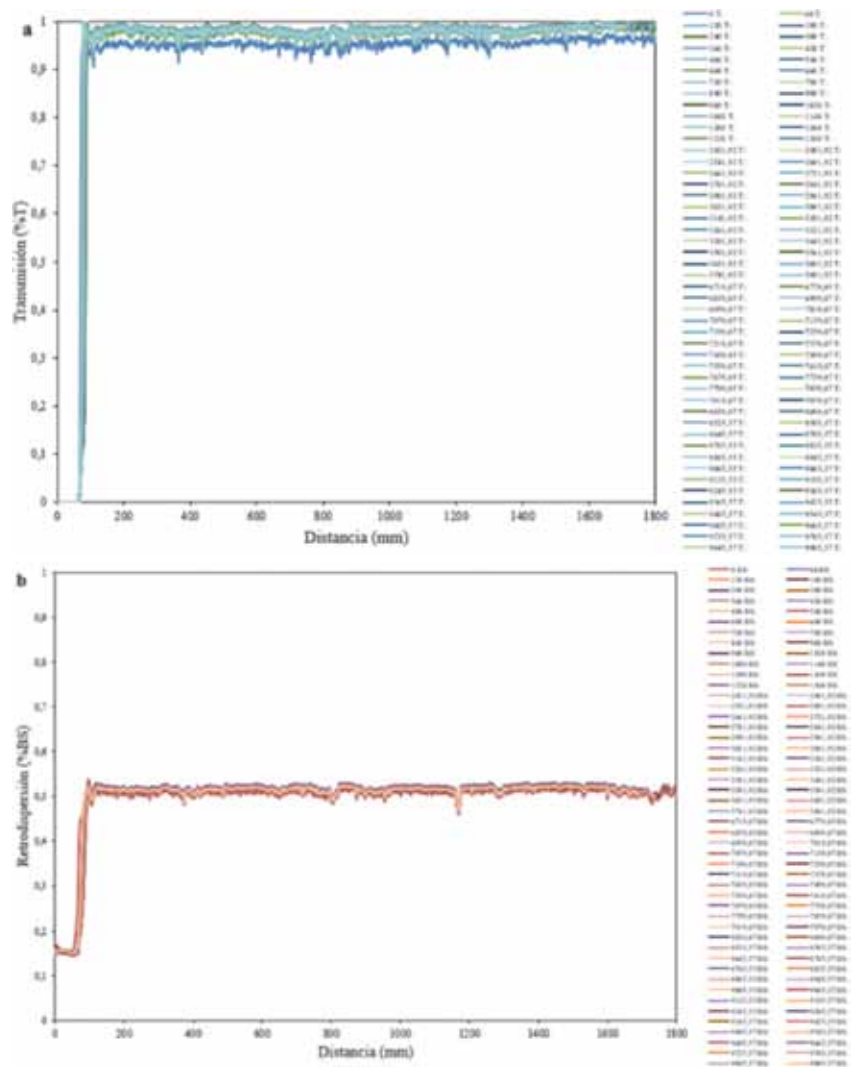


Figura 3. Comportamiento de la estabilidad mediante a) Transmisión (%T) y b) Retrodispersión (%BS) del sistema agua/nanopartículas durante un período de 7 días a 30 °C.

ño de partícula de 119 nm consistente con lo informado por Chen (Chen, Øye *et al.*, 2005) donde reporta un tamaño de 190 nm junto con un comportamiento de aglomeración estable incluso después del sometimiento a ultrasonido. Además, el análisis de seguimiento de partícula indica una distribución de partícula con mayor concentración (0.9 partículas/mL) entre 103-230 nm a 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂. Por un lado, la distribución de cargas negativas sobre la superficie energética de las nanopartículas aumenta proporcionalmente conforme aumenta el pH en el medio, debido a la cantidad de iones disponibles en solución. Por otro lado, la región del potencial zeta <30 mV correspondiente a pH>3.5 representa una región amplia de pH para mantener la estabilidad electrostática del sistema a un pH entre 6~7 en el agua tipo II (Olhero y Ferreira, 2004; Chen, Øye *et al.*, 2005).

En la figura 3 se presenta la estabilidad de las nanopartículas de SiO₂ en agua tipo II durante 7 días a condiciones atmosféricas. La estabilidad de las nanopartículas presenta un comportamiento constante durante el tiempo evaluado para la concentración de 100 mg/L de nanopartículas sin presentar ninguna variación en la transmisión (%T) y retrodispersión (%BS) del sistema en comparación con la muestra base (agua tipo II en ausencia de nanopartículas). Esto sugiere que las nanopartículas dispersas en agua tipo II presentan un efecto de doble capa difusa con mayor espesor en comparación a un sistema con pre-

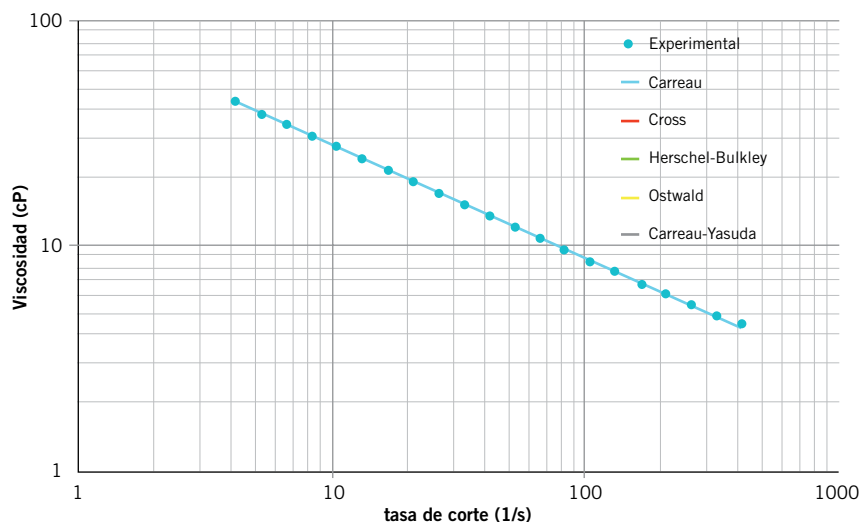


Figura 4. Ajuste de modelos reológicos a datos experimentales de viscosidad de la solución polimérica a 250 mg/L en agua tipo II y 30 °C.

sencia de iones lo que aporta a la estabilidad de la suspensión en el sistema a las condiciones evaluadas (Li, Hadia *et al.*, 2018).

