

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA DE PETROLEO,
GAS NATURAL Y PETROQUIMICA



**Desarrollo y Evaluación de Nuevos Sistemas de Polímeros para el
Control de Agua en la Producción de Petróleo**

TITULACION POR EXPERIENCIA PROFESIONAL PARA
OPTAR EL TITULO DE INGENIERO PETROQUIMICO

ELABORADO POR:
Leopoldo Sierra Cruz

PROMOCION 1978-2

LIMA - PERU

2006

Índice

Desarrollo y Evaluación de Nuevos Sistemas de Polímeros para el Control de Agua en la Producción de Petróleo

1. Sumario
2. Introducción
3. Estudio Actual
4. Descripción de los Sistemas de Polímero
5. Caracterización de los Tiempos de Gelificación de los Polímeros

Procedimientos experimentales utilizados para la determinación del tiempo de gelificación
 - a. Método del Viscosímetro Brookfield
 - b. Método del Tubo Sellado
 - c. Método del Viscosímetro Brookfield PVS de Alta Presión
 - d. Resultados y Discusiones
6. Pruebas Dinámicas de Flujo en Bancos Empacados
 - a. Modelo físico de la prueba de laboratorio
 - b. Condiciones de la prueba
 - c. Fases del experimento
 - d. Resultados y discusiones
 - e. Observaciones del laboratorio
7. Conclusiones
8. Nomenclatura de símbolos
9. Referencias
10. Anexos

1.- Sumario

Este trabajo describe el uso de los sistemas de polímeros para el control de la producción de agua no deseada en pozos productores de hidrocarburos. Todos los polímeros disponibles actualmente presentan un gran número de limitaciones en aplicaciones de control de producción de agua y/o gas no deseados programados a altas temperaturas superiores a los 300 °F. En base a la amplia investigación a nivel de laboratorio, el trabajo documenta los resultados del desarrollo y evaluación de sistemas de polímeros usados como sistemas sellantes para el bloqueo de la producción de agua en ambientes de alta temperatura. Los polímeros fueron evaluados en base a su efectividad para: (a) proveer adecuados tiempos de gelificación durante su colocación (hasta 400 °F), (b) capacidad para reducir la permeabilidad del agua hasta 375 °F en bancos empacados con arena de prueba, y (c) estabilidad térmica a alta temperatura y a tiempos extendidos de prueba en bancos empacados con arena de prueba (pruebas extendidas de hasta un año de duración)

Un polímero disponible comercialmente en el mercado actual y usado exitosamente a nivel de campo (hasta 275 °F) fue modificado para extender su rango de temperatura de uso hasta 375 °F. Los sistemas de polímeros, reticulantes y retardadores desarrollados recientemente fueron evaluados exitosamente para extender el rango de temperatura de aplicación de los polímeros. El trabajo describe (1) la metodología utilizada para medir los tiempos de gelificación de los polímeros a altas temperaturas, y (2) los efectos de la variación de la temperatura, concentración del polímero base, concentración de agente reticulante, concentración de sistema retardante, salinidad de agua de mezcla y/o pH de la solución sobre el tiempo de gelificación de los polímeros reticulados.

Adicionalmente el trabajo discute y describe las pruebas dinámicas de flujo efectuadas en medios porosos, a altas temperaturas / altas presiones para evaluar el comportamiento de los polímeros a elevadas temperaturas (hasta 375 °F). Especialmente este trabajo detalla: (1) el equipo de laboratorio y las condiciones usadas para las pruebas dinámicas de flujo, (2) los procedimientos experimentales en referencia a las pruebas de corto y largo alcance, y (3) el efecto de la temperatura sobre la reducción de la permeabilidad en función del tiempo.

2.- Introducción

La producción excesiva de agua en reservorios de hidrocarburos es uno de los problemas más serios en la industria del petróleo. El alto corte del agua afecta la vida del pozo productor y el agua no deseada producida se estima que le cuesta a la industria de petróleo cerca de 45 billones de dólares (Aunque el cálculo exacto de la producción y el costo del mismo no es fácilmente disponible)^{1,2}. Los costos incluyen el gasto adicional del levantamiento artificial, desecho adecuado, o re-inyección del agua producida, así como del capital para la construcción de las facilidades de producción de superficie, el tratamiento del agua, y los esfuerzos desarrollados para el cumplimiento de las regulaciones impuestas para la protección del medio ambiente¹.

