

**FACTIBILIDAD REOLÓGICA DEL USO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO A
BASE DE GLICEROL DESARROLLADO EN LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL
DE SANTANDER EN UN PROCESO DE RECOBRO MEJORADO**

**JENIFFER DAYANA FIERRO GARCÍA
LIZET PATRICIA ROJAS RICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016

**FACTIBILIDAD REOLÓGICA DEL USO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO A
BASE DE GLICEROL DESARROLLADO EN LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL
DE SANTANDER EN UN PROCESO DE RECOBRO MEJORADO**

**JENIFFER DAYANA FIERRO GARCÍA
LIZET PATRICIA ROJAS RICO**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero de Petróleos

Director

M.Sc., M.E SAMUEL FERNANDO MUÑOZ NAVARRO

**Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos
Magíster en Ingeniería de Petróleos**

Co-Director

Ing. JAIR FERNANDO FAJARDO ROJAS

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

Llegar a esta etapa no hubiese sido posible sin la presencia de Dios en mi vida, me siento muy agradecida por la fortaleza que me brindó para asumir este reto.

Agradezco a mis padres, por ese amor y esfuerzo que han puesto en mi formación, por ser ese apoyo incondicional que siempre ante cualquier adversidad contaban con las palabras perfectas para darme ánimo y la fuerza necesaria para no desistir y seguir adelante, ¡Los amo!

A mi hermanito, Juandi, eres una de mis razones para vivir y dar siempre lo mejor de mí, te amo mucho y quiero servir siempre de ejemplo para tu vida.

A mi compañera de tesis y gran amiga, Liz, siento que no pude haber encontrado una mejor compañera para poder cumplir con éxito esta importante etapa, sabes que estoy inmensamente agradecida por la paciencia tan grande que tuviste conmigo, te quiero mucho, y te deseo lo mejor en tu vida profesional.

A las personas que en medio de los compromisos académicos hicieron de la universidad un lugar lleno de risas y momentos inolvidables, mis amigos Dani y Fer y a mis grandes amigas: Ruddy, Kathe y Aleja, disfruté cada noche de estudio y de fiesta, ¡Las quiero muchísimo!

A toda mi familia por ser ese motor en mi vida, y a cada una de las personas que conocí en la universidad, todos aquellos que de uno u otro modo hicieron parte de este emocionante proceso de formación.

Jeniffer Fierro García

DEDICATORIA

A mi madre, todos mis triunfos serán para ella por ser el apoyo incondicional en mi vida, por cuidarme y enseñarme que el esfuerzo tiene su recompensa, cada palabra de aliento la atesoro en mi corazón. ¡Te amo mami!

A Yeye, mi compañera, por confiar en mí para trabajar juntas y compartir el éxito, gracias a la vida por darme una amiga llena de ternura y comprensión que me alcahuetea y me hace reír todos los días.

A Fer por ser el mejor amigo y codirector que pude encontrar en este largo camino, tu amistad es invaluable.

A Óscar, porque tu compañía me ha dado el valor para luchar por mis sueños, por tu paciencia y tu cariño, sabes que te quiero.

A Dimel y Violeta, por hacer del último año, uno de los más felices de mi vida, cada logro alcanzado espero compartirlo junto a ustedes.

A Jenn, la moni, aunque las circunstancias nos han alejado sabes que te tengo presente y nuestra amistad será eterna, pronto estaremos celebrando juntas el triunfo.

A Karen y Grace, mis primas, porque cada salida con ustedes está llena de risas. Gracias por acompañarme en este proceso, a su manera. Vamos a cenar!?

A mis amigos, Ruddy, Kathe, Dani, Juan, Negro y las demás personas que me acompañaron en este viaje, cada momento vivido junto a ustedes me ha hecho crecer como persona.

Lizet Rojas Rico

AGRADECIMIENTOS

A nuestra alma mater, la Universidad Industrial de Santander, por hacer posible nuestra formación profesional, a la Escuela de Ingeniería de Petróleos y a su Planta Docente por contribuir a nuestro crecimiento académico y personal.

Al Ingeniero Samuel Fernando Muñoz por darnos la oportunidad de hacer parte del grupo de investigación, GRM, y aportar su conocimiento para enriquecer nuestro proyecto como maestro y director.

Al Ingeniero Fernando Fajardo porque más que un gran co-director ha sido un excelente amigo y confió en nosotras al permitirnos realizar este proyecto, estamos inmensamente agradecidas.

Al mejor grupo de investigación de la Universidad, el Grupo de Recobro Mejorado, por sus aportes y acompañamiento durante el desarrollo del proyecto.

A todos aquellos que desde nuestro inicio en la Universidad hicieron parte de este proceso, compartiendo no solo conocimientos, si no experiencias que permitieron nuestra formación de manera integral.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS	19
1.1 ANTECEDENTES	20
1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	23
1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	25
1.3.1 Polímeros naturales o biopolímeros	26
1.3.2 Polímeros Semi-sintéticos	26
1.3.3 Polímeros Sintéticos	27
1.4 MATERIAL POLIMÉRICO A BASE DE GLICEROL	28
1.5 SCREENING DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS	31
1.6 FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS EN EL MEDIO POROSO	32
1.6.1 Tipo de formación	33
1.6.2 Temperatura de Formación	33
1.6.3 Características de los Fluidos de Formación	33
1.6.4 Saturación del crudo	34
1.6.5 Efecto de la Salinidad	34
2. REOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS	35
2.1 TIPOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS	37
2.1.1 Degradación Química	37
2.1.2 Degradación Mecánica	38
2.1.3 Degradación Biológica	38
2.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS POLÍMEROS COMERCIALES	39
2.2.1 Reología de soluciones poliméricas xanthan	40
2.2.2 Reología de soluciones poliméricas HPAM	43
2.2.3 Reología de solución polimérica EOR 80	45
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
3.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	49
3.2 CÁLCULOS PARA PREPARAR LA SOLUCIÓN	51
3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLÍMERO	52

3.3.1	Viscosidad en función del Esfuerzo de Corte	54
3.3.2	Viscosidad en función de la Temperatura.....	55
3.3.3	Viscosidad en función de la salinidad y Dureza.....	55
3.3.4	Viscosidad en función de la Concentración de Polímero	56
3.4	PREPARACIÓN DE LAS SALMUERAS SINTÉTICAS	56
3.5	DESARROLLO EXPERIMENTAL CON EL POLÍMERO EOR 80	57
3.6	DESARROLLO EXPERIMENTAL CON EL POLIGLICEROL.....	62
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	68
4.1	RESULTADOS DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS PRUEBAS CON POLÍMERO EOR 80	68
4.2	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REOLÓGICAS CON POLÍMERO EOR 80	71
4.3	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REOLÓGICAS CON POLIGLICEROL 74	
5	CONCLUSIONES	79
6	RECOMENDACIONES	80
	BIBLIOGRAFÍA	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efecto de la Inyección de polímero	20
Figura 2: Esquema del proceso de inyección de polímeros.....	25
Figura 3: Polimerización del glicerol para obtener poliglicerol	28
Figura 4: Molécula de poliglicerol.....	29
Figura 5: Montaje experimental para la síntesis del poliglicerol	30
Figura 6: Proceso de neutralización del poliglicerol	31
Figura 7: Viscosidad de la solución polimérica Xanthan en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones a 25°C	41
Figura 8: Efecto de la salinidad sobre la viscosidad de la solución polimérica (2000 ppm Xanthan)	42
Figura 9: Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de la solución polimérica (2000 ppm Xanthan) a baja tasa de corte	42
Figura 10: Viscosidad de la solución polimérica HPAM en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones a 23°C	43
Figura 11: Efecto de la salinidad en la viscosidad de la solución polimérica (1250 ppm HPAM)	44
Figura 12: Viscosidad de solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones en agua de baja salinidad a 59°C.....	46
Figura 13: Viscosidad de solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones en salmuera de 14.000 ppm a 59°C	47
Figura 14: Balanza analítica XB-220A – Precisa	49
Figura 15: Agitador magnético Heidolph	50
Figura 16: Reómetro Antor Paar, serie MCR 302	50
Figura 17: Polímero EOR 80.....	58
Figura 18: Preparación de la solución polimérica con EOR 80.....	60
Figura 19: Almacenamiento de las soluciones poliméricas EOR 80	61
Figura 20: Poliglicerol	62
Figura 21: Preparación de la solución polimérica con Poliglicerol	65
Figura 22: Muestras de soluciones preparadas con Poliglicerol	66
Figura 23: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 500 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59°C	68
Figura 24: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 800 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C.....	69
Figura 25: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 1.200 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C.....	69
Figura 26: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 1.500 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C.....	70
Figura 27: Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 59 °C.....	71
Figura 28: Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 7.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 23°C.....	72
Figura 29: Comparación de la Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm y 7.000 ppm a diferentes concentraciones	73

Figura 30: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 14.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 59 °C .74

Figura 31: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 7.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 23 °C...75

Figura 32: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 1.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 25 °C...76

Figura 33: Comparación de la Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmueras de 14.000 ppm, 7.000 ppm y 1.000 ppm.....77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Screening del Proceso de Inyección de Polímeros	32
Tabla 2: Soluciones de EOR 80 con salmuera de 14.000 ppm	60
Tabla 3: Soluciones de EOR 80 con salmuera de 7.000 ppm	60
Tabla 4: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 14.000 ppm	64
Tabla 5: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 7.000 ppm	64
Tabla 6: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 1.000 ppm	65
Tabla 7: Variables modificadas durante el diseño experimental.....	67

NOMENCLATURA

Apr = Porcentaje de activación de polímero, %

BOPD = Barriles de aceite por día

cP = Centipoise.

HEC = Hidroxietilcelulosa

HPAM = Hydrolized Poly- Acrilamyda (Poliacrilamida parcialmente hidrolizada)

K = Permeabilidad, md

OOIP = Original Oil in Place (Aceite original en sitio)

So = Saturación de aceite

Sor = Saturación de aceite residual

Ty = Temperatura del yacimiento, °C

WOR = Water Oil Ratio (Relación Agua-Aceite)

RESUMEN

TÍTULO: FACTIBILIDAD REOLÓGICA DEL USO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO A BASE DE GLICEROL DESARROLLADO EN LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER EN UN PROCESO DE RECOBRO MEJORADO*

AUTORES: JENIFFER DAYANA FIERRO GARCÍA
LIZET PATRICIA ROJAS RICO**

PALABRAS CLAVE: Factibilidad reológica, glicerol, polímeros, recobro químico.

El principal problema asociado a la inyección de agua como método de recobro es la relación de movilidades desfavorable entre el agua y el crudo, como solución surge la adición de químicos al agua de inyección, que incrementan significativamente su viscosidad, proporcionando un adecuado control de movilidad que se ve reflejado en una mayor eficiencia de desplazamiento y de barrido volumétrico.

La inyección de polímeros, una de las técnicas de recobro químico más utilizada en la industria, ha generado un incremento del factor de recobro en la mayoría de los casos de aplicación, sin embargo, en algunas ocasiones su implementación no es efectiva a causa de la degradación que sufre la solución polimérica a nivel de yacimiento; debido a esto, investigaciones realizadas alrededor del mundo buscan mejorar las propiedades reológicas de los polímeros mediante cambios en su estructura química que permitan una mayor tolerancia a ambientes de alta temperatura y salinidad.

La presente investigación evalúa la factibilidad reológica de un material polimérico a base de glicerol desarrollado en la Universidad Industrial de Santander, mediante pruebas estandarizadas de caracterización reológica a nivel de laboratorio, que simulan el efecto de los principales parámetros de yacimiento sobre el proceso de inyección.

Adicionalmente, para determinar la efectividad del poliglicerol y su rango de aplicación, se realizó una comparación directa entre los resultados experimentales y la reología de los polímeros comerciales. El análisis de los resultados obtenidos permite inferir que el poliglicerol estudiado no aumenta la viscosidad del agua significativamente y por lo tanto, requiere modificaciones en las condiciones de síntesis que mejoren sus propiedades viscosificantes y lo hagan factible reológicamente para procesos de recobro mejorado.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Ingeniería de Petróleos.

Director: M. Sc., M. E. Samuel Fernando Muñoz Navarro, Codirector: Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas

ABSTRACT

TITLE: RHEOLOGICAL FEASIBILITY OF THE USE OF A POLYMERIC MATERIAL BASED OF GLYCEROL DEVELOPED AT THE INDUSTRIAL UNIVERSITY OF SANTANDER IN AN ENHANCED OIL RECOVERY PROCESS*

AUTORS: JENIFFER DAYANA FIERRO GARCÍA
LIZET PATRICIA ROJAS RICO**

KEYWORDS: Chemical Recovery, Glycerol, Polymers, Rheological Feasibility.

The main problem associated with water injection as recovery method is unfavorable mobility ratio between water and oil, as a solution the addition of chemicals to water injection arises, which significantly increase its viscosity, providing adequate mobility control, reflected in improved efficiency of displacement and volumetric sweep.

Polymer flooding, one of enhanced chemical recovery technique most used, has generated an increase in oil recovery factor in several applications, however, sometimes its application is not effective because of the polymeric solution degradation at the reservoir, due to this, research conducted around the world seek to improve the rheological properties of polymers by changes in their chemical structure to allow greater tolerance to high temperature and salinity environments.

This research evaluates the rheological feasibility of a polymeric material based on glycerol developed at the Industrial University of Santander, through standardized tests of rheological characterization in laboratory scale to simulate the effect of fundamental reservoir parameters on the injection process.

Additionally, to determine the effectiveness of polyglycerol and its application range, a direct comparison between the experimental results and the rheology of commercial polymers was performed. Results analysis allows inferring that the studied polyglycerol not significantly increase the viscosity of water and therefore requires changes in the synthesis conditions to improve its viscosifying properties that make it rheologically feasible for enhanced oil recovery process.

* Work Degree

** Faculty of Physicochemical's Engineering School of Petroleum Engineering
Director: M.Sc. Samuel Fernando Muñoz Navarro, Codirector: Ing. Jair Fernando Fajardo Rojas

INTRODUCCIÓN

La inyección de polímeros es el método de recobro químico más utilizado en la industria de los hidrocarburos. Esta técnica, a diferencia de la inyección de agua tradicional, alcanza la saturación de aceite residual de manera más eficiente por medio del incremento en la viscosidad del agua y reducción de la permeabilidad efectiva de la fase acuosa.

Uno de los mayores desafíos en la industria de los hidrocarburos para lograr que un proyecto sea técnica y económicamente viable está asociado a la particularidad que cada yacimiento de crudo presenta, reflejada en las diferentes características tanto físicas como químicas de la formación, además de las dificultades que se generan durante la producción ya sea primaria, secundaria o terciaria, por ello es necesario realizar un estudio acerca de los escenarios óptimos de recobro de crudo, con el objetivo de encontrar la mejor oferta en la industria que se ajuste a los requerimientos del proyecto y garantice el éxito de su desarrollo.

En materia de recobro químico mejorado existe un amplio mercado de polímeros para la aplicación de esta técnica, dado que según su clasificación y estructura, los polímeros pueden tolerar ciertos ambientes de temperatura y salinidad, factores vitales que pueden disminuir la efectividad de la inyección de polímeros y generar proyectos poco exitosos. Por esta razón, a nivel mundial se llevan a cabo investigaciones que buscan mejorar el comportamiento reológico de la solución a inyectar, mediante cambios en la estructura molecular del polímero que permitan hacer frente a las limitaciones causadas por los diferentes tipos de degradación que se producen en el yacimiento.

La Universidad Industrial de Santander ha desarrollado un material polimérico a base de glicerol, un subproducto del proceso de manufacturación del biodiesel y dado el incremento sustancial en la producción de este biocombustible, se ha generado un exceso de glicerol para el que se buscan nuevas aplicaciones en la industria debido a su estructura única, biocompatibilidad y biodegradabilidad.

El poliglicerol presenta características generales aptas para ser usado en procesos de recobro mejorado y el primer paso para evaluar su viabilidad técnica es definir el comportamiento reológico como solución polimérica y determinar la factibilidad de su uso en el método de inyección de polímeros, siendo este el objetivo general del presente trabajo.

La caracterización reológica de cualquier tipo de polímero se realiza mediante el desarrollo de pruebas de laboratorio estandarizadas en la norma API RP 63¹ que permiten definir la reología del polímero en estudio bajo diferentes escenarios que puedan afectar su comportamiento y generar algún tipo de degradación en las propiedades de la solución polimérica

Determinar la factibilidad reológica de un polímero a base de glicerol requiere una comparación directa entre el comportamiento reológico de los polímeros comercialmente utilizados y del poliglicerol, que permita analizar si se asemeja o incluso mejora sus características y la efectividad como material útil en procesos de inyección de polímeros, además de definir el rango de aplicación en los que puede ser usado como material viscosificante.

Una vez analizados los resultados de las pruebas reológicas realizadas al poliglicerol, es posible definir si se requiere una serie de pruebas adicionales que permitan confirmar su efectividad o si es necesario mejorar las propiedades del material polimérico para hacer posible su aplicación en un proceso de inyección de polímeros.

¹ API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio, 1990.

1. INYECCIÓN DE POLÍMEROS

La inyección de agua como técnica de recobro, ha demostrado ser una práctica exitosa en gran cantidad de campos alrededor del mundo. Sin embargo, la relación de movilidades entre el agua y el petróleo presenta un comportamiento desfavorable en ciertos yacimientos afectando negativamente el recobro de petróleo.

Con el objetivo de obtener un control de movilidad en el fluido, es necesario que la fase desplazante tenga un valor movilidad igual o menor al valor que presente el crudo. La relación de movilidades se representa por la siguiente expresión matemática:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{K_w/\mu_w}{K_o/\mu_o}$$

Donde:

M: Relación de Movilidades

λ_w : Movilidad del Agua.