Por otro lado, el comportamiento de la solución polimérica con agua destilada (agua tipo II) presenta valores de viscosidad a las concentraciones evaluadas consistentes con lo informado en literatura (Giraldo; Giraldo *et al.*, 2017; Lady Giraldo, 2018). La concentración a evaluar es de 250 mg/L, la cual representa la viscosidad objetivo del campo seleccionado de 30 cP a condiciones de superficie. En la figura 4 se presenta el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de viscosidad donde se observa una diferencia del error cuadrático medio menor a 1%. Sin em-

bargo, el modelo que se ajusta con el menor error es el modelo de Carreau (%RSME<0.08) en comparación con los modelos de Cross, Herschel-Bulkley, Ostwald y Carreau-Yasuda. Por lo tanto, se selecciona el modelo de Carreau para representar el comportamiento reológico de la solución polimérica en este estudio.

La viscosidad y el tamaño de agregados de las soluciones poliméricas en presencia y ausencia de nanopartículas se presenta en la figura 5. La adición de 100 mg/L de nanopartículas a la concentración objetivo de 250 mg/L incrementa la viscosidad del sistema de igual manera que la concentración de 300 mg/L de polímero. Sin embargo, los tiempos de relajación (0.93), el índice de pseudoplasticidad (0.29), la

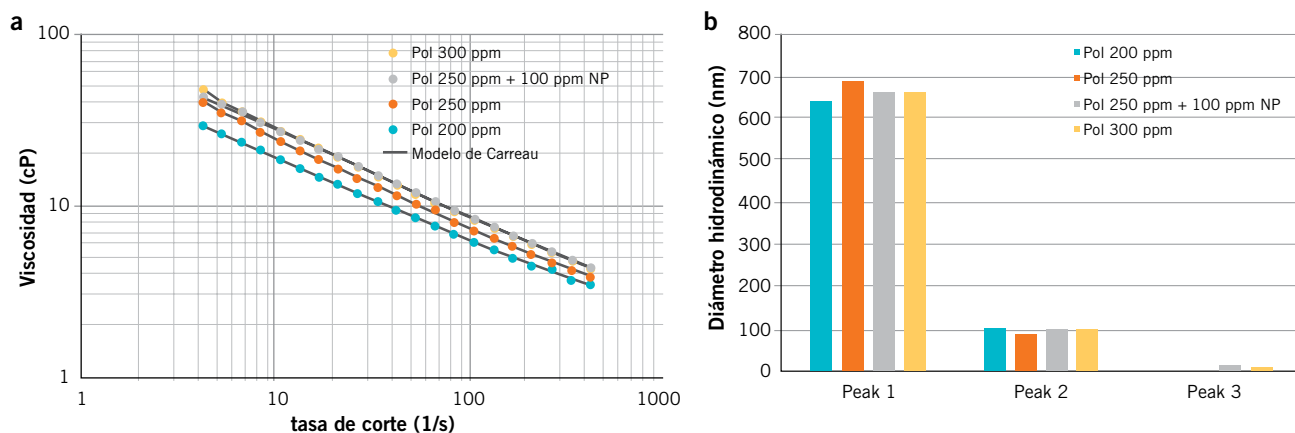


Figura 5. a) Comportamiento reológico y b) Tamaños hidrodinámicos de las soluciones poliméricas antes de la inyección en medio poroso ajustados al modelo de Carreau a 7.3 1/s a 30 °C.

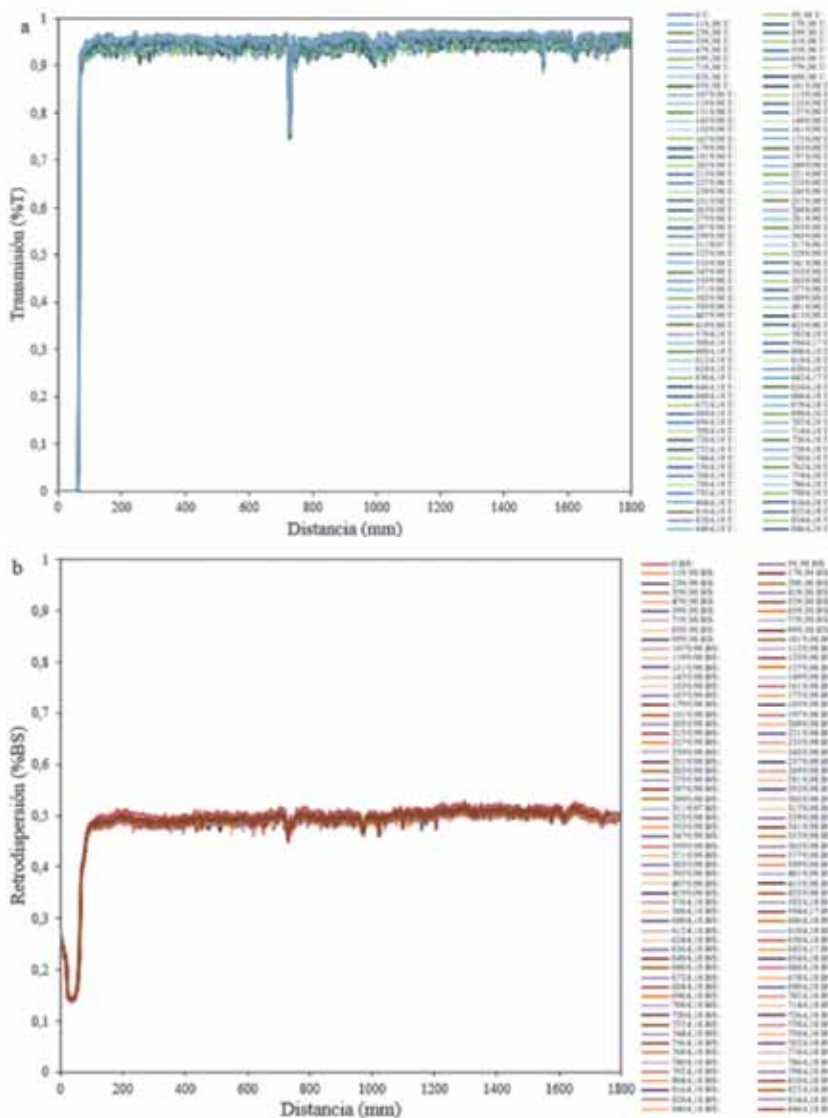


Figura 6. Comportamiento de la estabilidad mediante a) Transmisión (%T) y b) Retrodispersión (%BS) del sistema polímero/nanopartículas durante un periodo de 7 días a 30 °C.

viscosidad inicial (95 cP) y final (2.45 cP) presentan mejoras significativas después de la adición de nanopartículas en comparación con el sistema base de 250 mg/L (0.98, 0.3, 95 cP, 1.4 cP). Asimismo, los tamaños de agregado del sistema polimérico en presencia de nanopartículas disminuyen comportándose de manera muy similar a la solución polimérica con mayor concentración (300 mg/L). Es decir, el sistema adquiere una mayor viscosidad con tamaños de agregados característicos de un aumento de la concentración de polímero, lo que indica una nueva red o entrelazamiento de las cadenas poliméricas con las nanopartículas.