Las técnicas de remediación utilizadas para el control de la producción del agua generalmente referida como “conformance” incluyen el uso de sistemas de polímeros para reducir o bloquear la permeabilidad del agua. El trabajo discute principalmente el control de agua en ambientes de alta temperatura y para las condiciones específicas en las cuales el hidrocarburo y el agua son producidos separadamente. La operación típica considera el bombeo y colocación del polímero en la formación o cerca del “wellbore” y permitiendo su propagación dentro del reservorio. La gelificación in-situ ocurre en el reservorio, bloqueando de esta forma el espacio poral y los canales; limitando de esta manera el flujo del agua no deseada³.

La industria del petróleo ha implementado una diversa variedad de técnicas para el control de la producción del agua. Los primeros intentos para combatir este problema consideraron el uso de aislamientos mecánicos, forzamiento de cemento, inyección de lechadas sólidas (Arcillas), o inyecciones de emulsiones petróleo/agua; sin embargo los mejores resultados fueron obtenidos mediante la colocación de polímeros que se consolidan in-situ, sistemas de polímeros reticulados o geles de base silicato⁴.

Los sistemas de base polímero emergieron en la última década como uno de las herramientas más efectivas para el control de la producción del agua. Uno de los sistemas de polímero de mayor uso emplea el uso de poliacrilamidas (PAm's) o un co-polímero de acrilamida y cromo (Cr (III)) como reticulante⁵. El Cr (III), este sistema ha sido extensivamente usado debido a su inicial buena eficiencia y relativo bajo costo; sin embargo el corto tiempo de gelificación de este sistema a elevadas temperaturas limita su aplicación a reservorios de bajo a mediano rango de temperatura⁶. Otro polímero de amplio uso es la solución de base acuosa de fenol/

formaldehído reticulado con homo, co-, y ter-polímeros conteniendo acrilamida⁷. La pérdida del fenol por particionamiento cuando el sistema de polímero entra en contacto con el petróleo a sido identificado como una de las mayores limitación de este sistema⁸. La problemas de toxicidad asociados al formaldehído y fenol a sido planteado de igual forma por muchos investigadores⁹.

Los sistema basados en la polietilen-imina (PEI) como reticulante y una base de co-polímero de acrilamida y t-butil acrilato (PA/tBA) fueron reportados como sistema con mayor habilidad para la invasión profunda en el reservorio y de alta estabilidad térmica. Aunque los sistemas de polímero que usan reticulantes orgánicos como los mencionados han sido exitosamente usados en aplicaciones de campo alguna de sus propiedades a baja y alta temperatura necesitan ser mejorados. Por ejemplo los tiempos de gelificación son muy cortos a alta temperatura y requieren altas concentraciones de reticulante a baja temperatura¹⁰⁻¹¹

3.- Estudio Actual

El eficiencia de un polímero particular para los propósitos del control de la producción de fluidos no deseados es medido en términos de su capacidad para proveer adecuados y predecibles tiempos de gelificación, la reducción significativa de la permeabilidad del agua y la estabilidad térmica a tiempos largos. Este trabajo presenta los resultados de las pruebas de laboratorio implementados para observar las limitaciones del polímero y es una continuación de la investigación publicada en el artículo del SPE 93156.¹²

Los objetivos del trabajo fueron divididos en dos evaluaciones principales: la primera a la medida del tiempo de gelificación en función del tipo de polímero base, el reticulante, retardador, salinidad del agua de mezcla, y/o pH de la solución a elevadas temperaturas y el segundo a las pruebas de flujo dinámicos utilizando bancos de arena empacados y una temperatura máxima hasta 375 °F con el objetivo de chequear la efectividad de cada polímero

4.- Descripción de los Sistemas de Polímero

El componente primario del sistema de polímero presentado en este trabajo es un polímero de bajo peso molecular y un reticulante orgánico. El sistema comercialmente disponible para el rango bajo y medio de temperaturas fue modificado para extender su aplicación a condiciones de temperatura altas reemplazando la base polimérica con una base nueva recientemente desarrollada, modificando químicamente el reticulante y adicionando un retardador para el tiempo de gelificación. Los siguientes polímeros fueron investigados en el laboratorio:

- **Polímero – I (Sistema comercialmente disponible):** El polímero base es un co-polímero de acrilamida y t-butilacrilato (PA t BA). El reticulante orgánico es un material de baja toxicidad de base polietilenimina (PEI). Los grupos amina en el PEI reaccionan con las amidas (y probablemente con los grupos de esteres) para formar una cadena de amida. Debido a la presencia de múltiples grupos de aminas en el PEI y grupos de ester/amida en el PA t BA, la reacción total permite obtener un gel reticulado tridimensionalmente.
- **Polímero – II (Base polimérica recientemente desarrollada):** El polímero base es una mezcla de acrilamida, acrilamido-2-metilpropano ácido sulfónico (AMPSA) y N, N-dimetil acrilamida (N,N-DMA). Para este nuevo polímero se utilizó el mismo reticulante orgánico utilizado en el polímero-I (PEI)
- **Polímero–III (Reticulante recientemente desarrollado):** El PA t BA fue reticulado con una versión modificada de la polietilenimina (*d*-PEI). En el *d*-PEI alguno de los grupos de amina fueron convertidos a amidas. Esta conversión fue realizada para poder retardar el tiempo de gelificación del polímero y para obtener una mayor igual o mejor estabilidad térmica en el polímero-I.
- **Polímero–IV (Retardador recientemente desarrollado):** El polímero base y el reticulante son el PA t BA y la PEI respectivamente. Ácido poliamínico (PAA) fue adicionado al sistema para retardar el tiempo de gelificación.
- **Polímero-V (Reticulante recientemente desarrollado):** El PA t BA fue reticulado usando poliamina (PA). La poliamina permite obtener tiempos de gelificación largos a altas temperaturas en comparación con las PEI.

El mecanismo de reticulación de cada sistema se ilustra en la **Fig. 1** anexa.

5.- Caracterización de los tiempos de gelificación de los polímeros

El tiempo de gelificación es una de las características más importantes de los polímeros. El tiempo de gelificación define el tiempo disponible en campo para la colocación del sistema antes de que la presión de colocación incremente significativamente. Para ello es necesario conocer el tiempo de colocación razonable que permita el bombeo seguro del polímero a través de los tubulares y el “wellbore”.

Procedimientos experimentales utilizados para la determinación del tiempo de gelificación. En el trabajo se utilizaron 3 métodos para medir los tiempos de gelificación. Un método particular en cada caso fue seleccionado dependiendo de los requerimientos de la temperatura de prueba.

5a.- Método del Viscosímetro Brookfield

Unos 40 cm³ del polímero específico fueron colocados en un cilindro graduado de 50 cc. El cilindro fue luego colocado dentro de un baño de aceite mineral precalentado y termoestáticamente controlado para alcanzar la temperatura de prueba. Adicionalmente se colocó 10 cc de aceite mineral en el tope de la muestra de polímero para prevenir la evaporación del mismo. La solución fue agitada a 20 rev/min con el viscosímetro Brookfield (Modelo DV-II+) con un spindle No.2, a las condiciones de prueba se monitoreó la viscosidad del polímero en función del tiempo. Este método define el tiempo de gelificación como el tiempo requerido para que el polímero empiece a viscosificarse. Si existe un incremento lineal de la viscosidad durante la reticulación entonces el punto de inflexión de la curva corresponde al inicio de la viscosificación y puede ser definido como el “tiempo de gelificación”.⁷ La **Fig.2** muestra un gráfico típico del cambio de la viscosidad con el tiempo para el Polímero-I (El tiempo de gelificación es aproximadamente de 14 horas a 185 °F). Los tiempos de gelificación usando este método fueron medidos hasta temperaturas de prueba de 200 °F.

5b.- Método del tubo sellado

Un tubo de borosilicato de 16 mm con tapa fue llenado con una muestra de polímero hasta aproximadamente un tercio de su volumen. El aire remanente del tubo fue purgado con nitrógeno y se enroscó la tapa sellando el mismo con silicona de alta temperatura. Un tapón adicional de teflón fue usado para asegurar la hermeticidad del sistema. El tubo fue colocado dentro de un recipiente metálico y el recipiente fue colocado luego dentro de un

horno precalentado a la temperatura de prueba. El recipiente metálico fue removido periódicamente del horno para chequear el tiempo de gelificación del polímero colocado en el tubo de prueba. Este método define el tiempo de gelificación como el tiempo requerido para que el gel alcance una determinada consistencia y como tal el resultado de la misma es función de la observación del investigador⁷. Generalmente la gelificación total del polímero ocurre en menos de una hora desde el instante en que el polímero empieza a gelificarse. Las medidas del tiempo de gelificación fueron efectuadas usando este método para el rango de temperaturas de 200 °F a 325 °F.