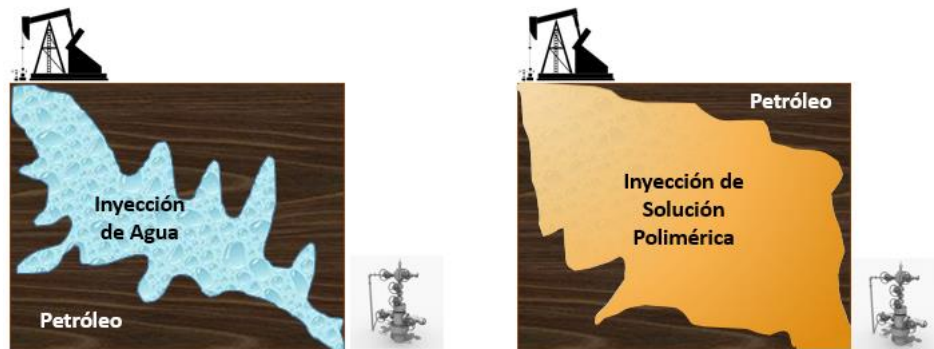
λ_o : Movilidad del Aceite.

El desplazamiento estable del frente de inyección proporciona un recobro mayor en comparación con el obtenido a partir de un desplazamiento inestable en el que la relación de movilidades es mayor a 1, como ocurre en ocasiones con la inyección de agua.

Cuando el proceso de inyección de agua presenta una relación de movilidades desfavorable con el crudo, la inyección de polímeros ofrece como solución el aumento del valor de la viscosidad del agua para que de este modo sea posible mejorar la relación de movilidades entre los fluidos desplazante y desplazado, aumentando la eficiencia de desplazamiento y de barrido volumétrico².

² HASSAN, A., SOHRABI, M., Numerical Simulation of Improved Heavy Oil Recovery by Low-Salinity Water Injection and Polymer Flooding. SPE 165287. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. Mayo 2013.

Figura 1: Efecto de la Inyección de polímero



Fuente: Modificado. FRAGOZO, M., PAZ, J. Evaluación técnico-financiera de la inyección de polímeros en un yacimiento colombiano de crudo pesado. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS.2014.

A partir de la década de 1960 se ha implementado esta técnica para incrementar la recuperación de petróleo, desde su primera aplicación a nivel de campo su uso comercial ha crecido considerablemente³. Estudios a nivel de campo y laboratorio, junto con la simulación numérica de procesos que involucran la inyección de polímeros, han demostrado que su implementación aumenta significativamente el recobro de petróleo, durante las últimas décadas se ha utilizado con una expectativa de recobro final de 50% y un factor de recobro incremental de 10 a 15% en comparación con la inyección de agua tradicional⁴.

1.1 ANTECEDENTES

La incansable búsqueda por optimizar la recuperación de hidrocarburos, ha generado la creación de diferentes métodos de recobro mejorado como la inyección de polímeros, una técnica diseñada para incrementar la eficiencia de barrido en el yacimiento a través del control de la relación de movilidad.

³ CHANG, H. L. Polymer flooding technology – Yesterday, today and tomorrow. SPE 7043-PA. Journal of petroleum technology. 1978

⁴ LITTMANN, W. Developments in petroleum science, 24: Polymer flooding. Elsevier Science Publishing Company. 1988.

En 1964 se estableció que la movilidad del agua inyectada en un proceso de recobro podía ser reducida significativamente al agregar pequeñas cantidades de polímero soluble en agua⁵. Desde entonces, se han realizado numerosos estudios tanto a nivel de laboratorio como de campo, acerca del comportamiento y las propiedades de los polímeros, con el objetivo de aumentar su potencial de éxito.

En la actualidad se llevan a cabo alrededor de 733 proyectos de inyección de polímeros en 24 países, de los cuales la mayoría se encuentran en Estados Unidos, China y Canadá⁶. Estos países han usado esta técnica de recobro mejorado hace varios años satisfactoriamente y entre algunas de las aplicaciones más importantes están los campos Daqing en China, Pelican Lake en Canadá y Healdton en Estados Unidos.

El campo Daqing ubicado al noreste de China, es un yacimiento con una arenisca heterogénea, con múltiples estratos y facies lacustres, perteneciente a la cuenca de Songliao. A una profundidad de 3000 ft aproximadamente y una temperatura de 45°C, la viscosidad del crudo es de 6-9 cp y la salinidad se encuentra en un rango de 3.000-7.000 mg/L. Inicialmente se implementó la inyección de agua, pero investigaciones posteriores determinaron que Daqing presentaba condiciones favorables para la inyección de polímeros.

A finales de los 1980's un proyecto piloto de inyección de polímeros fue expandido de un solo inyector, a un patrón multipozo con mayor espaciamiento, obteniendo resultados favorables en las pruebas que confirmaron la elección de esta técnica para mejorar la eficiencia de barrido areal y vertical y controlar la movilidad del frente de inyección. Para garantizar el éxito de la implementación de este método, se relizaron pruebas de laboratorio que determinaron que en el

⁵ CHANG, H. L. Polymer flooding technology – Yesterday, today and tomorrow. SPE 7043-PA. Journal of petroleum technology. 1978

⁶ SHENG, J. J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. Journal of Canadian Petroleum Technology. Marzo 2015.

campo Daqing era necesario emplear un polímero de alto peso molecular y baches de gran tamaño durante el proceso.

Para el año 2007, el 22,3% de la producción del campo Daqing fue atribuida a la inyección de polímeros con un valor de más de 73 millones de barriles por año, mantenida por 6 años, y actualmente se siguen desarrollando proyectos piloto para las otras capas del yacimiento⁷.

Aunque se consideraba que la inyección de polímeros estaba limitada a campos de crudo liviano, estudios han permitido implementar esta técnica en campos de mayor viscosidad, ampliando su screening de aplicación. La primera aplicación exitosa de la inyección de polímeros a un yacimiento de crudo pesado fue en el campo Pelican Lake, ubicado al norte de Alberta (Canadá), con un OOIP de 6.400 millones de barriles. El yacimiento tiene muy buenas propiedades petrofísicas con porosidad del 28-32% y permeabilidad entre 300-5.000 md, pero su crudo de alta viscosidad (800-80.000 cP) representaba un desafío para la producción y la aplicación de métodos de recobro⁸.

Un primer piloto que involucró la inyección de polímeros realizado en 1997 en Pelican Lake no fue exitoso, pero en 2006, al combinar la implementación de pozos horizontales con la inyección de polímeros la respuesta fue excelente, con un incremento de la tasa de crudo de 43 BOPD a más de 700 BOPD, la cual se mantuvo alta por más de 6 años, probando el éxito del piloto y creando una nueva oportunidad de desarrollo para yacimientos de crudo pesado que no permiten el uso de métodos térmicos.

El éxito asociado a la implementación de un proceso de inyección de polímeros está ligado a una profunda investigación previa a nivel de laboratorio, que permita evaluar el polímero a utilizar bajo diferentes escenarios de aplicación con el objetivo de determinar su viabilidad técnica a nivel de yacimiento.

⁷ DONG, H.Z., FANG, S.F., WANG, D.M., WANG J.Y., LIU, Z., HONG, W.H. Review of practical experience & management by polymer flooding at Daqing SPE 114342. Symposium on Improved Oil Recovery. Abril 2008

⁸ DELAMAIDE, E., ZAITOUN, A., RENARD, G., TABARY, R. Pelican Lake field: First successful application of polymer flooding in a heavy-oil reservoir SPE 165234. Reservoir Evaluation & Engineering. Agosto 2014

Los procedimientos recomendados para la evaluación de los diferentes materiales poliméricos usados en procesos de recobro mejorado están descritos de manera estándar en la norma API RP 63⁹, un documento oficial del *American Petroleum Institute* publicado en 1990, que resume las prácticas necesarias para determinar la viabilidad técnica de un polímero, teniendo en cuenta factores como el comportamiento reológico, el flujo a través de medios porosos, la filtrabilidad, la estabilidad y la retención del polímero, parámetros de vital importancia que afectan directamente la efectividad del proceso y que permiten realizar comparaciones entre el rendimiento de los diferentes polímeros con el objetivo de escoger el producto con las propiedades que mejor se adapten a un yacimiento de interés.

La inyección de polímeros ha sido exitosa en yacimientos carbonatados y areniscas con grandes diferencias entre sus características y las propiedades de los fluidos¹⁰, indicando el amplio rango de aplicación de esta técnica. Sin embargo, es esencial un estudio de laboratorio y una simulación del yacimiento para definir los parámetros de inyección y seleccionar el polímero adecuado que garantice el éxito y genere el mayor beneficio económico del proyecto.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El objetivo principal de la inyección de polímeros es incrementar el recobro de hidrocarburos a partir de la reducción de la relación de movilidades entre el agua y el crudo, la cual se logra mediante el incremento en la viscosidad del fluido desplazante, agua en este caso, o reduciendo la permeabilidad efectiva de la roca al fluido inyectado, y de este modo incrementar la eficiencia de barrido.

⁹ API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio, 1990.

¹⁰ SHENG, J. J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. Journal of Canadian Petroleum Technology. Marzo 2015.

La inyección de polímeros no disminuye el volumen de aceite residual, sin embargo, ha presentado excelentes resultados en la mayoría de casos en los que se ha aplicado, debido a que la inyección de polímeros incrementa el volumen de aceite contactado del yacimiento comparado con la inyección de agua tradicional¹¹.

Inicialmente, se debe tener presente que el agua de formación afecta críticamente al polímero, por esta razón antes de inyectar la solución polimérica se inyecta una solución de agua de baja salinidad denominada pre-flujo, con el fin de preparar la zona de yacimiento a ser contactada, previniendo así alteraciones marcadas en la composición química del polímero¹².

La solución polimérica se inyecta continuamente a una concentración inicial de polímero, generalmente de 250 a 1500 ppm¹³, por un período de tiempo limitado. Con el objetivo de que el proyecto resulte económicamente viable y garantizar una relación de fases favorable, es necesario reducir sistemáticamente la concentración de polímero durante la inyección en la medida en que más volúmenes porosos son inyectados. Después de que se ha inyectado suficiente solución polimérica, el bache de polímero es desplazado a través del yacimiento inyectando agua.

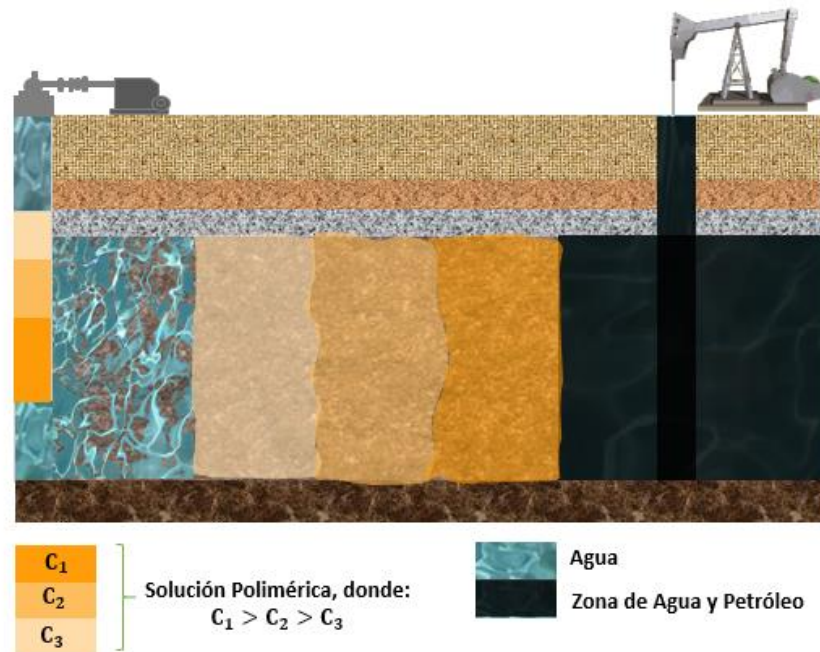
La selección, concentración y el volumen del polímero inyectado junto con el método de reducción de la concentración de la solución a medida que aumenta la cantidad de volúmenes porosos de fluido inyectados, se obtienen a partir de datos de pruebas de laboratorio y simulación de inyección de polímeros con modelos computacionales.

¹¹ ABEDI, M., ALGHARAIB, M. Optimization of polymer flood performance by preflush injection- numerical investigation. SPE 163280. SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition. Diciembre 2012.

¹² JIMÉNEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS. 2009

¹³ CHANG, H.L. Polymer flooding technology- Yesterday, today and tomorrow .SPE 7043. Journal of petroleum technology. 1978

Figura 2: Esquema del proceso de inyección de polímeros



Monitorear y llevar a cabo correctamente las etapas del proceso de inyección es importante para garantizar la efectividad de la técnica, sin embargo la correcta selección del material de inyección es fundamental para asegurar el éxito de la operación, es por ello que el mercado ofrece una clasificación de polímeros con diferentes propiedades adaptables a los diferentes yacimientos.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los diferentes tipos de polímeros y sus características propias, como la reología y las condiciones que pueden tolerar, hacen indispensable una clasificación que permita la correcta selección de un polímero que se adapte a las necesidades del proyecto a desarrollar. Los polímeros pueden ser clasificados en dos grandes grupos: orgánicos e inorgánicos, sin embargo para las técnicas de recobro mejorado los polímeros se dividen principalmente en materiales sintéticos y biopolímeros¹⁴.

¹⁴ ABEDI, M., ALGHARAIB, M. Optimization of Polymer Flood Performance by Preflush Injection- Numerical Investigation. SPE 163280. SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition. Diciembre 2012.

1.3.1 Polímeros naturales o biopolímeros: Los biopolímeros son macromoléculas sintetizadas a partir de materiales naturales como madera, semillas, bacterias y hongos, consideradas para la aplicación en un proceso de inyección de polímeros. Un ejemplo de este tipo de polímeros es el xantano, un polisacárido producido a partir de la bacteria *Xanthomonas Campestris*, con un peso molecular que se reporta dentro del rango de 2 a 5 millones de daltons¹⁵.

Las moléculas de xantano se consideran relativamente insensibles a la salinidad y pueden tolerar los efectos de cizallamiento mecánico, haciendo fácil su tratamiento durante el paso por las bombas de inyección y demás equipos de campo. Las principales desventajas son la susceptibilidad al ataque bacterial, haciendo necesario el uso de bactericidas, y el taponamiento que puede ser remediado mediante filtración o procesamiento adicional¹⁶.

1.3.2 Polímeros Semi-sintéticos: Son los polímeros obtenidos por la transformación química de los polímeros naturales, como la hidroxietilcelulosa (HEC), generada a partir de celulosa insoluble en agua por medio de una reacción química.

La HEC no logra una formación helicoidal en solución, como resultado de ello su viscosidad se hace menor con el aumento de la temperatura. Debido a su naturaleza no iónica es insensible a la salinidad y es sorprendentemente soluble aún en salmueras de elevada salinidad¹⁷.

¹⁵ SERIGHT.R.S., HENRICL.B.J. Xanthan stability at elevated temperatures. SPE Reservoir Engineering. SPE-14946-PA. Febrero 1990.

¹⁶ CHANG, H.L. Polymer flooding technology- Yesterday, today and tomorrow .SPE 7043. Journal of petroleum technology. 1978

¹⁷ABBAS, S., SANDERS, A., DONOVAN, J. Applicability of hydroxyethylcellulose polymers for chemical EOR. SPE 165311-MS. SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Julio 2013

1.3.3 Polímeros Sintéticos: Son aquellas soluciones poliméricas sintetizadas en el laboratorio, un ejemplo de ellos es la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).

La poliacrilamida está compuesta por una cadena de gran extensión del monómero acrilamida y su peso molecular oscila entre $1-8 \times 10^6$ g/gmol. Algunas de las amidas son sustituidas químicamente por el grupo carboxyl, a este proceso se le conoce como “hidrólisis”, parámetro que modifica las propiedades de la poliacrilamida en soluciones acuosas. El grado de hidrólisis oscila entre 25 - 30% en los polímeros utilizados en técnicas de recobro mejorado. Las poliacrilamidas son sensibles ante la presencia de sal y pueden ser degradadas mecánicamente por el esfuerzo de corte¹⁸.

La poliacrilamida aumenta la viscosidad del fluido desplazante y altera la permeabilidad de la roca del yacimiento, haciendo posible la disminución de la movilidad efectiva del agua inyectada. En la medida en que la permeabilidad se reduce, una menor concentración de polímero puede ser usada para ejercer un adecuado control de movilidad.

Se han realizado diversos estudios relacionados con la creación de nuevos polímeros para hacer frente al bajo nivel de resistencia que presentan las poliacrilamidas ante el agua de elevada salinidad especialmente a altas temperaturas. Un ejemplo de ellos son los copolímeros vinil sulfonato y vinil amida, inicialmente creados para aplicaciones en fluidos de perforación en pozos que presentan elevadas temperaturas.

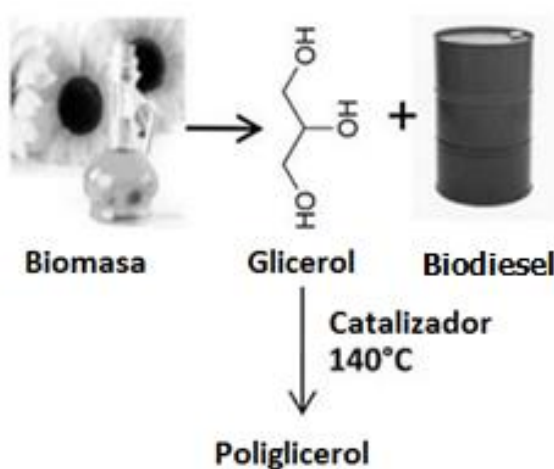
¹⁸ CHANG, H.L. Polymer flooding technology- Yesterday, today and tomorrow .SPE 7043. Journal of petroleum technology. 1978

1.4 MATERIAL POLIMÉRICO A BASE DE GLICEROL

En los últimos años, el interés en el uso de biopolímeros ha crecido ampliamente dado que este tipo de polímeros presenta menor impacto ambiental y son alternativas ideales a los polímeros convencionales hechos de petróleo, una fuente de energía no renovable.

La presente investigación se enfoca en el uso de un material polimérico producido a base del glicerol, un co-producto generado de manera directa a partir de la producción de biodiesel por medio de la transesterificación del aceite de palma, donde normalmente se genera a una tasa de 1 mol de glicerol por 3 moles de ésteres metílicos sintetizados¹⁹. La figura 3 representa de manera general el proceso de síntesis del poliglicerol.