La estabilidad de la solución polimérica es presentada en la figura 6 donde a partir de los 720 minutos (12 horas) hay presencia de agregados polímero-nanopartícula de mayor tamaño en el sistema. Sin embargo, estos agregados permanecen constantes sin precipitación en el tiempo evaluado, lo que representa estabilidad de la dispersión de nanopartículas en la fase polimérica debido a la continua interacción de los grupos funcionales del polímero y las nanopartículas que permiten la formación de una nueva estructura favorecida por la adsorción polímero-nanopartícula (Giraldo; Giraldo *et al.*, 2017; Hu, Haruna, *et al.*

2017; Lady Giraldo, 2018).

Además de la estabilidad de la nanopartícula en la solución polimérica, es necesario evaluar su inyectividad mediante el radio de filtrabilidad y filtrabilidad acumulada. Los tiempos de filtración de una solución polimérica de 250 mg/L estuvieron cerca de 144 a 155 minutos, lo que indica que presenta un radio de filtrabilidad entre 0.94 y 0.96. Sin embargo, después de la adición de nanopartículas a ese mismo sistema, los tiempos de filtrado superan los 450 minutos con unos radios de filtrabilidad de 3 y 5 que indican que el sistema se encuentra bastante alejado de fluir como el agua (RF=1) o quizás esta técnica de caracterización convencional de soluciones poliméricas no es la requerida para sistemas con nanopartículas dispersas. Por otro lado, la filtrabilidad acumulada del sistema en ausencia de nanopartículas alcanza un plateau en la presión de inyección y luego permanece aproximadamente estable. Esto es representativo en una inyección convencional de polímero mientras que después de la adición de nanopartículas, el sistema presenta un incremento en la presión de inyección sin alcanzar una estabilidad, debido al continuo requerimiento de energía para permitir el flujo a través del espacio permeable en donde factores, como la retención mecánica, hidrodinámica y/o bloqueo son variables críticas del proceso.

La evaluación dinámica de la solución polimérica en presencia de nanopartículas (Figura 8a) y la dispersión de nanopartículas en agua (Figura 8b)

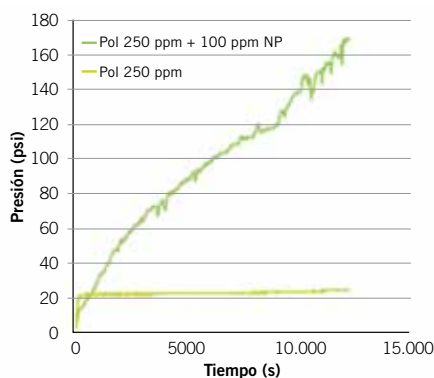


Figura 7. Filtrabilidad acumulada de las soluciones poliméricas en presencia y ausencia de nanopartículas a través de un filtro de 5 μ m a tasa de 2 cc/min a 30 °C.

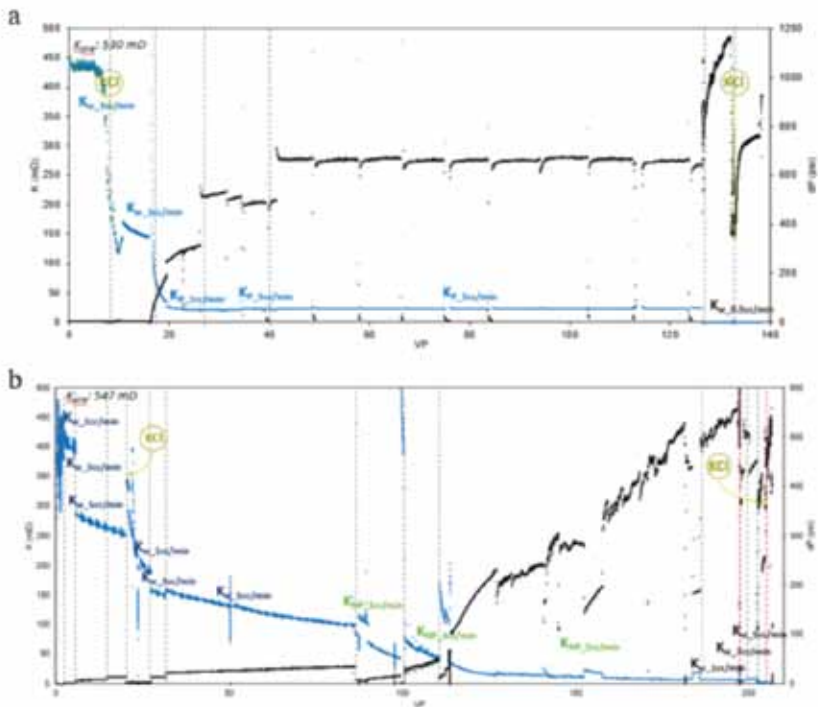


Figura 8. Comportamiento dinámico de a) solución polimérica 250 mg/L + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ y b) agua tipo II + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ a través de un núcleo Berea Sw 100% a 30 °C.

fueron realizadas en muestras de Berea (B1-530 mD y B2-547 mD) a diferentes tasas de inyección (1, 3 y 5 cc/min) y a condiciones de saturación de agua (Sw 100%), presión de poro de 1100 psi, presión de producción de 200 psi y 30 °C. La figura 8a presenta el comportamiento de la presión (dP) y la permeabilidad (K) de la solución polimérica con 100 mg/L nanopartículas en función de los volúmenes porosos inyectados (VP) en donde se inicia con la inyección de agua tipo

II (destilada) para la obtención de la permeabilidad al agua (Kw=437 mD y 1.5 psi) reduciendo un 17% la permeabilidad original. Seguidamente, se evidencia que la inyección de 0.1 VP de trazador (1% KCl) que afecta negativamente la permeabilidad del medio un 67% (Kw=144 y 4.7 psi) respecto de la permeabilidad inicial. Esto sugiere que la presencia de algunos minerales arcillosos y/o feldspatos (Figura 12) junto con el continuo lavado de una salmuera de KCl en me-

dios saturados con agua de muy baja salinidad podría causar un daño asociado por el intercambio iónico entre el medio poroso y el fluido inyectado, como una lixiviación de las trazas de materiales arcillosos y/o ferrosos presentes en la roca (Civan, 2015). La solución polimérica con nanopartículas ingresa a un medio poroso afectado por un intercambio iónico y/o daños asociados en donde los primeros 10 VPs reduciendo la permeabilidad en un 85% para la tasa de 1 cc/min (K=21 mD y 315 psi), seguido de 10 VPs a 3 cc/min y 80 VPs a 5 cc/min con una permeabilidad ligeramente constante (K=22 mD), pero con mayor diferencial de presión alrededor de 490 psi y 667 psi, respectivamente, hasta una reducción de permeabilidad total de más de 90% luego de la inyección de agua y trazador. Este comportamiento es característico del transporte de partículas en medios porosos donde la energía necesaria para ingresar va aumentando a medida que aumenta la distancia de propagación de las partículas en el medio poroso (Civan, 2015). Es decir, entre más distante llegue la dispersión de partículas en el medio poroso desde la cara de inyección, mayor energía se requerirá para poder mantener suspendidas dichas partículas en el seno del fluido con el fin de evitar su entrapamiento, retención, precipitación y/o bloqueo en el medio poroso (Druetta y Picchioni, 2019). Por otro lado, en la figura 8b se presenta el comportamiento de la presión y la permeabilidad de la dispersión de 100 mg/L de nanopartículas a través del