5c.- Método del Viscosímetro Brookfield PVS de alta presión

El Reómetro PVS de alta presión es un cilindro dinámico, un reómetro de velocidad de corte controlada que permite medidas de la viscosidad bajo condiciones de presión y temperatura y limitando los problemas típicos de evaporación (El viscosímetro Brookfield modelo DV-II+ tiene esta limitación). Aproximadamente 30 cc de la solución de polímero es colocada en el vaso de muestras del viscosímetro. Para las pruebas se utilizó el Bob/Spindle PVS-B5-D (BOB 1). El cilindro exterior del equipo es movilizado por un motor a una velocidad estable de 20 rev/min. Este método utiliza el mismo concepto de tiempo de gelificación del método del viscosímetro Brookfield (referirse a la **Fig. 2**). Este método de chequeo de los tiempos de gelificación fue utilizado para el rango de temperaturas de 200 °F a 375 °F

5d.- Resultados y Discusiones.

La disponibilidad de curvas de tiempo de gelificación para diferentes condiciones permite determinar los rangos de temperatura de aplicación de los polímeros dependiendo de las condiciones del reservorio tales como: profundidad, longitud del intervalo a tratar, condiciones de fondo de pozo, caudales de inyección de los fluidos de pre-flujo, programa de los tiempos de cierre después de la colocación del polímero, etc.¹

El tiempo de gelificación de los sistemas agrupados en el Polímero – I es corto a temperaturas mayores a 250 °F y no excede las 4 horas. Se estima que los cortos tiempos de gelificación son el resultado de la velocidad de reacción de los grupos de amina contenidos en la PEI con los grupos de ester/amida del polímero. Para hacer que este sistema de polímero sea aplicable a altas temperaturas se requiere bombear un pre-flujo para enfriar la temperatura de la zona de colocación a por lo menos 250 °F; de esta forma

se puede colocar el polímero en matriz antes de que se gelifique. Las **Fig.3** al **5** muestran los tiempos de gelificación del primer grupo de polímeros (Polímero – I) a diferentes temperaturas. Para este grupo de polímeros a temperaturas menores (< 200 °F) es necesario el uso de una alta concentración de reticulante (PEI) si se requieren tiempos de gelificación mas razonables. A altas temperaturas es necesario utilizar una concentración mayor del polímero base (PA_tBA) para obtener geles térmicamente más estables.

Las **Fig. 6** al **9** muestran las curvas del tiempo de gelificación del segundo grupo de polímeros (Polímero II) a diferentes temperaturas. Para esta familia de polímeros se obtuvieron excelentes tiempos de gelificación y geles de buena calidad en el rango de temperaturas de 250 °F a 350 °F. Para este sistema se cree que la reticulacion ocurre en la porción de acrilamida del polímero, esto basado en la asunción de que el co-polimero de 2-acrilamido-2-methylpropano Acido sulfónico/N,N-DMA no se reticula con la PEI. La extensión en los tiempos de gelificación a elevadas temperaturas es por lo tanto el resultado de la interferencia de de los grupos de acrilamida propano sulfonato y el dimetil acrilamida. Los tiempos de gelificación de este grupo de polímeros es dependiente del pH de las soluciones (Particularmente en le rango de 10 a 12) y de la variación de la salinidad del agua de mezcla.

El reemplazo de la PEI por la *d*-PEI (PEI modificado) permite obtener tiempos de gelificación excelentes hasta 400 °F. Las **Figs. 10** al **11** muestran las curvas de gelificación para el tercer grupo de polímeros (Polímero III). Se cree que la extensión en los tiempos de gelificación se debe a la conversión de alguno de los grupos amina de la PEI en amida. Antes de que ocurra la reticulacion los grupos amida deben de ser hidrolizados nuevamente a amina libre, resultando esto en el retardo del tiempo de gelificación. Al igual que en los casos anteriores el gel final obtenido para este grupo de polímeros es rígido y estable.

Las **Figs. 12** al **14** muestran las curvas del tiempo de gelificación del cuarto grupo de polímeros (Polímero – IV). La adición del acido poli-aminico al primer grupo de polímeros expande el rango de aplicación de este grupo entre 250 °F a 300 °F. En este sistema se cree que el acido poli-aminico forma un complejo con la PEI bloqueando de esta forma temporalmente los grupos amina y extendiendo los tiempos de gelificación. Al igual que en los casos anteriores de obtienen geles de buena calidad para este grupo.

La **Fig. 15** muestra la curva de los tiempos de gelificación del quinto grupo de polímeros (Polímero – V). Tal como se muestra en la figura se obtienen adecuados tiempos de gelificación en el rango de temperaturas de 300 °F a 350 °F mediante el reemplazo de la PEI con la Poliamina como reticulante.