Figura 3: Polimerización del glicerol para obtener poliglicerol



Fuente: Salehpour y Dubé. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight

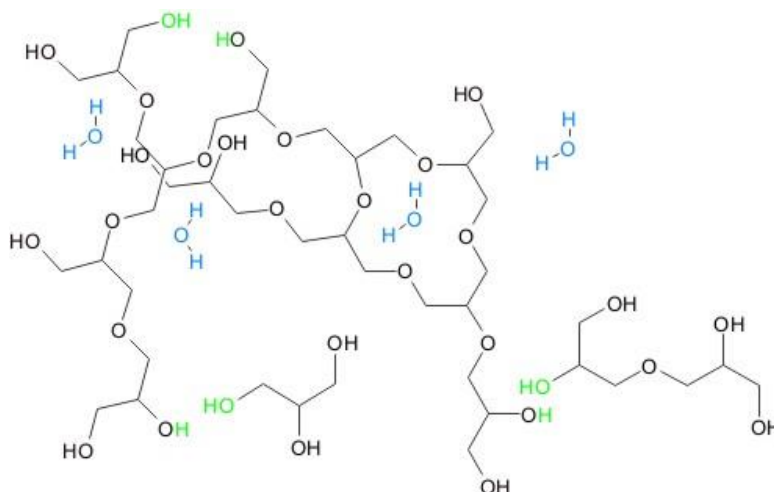
El incremento en la producción del biodiesel ha generado una disminución continua en el precio del glicerol, que junto con su estructura única, biocompatibilidad y biodegradabilidad, lo hacen un candidato interesante para el que se buscan nuevas oportunidades de conversión en químicos de mayor valor

¹⁹ SALEHPOUR, S., DUBÉ, M. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. Macromolecular Chemistry and Physics. 2011. 212, p: 1284-1293

que incluyen al poliglicerol, un poliol altamente funcional, resultado de una mezcla compleja de oligómeros lineales, ramificados y cíclicos, donde el tamaño relativo y la distribución de las cadenas de oligómeros varían de acuerdo al método de producción²⁰.

La molécula de glicerol puede reaccionar consigo misma hacia la formación de poliglicerol, originando un compuesto que contiene grupo hidroxilo unidos por enlaces éter. Cuando los grupos hidroxilo primarios son los que reaccionan, se forma un poliglicerol lineal; en cambio, si reaccionan los grupos hidroxilo secundarios, se forma poliglicerol ramificado.

Figura 4: Molécula de poliglicerol

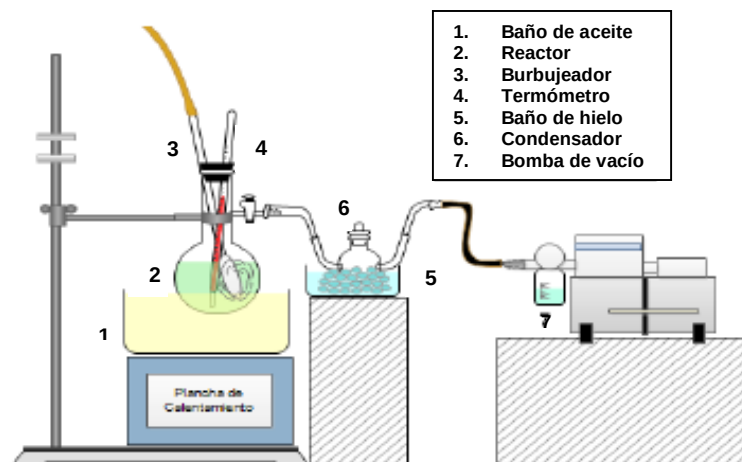


Fuente: Imagen realizada en el software ChemBioOffice por el Ing. Químico Jorge Ramírez

La polimerización se desarrolló condensando glicerol al 85% v/v de Merck y usando como catalizador ácido sulfúrico al 95% de pureza de Merck para obtener poliglicerol de alto peso molecular, en un montaje que consiste en un reactor de vidrio con una capacidad de 50 ml, cuenta en su parte lateral con una salida que tiene una válvula de escape para el vapor de agua, anexada a un condensador en un baño de hielo, y éste a una bomba de vacío con trampa.

²⁰ SALEHPOUR, S., DUBÉ, M. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. 212, p: 1284-1293

Figura 5: Montaje experimental para la síntesis del poliglicerol



Fuente: BRAVO, C., SOLANO C. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS. 2014

Además, el reactor cuenta con tres entradas en la parte superior, una para el burbujeador de nitrógeno necesario para mantener un ambiente inerte y un mayor contacto entre los reactivos, otra para el termómetro con rango de 0-300°C, y una última para el ingreso de los reactivos y del catalizador. Sumado a esto, una plancha de calentamiento mantiene el reactor a una temperatura específica por medio de la transferencia de calor desde un baño de aceite²¹.

El siguiente paso es la neutralización del poliglicerol que se realiza agregando cuidadosamente una solución 1M de NaOH mezclando los dos componentes con la ayuda de un pH-metro hasta que este indique un valor neutro de 7. Posteriormente pasa a un proceso de secado en un horno a 80°C durante 24 horas con el fin de eliminar el agua producida por las reacciones y finalmente puede ser usado como material viscosificante en un medio acuoso.

²¹ BRAVO, C., SOLANO C. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS. 2014

Figura 6: Proceso de neutralización del poliglicerol



La selección adecuada del material polimérico es posible teniendo en cuenta cada uno de los factores que puedan afectar la efectividad del proceso, dentro de ese conjunto de factores se encuentran todos los fenómenos que se presentan a medida que se da el flujo del polímero a través del medio poroso.

Ante la posibilidad de incrementar el factor de recobro en un yacimiento mediante la inyección de polímeros, es fundamental conocer los parámetros relevantes que hacen de un yacimiento un candidato para la implementación de la técnica, por ende es necesario contar con un screening general del proceso.

1.5 SCREENING DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS

Existen muchos parámetros que pueden afectar el proceso de inyección de polímeros, pero se consideran los más críticos la temperatura del yacimiento, la salinidad del agua de formación, el contenido de iones divalentes, la viscosidad del aceite y la permeabilidad de la formación.

En la tabla 1 se presentan los valores promedio de los parámetros relevantes en proyectos reales de inyección de polímeros.

Tabla 1: Screening del Proceso de Inyección de Polímeros

Screening de Aplicación	
K(md)	>50
T_y(°C)	43.9 - 98,9
Salinidad (ppm)	<50.000
Divalentes (ppm)	<100
Litología	Areniscas y carbonatos
Presencia de Arcillas	Baja
Viscosidad (cP)	<150
S_o	(S _o < S _{or}) > 0,1
Acuífero	Ninguno/Débil
Capa de Gas	Ninguno/Débil
Profundidad	No Crítico

Fuente: Modificado de SHENG, J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. Journal of Canadian Petroleum Technology. Marzo 2015.

1.6 FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES POLIMÉRICAS EN EL MEDIO POROSO

La interacción de la solución polimérica con el yacimiento se ve afectada tanto por el tipo de polímero, como por las características de la roca y fluidos de la formación.

1.6.1 Tipo de formación: La mayoría de aplicaciones de inyección de polímeros alrededor del mundo se han realizado en formaciones de areniscas, sin embargo, se han registrado resultados exitosos en algunos casos de rocas carbonatadas, a pesar del alto índice de adsorción generado por polímeros aniónicos como la HPAM en este tipo de yacimientos, demostrando que la inyección de polímeros no está limitada a formaciones de areniscas.

1.6.2 Temperatura de Formación: Durante la inyección de polímeros, la temperatura puede causar una degradación térmica al sobrepasar ciertos rangos, diferentes para cada tipo de polímero dependiendo de sus propiedades. Se ha establecido que las poliacrilamidas se degradan a temperaturas cercanas a los 250°F y las gomas xanthan a temperaturas mayores de 175 °F²².

La profundidad del yacimiento también está ligada a este parámetro, pues no es recomendable la aplicación de inyección de polímeros si el yacimiento es muy profundo, debido a que las altas temperaturas sobrepasaran el nivel de tolerancia de las sustancias usadas; por otro lado, los yacimientos muy someros tienen limitaciones en la presión de inyección.

1.6.3 Características de los Fluidos de Formación: El principio de funcionamiento de la inyección de polímeros busca mejorar la eficiencia de barrido del agua inyectada al yacimiento, proceso que se dificulta cuanto mayor sea la viscosidad del crudo, pues requeriría una cantidad excesiva de polímero para mejorar la relación de movilidad, afectando directamente la inyectividad y la eficiencia económica del proyecto.

Actualmente se han realizado proyectos exitosos en yacimientos de crudo pesado que antes parecían inviables; la combinación de pozos horizontales junto con la inyección de polímeros generaron una excelente respuesta, como en el caso de Pelican Lake, ubicado al norte de Alberta (Canadá).

²² CHANG, H. L. Polymer flooding technology – Yesterday, today and tomorrow. SPE 7043-PA. Journal of petroleum technology. 1978

1.6.4 Saturación del crudo: En cuanto a la saturación de crudo, es importante resaltar que el método de inyección de polímeros tiene la capacidad de aumentar la eficiencia de barrido gracias al incremento en la viscosidad del agua de inyección, pero no modifica la interacción entre la roca y el crudo por lo tanto solo puede desplazar el petróleo móvil del yacimiento. Debido a esto, la viabilidad del proceso está fuertemente asociada al valor de la saturación de aceite presente en el yacimiento que debe ser mayor que la saturación residual. Se puede establecer una diferencia entre la saturación de crudo justo antes de la inyección de polímeros y la saturación residual mayor al 5% como límite pues de otra manera no hay suficiente crudo móvil para aplicar esta técnica de forma rentable²³.

1.6.5 Efecto de la Salinidad: Las técnicas de recobro mejorado químico se ven afectadas directamente por condiciones de elevada salinidad generando la deficiencia de dichos procesos. Por consiguiente, minimizar el efecto de la salinidad sobre la solución polimérica aumenta la eficiencia del proceso trayendo como consecuencia factores de recobro elevados. Una alternativa para disminuir el efecto de la sal consiste en acondicionar los yacimientos de crudo, mediante la inyección de un bache de agua previo a la inyección del polímero, generalmente agua fresca, de este modo se reduce la interacción entre el material polimérico inyectado y el contenido sal en el yacimiento, generando un incremento en el recobro de petróleo²⁴.

²³ SHENG, J. J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. Journal of Canadian Petroleum Technology. Marzo 2015.

²⁴ ABEDI, M., ALGHARAIB, M. Optimization of Polymer Flood Performance by Preflush Injection- Numerical Investigation. SPE 163280. SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition. Diciembre 2012.

2. REOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS

Las soluciones poliméricas exhiben un comportamiento reológico no newtoniano que se encuentra reflejado en la dependencia de la viscosidad del fluido a la velocidad de cizalla a la cual es sometido, provocando diferentes fenómenos de adelgazamiento o engrosamiento, por esta razón uno de los mayores desafíos es comprender la naturaleza reológica de las soluciones poliméricas.

La compleja dependencia de la viscosidad a la velocidad de cizalla o deformación está ligada implícitamente a la tasa de flujo aplicada. Se ha determinado que a condiciones de yacimiento, y velocidades de deformación en rangos de $0.1 - 10 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad del polímero presenta un fenómeno de adelgazamiento o un comportamiento pseudoplástico, es decir que la viscosidad disminuye cuando crece la velocidad de cizalla, pero a bajas velocidades de deformación menores a 0.1 s^{-1} , el comportamiento de la viscosidad del polímero es casi independiente de esta velocidad de cizalla y puede aproximarse a una constante, característica de un fluido newtoniano²⁵.

Los diferentes polímeros utilizados en la industria, tanto sintéticos como biopolímeros tienen respuestas reológicas particulares según su naturaleza y la velocidad de cizalla a la cual sean sometidos²⁶.

La solución HPAM, usualmente empleada para procesos de inyección de polímeros tiene un comportamiento newtoniano a una velocidad de flujo de 3-10 ft/día, pero al incrementar la velocidad de flujo a 10-50 ft/día, el polímero HPAM, debido a su carácter viscoelástico presenta el fenómeno de engrosamiento.

Los biopolímeros como goma xanthan, tienen la característica de que sus moléculas ya se encuentran expandidas incluso a bajas velocidades, por lo tanto este tipo de polímeros no exhibe el fenómeno de engrosamiento en el medio

²⁵ MAHANI, H., SOROP, T.G., VAN DN HOEK, P. J., BROOKS, A. D., ZWAAN, M. Injection Fall-off analysis of polymer flooding EOR SPE 45125. SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, 9-11 October, Abu Dhabi, UAE. 2011

²⁶ ZHANG, G., SERIGHT, R. S. Hydrodynamic retention and rheology of EOR polymers in porous media SPE 173728. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 13-15 April, The Woodlands, Texas, USA. 2015

poroso, en lugar de esto, muestra una clara y consistente declinación de la viscosidad efectiva a medida que aumenta la velocidad, característica del fenómeno de adelgazamiento.

El comportamiento reológico de la solución polimérica también puede ser afectado por la salinidad y contenido de iones divalentes en los fluidos del yacimiento. Los efectos son específicos para cada tipo de polímeros, siendo afectadas en mayor intensidad las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas.

La hidrólisis introduce cargas negativas en la cadena del polímero que tienen efecto sobre sus propiedades reológicas. A bajas salinidades, estas cargas negativas se repelen y causan un estiramiento en la cadena del polímero, incrementando la viscosidad aparente de la solución. Pero cuando un electrolito, como NaCl, es agregado a la solución del polímero, las fuerzas de repulsión de las cargas negativas son bloqueadas por una doble capa de electrolitos y la extensión de la cadena se reduce, generando un decrecimiento en la viscosidad al aumentar la concentración de electrolitos. Se puede afirmar que los efectos de la salinidad generan una mayor disminución de la viscosidad a medida que el grado de hidrólisis del polímero aumenta²⁷.

Los iones divalentes, como Ca^{++} , Mg^{++} , tienen un mayor efecto en la reducción de la viscosidad relativa que el NaCl, debido a que se ubican bloqueando las fuerzas de repulsión de las cargas negativas con mayor eficacia. Debido a este fenómeno, en comparación con las soluciones de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, las soluciones xanthan son menos afectadas por la concentración de salinidad y contenido de iones divalentes.

²⁷ GREEN, D. W., WILLHITE, P. Enhanced Oil Recovery SPE Textbook Series. 1998

2.1 TIPOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

La efectividad de las soluciones poliméricas depende de su estabilidad por un extenso período a condiciones de yacimiento, pero esta se ve afectada por diferentes fenómenos de degradación química, mecánica y biológica.

2.1.1 Degradación Química: La degradación química es causada esencialmente por los efectos de los iones férricos o la presencia de oxígeno disuelto, perjudicando la estabilidad de la solución. La inestabilidad química causada por el oxígeno es producida por la reacción entre radicales derivados del oxígeno y agentes reductores presentes en la solución. Aunque el oxígeno por sí solo no degrada la poliacrilamida, los agentes reductores ligados a la solución pueden hacerlo, por lo tanto para controlar la degradación química es necesario controlar el oxígeno hasta que la solución sea inyectada a la formación dado que el ambiente de yacimiento contiene poco oxígeno²⁸.

Para controlar la degradación química se usan sustancias que minimicen la cantidad de oxígeno en la solución, como el hidrosulfito de sodio, que en bajas concentraciones tiene la capacidad de eliminar gran parte del oxígeno presente, en tanto se aplique al agua de inyección antes que el polímero. Cabe resaltar que la temperatura es un catalizador de esta degradación, por lo que cuanto mayor sea, la destrucción molecular por causas químicas aumentará²⁹.

²⁸ BRUCE, L. Reservoir stability of polymer solutions. SPE 4167. 1973

²⁹ SHENG, J. J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. Journal of Canadian Petroleum Technology. Marzo 2015.

2.1.2 Degradación Mecánica: La degradación mecánica ocurre cuando hay rompimiento de las moléculas del polímero como resultado de la tasa de corte a la que se somete la solución polimérica durante el bombeo hacia el fondo y en la región de la cara del pozo. La degradación mecánica es irreversible debido al rompimiento de la cadena de macromolécula, que genera una fuerte disminución en su tamaño, evidenciado en una pérdida de su poder viscosificante³⁰. Sin embargo, no todos los polímeros son igualmente sensibles a la degradación mecánica, estudios han determinado que las gomas xanthan son menos propensas a este tipo de degradación que las soluciones HPAM, debido a las características propias de la cadena de moléculas que tienden a tener tiempos de relajación lo suficientemente rápidos para evitar su ruptura³¹.

En este tipo de degradación se recomienda la utilización de estructuras que eviten el sometimiento de la solución a altas tasas de estrés, como bombas de émbolo para inyectar el fluido en yacimientos de alta presión. Una pérdida de viscosidad del 10 - 20% es aceptable pero valores mayores pueden afectar la efectividad del proceso y perjudicar el proyecto.

2.1.3 Degradación Biológica: La degradación biológica afecta en mayor medida a los biopolímeros, sin embargo, también puede ocurrir en compuestos sintéticos, y generar una degradación del polímero a causa de microorganismos reflejada en una disminución de la viscosidad de la solución. El uso de biocidas, como formaldehído en bajas concentraciones, es el mejor método para prevenir la degradación biológica³².

El nivel de degradación asociado a un polímero está directamente relacionado con su clasificación. Tanto las poliácridamidas como las gomas xanthan, pueden ser modificadas químicamente para mejorar el comportamiento de las soluciones

³⁰ ZAITON, A., MAKAKOU, P., BLIN, N., AL-HASHMI, A., AL-MAAMARI, R., ABDEL-GOAD, M., AL-SHARJI. Sher Stability of EOR polymers. SPE 141113. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 11-13 April, 2011.

³¹ ABBAS, S., SANDERS, W., DONOVAN, J. Applicability of hydroxyethylcellulose polymers for chemical EOR SPE 165311. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, 2-4 July, Kuala Lumpur, Malaysia. 2013

³² CHANG, H. L. Polymer flooding technology – Yesterday, today and tomorrow. SPE 7043-PA. Journal of petroleum technology. 1978

poliméricas incrementando su tolerancia a ambientes que generen su degradación. Recientemente, se lanzaron al mercado diferentes copolímeros de acrilamida con mayor estabilidad térmica y a la salinidad, en comparación con las poliacrilamidas convencionales. Este cambio en el comportamiento se logró al introducir vinyl-pyrrolidone, que mejora la estabilidad térmica y sulfonato, que mejora tanto la estabilidad en salmueras de alta concentración como la estabilidad térmica³³.