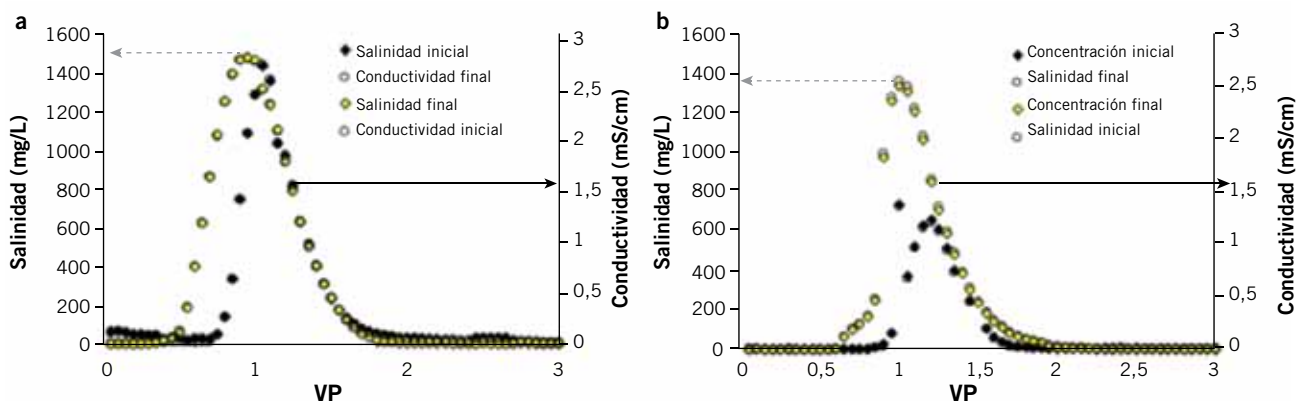


Figura 9. Comportamiento dinámico del trazador (1% KCl) a) antes y después de la inyección de la solución polimérica 250 mg/L + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ y b) antes y después de la inyección de agua tipo II + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ a través de un núcleo Berea a Sw 100% t 30 °C.

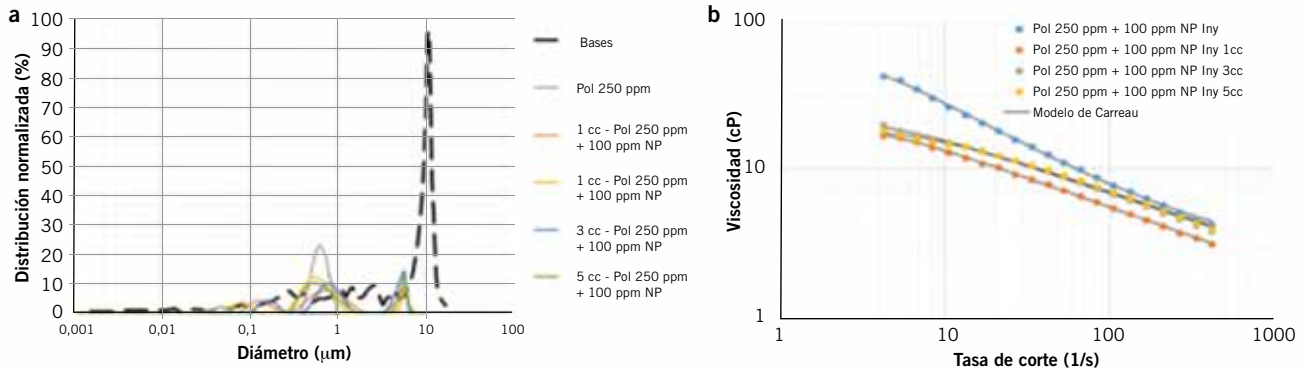


Figura 10. a) Comportamiento hidrodinámico y b) Reológico de la solución polimérica a 250 mg/L + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ después de la inyección a diferentes tasas (1, 3 y 5 cc/min) a través de un núcleo Berea a 30 °C.

medio poroso, donde se evalúan los efectos de tasa de inyección, concentración de nanopartículas y volúmenes porosos inyectados. Los resultados obtenidos en esta prueba presentan la reducción en la permeabilidad hasta un 90% ($K_w=1.5$ mD y 460 psi), debido a las altas tasas de inyección en conjunto con la inyección de nanopartículas. Este resultado coincide con lo informado por Youssif *et al.* (2018) en donde la inyección de 0.05%p/p de nanopartículas a 0.8 cc/min redujo más del 70% de la permeabilidad del medio poroso, determinando una relación inversamente proporcional de la concentración y la tasa de inyección con la permeabilidad. Además, el efecto combinado de inyección a altas tasas, transporte de partículas e inyección de grandes volúmenes (100 VP) como sería la inyección de una solución polimérica o cualquier otro fluido de acarreo con nanopartículas a través de la cara de formación, traería fenómenos adsorptivos reversibles e irreversibles, transporte, agregación y bloqueo como también la dependencia de diferentes fuerzas que dominan estos fenómenos como fuerzas Van Der Waals (atractivas), doble capa (repulsivas), repulsión de Born, interacciones ácido-base e hidrodinámicas que en conjunto deberían estar en equilibrio para mantener un sistema estable (Torsater; Engeset *et al.*, 2012, Hendraningrat; Li *et al.*, 2013; Li,