2.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS POLÍMEROS COMERCIALES

El comportamiento reológico de los fluidos inyectados juega un papel importante en la eficiencia de barrido del crudo durante procesos de recobro mejorado, generando un interés particular sobre las propiedades viscoelásticas de la solución polimérica a inyectar.

Los polímeros comúnmente usados son de tipo sintético y biopolímeros como la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) y la goma xanthan respectivamente, expuestos a detalle con anterioridad en el capítulo 1. El material polimérico HPAM que presenta buenas propiedades viscosificantes es de menor costo y tiene mayor disponibilidad respecto a los biopolímeros que aunque son excelentes fluidos viscosificantes incluso en aguas de alta salinidad, requieren biocidas para evitar la biodegradación³⁴.

El análisis reológico busca proveer los datos básicos requeridos para la aplicación de un polímero teniendo en cuenta su respuesta a la salinidad,

³³ ZAITON, A., MAKAKOU, P., BLIN, N., AL-HASHMI, A., AL-MAAMARI, R., ABDEL-GOAD, M., AL-SHARJI. Sher Stability of EOR polymers. SPE 141113. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 11-13 April, 2011.

³⁴ LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications.146603-2828-IJET-IJENS. International Journal of Engineering & Technology. Vol:14 No:03. Junio 2014.

temperatura, esfuerzos mecánicos y cambios en la concentración de polímero además de otros parámetros más específicos descritos en la norma API RP 63.

2.2.1 Reología de soluciones poliméricas xanthan: Una investigación realizada en el año 2015 evaluó al biopolímero xanthan bajo diferentes condiciones que permitieran obtener información básica de su comportamiento con el objetivo de hacer un estudio y caracterización reológica de la solución polimérica para aplicaciones de recobro mejorado³⁵.

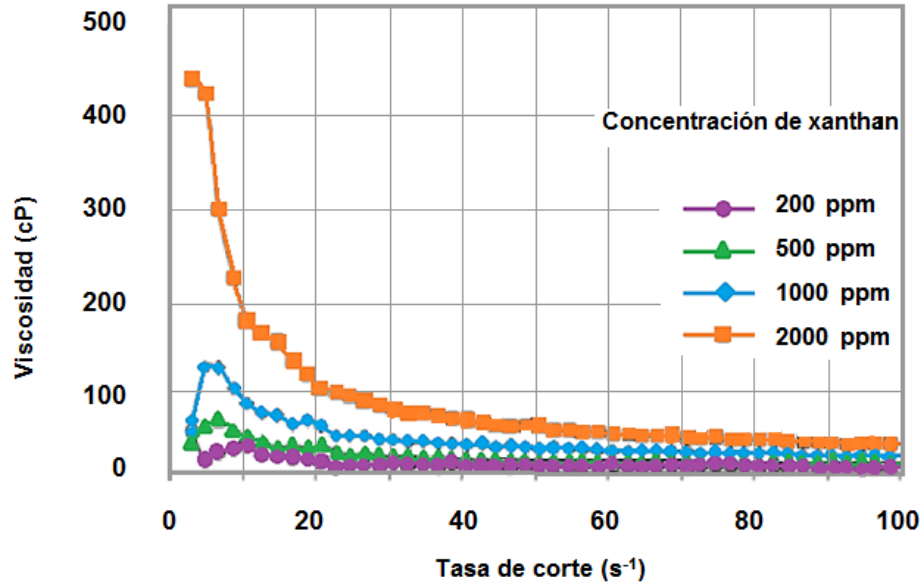
El nombre del polímero xanthan evaluado es XC 84 con un peso molecular de $2 \cdot 10^6$ g/gmol y los químicos usados en el agua de preparación previamente destilada y desionizada fueron NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y $CaCl_2$.

Las soluciones fueron mezcladas cuidadosamente por 6-8 horas para evitar degradación mecánica y asegurar la correcta hidratación. Se realizaron diferentes estudios que requerían equipos especial, sin embargo el enfoque de esta sección es el resultado de las propiedades reológicas medidas con un viscosímetro LS 40 que maneja rangos de tasa de corte desde 0.01 a 130 s^{-1} .

Parte de los resultados obtenidos en esta investigación son presentados en forma de gráficas como la figura 7 en la que se puede observar el comportamiento de la viscosidad para diferentes concentraciones de polímero disuelto en la misma agua de preparación, en donde es claro que a mayor concentración, mayor viscosidad. Sin embargo, en cada una de las muestras examinadas, la viscosidad aparente de la solución disminuye a medida que la tasa de corte aumenta, fenómeno conocido como adelgazamiento característico de los fluidos pseudoplásticos y causado por el desenrollamiento de la cadena de polímero.

³⁵ GHOURRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. 12th Offshore Mediterranean Conference and exhibition. Marzo 25-27, 2015.

Figura 7: Viscosidad de la solución polimérica Xanthan en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones a 25°C



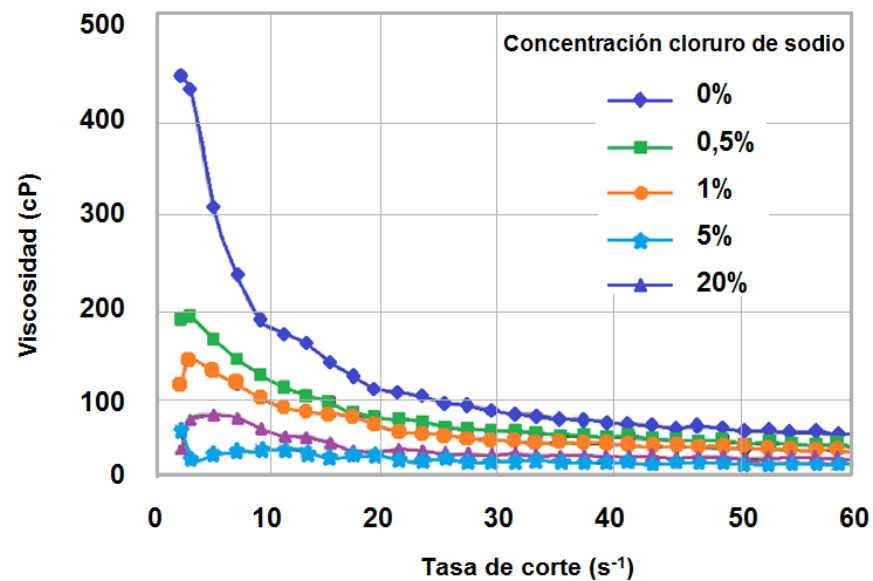
Fuente: Modificado de GHOURRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. Marzo 25-27, 2015.

Para evaluar los efectos causados por la salinidad se prepararon 5 soluciones con diferentes concentraciones de cloruro de sodio pero manteniendo la misma concentración de polímero, 2.000 ppm. La caída de la viscosidad aparente de la solución es a causa del encogimiento de la cadena de polímero por interacción de los iones sodio con la molécula de polímero. Si la concentración de NaCl es mayor, la pérdida de viscosidad aumenta. (Ver figura 8)

Por otro lado, evaluando el efecto de la temperatura sobre la solución polimérica xanthan se puede inferir que al incrementar los valores de temperatura, la viscosidad aparente de la solución decrece pero al alcanzar cierto valor, el grado de hidrólisis aumenta generando un efecto favorable sobre la viscosidad tal como se muestra en la figura 9 donde inicialmente hay una caída en la viscosidad seguida de una estabilización y un leve aumento³⁶.

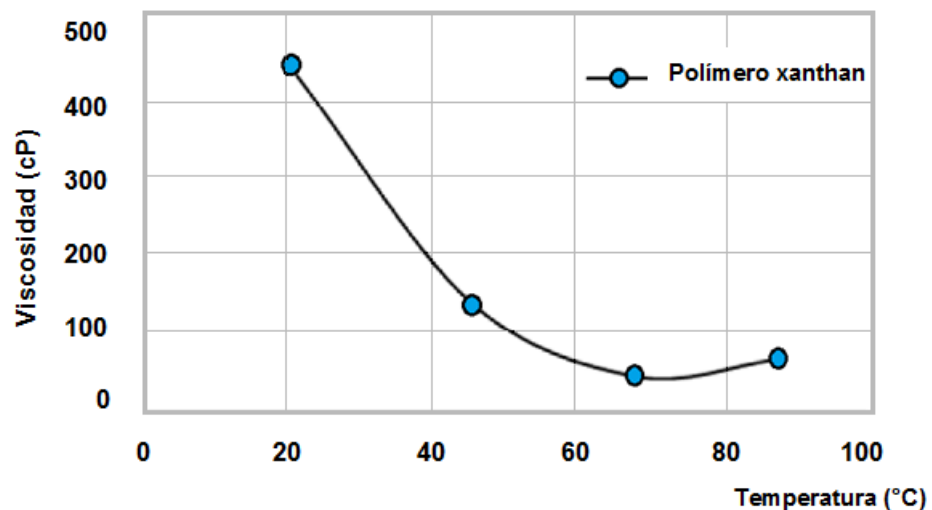
³⁶ GHOURRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. 12th Offshore Mediterranean Conference and exhibition. Marzo 2015.

Figura 8: Efecto de la salinidad sobre la viscosidad de la solución polimérica (2000 ppm Xanthan)



Fuente: Modificado de GHOU MRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. Marzo 25-27, 2015.

Figura 9: Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de la solución polimérica (2000 ppm Xanthan) a baja tasa de corte

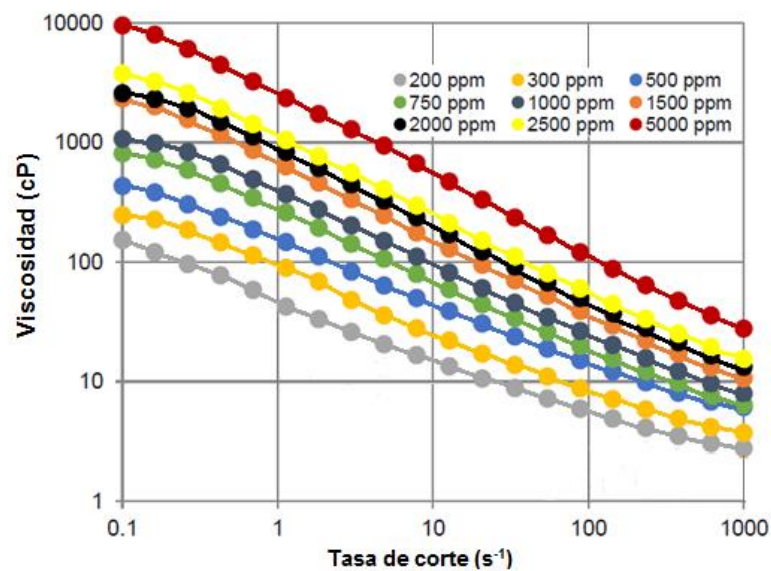


Fuente: Modificado de GHOU MRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. Marzo 25-27, 2015.

2.2.2 Reología de soluciones poliméricas HPAM: Gran cantidad de polímeros sintéticos han sido lanzados al mercado para ser usados en procesos de recobro mejorado, sin embargo, estos nuevos aditivos químicos fueron sometidos a una previa evaluación reológica para verificar su aplicabilidad en la técnica inyección de polímeros. En el año 2014 se realizó un estudio para determinar el comportamiento reológico de un tipo de polímero HPAM y los resultados obtenidos se describirán en esta sección³⁷.

El nombre del polímero bajo investigación es Flopaam AN110 SH (HPAM) con un peso molecular promedio de $8\text{-}10 \times 10^6$ g/gmol y con base de sulfonato siendo menos sensible a la salinidad y la temperatura. El método para preparar y evaluar las soluciones poliméricas fue basado en la norma API RP 63 y los resultados obtenidos son presentados mediante gráficas a continuación.

Figura 10: Viscosidad de la solución polimérica HPAM en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones a 23°C



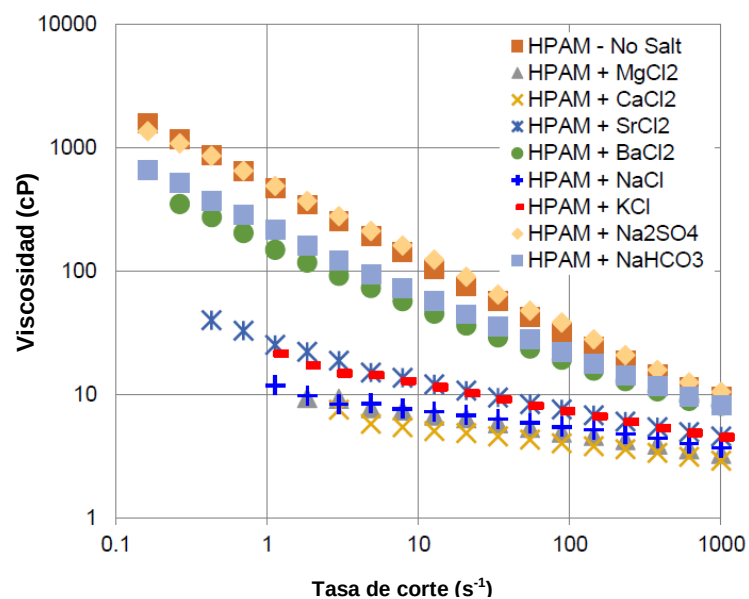
Fuente: Modificado de LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications.146603-2828-IJET-IJENS. Vol:14 No:03. Junio 2014.

³⁷ LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications.146603-2828-IJET-IJENS. International Journal of Engineering & Technology. Vol:14 No:03. Junio 2014.

La figura 10 es una gráfica que representa viscosidad de las soluciones poliméricas medidas en un reómetro HAAKE MARS III en función de la tasa de corte (s^{-1}) a la que fueron sometidas y una temperatura constante de 23°C para evitar que este parámetro aportara algún tipo de degradación a las soluciones. Se muestra una curva para cada una de las concentraciones de polímero evaluadas desde 10 ppm hasta 5000 ppm, en las que se observa, como era de esperarse, que a mayor concentración de polímero disuelto, mayor viscosidad en la solución.

Respecto al efecto causado por los esfuerzos mecánicos se ve que a mayor tasa de corte la viscosidad decrece evidenciando la degradación mecánica que sufre la cadena de polímero explicada con anterioridad³⁸.

Figura 11: Efecto de la salinidad en la viscosidad de la solución polimérica (1250 ppm HPAM)



Fuente: Modificado de LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications.146603-2828-IJET-IJENS. Vol:14 No:03. Junio 2014.

³⁸ LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications.146603-2828-IJET-IJENS. International Journal of Engineering & Technology. Vol:14 No:03. Junio 2014.

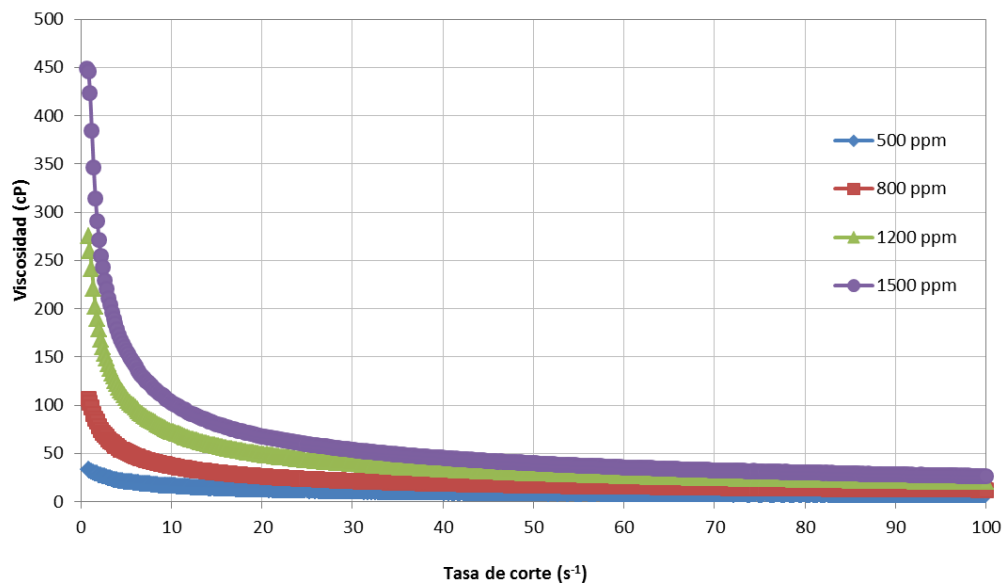
El comportamiento de las soluciones poliméricas HPAM depende en gran medida de los diferentes iones disueltos en el agua de la formación que afectan directamente la estructura de la cadena de polímero en mayor o menor medida según su naturaleza como se puede observar en la figura 11, en la que se evalúan diferentes soluciones poliméricas cada una con un aditivo químico particular con el objetivo de determinar el efecto que generan.

De la gráfica se puede deducir que cada tipo de sal afecta negativamente la viscosidad aparente de la solución pero haciendo una comparación entre los efectos del tipo de ion se puede en primera medida que la sal NaCl genera una de las caídas de viscosidad más fuertes, sin embargo la solución HPAM + CaCl_2 es la que se ve afectada en mayor medida, debido a la fuerza iónica de la sal, confirmando nuevamente que la reducción de viscosidad es más pronunciada para iones divalentes que para los monovalentes.

2.2.3 Reología de solución polimérica EOR 80: Investigaciones desarrolladas recientemente han permitido elaborar un enfoque más detallado de las pruebas necesarias para la caracterización de los nuevos polímeros que buscan adaptarse a las necesidades particulares de cada yacimiento. Una de estas investigaciones, desarrollada en Colombia, se enfocó en caracterizar polímeros comerciales y así apreciar su rango de aplicación y potencial efectividad, teniendo en cuenta los parámetros que en mayor medida producen su degradación.

Uno de los polímeros evaluados por el Instituto Colombiano de Petróleo fue el EOR 80, bajo condiciones específicas de temperatura y salinidad que simulan el ambiente del yacimiento relacionado con el proyecto a desarrollar y los resultados obtenidos del comportamiento reológico de la solución polimérica se presentan a continuación.