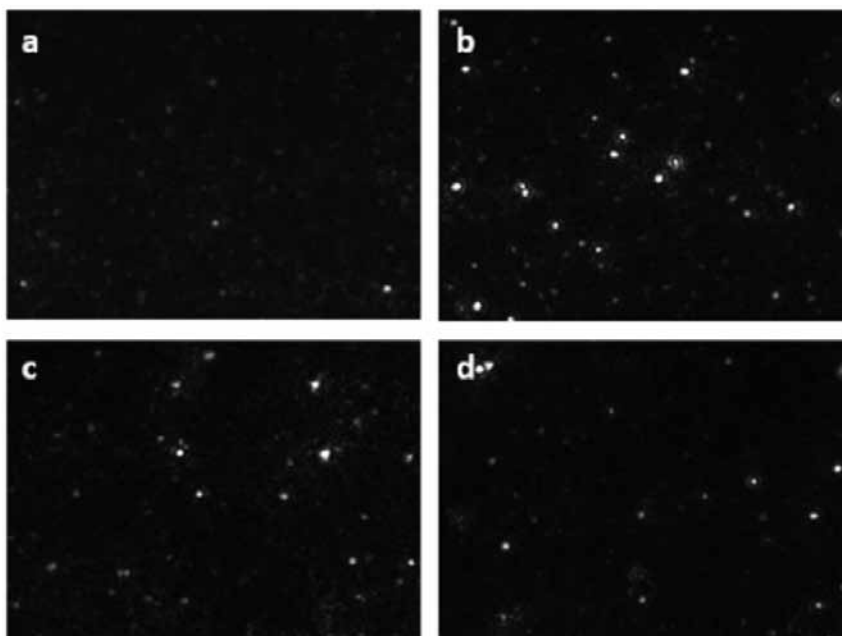


Figura 11. Comportamiento hidrodinámico de la solución polimérica a 250 mg/L en a) ausencia y b) presencia de 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ después de la inyección b) 1 cc/min, c) 3 cc/min y d) 5 cc/min a través de un núcleo Berea a 30 °C.

Hendraningrat *et al.*, 2013).

La figura 9a presenta el estado del medio poroso antes y después del desplazamiento de 100 VPs de la solución polimérica con 100 mg/L de nanopartículas, mientras que en la figura 9b se presenta el comportamiento del trazador en el medio poroso donde fue desplazada la dispersión de nanopartículas. Para ambos medios porosos el tiempo de residencia del trazador (1% KCl) determina un volumen poroso contactado de 22.9 cc y 48.3 cc, lo que evidencia una disminución del 67% y el 31% del volumen poroso inicial, respectivamente; que resulta en un canal permeable de muy baja capacidad de flujo, debido a efectos desfavorables generados por los

fluidos, las tasas y los volúmenes de inyección. Este resultado confirma el efecto negativo en la reducción de la permeabilidad, que está estrechamente relacionada con la disminución del volumen poroso disponible para el flujo. Sin embargo, la concentración de KCl para las dos pruebas es diferente, debido a la severidad del daño conjunto de la retención hidrodinámica en la cara de la formación, que es más drástica en el desplazamiento dinámico de la solución polimérica con nanopartículas.

Por otro lado, el monitoreo de los efluentes del sistema polímero-nanopartículas a través de tamaños reológico presentados en la figura 10

comparan el tamaño de los agregados de la solución polimérica con el tamaño de garganta de poro en la muestra de Berea en donde se evidencia una mayoría de agregados menor a 1 μm. Por otro lado, se destaca una existencia importante de agregados de 5 μm, lo que indica una baja probabilidad de bloqueo por agregados, pero con una posibilidad de retención hidrodinámica a medida que el medio poroso va perdiendo permeabilidad consistente con los aumentos en la energía o presión de inyección junto con la pérdida de viscosidad de la solución polimérica al atravesar el medio poroso, causado por esfuerzo de corte a que se somete el fluido en cada tasa de inyección alcanzando viscosidades de 4, 5 y 9 cP para las tasas de 1, 3 y 5 cc/min, respectivamente. Los tiempos de relajación, índices de pseudoplasticidad, viscosidades iniciales y en el infinito de los efluentes después del flujo en el medio poroso siguen una tendencia a disminuir en comparación con el sistema base (solución sin degradación mecánica) hasta en un 50%. Sin embargo, la dispersión de las nanopartículas en los efluentes presenta buena estabilidad sin precipitación después del esfuerzo de cizalla y dilución consecuencia del desplazamiento en el medio poroso, como lo presenta la figura 11.

Por último, la muestra de roca fue seccionada después de la inyección de la solución polimérica con nanopartículas (Figura 13) para ser comparada con la muestra virgen antes de la inyección (Figura 12). La figura 12a presenta la roca virgen antes de la inyección, como granos de cuarzo con poros despejados junto con material fino de carácter arcillosos entre poros y sobre granos (caolinita agrupadas

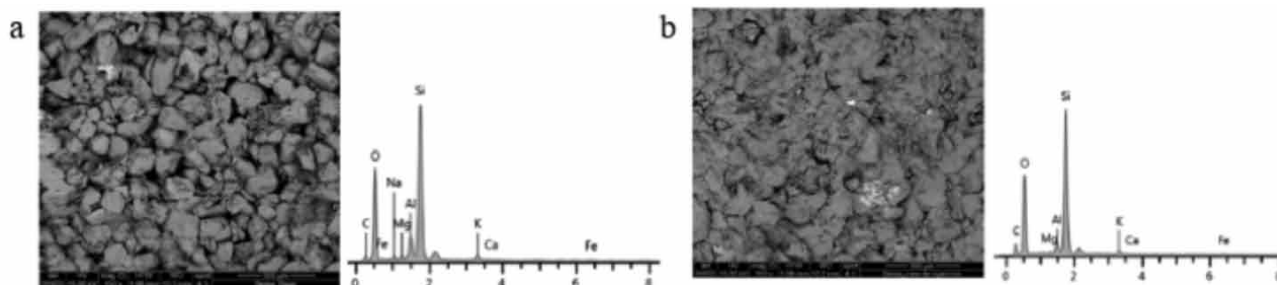


Figura 12. Micrografía y composición general de la sección de cara del núcleo de Berea a) antes y b) después de la inyección de la solución polimérica a 250 mg/L + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ a diferentes tasas mediante análisis SEM-EDS.

en librillos y cementando a bordes de grano e illita como laminillas de bordes filamentosos). Adicionalmente, se identificaron feldespatos de potasio como fragmento y minerales con contenido de hierro y oxígeno como cemento relleno de los poros que pudieron ser determinantes en la interacción e intercambio iónico con el fluido inyectado de polímero-nanopartículas con consecuencias de más del 50% en la reducción de la permeabilidad del medio poroso, debido a la reducción del espacio poroso entre granos por relleno de material particulado (Figura 12b).

A través de toda la sección de la roca se observan las trazas del material nanoparticulado que migró desde la cara de inyección cada vez con mayor presión hasta la cara de producción en menor proporción como se presenta en la figura 13. Las micrografías y análisis composicionales de las muestras de roca en la cara de inyección, sección media y cara de producción evidencian la presencia de nanopartículas junto con polímero relleno de los espacios del medio poroso con mayor severidad en la cara de formación en donde el efecto de las tasas de inyección y la concentración de nanopartículas parece ser más crítico junto con posibles problemas de agregación y/o precipitación del material nanoparticulado desde el cilindro de inyección

hasta la cara de inyección debido al efecto de la presión de empuje y reposo del nanofluido. Este aspecto representa otra variable crucial a la hora de inyectar a escala de campo en donde se hace necesario el uso de ondas vibratorias o energía que disperse en todo momento el material disperso en el fluido de acarreo seleccionado, lo que implicaría adaptaciones y/o rediseño de los sistemas de inyección convencionales en campo.