Figura 12: Viscosidad de solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones en agua de baja salinidad a 59°C

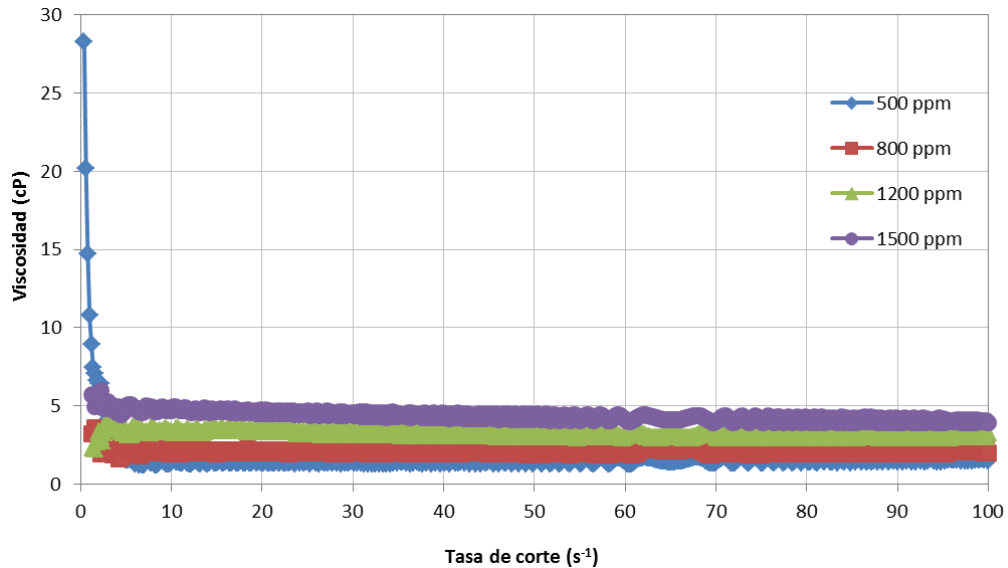


Fuente: Suministrada por el Instituto Colombia del petróleo. Ecopetrol S.A

La figura 12 representa el comportamiento de la viscosidad de la solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte (s^{-1}) a diferentes concentraciones de polímero disuelto en agua de preparación de baja salinidad y una temperatura constante de 59°C.

En la gráfica se observan cuatro curvas que representan cada una de las concentraciones de polímero las cuales son: 500 ppm, 800 ppm, 1200 ppm y 1500 ppm. El comportamiento de las curvas evidencia que a medida que aumenta la concentración del polímero disuelto, la viscosidad de la solución se hace mayor. En relación al efecto causado por los esfuerzos mecánicos se observa un comportamiento inversamente proporcional entre la viscosidad y la tasa de corte, ya que a medida que se incrementan los valores de tasa de corte la viscosidad decrece, este comportamiento evidencia el fenómeno de degradación mecánica que presenta la mayoría de polímeros comerciales.

Figura 13: Viscosidad de solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte a diferentes concentraciones en salmuera de 14.000 ppm a 59°C



Fuente: Suministrada por el Instituto Colombia del petróleo. Ecopetrol S.A

La figura 23 presenta los valores de viscosidad de la solución polimérica EOR 80 en función de la tasa de corte (s^{-1}) a diferentes concentraciones de polímero disuelto en una salmuera sintética de 14.000 ppm y una temperatura constante de 59°C. Las curvas presentan la misma tendencia de la gráfica de la figura 19, un efecto directamente proporcional entre los valores de viscosidad y concentración de polímero, con la única diferencia de que en un ambiente de mayor salinidad los valores de viscosidad alcanzados son menores en comparación con el ambiente de menor salinidad.

El polímero EOR 80 es parte vital en el desarrollo del presente trabajo pues se realizará una comparación directa entre su comportamiento reológico y el del material polimérico a base de glicerol, dado que se cuenta con una muestra de este polímero comercial en el parque tecnológico de Guatiguará a la que se le realizaran pruebas reológicas nuevamente que verifiquen la reproducibilidad de los resultados y posteriormente permitan la comparación y análisis con el poliglicerol.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Antes de efectuar el desarrollo de cualquier proceso de recobro mejorado que involucre la inyección de químicos, es indispensable conocer y examinar el tipo de polímero que será utilizado mediante pruebas de laboratorio estandarizadas bajo condiciones de yacimiento que permiten evaluar el comportamiento de la solución polimérica y hacer una comparación directa con el rendimiento de otros compuestos poliméricos. Esto requiere la elaboración de un protocolo de laboratorio que describa los procedimientos necesarios para lograr una caracterización apropiada y simplifique tanto el desarrollo de las pruebas como el manejo del equipo.

La norma API RP 63 contiene las prácticas recomendadas para la evaluación de polímeros usados en operaciones de recobro mejorado en las que se describen diferentes protocolos de preparación y manejo según la clasificación del polímero, además de los equipos y el procedimiento a realizar, teniendo en cuenta que este puede estar sujetos a cambios dependiendo de los objetivos específicos del proyecto y de la naturaleza del polímero a evaluar³⁹.

En primera medida se realizará una revisión de los materiales y reactivos que se utilizarán para preparar las soluciones, los equipos requeridos para evaluar las propiedades del polímero y los cálculos necesarios para la preparación y dilución de soluciones poliméricas.

Posteriormente se describirá de manera detallada el protocolo llevado a cabo durante el procedimiento de mezclado y el desarrollo de las pruebas realizadas tanto al EOR 80, en dos salmueras con diferentes concentraciones, como al poliglicerol en tres salmueras con aditivos diferentes que permiten observar el nivel de degradación que presenta la viscosidad de la solución causado por las condiciones de salinidad, temperatura y la tasa de corte a la cual es sometida.

³⁹ API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio, 1990.

3.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Para el desarrollo de las pruebas de laboratorio es necesario preparar salmueras sintéticas con una concentración y tipo de sales específicos para las cuales se usaron: NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución con agua destilada.

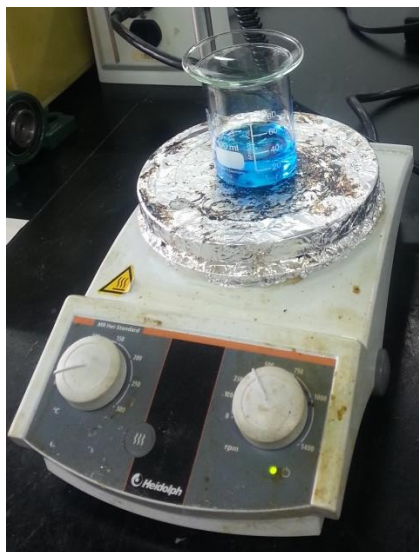
La muestra de poliglicerol fue sintetizada por el laboratorio de polímeros de la UIS condensando glicerol al 85% v/v de Merck y usando como catalizador ácido sulfúrico al 95% de pureza de Merck y posteriormente facilitada para el desarrollo de esta investigación al igual que la muestra del polímero EOR 80 suministrada por el Instituto Colombiano de Petróleo.

Los equipos usados para la preparación de las muestras a evaluar fueron una balanza analítica de laboratorio XB 220A con alta precisión y sencillo funcionamiento, además de un agitador magnético marca Heidolph que maneja un rango de 100-1.400 rpm permitiendo el mezclado del material polimérico con el agua de preparación (Ver figuras 14 y 15).

Figura 14: Balanza analítica XB-220A – Precisa



Figura 15: Agitador magnético Heidolph



El equipo requerido para medir la viscosidad de soluciones poliméricas depende del uso para el que se destinen los resultados de la prueba. Para monitoreo de proyectos con polímeros en campo, son necesarios instrumentos básicos y relativamente económicos. Para cuidadosas investigaciones en laboratorio, se requieren instrumentos más precisos como el reómetro modular compacto, Anton-Paar, serie MCR 302. (Ver figura 16).

Figura 16: Reómetro Antor Paar, serie MCR 302



3.2 CÁLCULOS PARA PREPARAR LA SOLUCIÓN

Los cálculos para preparar la solución polimérica se encuentran en la norma API RP 63 sección 2.2.2.2 y debido a que se recomienda inicialmente preparar una solución con una concentración de 5.000 ppm para evitar degradación mecánica, se incluyen los cálculos necesarios para diluir la solución a las concentraciones deseadas para su evaluación.

La cantidad de polímero a utilizar se basa en el peso determinado de la solución a preparar teniendo en cuenta que sea suficiente para realizar todos los ensayos experimentales. La concentración de polímero en solución usualmente es expresada como partes por millón (ppm) que se define como peso del polímero por el peso total de la solución.

- **Cantidad de polímero a utilizar:**

$$W_{pr} = \frac{W_s * C_s * 10^{-4}}{A_{pr}}$$

W_{pr} : Peso del polímero, g.

W_s : Peso de la solución a preparar, g.

C_s : Concentración de polímero en solución, ppm.

A_{pr} : Porcentaje de activación del polímero, % peso. (Usualmente 100% si la presentación es en polvo. Dato suministrado por el fabricante)

- **Cantidad de agua de preparación:**

$$W_{bs} = W_s - W_{pr}$$

W_{bs} : Peso del agua de preparación, g.

W_{pr} : Peso del polímero, g.

W_s : Peso de la solución a preparar, g.

- **Cálculos para diluir la solución:**

$$W_s = \frac{W_d * C_d}{C_s}$$

W_s : Peso de la solución base, g.

W_d : Peso de la solución diluida a preparar, g.

C_d : Concentración de polímero en la solución diluida, ppm.

C_s : Concentración del polímero en la solución base, ppm.

- **Cantidad de agua para diluir la solución:**

$$W_{bd} = W_d - W_s$$

W_{bd} : Peso del agua requerida para diluir la solución, g.

W_d : Peso de la solución diluida a preparar, g.

W_s : Peso de la solución base, g.

Una vez realizados los cálculos para la preparación y dilución de la solución polimérica es necesario elaborar el agua de preparación con las características adecuadas para la experimentación de las diferentes soluciones. El desarrollo experimental de esta investigación requirió de la preparación de tres salmueras sintéticas con diferentes aditivos químicos que permitieran evaluar el polímero bajo condiciones específicas.

3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DEL POLÍMERO

Las prácticas recomendadas para la evaluación de polímeros usados en procesos de recobro mejorado están descritas de manera general en la norma API RP 63 abarcando la preparación de la solución polimérica para cada presentación, pruebas reológicas y flujo a través de medios porosos, pruebas de

filtrabilidad, determinación de la concentración optima en solución y la evaluación de la estabilidad y retención del polímero en yacimiento⁴⁰.

Aunque la evaluación de un polímero es muy amplia, esta sección se enfocara en las pruebas reológicas que representan el efecto de los parámetros de yacimiento.

Antes de efectuar el desarrollo de cualquier proyecto de inyección de químicos, es necesario conocer y examinar el tipo de polímero que será utilizado mediante pruebas de laboratorio estandarizadas que simulan condiciones de yacimiento para evaluar el comportamiento del polímero y hacer una comparación directa con el rendimiento de otros compuestos poliméricos, y de esta manera obtener un análisis objetivo de las ventajas y desventajas asociadas a cada tipo de polímero y seleccionar la mejor opción.

Las pruebas viscométricas recomendadas están diseñadas para evaluar los efectos de: 1) esfuerzo de corte, 2) temperatura, 3) salinidad y dureza y 4) concentración del polímero en la viscosidad de la solución.

En primera medida es esencial prestar una atención especial en la preparación de la solución y el proceso de mezclado para obtener las propiedades optimas que genera un polímero de alto peso molecular. Se deben considerar factores importantes en la preparación de la mezcla como los esfuerzos de corte, puesto que algunos polímeros requieren un periodo corto de mezclado a altos cortes seguido de un periodo con mayor duración a bajos cortes, por otra parte está la composición de la mezcla, ya que al aumentar la salinidad, tanto polisacáridos como poliacrilamidas se hacen más difíciles de hidratar, además de otros factores como la concentración inicial de la mezcla, el pH, activador de la concentración y tiempo de envejecimiento de la solución⁴¹.

⁴⁰ API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio, 1990.

⁴¹ API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio, 1990.

Los fabricantes de los polímeros utilizados en procesos de recobro mejorado de hidrocarburos tienen diferentes maneras tanto de sintetizar como de presentar el producto, generando un amplio mercado donde se pueden encontrar polímeros en emulsión, en polvo, concentrados, y en gel, y cada presentación requiere un procedimiento de mezclado particular que también está asociado a la clasificación del polímero, ya sea orgánico o inorgánico, por eso se debe tener en cuenta la presentación del polímero que se implementará en el desarrollo del proyecto en particular.

El tipo de equipo requerido para medir la viscosidad de soluciones poliméricas puede variar dependiendo del uso para el que estén destinados los resultados de la prueba. Para monitoreo de proyectos con polímeros en campo, son necesarios instrumentos básicos y relativamente económicos. Para cuidadosas investigaciones en laboratorio, se requieren reómetros más precisos y sofisticados que puedan controlar parámetros como tasa de corte, temperatura y presión si es posible para simular las condiciones de yacimiento.

3.3.1 Viscosidad en función del Esfuerzo de Corte: El primer parámetro a evaluar está relacionado con el efecto de altas tasas de corte sobre la solución polimérica para evidenciar el nivel de degradación mecánica que se puede generar.

Procedimiento:

1. Preparar la solución con las características de la salmuera de la formación
2. Medir la viscosidad de la solución polimérica a diferentes tasas de corte (5 como mínimo) iniciando en la tasa de corte más baja y en aumento.
3. Graficar los datos obtenidos como viscosidad en función de la tasa de corte. Es necesario especificar la concentración del polímero, agua, pH y temperatura de la prueba.

3.3.2 Viscosidad en función de la Temperatura: Altos valores de temperatura pueden generar degradación sobre la solución polimérica haciendo necesaria la determinación de su efecto.

Procedimiento:

1. Preparar la solución con las características de la salmuera de la formación
2. Medir la viscosidad de la solución polimérica a diferentes tasas de corte (5 como mínimo) iniciando en la tasa de corte más baja y en aumento a 77°F, 122°F, 167°F y 194°F.

Este procedimiento se realiza con el objetivo de tener una tendencia general, sin embargo si el proyecto especifica la temperatura del yacimiento es necesario hacer la prueba con ese valor y con la salmuera característica de la formación y un valor definido de concentración de polímero.

3.3.3 Viscosidad en función de la salinidad y Dureza: La degradación de la solución polimérica generada por la salinidad y dureza se evidencie de manera general, como describe la norma, en una reducción de la viscosidad, sin embargo su efecto puede variar según el tipo de polímero a evaluar.

Procedimiento:

1. Preparar cuatro tipos de agua de preparación con valores de concentraciones de 0.1, 0.3, 1.0 y 10% de NaCl y 0.01, 0.03, 0.1 y 1% de CaCl₂ respectivamente, es decir utilizar contienen NaCl y CaCl₂ en una relación de 10 a 1.
2. Medir la viscosidad de la solución polimérica a diferentes tasas de corte (5 como mínimo) iniciando en la tasa de corte más baja y en aumento a una concentración y temperatura específica.

3.3.4 Viscosidad en función de la Concentración de Polímero: La concentración de polímero en solución es un parámetro significativo a evaluar pues está estrechamente relacionado a la viabilidad económica del proyecto a desarrollar, siendo el único factor que se puede controlar para alcanzar un valor de viscosidad específico de la solución polimérica.

Procedimiento:

1. Preparar soluciones a diferentes concentraciones: 250, 500, 750, 1.000, 2.000 y 3.000 ppm de polímero
2. Medir la viscosidad de la solución polimérica a diferentes tasas de corte (5 como mínimo) iniciando en la tasa de corte más baja y en aumento bajo las mismas condiciones de salinidad y temperatura.
3. Repita para cada una de las concentraciones de solución polimérica.

Las concentraciones de polímero en solución, la temperatura durante la prueba y la salmuera de preparación pueden variar según los intereses del proyecto.

3.4 PREPARACIÓN DE LAS SALMUERAS SINTÉTICAS

Para el desarrollo de las pruebas de laboratorio inicialmente se planteó seguir las indicaciones de la norma que requería la preparación de cuatro salmueras sintéticas con dos compuestos diferentes: NaCl y CaCl₂ variando su concentración en peso desde el 0.1% al 10%. Sin embargo, debido a los requerimientos específicos del proyecto se preparan tres salmueras con diferentes características siguiendo el protocolo indicado.

Procedimiento:

1. Pesar la cantidad de aditivos necesarios para preparar la salmuera a la concentración deseada
2. Agregar los aditivos a un balón aforado que contiene 250 ml de agua destilada.
3. Agitar hasta obtener una solución homogénea.

4. Como método de verificación de la concentración se realizan mediciones de resistividad y se comparan con tablas, realizando las correcciones que sean necesarias.

Las salmueras preparadas se describen a continuación:

- Salmuera sintética: 1.000 ppm de NaCl.
- Salmuera sintética: 14.000 ppm de NaCl.
- Salmuera sintética: 5.493 ppm de NaCl, 150 ppm de KCl, 1.665 ppm de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 495 ppm de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La primera salmuera representa un ambiente de muy baja salinidad, es decir, se presentaría la menor degradación de la viscosidad de la solución polimérica debido a los iones divalentes; el caso contrario es la segunda salmuera con un alto valor de salinidad. Esta salmuera se preparó con el fin de reproducir las pruebas realizadas al polímero EOR 80 por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de Ecopetrol S.A. en las cuales se indica que la solución polimérica fue preparada en salmuera sintética de 14.000 ppm sin más detalles de las concentraciones de otros componentes. Y finalmente la tercera salmuera sintética preparada representa el agua de una formación encontrada en un yacimiento colombiano, con aproximadamente 7.000 ppm, esta salmuera contiene tanto salinidad como dureza, dos tipos de iones que pueden afectar severamente la viscosidad de la solución polimérica.

3.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL CON EL POLÍMERO EOR 80

El EOR 80 es un polímero comercial seco (polvo) previamente analizado para ser usado en procesos de recobro mejorado debido a su capacidad para aumentar la viscosidad del agua de inyección y de esta manera mejorar la eficiencia de barrido volumétrico en el yacimiento.

Figura 17: Polímero EOR 80



Con el fin de realizar una comparación directa entre el comportamiento reológico del polímero EOR 80 y el poliglicerol desarrollado en la UIS, se realizaron pruebas a los dos polímeros bajo las mismas condiciones, variando la concentración de salinidad y la temperatura.