Conclusiones

Las metodologías y los protocolos experimentales propuestos en este estudio tienen el objetivo de evaluar la inyectividad de un nanofluido polímero-nanopartículas a condiciones representativas en la cara de formación (1, 3 y 5 cc/min) y grandes volúmenes porosos inyectados (100 VP correspondientes a 18.8 MMbbls y 200 toneladas de Nanopartículas) para simular el escalamiento experimental de la inyección de 0.4 VP.

Los resultados indican que los efectos de tasa de inyección, concentración de nanopartículas, naturaleza de los fluidos y volúmenes inyectados impactan drásticamente la permeabilidad del medio poroso desbalanceando el equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión existentes en los

fenómenos de adsorción, desorción, transporte, agregación y bloqueo entre la roca y el material nanoparticulado disperso de manera estable en el seno de la solución polimérica.

Los diferenciales de presión evidenciados en las pruebas de inyección del nanofluido indican restricciones al flujo cada vez más severos a medida que aumenta el volumen poroso inyectado y la tasa de flujo lo que sería crítico en la inyección en campo para las cantidades evaluadas, además es necesario resaltar la importancia de mantener el nanofluido en total dispersión y movimiento constante desde su preparación hasta su posterior inyección, ya sea con modificación física mediante la adsorción de surfactantes o macromoléculas sobre la superficie de las nanopartículas o por la modificación química mediante agentes silanos con grupos hidrolizables u organofuncionales.

Esto con el fin de evitar o disminuir la probabilidad de floculación y/o agregación del material nanoparticulado que es propenso a la retención hidrodinámica en el medio poroso.

La investigación plantea que antes de un escalamiento a condiciones reales de campo, es necesaria la rigurosidad técnica, operativa y científica de las condiciones experimentales para obtener aplicaciones EOR diseñadas adecuadamente con mejores panoramas para su potencial implementación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Ecopetrol, el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y a la Universidad Industrial de Santander (Acuerdo UIS-Ecopetrol # 25) por permitir la publicación de esta investigación.

Referencias

- Abhishek, R., A. Hamouda and A. Ayoub (2018). "Effect of silica nanoparticles on fluid/rock interactions during low salinity water flooding of chalk reservoirs." *Applied Sciences* 8(7): 1093.
- Ali, S. and S. Thomas (1996). "The promise and problems of enhanced oil recovery methods." *Journal of Canadian Petroleum Technology* 35(07).
- Alvarado, V. and E. Manrique (2010).

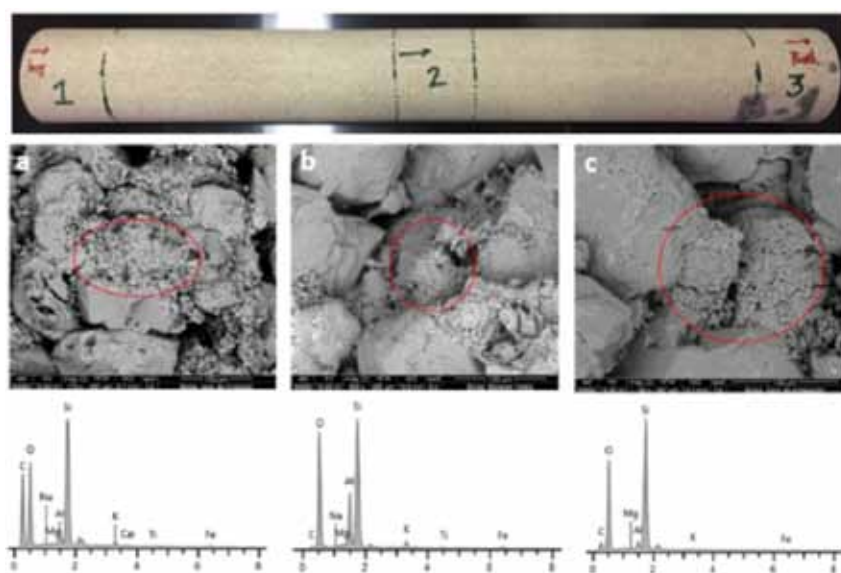


Figura 13. Micrografía y composición general de la sección de cara del núcleo de Berea a) antes y b) después de la inyección de la solución polimérica a 250 mg/L + 100 mg/L de nanopartículas de SiO₂ a diferentes tasas mediante análisis SEM-EDS.

“Enhanced oil recovery: an update review.” *Energies* 3(9): 1529-1575.

Ameli, F., M. R. Moghbeli and A. Alshkar (2019). “On the effect of salinity and nano-particles on polymer flooding in a heterogeneous porous media: Experimental and modeling approaches.” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 174: 1152-1168.

Ayatollahi, S. and M. M. Zerafat (2012). Nanotechnology-assisted EOR techniques: New solutions to old challenges. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.

Bavière, M. (1991). Basic concepts in enhanced oil recovery processes, Springer.

Bennion, D. B. (2002). “An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations.” *Journal of Canadian Petroleum Technology* 41(11).

Bessaies-Bey, H., J. Fusier, S. Harrison, M. Destarac, S. Jouenne, N. Passade-Boupat, F. Lequeux, J.-B. d. E. de Lacaillerie and N. Sanson (2018). “Impact of polyacrylamide adsorption on flow through porous siliceous materials: State of the art, discussion and industrial concern.” *Journal of colloid and interface science* 531: 693-704.

Carreau, P. J. (1972). “Rheological equations from molecular network theories.” *Transactions of the Society of Rheology* 16(1): 99-127.

Civan, F. (2015). Reservoir formation damage, Gulf Professional Publishing.

Craig, F. F. (1971). The reservoir engineering aspects of waterflooding, HL Doherty Memorial Fund of AIME New York.

Chen, S., G. Øye and J. Sjöblom (2005). “Rheological properties of aqueous silica particle suspensions.” *Journal of dispersion science and technology* 26(4): 495-501.

Danckwerts, P. (1953). “Theory of mixtures and mixing.” *Research* 6(7): 355-361.

Deans, H. (1978). Using chemical tracers to measure fractional flow and saturation in-situ. SPE Symposium on Improved Methods of Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers.

Druetta, P. and F. Picchioni (2019). “Polymer and nanoparticles flooding as a new method for Enhanced Oil Recovery.” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 177: 479-495.

Dyes, A., B. Caudle and R. Erickson (1954). “Oil production after breakthrough as influenced by mobility ratio.” *Journal of Petroleum Technology* 6(04): 27-32.