Inicialmente se contaba con los resultados entregados por el ICP de las pruebas reológicas realizadas al EOR 80 en una salmuera sintética de 14.000 ppm de NaCl a una temperatura de 59°C, sin embargo tanto los detalles del procedimientos como la concentración de aditivos adicionales eran desconocidos; con base en la información suministrada se decide llevar a cabo un experimento que permitiera verificar la reproducibilidad de los resultados, definida como la capacidad de reproducir el experimento bajo las mismas condiciones (ver tabla 2) y producir los mismos resultados⁴².

⁴² SHUTTLEWORTH, M., (Jun 14, 2009). Reproducibilidad. Nov. 2015. Obtenido de: <<https://explorable.com/es/reproducibilidad>>

Adicionalmente y basados en los intereses de la investigación, se llevaron a cabo pruebas reológicas a las soluciones preparadas con la salmuera sintética de 7.000 ppm descrita anteriormente a diferentes concentraciones de polímero y valores de temperatura mostrados en la tabla 3. La norma API RP 63 describe el procedimiento para elaborar una solución polimérica base con una concentración de 5.000 ppm.

Procedimiento:

1. Pesar la cantidad de polímero requerida.
2. Pesar la cantidad de salmuera requerida y agregar el agitador al mezclador magnético.

Ejemplo: Cálculo realizado para preparar 40 g de solución polimérica a 5.000 ppm de EOR 80:

$$\frac{40[g] * 5.000[ppm] * 10^{-4}}{100[\%]} = 0,2 [g] \text{ de EOR 80}$$

$$40[g] - 0,2[g] = 39,8 [g] \text{ de agua de preparación}$$

3. Ajustar el vórtice para que se extienda en el 75% de la solución.
4. Espolvorear el polímero sobre el 'hombro' del vórtice en un tiempo no mayor a 30 segundos.
5. Mezclar a 60-80 rpm durante 2-3 horas.
6. Dejar reposar durante toda la noche antes de diluir la solución a las concentraciones deseadas.
7. Para diluir, realizar los cálculos y mezclar gentilmente con la salmuera por aproximadamente 10 min.

Se prepararon 2 soluciones poliméricas base, la primera con una salmuera de 14.000 ppm y la segunda con salmuera de 7.000 ppm y posteriormente se diluyeron 10 g de solución a cada concentración, suficientes para determinar sus propiedades reológicas, con la salmuera correspondiente a cada solución.

Tabla 2: Soluciones de EOR 80 con salmuera de 14.000 ppm

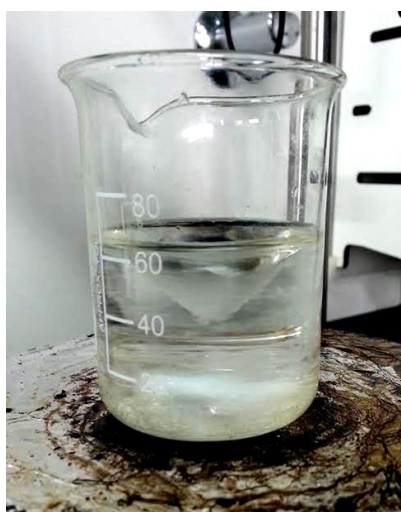
Concentración de Polímero [ppm]	Solución polimérica base [g]	Agua de preparación [g]	Temperatura [°C]
500	1	9	59
800	1,6	8,4	59
1.200	2,4	7,6	59
1.500	3	7	59

Tabla 3: Soluciones de EOR 80 con salmuera de 7.000 ppm

Concentración de Polímero [ppm]	Solución polimérica base [g]	Agua de preparación [g]	Temperatura [°C]
500	1	9	23
750	1,5	8,5	23
1.000	2	8	23
2.000	4	6	23
3.000	6	4	23

Las soluciones poliméricas se mezclaron configurando el agitador magnético Heidolph aplicando un breve periodo de alta agitación al contacto del producto con la salmuera para permitir la correcta distribución de las partículas del polímero, promover la rápida hidratación y minimizar la degradación mecánica del polímero hidratado, seguido de un periodo de aproximadamente 2 horas a menor velocidad del agitador para asegurar la homogenización de la solución (Ver figura 18).

Figura 18: Preparación de la solución polimérica con EOR 80



Una vez realizado el proceso de agitación de la solución y debido a que el polímero EOR 80 es entregado como material seco (partículas pequeñas) la norma recomienda dejar reposar la muestra concentrada durante una noche antes de diluirla a las concentraciones deseadas y debe ser almacenada a temperatura ambiente en frascos ámbar para evitar degradación debido a la luz. Las soluciones concentradas se pueden almacenar en estas condiciones de 2 a 3 semanas sin embargo, las soluciones se deben diluir el mismo día que se vayan a evaluar. La figura 19 muestra el almacenamiento de las soluciones concentradas en frascos ámbar etiquetados con la respectiva salmuera en la que fueron preparadas.

Figura 19: Almacenamiento de las soluciones poliméricas EOR 80



Las pruebas realizadas a las soluciones poliméricas de EOR 80 evalúan los efectos causados por:

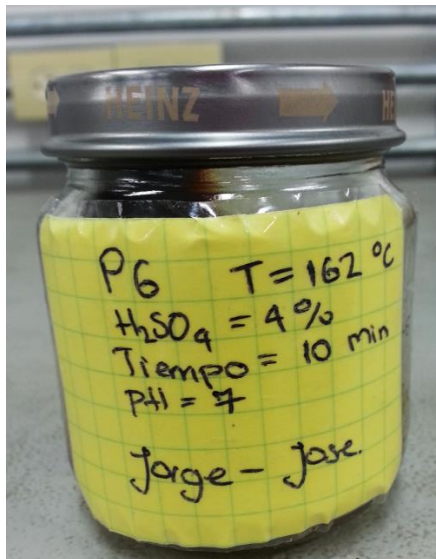
- La tasa de corte
- La salinidad y dureza
- La temperatura
- La concentración de polímero disuelto

Los resultados obtenidos se muestran en gráficas de viscosidad en función de la tasa de corte bajo diferentes condiciones y serán presentados y analizados posteriormente en el capítulo 4.

3.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL CON EL POLIGLICEROL

El material polimérico objeto de esta investigación es un poliglicerol, definido como un poliol altamente funcional, resultado de una mezcla compleja de oligómeros lineales, ramificados y cíclicos, donde el tamaño relativo y la distribución de las cadenas de oligómeros varían de acuerdo al método de producción⁴³. El peso molecular promedio del poliglicerol al que se le realizaron las pruebas reológicas es de 3.000 g/gmol y es presentado como un fluido de alta viscosidad color oscuro, causado por las reacciones que se llevaron a cabo durante su síntesis. Dado que el producto fue sometido a un proceso de secado en el cual se eliminaba el agua generada por la interacción de los compuestos químicos presentes, es factible considerar que la muestra suministrada por el laboratorio es 100% poliglicerol, dato necesario para realizar los cálculos de preparación de las soluciones.

Figura 20: Poliglicerol



La norma API RP 63 describe el procedimiento de mezclado que se debe llevar a cabo según la clasificación del polímero y teniendo en cuenta que el poliglicerol

⁴³ SALEHPOUR, S., DUBÉ, M. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. 212, p: 1284-1293.

es de base biológica y la presentación es líquida, la preparación es diferente a la del EOR 80, principalmente porque se recomienda no almacenar las soluciones poliméricas, en lugar de eso preparar la solución base a una concentración de 5.000 ppm para evitar la degradación mecánica y diluir la solución a las concentraciones deseadas al momento de ser evaluadas, mezclándolas en el agitador magnético por un tiempo aproximado de 2 minutos como lo indica la norma en la sección 2.6.2.4.

Debido a que el poliglicerol es un producto en desarrollo con una naturaleza particular es complejo clasificarlo dentro de un tipo de polímero estándar presente en la norma, por tal motivo se realizan algunas modificaciones al protocolo de laboratorio basados en la observación y el análisis del procedimiento desarrollado.

La solución base de poliglicerol fue preparada a una concentración de 5.000 ppm de producto disuelto en las diferentes salmueras sintéticas previamente mencionadas al igual que el polímero EOR 80 para ser diluidas a las diferentes concentraciones deseadas al momento de medir sus propiedades reológicas (Ver tablas 4, 5 y 6).

Procedimiento:

1. Pesar la cantidad de polímero requerida con la ayuda de una jeringa para manipular el producto.
2. Pesar la cantidad de salmuera requerida y agregar el agitador al mezclador magnético.

Ejemplo: Se preparó una solución con una concentración de 100.000 ppm de producto disuelto en una salmuera sintética de 1.000 ppm de NaCl con el objetivo de conocer los límites de solubilidad del poliglicerol en agua de baja salinidad y su capacidad para aumentar la viscosidad a valores de concentración significativamente altos. Los cálculos realizados para preparar 20 g de esta nueva solución polimérica fueron los siguientes:

$$\frac{20[g] * 100.000[ppm] * 10^{-4}}{100[\%]} = 2 [g] \text{ de Poliglicerol}$$

$$20[g] - 2[g] = 18 [g] \text{ de agua de preparación}$$

3. Ajustar el vórtice para que se extienda en el 75% de la solución.
4. Agregar el poliglicerol sobre el 'hombro' del vórtice con la ayuda de una jeringa tan rápido como sea posible y de manera continua.
5. Mezclar a 60-80 rpm durante 10 minutos hasta obtener una solución homogénea.
6. Para diluir, realizar los cálculos y mezclar gentilmente con la salmuera correspondiente por aproximadamente 5 min.

En total, las soluciones base preparadas fueron 4, de las cuales 3 tenían una concentración de 5.000 ppm de poliglicerol disuelto en salmueras sintéticas de 14.000, 7.000 y 1.000 ppm que posteriormente se usaron para elaborar 10 g de solución disuelta a diferentes concentraciones con su respectiva agua de preparación y finalmente 20 g de una solución base de 100.000 ppm en salmuera de 1.000 ppm para evaluar sus propiedades reológicas.

Tabla 4: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 14.000 ppm

Concentración de Polímero [ppm]	Solución polimérica base [g]	Agua de preparación [g]	Temperatura [°C]
500	1	9	59
800	1,6	8,4	59
1.200	2,4	7,6	59
1.500	3	7	59

Tabla 5: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 7.000 ppm

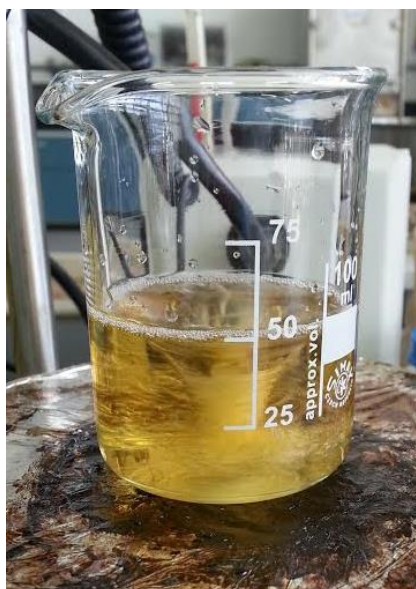
Concentración de Polímero [ppm]	Solución polimérica base [g]	Agua de preparación [g]	Temperatura [°C]
500	1	9	23
750	1,5	8,5	23
1.000	2	8	23
2.000	4	6	23
3.000	6	4	23

Tabla 6: Soluciones de Poliglicerol con salmuera de 1.000 ppm

Concentración de Polímero [ppm]	Solución polimérica base [g]	Agua de preparación [g]	Temperatura [°C]
500	1	9	25
750	1,5	8,5	25
1.000	2	8	25
2.000	4	6	25
3.000	6	4	25
5.000	10	0	25
100.000	20	0	25

Las soluciones de poliglicerol fueron mezcladas en el laboratorio de polímeros del parque tecnológico Guatiguará haciendo uso del agitador magnético Heidolph adaptando el procedimiento de la norma API RP 63 a las características particulares del poliglicerol. El tiempo de agitación de la solución determinado mediante la observación experimental fue de aproximadamente 10 minutos, donde el objetivo era la preparación de una solución homogénea con las propiedades aportadas por el poliglicerol. La figura 21 representa el mezclado de una solución polimérica base en el agitador magnético.

Figura 21: Preparación de la solución polimérica con Poliglicerol



Teniendo en cuenta la recomendación de la norma acerca de preparar las soluciones poliméricas de base biológica el mismo día que se van a evaluar para

evitar la degradación de la muestra, se elaboraron las soluciones base y se dejaron reposar por unos minutos, para estabilizar su temperatura, y posteriormente diluidas siguiendo el mismo procedimiento de pesado y mezclado. Una vez mezcladas correctamente se almacenaban en tubos de ensayo debidamente etiquetados (Ver figura 22) y a continuación se evaluaban sus propiedades reológicas.

Figura 22: Muestras de soluciones preparadas con Poliglicerol



En el desarrollo experimental para la determinación de la factibilidad reológica del material polimérico a base de glicerol se realizaron un total de 25 pruebas de las cuales, 9 se llevaron a cabo con el polímero comercial EOR 80 suministrado por el ICP y 16 con el poliglicerol desarrollado por la UIS, objeto de esta investigación. Las variables afectadas durante las pruebas se resumen en la tabla 7 junto con el rango de variación que se manejó para cada una de ellas generando diferentes escenarios que permitieran evaluar el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas.

Tabla 7: Variables modificadas durante el diseño experimental

	Tasa de corte [s⁻¹]	Temperatura [°C]	Salinidad [ppm]	Concentración de polímero [ppm]
Rango	0-100	23-59	1.000-14.000	500-5.000 (100.000 caso particular)

Los resultados obtenidos al evaluar las propiedades reológicas de cada solución polimérica, tanto de EOR 80 como de poliglicerol, mediante el uso del reómetro Anton Paar serie MCR 302, son representados mediante gráficas de curvas de viscosidad en función de la tasa de corte y posteriormente analizados realizando una comparación directa del comportamiento reológico de las soluciones evaluadas.

Un análisis de los resultados experimentales permite establecer la factibilidad reológica del poliglicerol desarrollado por la UIS en procesos de recobro mejorado, además de estimar de su efectividad y rango de aplicación en proyectos de inyección de polímeros.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Esta sección muestra los resultados obtenidos en el laboratorio tanto para las pruebas realizadas con el polímero EOR 80 como para los demás escenarios que involucran el uso del poliglicerol, objeto de esta investigación, representados a través de gráficas de viscosidad en función de la tasa de corte (s^{-1}) a diferentes concentraciones de polímero disuelto, además de una comparación de la viscosidad variando las condiciones de temperatura y salinidad para evidenciar el nivel de degradación de la solución.

4.1 RESULTADOS DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS PRUEBAS CON POLÍMERO EOR 80

Las primeras pruebas realizadas se enfocaron en la reproducibilidad de los datos suministrados por el ICP, con el objetivo de garantizar que los resultados obtenidos experimentalmente fueran representativos. Se llevaron a cabo 4 pruebas, bajo las mismas condiciones indicadas en la información del ICP y los resultados se observan en las figuras 23, 24, 25 y 26.

Figura 23: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 500 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59°C

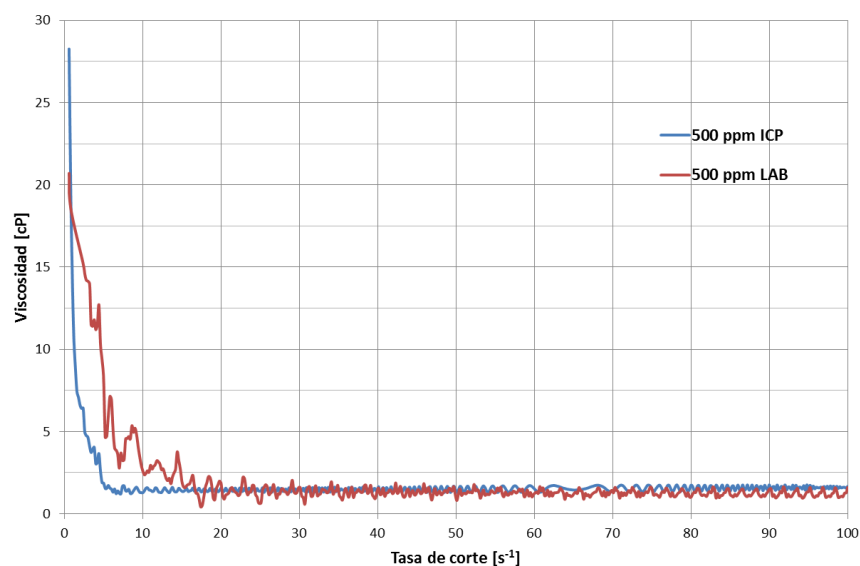


Figura 24: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 800 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C

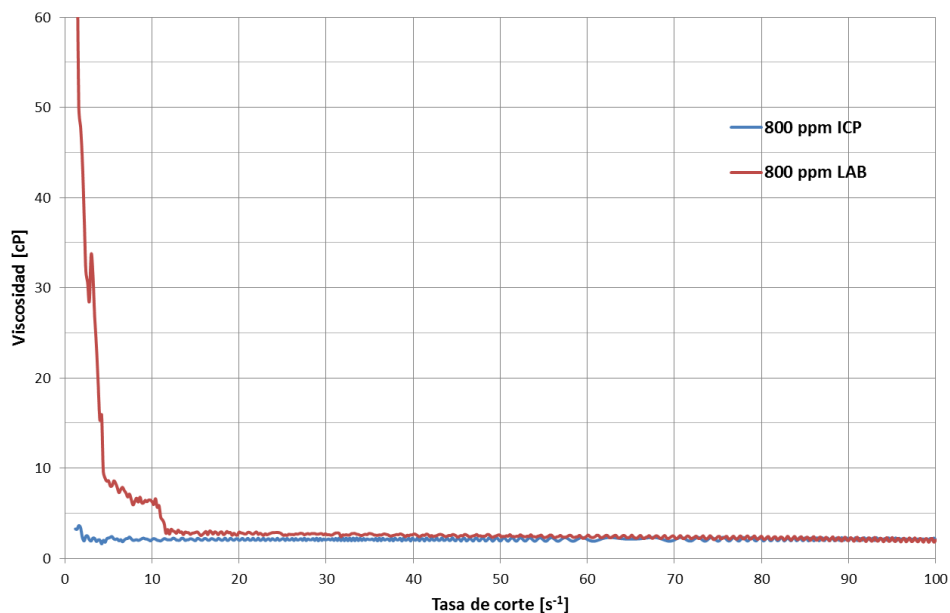


Figura 25: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 1.200 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C

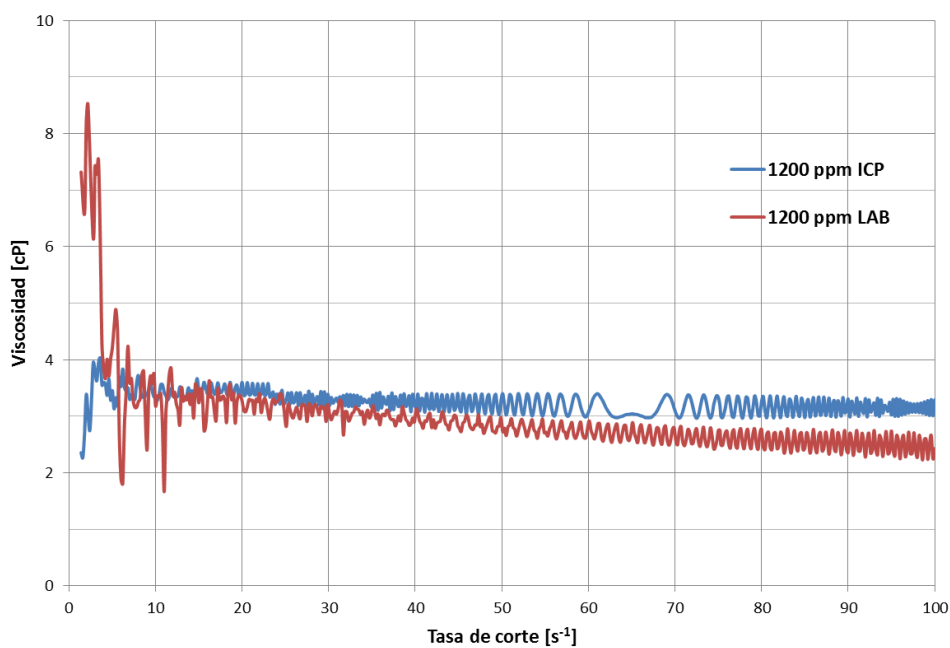
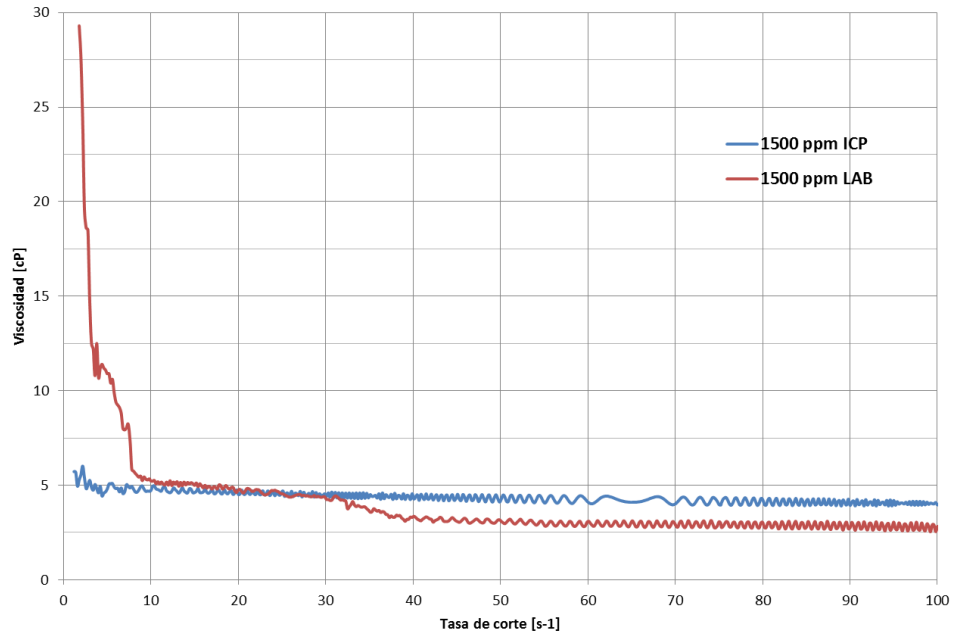


Figura 26: Reproducibilidad de la viscosidad en función de tasa de corte para solución de 1.500 ppm EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a 59 °C



El análisis de las gráficas de reproducibilidad del EOR 80 indica que, aunque los resultados de las curvas de viscosidad no son exactamente iguales a los suministrados por el ICP, se consideran representativos y válidos debido a que las diferencias en las curvas se asocian a cambios en el procedimiento realizado por la falta de información detallada de todos los parámetros involucrados, además del uso de un equipo diferente para medir las propiedades reológicas del fluido y por último, es importante tener en cuenta que el agua de preparación de la solución contenía 14.000 ppm de NaCl y no fueron añadidos otros tipos de sales debido a que se desconocía la concentración manejada durante las pruebas del ICP.

Las curvas de viscosidad obtenidas muestran una fuerte caída inicial asociada a la estabilización del equipo y posteriormente un ajuste en un rango muy cercano a las curvas entregadas por el laboratorio del ICP, lo que permitió garantizar que los resultados arrojados por el reómetro fueran representativos.

4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REOLÓGICAS CON POLÍMERO EOR

80

Las figuras 27 y 28 muestran una agrupación de las curvas de viscosidad obtenidas para diferentes concentraciones de polímero EOR 80 disuelto en la misma agua de preparación, una de ellas con una concentración de 14.000 ppm de NaCl y la otra de 7.000 ppm elaborada con diferentes tipos de sales que incluye en mayor concentración NaCl, y en menor medida KCl, CaCl_2 y MgCl_2 , como se describió en la sección de preparación de las salmueras sintéticas.

Evaluar las muestras disueltas a diferentes concentraciones de polímero peo manteniendo las mismas condiciones de salinidad y temperatura, permite observar el efecto sobre la viscosidad causado por la concentración de polímero disuelto en solución como se observa en las siguientes gráficas.

Figura 27: Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 59 °C

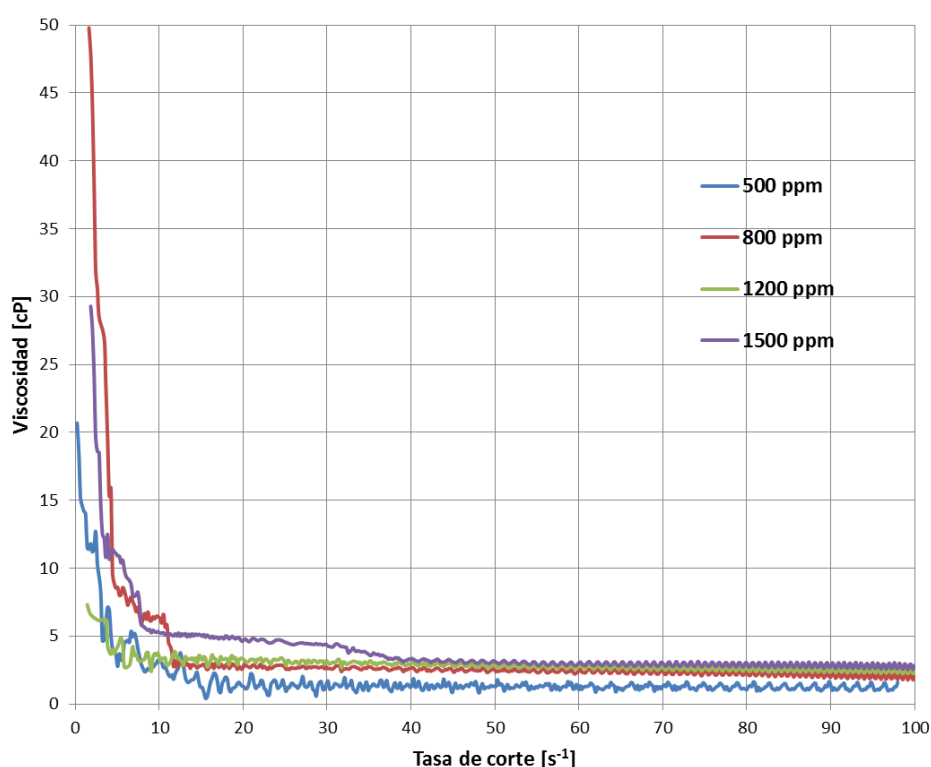
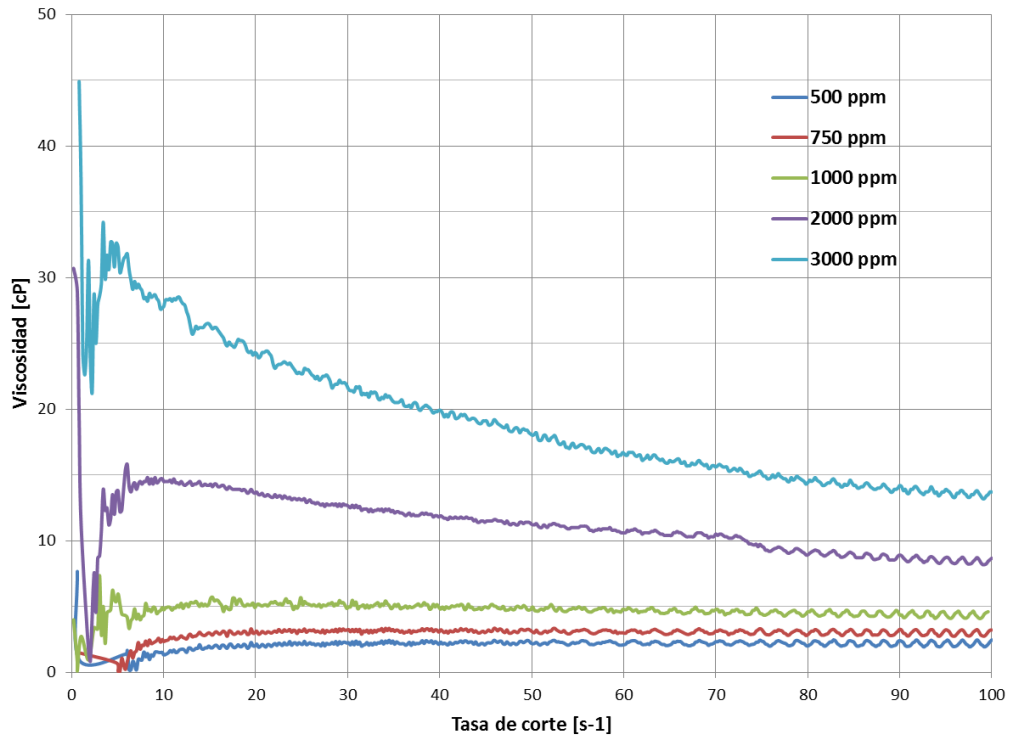


Figura 28: Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 7.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 23°C

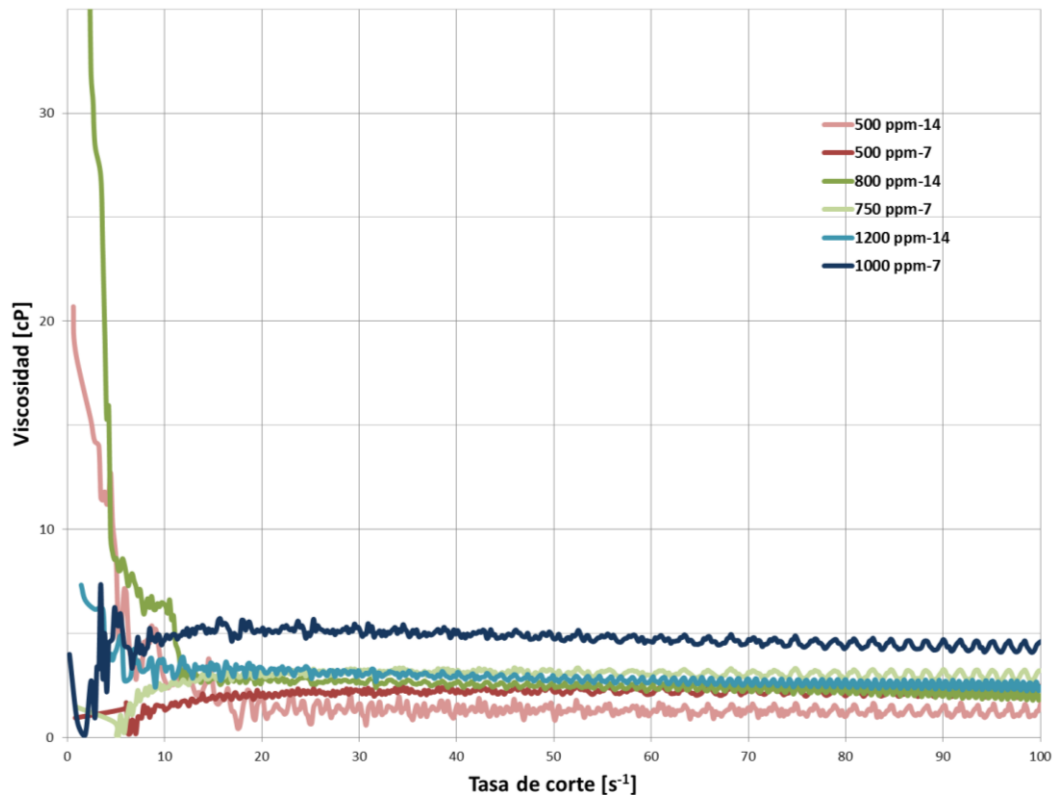


Las pruebas reológicas con el polímero EOR 80 en el agua de preparación de 14.000 ppm fueron realizadas con el objetivo de garantizar que los resultados obtenidos con el reómetro Anton Paar fueran representativos como se describió anteriormente, sin embargo las pruebas llevadas a cabo usando una salmuera sintética de 7.000 ppm buscaban representar las condiciones de un yacimiento colombiano de interés en el desarrollo de la presente investigación.

En un ambiente de menor salinidad y temperatura, la viscosidad de la solución polimérica conserva mejor sus propiedades, como se evidencia en la gráfica 35 donde los rangos de viscosidad obtenidos durante la prueba con salmuera de 7.000 ppm son significativamente mayores que los rangos en la salmuera de 14.000 ppm. Además se observa claramente que a mayor concentración de polímero la viscosidad incrementa, tal como lo representa la curva de 3.000 ppm de EOR 80 que alcanza los valores más altos de viscosidad.

Con el objetivo de observar con mayor claridad los efectos causados por el aumento de temperatura y mayor concentración de salinidad en el agua de preparación, se realizó una comparación entre las curvas de viscosidad de las soluciones preparadas con la salmuera de 14.000 ppm a 59°C y las soluciones con salmuera de 7.000 ppm evaluadas a 23°C a la misma concentración de polímero disuelto o un valor muy cercano como lo muestra la figura 29.

Figura 29: Comparación de la Viscosidad en función de tasa de corte para EOR 80 en salmuera de 14.000 ppm y 7.000 ppm a diferentes concentraciones



La curva de viscosidad obtenida para la solución de 1.000 ppm de EOR 80 preparada en la salmuera de 7.000 ppm presentó la mayor viscosidad, con un valor aproximado de 5 cP, en comparación con las curvas arrojadas para los otros escenarios de menor concentración. Aunque la curva de 1.200 ppm en salmuera de 14.000 tenía mayor concentración, la viscosidad es menor, evidenciando la degradación de la solución por la salinidad y la temperatura.

4.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REOLÓGICAS CON POLIGLICEROL

El material polimérico a base de glicerol, objeto de la presente investigación, fue evaluado bajo tres escenarios diferentes en los cuales variaba la concentración de salinidad presente en el agua de preparación y la temperatura durante la prueba.

En primera medida se realizaron las pruebas con poliglicerol a las mismas condiciones de las pruebas con el polímero EOR 80, es decir, 4 soluciones disueltas a diferentes concentraciones en la salmuera de 14.000 ppm y 5 soluciones disueltas en la salmuera de 7.000 ppm, con el objetivo de hacer una comparación directa entre el comportamiento reológico del EOR 80 y el poliglicerol con las mismas condiciones como lo muestran las figuras 30 y 31.