FLOERGER, S. (2016). “Geología del petróleo, Sistemas petrolíferos EOR 101.” 22.

Francisco, C. S. J. (2013). Nanotecnología aplicada a la industria petrolera. Giraldo, L. J., M. A. Giraldo, S. Llanos, G. Maya, R. D. Zabala, N. N. Nas-sar, C. A. Franco, V. Alvarado and F. B. Cortés (2017). “The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions.” *Journal of Petroleum Science and Engineering*

¿ES LA NANOTECNOLOGÍA ESCALABLE A UN PROCESO CONVENCIONAL DE INYECCIÓN DE POLÍMERO?

Sebastián Llanos*, Eduardo Manrique*, Rubén Castro*, Henderson Quintero*

1. Universidad Industrial de Santander, Colombia, 2. Instituto Colombiano del Petróleo - Ecopetrol, Gerencia de Productividad y Mejoramiento, Colombia.

Resumen

La aplicación de nanotecnología ha incrementado su interés en el área de estimulación de pozos y recarga mejorada (EOR). Sin embargo, en el área de EOR aún se encuentran en fase experimental técnicas convencionales tanto térmicas como no térmicas, especialmente la recuperación mejorada de petróleo por métodos químicos (EORq).

Sin embargo, la escalabilidad de dichas investigaciones a condiciones de laboratorio hasta las condiciones operativas reales aún es un tema que requiere mayor detalle investigativo para su posterior implementación. En caso de proyectos EOR la inyección de nanopartículas puede alcanzar costos de toneladas.

La presente investigación tiene el objetivo de evaluar a condición estricta (estabilidad del nanofluido) y dinámica (diferentes tasas de inyección de 1, 2 y 3 ml/min) un nanofluido desarrollado mediante las interacciones de polímero y nanopartículas de SiO₂, para un caso representativo de una inyección de un polímero comercial convencional (EOR VP equivalente a 18.8 MMbbl a escala de campo) en medios porosos (Berea).

Los resultados de este trabajo alientan el controlamiento de la nanotecnología en escalable en procesos de recarga mejorada donde se buscan altas porcentajes del volumen poroso del yacimiento. Este trabajo propone algunas recomendaciones en la metodología experimental para mitigar la incertidumbre asociada a un proceso convencional de inyección de polímero en energía con nanopartículas.

Injectividad

Se muestran gráficas de inyección de agua y polímero con y sin nanopartículas, comparando curvas de inyección y permeabilidad.

Efectos en la permeabilidad del medio poroso

Factores	Impacto
Adsorción	↑ Permeabilidad (obstrucción)
Desorción	↓ Permeabilidad (obstrucción)
Disolución	↑ Permeabilidad (obstrucción)
Traslocación	↓ Permeabilidad (obstrucción)
Agregación	↓ Permeabilidad (obstrucción)

Regulación < Atracción

Micrografía y Hinchabilidad

Se muestran imágenes de micrografía y un gráfico de hinchabilidad vs tiempo.

Metodología

HPAM comercial (2-6 MDa)

Diámetro hidrodinámico: $D_h \sim 119 \text{ nm} @ 100 \text{ ppm}$, $S_{SET} = 380 \text{ m}^2/\text{g}$

Potencial zeta: Comportamiento electrocinético de las nanopartículas en medio acuoso.

Estabilidad: Estabilidad del nanofluido mediante transmisión (T) y retrodispersión (SD).

Reología: Comportamiento de la viscosidad del nanofluido a las tasas de cizalla presentes en el medio poroso.

Flujo en medio poroso: Injectividad del nanofluido polimerizado a través de medios porosos.

Conclusiones

- La tasa de inyección, concentración de nanopartículas, naturaleza de los fluidos y volúmenes inyectados impactan drásticamente la permeabilidad del medio poroso decidiéndose el equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión entre la red y el material nanoparticulado-disperso en la solución polimérica.
- Es de gran importancia asegurar la total dispersión y estabilidad del nanofluido desde su preparación hasta su inyección, ya sea con modificación física o química mediante agentes sílicos con grupos hidrofílicos u organofuncionales.
- El emparejamiento de la inyección de material nanoparticulado en soluciones poliméricas a condiciones reales de campo, requiere la rigurosidad técnica, operativa y científica de las condiciones experimentales para obtener aplicaciones EOR con menor incertidumbre.

*Correspondencia a: Sebastián Llanos: sllanos@uis.edu.co; Eduardo Manrique: eduardo.manrique@ecopetrol.com.co

Agradecimientos: Los autores agradecen a Ecopetrol S.A., al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y a la Universidad Industrial de Santander (UIS) por el apoyo logístico y financiero de esta investigación.