Figura 30: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 14.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 59 °C

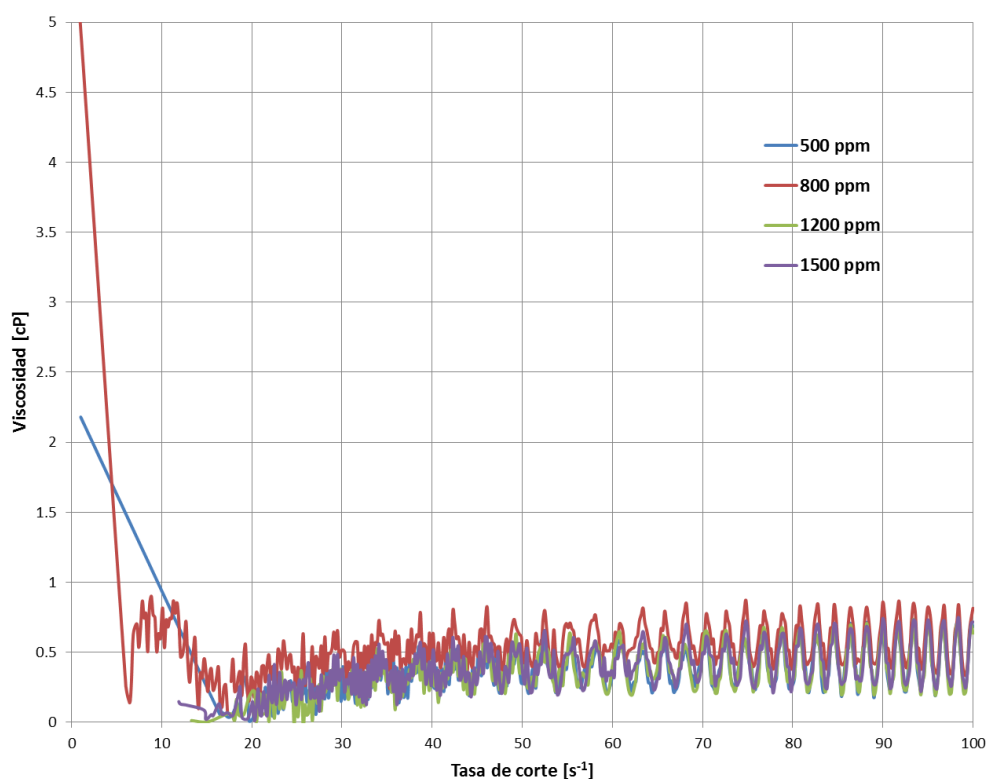
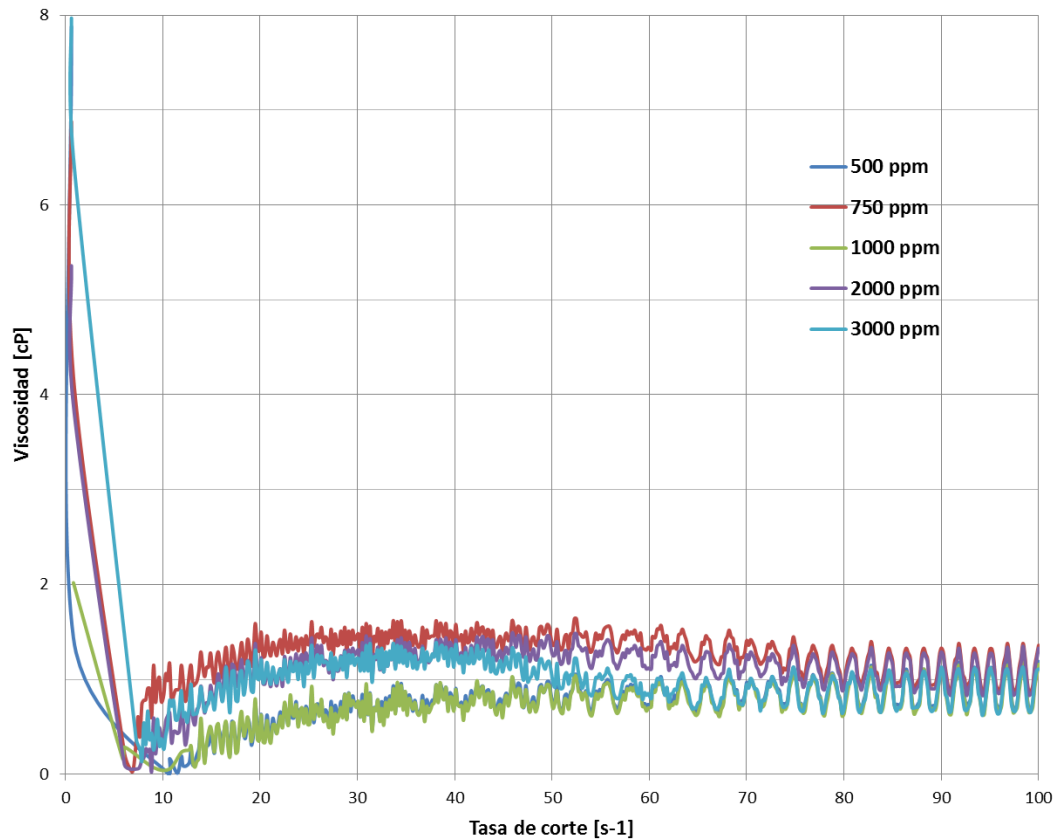


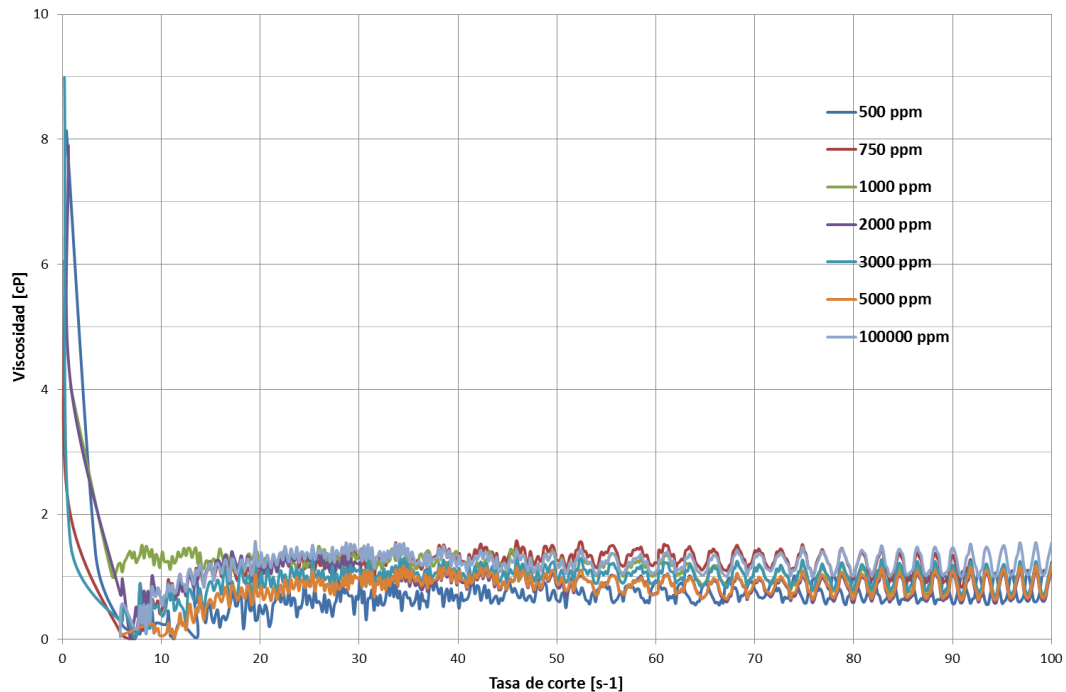
Figura 31: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 7.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 23 °C



Haciendo un análisis de las gráficas obtenidas para el poliglicerol a las mismas condiciones de las pruebas realizadas al EOR 80, es posible afirmar que los rangos de viscosidad del poliglicerol son menores a los del polímero comercial, pues incluso en el ambiente de 7.000 ppm de salinidad y 23°C la viscosidad de las soluciones evaluadas no superó los 2 cP, a diferencia del EOR 80 que en la misma prueba alcanzó viscosidades mayores a 20 cP (Ver figura 28).

Adicionalmente, se evaluaron las propiedades reológicas del poliglicerol en un ambiente de muy baja salinidad (1.000 de NaCl) y temperatura ambiente (25°C) para determinar si la baja viscosidad vista en las pruebas anteriores estaba relacionada con la degradación térmica y la concentración de iones en la solución. Los resultados se muestran en la figura 32.

Figura 32: Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmuera de 1.000 ppm a diferentes concentraciones obtenida en laboratorio a 25 °C

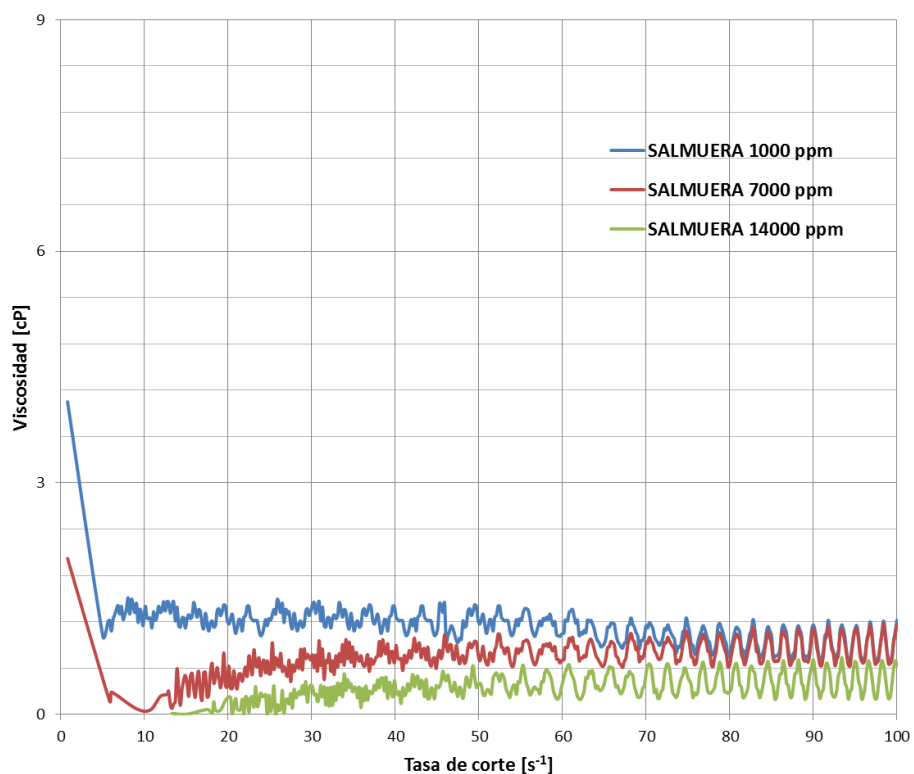


En el ambiente de baja salinidad con 1.000 ppm de NaCl se evaluaron 7 concentraciones diferentes de poliglicerol en solución con el objetivo de conocer el comportamiento reológico a medida que se aumentaba la concentración, sin embargo se observó que a pesar de encontrarse bajo condiciones favorables, como lo son la baja concentración de salinidad y la temperatura ambiente de 25°C, la viscosidad de solución polimérica no aumento significativamente y se mantuvo menor a 2 cP, incluso a la concentración de 100.000 ppm de poliglicerol disuelto, demostrando que el poliglicerol no presenta buenas propiedades como material viscosificante y se aleja de los rangos de viscosidad obtenidos para polímeros comerciales, por lo tanto, con base en el análisis de los resultados, se puede determinar que el poliglicerol no es factible reológicamente para ser usado en procesos de inyección de polímero como método de recobro mejorado dado que no aumenta la eficiencia de barrido en el yacimiento.

Cabe resaltar en cuanto a la tasa de corte que las caídas de viscosidad vistas inicialmente corresponden a la estabilización del reómetro Anton Paar utilizado para medir las propiedades reológicas.

Finalmente se realizó una comparación de las curvas de viscosidad del poliglicerol a la misma concentración (1.000 ppm) en las diferentes salmueras preparadas para observar detalladamente si la concentración de salinidad afectaba el comportamiento del poliglicerol. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 33.

Figura 33: Comparación de la Viscosidad en función de tasa de corte para Poliglicerol en salmueras de 14.000 ppm, 7.000 ppm y 1.000 ppm



Como era de esperarse, según la literatura existente acerca de la reología de los polímeros, en ambientes de baja salinidad la solución polimérica presenta mayor viscosidad, tal como lo muestra la figura 33, donde la solución preparada en salmuera de 1.000 ppm obtiene el rango de valores con mayor viscosidad.

Sin embargo, las propiedades reológicas del poliglicerol en solución no son lo suficientemente buenas para ser considerado material útil en procesos de inyección de polímeros y se considera que estos resultados son a causa de su peso molecular promedio de 3.000 g/gmol, un valor muy bajo en comparación a los polímeros comerciales usados en procesos de recobro que alcanzan pesos moleculares promedio de $8-10 \times 10^6$ g/gmol, en el caso de los productos HPAM y de $2-5 \times 10^6$ g/gmol para las gomas xanthan

Para alcanzar el objetivo de producir un material polimérico a base de glicerol que pueda ser usado en procesos de recobro mejorado se necesita de una mayor investigación que permita mejorar las propiedades del poliglicerol como agente viscosificante a partir de la modificación de las condiciones de síntesis, es decir, aumentando la temperatura o el tiempo en el que se genera la reacción del glicerol, que se traduce en un mayor peso molecular del producto o mediante el entrecruzamiento con otros compuestos químicos que produzcan cambios positivos en la estructura molecular del poliglicerol, haciéndolo más resistente a altas concentraciones de salinidad y mayores temperaturas, siempre y cuando no alteren sus propiedades de solubilidad en el agua y sea económicamente viable su producción.

5 CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos de las pruebas reológicas realizadas al poliglicerol permiten inferir que este material polimérico no es útil en procesos de recobro mejorado pues no aumenta la viscosidad del agua de manera significativa y por lo tanto no mejoraría la eficiencia de barrido volumétrico en el yacimiento si es aplicado en un proceso de inyección de polímeros.
- Las curvas de viscosidad obtenidas para el polímero EOR 80 en las salmueras de 7.000 ppm a 23°C son más altas que los obtenidos para la salmuera de 14.000 ppm a 59°C, evidenciando la degradación causada por el contenido de iones en solución y la temperatura del medio que menciona la literatura existente.
- La viscosidad de las soluciones preparadas con el poliglicerol es afectada, al igual que los polímeros comerciales, por parámetros como la alta salinidad y temperatura y la tasa de corte, sin embargo, incluso en condiciones favorables, el poliglicerol no presentó buenas propiedades como agente viscosificante de la solución.
- La causa principal de la baja viscosidad que presentan las soluciones preparadas a diferentes concentraciones de poliglicerol se asocia a su peso molecular promedio de 3.000 g/gmol, un valor muy bajo en comparación a los polímeros comúnmente usados en procesos de recobro que alcanzan pesos moleculares promedio de $8-10 \times 10^6$ g/gmol.

6 RECOMENDACIONES

- Profundizar en la investigación relacionada con las síntesis del poliglicerol en busca de mejorar sus propiedades reológicas mediante el entrecruzamiento con otros aditivos químicos que aumenten su tolerancia a ambientes con altos valores de salinidad y temperatura.
- Evaluar la factibilidad técnica de un poliglicerol mejorado que sea factible reológicamente para ser usado en procesos de recobro mejorado, abarcando otros factores como el flujo a través de medios porosos, pruebas de filtrabilidad, determinación de la concentración óptima en solución y la evaluación de estabilidad y retención del polímero en yacimiento como lo describe la norma API RP 63.
- Sintetizar nuevos polímeros mediante diferentes métodos y materiales generando productos con propiedades físicas y químicas útiles en procesos de recobro mejorado que permitan a la Universidad Industrial de Santander incursionar en la industria de los hidrocarburos.

BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, S., SANDERS, A., DONOVAN, J. Applicability of hydroxyethylcellulose polymers for chemical EOR. SPE 165311-MS. SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Julio 2013

ABEDI, M., ALGHARAIB, M. Optimization of polymer flood performance by preflush injection- numerical investigation. SPE 163280. SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition. Diciembre 2012.

API RP 63. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. American Petroleum Institute, First edition. Junio 1990.

AUDIBERT.A., NOIK.C., LECOURTIER.J. Behaviour of polysaccharides under harsh conditions. PETSOC-93-07-05 Journal of Canadian Petroleum Technology. Septiembre 1993.

BRAVO, C., SOLANO C. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS. 2014

BRUCE, L. Reservoir stability of polymer solutions. SPE 4167. 1973

CABRALES, S. Coyuntura/Exploración de Ecopetrol y un futuro inviable. Revista Portafolio. Enero 2015.

CHANG, H. L. Polymer flooding technology – Yesterday, today and tomorrow. SPE 7043-PA. Journal of petroleum technology. 1978

CHAUVETAU, G. Molecular Interpretation of several different properties of flow of coiled polymer solutions through porous media in oil recovery conditions. SPE 10060-MS. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1981

DELAMAIDE, E., ZAITOUN, A., RENARD, G., TABARY, R. Pelican Lake field: First successful application of polymer flooding in a heavy-oil reservoir. SPE 165234. Reservoir Evaluation & Engineering. Agosto 2014

DONG, H.Z., FANG, S.F., WANG, D.M., WANG J.Y., LIU, Z., HONG, W.H. Review of practical experience & management by polymer flooding at Daqing. SPE 114342. Symposium on Improved Oil Recovery. Abril 2008.

GHOUMRASSI-BARR, S., ALIOUCHE, D. Characterisation and Rheological study of Xanthan polymer for EOR application. OMC-2015-489. 12th Offshore Mediterranean Conference and exhibition. Marzo 25-27, 2015.

GREEN, D.W., WILLHITE. Enhanced oil recovery. SPE Textbook Series, 1998.

HASSAN, A., SOHRABI, M. Numerical Simulation of Improved Heavy Oil Recovery by Low-Salinity Water Injection and Polymer Flooding. SPE 165287. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. Mayo 2013.

HUH, C., LANGE, E.A., CANELLA, W.J. Polymer retention in porous media. SPE 20235-MS. SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. Abril 1990.

JIMÉNEZ, A. Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías. Tesis. Universidad Industrial de Santander-UIS. 2009.

LITTMANN, W. Developments in petroleum science, 24: Polymer flooding. Elsevier Science Publishing Company. 1988.

LOPES, L., SILVEIRA, B., MOREN, R. Rheological Evaluation of HPAM fluids for EOR applications. 146603-2828-IJET-IJENS. International Journal of Engineering & Technology. Vol:14 No:03. Junio 2014.

MAHANI, H., SOROP, T.G., VAN DN HOEK, P. J., BROOKS, A. D., ZWAAN, M. Injection Fall-off analysis of polymer flooding EOR. SPE 45125. SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, 9-11 October, Abu Dhabi, UAE. 2011

PORTWOOD, J. T., LACKEY, S. H., ABEL, S. W. Selective polymer treatments improve oil recovery in five mature southern Oklahoma waterfloods. SPE 129796. SPE Improved oil recovery symposium, Tulsa, Oklahoma. Abril 2010

SALEHPOUR, S., DUBÉ, M. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. 212, p: 1284-1293.

SHENG, J. J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: theory and practice*. Elsevier. 2011

SHENG, J. J., LEONHARDT, B., AZRI, N. Status of polymer-flooding technology. SPE 174541. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. Marzo 2015.

SHUTTLEWORTH, M., (Jun 14, 2009). "Reproducibilidad". Nov. 2015. Obtenido de: <<https://explorable.com/es/reproducibilidad>>

SERIGHT, R.S., HENRICL.B.J. Xanthan stability at elevated temperatures. *SPE Reservoir Engineering*. SPE-14946-PA. Febrero 1990.

WILLHITE, G. P., DOMINGUEZ, J. G. Mechanisms of polymer retention in porous media. University of Kansas. 1977.

ZAITON, A., MAKAKOU, P., BLIN, N., AL-HASHMI, A., AL-MAAMARI, R., ABDEL-GOAD, M., AL-SHARJI. Sher Stability of EOR polymers. SPE 141113. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 11-13 April, 2011.

ZHANG, G., SERIGHT, R. S. Hydrodynamic retention and rheology of EOR polymers in porous media. SPE 173728. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 13-15 April, The Woodlands, Texas, USA. 2015.