- ring 159: 841-852.
- Hendraningrat, L., S. Li and O. Torsæter (2013). "A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 111: 128-138.
- Hendraningrat, L., L. Shidong and O. Torsæter (2012). A glass micromodel experimental study of hydrophilic nanoparticles retention for EOR project. SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Hu, Z., M. Haruna, H. Gao, E. Nourafkan and D. Wen (2017). "Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Seeded by Nanoparticles." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(12): 3456-3463.
- Hussain, F., M. Hojjati, M. Okamoto and R. E. Gorga (2006). "Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview." *Journal of composite materials* 40(17): 1511-1575.
- Ju, B., S. Dai, Z. Luan, T. Zhu, X. Su and X. Qiu (2002). A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. SPE Asia Pacific oil and gas conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Khilar, K. C. and H. S. Fogler (1998). *Migrations of fines in porous media*, Springer Science & Business Media.
- Lady J. Giraldo, S. L., Camilo A. Franco, Farid B. Cortés (2018). Synergy of SiO₂ nanoparticle-polymer in enhanced oil recovery process to avoid formation damage caused by retention in porous media and improve resistance to degradative effects. *Formation Damage in Oil and Gas Reservoirs: Nanotechnology Applications for its Inhibition/Remediation*. C. A. C. Franco, Farid B, Nova Science Publishers. 1: 46.
- Lau, H. C., M. Yu and Q. P. Nguyen (2016). *Nanotechnology for Oil-field Applications: Challenges and Impact*. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Society of Petroleum Engineers.
- Levitt, D. and G. A. Pope (2008). Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers.
- Li, S., N. J. Hadia, H. C. Lau, O. Torsæter, L. P. Stubbs and Q. H. Ng (2018). Silica Nanoparticles Suspension for Enhanced Oil Recovery: Stability Behavior and Flow Visualization. SPE Europec featured at 80th EAGE Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Li, S., L. Hendraningrat and O. Torsæter (2013). Improved oil recovery by hydrophilic silica nanoparticles suspension: 2 phase flow experimental studies. IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference.
- Li, S., A. T. Kaasa, L. Hendraningrat and O. Torsæter (2013). Effect of silica nanoparticles adsorption on the wettability index of Berea sandstone. Paper SCA2013-059 presented at the international symposium of the society of core analysts held in Napa Valley, California, USA.
- Manrique, E. J., V. E. Muci and M. E. Gurfinkel (2007). "EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States." *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 10(06): 667-686.
- Maya-Toro, G.-A., R.-H. Castro-García, R. Jiménez-Díaz and S.-F. Muñoz-Navarro (2015). "Analysis of mixing parameters for polymer gels used for the correction of water injection profiles." *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* 6(1): 43-68.
- Maya, G., R. Jimenez, R. Castro, J. Mantilla, J. Vargas, F. Cardenas, F. Fernandez, H. Quintero, A. Zaitoun and E. Manrique (2015). Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia: Yarigüí-Cantagallo Field. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Society of Petroleum Engineers.
- Mogollon, J. L. and T. Lokhandwala (2013). Rejuvenating Viscous Oil Reservoirs by Polymer Injection: Lessons Learned in the Field. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers.
- Montgomery, D. C. (1991). "Design and analysis of experiments."
- Nassar, N. N., S. Betancur, S. c. Acevedo, C. A. Franco and F. B. Cortés (2015). "Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(33): 8201-8211.
- Olhero, S. and J. Ferreira (2004). "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions." *Powder Technology* 139(1): 69-75.
- Ray, S. S. and M. Okamoto (2003). "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing." *Progress in polymer science* 28(11): 1539-1641.
- Seright, R. S., A. Campbell, P. Mozley and P. Han (2010). "Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations." *Spe Journal* 15(02): 341-348.
- Seright, R. S., J. M. Seheult and T. Talashek (2008). Injectivity characteristics of EOR polymers. SPE annual technical conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Shook, G. M., S. L. Ansley and A. Wylie (2004). "Tracers and tracer testing: design, implementation, and interpretation methods." DOI 10: 910642.
- Shook, G. M. and J. H. Forsmann (2005). Tracer interpretation using temporal moments on a spreadsheet, Idaho National Laboratory (INL).
- Shook, G. M., G. A. Pope and K. Asakawa (2009). Determining reservoir properties and flood performance from tracer test analysis. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Sorbie, K. S. (2013). *Polymer-improved oil recovery*, Springer Science & Business Media.
- Taber, J. J., F. D. Martin and R. Seright (1996). EOR screening criteria revisited. Symposium on improved oil recovery.
- Torsater, O., B. Engeset, L. Hendraningrat and S. Suwarno (2012). Improved oil recovery by nanofluids flooding: an experimental study.

- SPE Kuwait international petroleum conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- Trujillo Portillo, M. L., D. P. Mercado Sierra, G. A. Maya, R. H. Castro Garcia, C. P. Soto, H. H. Perez and V. Gomez (2010). Selection methodology for screening evaluation of enhanced-oil-recovery methods. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Society of Petroleum Engineers.
- Wang, D., H. Duan and H. Möhwald (2005). "The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles." *Soft Matter* 1(6): 412-416.
- Willhite, G. P. (1986). "Waterflooding."
- Yousefvand, H. and A. Jafari (2015). "Enhanced oil recovery using polymer/nanosilica." *Procedia Materials Science* 11: 565-570.
- Youssif, M. I., R. M. El-Maghraby, S. M. Saleh and A. Elgibaly (2018). "Silica nanofluid flooding for enhanced oil recovery in sandstone rocks." *Egyptian Journal of Petroleum* 27(1): 105-110.
- Yu, J., C. An, D. Mo, N. Liu and R. L. Lee (2012). Study of adsorption and transportation behavior of nanoparticles in three different porous media. SPE improved oil recovery symposium, Society of Petroleum Engineers.
- Zamani, A. and B. Maini (2009). "Flow of dispersed particles through porous media—deep bed filtration." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 69(1-2): 71-88.
- Zhang, L.-h., D. Zhang and B. Jiang (2006). "The rheological behavior of salt tolerant polyacrylamide solutions." *Chemical engineering & technology* 29(3): 395-400.
- Zhang, T., M. J. Murphy, H. Yu, H. G. Bagaria, K. Y. Yoon, B. M. Nielson, C. W. Bielawski, K. P. Johnston, C. Huh and S. L. Bryant (2015). "Investigation of nanoparticle adsorption during transport in porous media." *SPE Journal* 20(04): 667-677.
- Zou, H., S. Wu and J. Shen (2008). "Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications." *Chem. Rev* 108(9): 3893-3957.
- Sebastian Llanos Gallo** es Ingeniero de petróleos, Magíster en Ingeniería de petróleos, Universidad Nacional de Colombia. Coinvestigador Universidad Industrial de Santander-Ecopetrol. Investigación aplicada a la interacción fluido-fluido y fluido-roca de nanotecnología en procesos de recuperación mejorada de crudos pesados y extrapesados, polímeros sintéticos, biopolímeros y surfactantes en ambientes sintéticos y relevantes en alianzas Universidad Nacional de Colombia-Ecopetrol.
- Eduardo José Manrique Ventura** es Bs. y PhD en Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas. Especialista en Recobro (IOR/EOR), ICP – Ecopetrol, S.A. 30+ años de experiencia en daños de formación, ingeniería de yacimientos, monitoreo y procesos de inyección secundaria y de recuperación mejorada. Empresas donde he trabajado: PDVSA (Venezuela); Statoil (Noruega), Departamento de Energía de los Estados Unidos (U.S. DOE), Consultor Internacional en Questa Engineering, Colorado; Director de Ingeniería de Yacimientos en TIORCO (Nalco-Stepan), Colorado; Consultor Internacional en M13 Petroleum Engineering, Colorado y Ecopetrol, S.A. (ICP). Más de 70 publicaciones y libro en el área de recobro mejorado. Miembro de la SPE desde hace más de 20 años
- Henderson Iván Quintero Pérez** es Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Colombia. MSc y PhD, Universidad Estadual de Campinas, Brasil. Profesional A de innovación y tecnología, ICP – ECOPETROL, S.A. 11+ años de experiencia en empresas de energía y Oil & Gas, profesional de investigación y desarrollo en proyectos Offshore, Recobro mejorado, Ingeniería de procesos de tratamiento de fluidos de producción para Ecopetrol y sus filiales, Proyectos I+D+i en Petróbras, Fapesp (Sao Paulo).
- Rubén Hernán Castro García** es Ingeniero de Petróleos, Universidad de América, Colombia. MSc Universidad Industrial de Santander y Candidato a doctor, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. Profesional A de innovación y tecnología, ICP – ECOPETROL, S.A. 11+ años de experiencia en empresas de energía y Oil & Gas, profesional de investigación y desarrollo en proyectos de recobro mejorado con inyección de agua, polímeros, CDG, entre otros.