La modificación del primer grupo de polímeros mediante la sustitución del polímero base, modificación del reticulante o la adición de un retardador expande el rango de aplicación del polímero comercialmente disponible, permitiendo de esta forma la eliminación de los pre-flujos y simplificando el diseño y la ejecución de los trabajos. En todos los caso se observaron geles de muy buena calidad. El tercer grupo de polímeros (Polímero – III) posee un rango de temperaturas de aplicación más amplio.

6.- Pruebas Dinámicas de Flujo en Bancos Empacados

Se condujeron pruebas para evaluar la efectividad de los polímeros para limitar la permeabilidad relativa del agua y para observar la estabilidad térmica de los mismos a elevadas temperaturas y por tiempos largos.

6a.- Modelo Físico para la prueba de Laboratorio. El sistema experimental fue diseñado para efectuar pruebas de flujo extendidas en 3 bancos empacados por tiempos largos y a condiciones de alta presión y temperatura tales como las del reservorio. Inicialmente se inyectó agua y kerosene en los bancos empacados, estos fluidos fueron inicialmente filtrados a través de un filtro de 2.0 micrones para remover cualquier partícula de las soluciones de polímero. Después de fluir los mismos a través de una válvula check, el agua y el kerosene fueron fluidos a través de una tubería continua colocada en un baño de calentamiento para alcanzar la temperatura de prueba.

En los experimentos se usaron registradores de presión diferencial que registraron la caída de presión a lo largo del núcleo y para ello se usó un Honeywell Smart Box. Dos registradores de presión con diferentes rangos se usaron en la prueba para tener una mejor calidad de lectura y precisión (rangos de presión de 0 a 100 psi y de 0 a 3000 psi.)

Después de fluir a través de los bancos empacados se disminuyó la temperatura del fluido forzando el mismo a través de una tubería continua de enfriamiento. Finalmente, el fluido sale del sistema a través de un regulador de presión (“Backpressure”) seteado aproximadamente a 200 psi.

6b.- Condiciones de la Prueba. Los parámetros establecidos para la prueba tales como gradientes de presión, temperatura y caudales corresponden a los valores típicos encontrados en aplicaciones a alta temperatura:

- **Bancos Empacados con arena:** Arena fue empacada en tubos de Monel de 21.5 cm de largo y 1.5 cm de diámetro. Las **Tabla 1** muestra las formulaciones usadas para empacar los tubos de Monel. Arena Oklahoma No.1 fue usada colocada en un saber de prueba para obtener arena con rango de mallas de 70-170. Se adicionó salmuera al 2% KCL a la mezcla para prevenir que la sílica fluor y la bentonita se entremezclen.

- **Temperatura:** Las temperaturas de tratamiento y prueba variaron dependiendo del tiempo de gelificación del polímero evaluado hasta un máximo de 375 °F.
- **Contra Presion:** 200 psi
- **Caudales de prueba:** Diferentes caudales de flujo fueron usados dependiendo de la etapa del experimento tal como se muestra en la **Tabla 2**.
- **Desplazamiento del Agua:** 2% KCl
- **Desplazamiento del petróleo:** Kerosene

6c.- Fases del Experimento. Todas las pruebas fueron efectuadas en 3 fases:

6c.1.- Preparación del núcleo

Los tubos empacados fueron saturados con agua a la temperatura de prueba, El daño de la formación por la interacción de la arcilla y el agua fue eliminada mediante el uso de una salmuera al 2% KCL. El agua fue fluida hasta obtener valores estables de caída de presión y se registro este valor para calcular la permeabilidad absoluta del banco empacado. Seguidamente se inyectoro 25 cc de kerosene a la misma temperatura de prueba. Finalmente se inyectoro salmuera al 2% KCL hasta conseguir la condición de saturación residual de hidrocarburo. A esta condición se calculo la permeabilidad efectiva al agua a la condición de saturación residual de hidrocarburo k_{wro} La permeabilidad efectiva al agua k_{wro} a la condición de saturación residual de hidrocarburo y la “permeabilidad efectiva del tratamiento” fueron calculados usando la ecuación de flujo de Darcy (**Eq.1**)

$$K = \frac{q \mu}{A} \frac{L}{\Delta P} \dots\dots\dots(1)$$

Donde K es la permeabilidad en mD, q es el caudal de flujo en cc/min, A es el área transversal del banco de arena en cm^2 , L es la longitud del banco de arena en cm y ΔP es la presión diferencial a los largo del banco empacado en psi. Se inyectoro suficiente agua en la prueba para obtener valores estables de flujo, a esta condicion el banco empacado se considero que estaba listo para el tratamiento.

6c.2.- Saturación con el polímero y periodo de cierre

Diez volúmenes porales del polímero específico fueron inyectados dentro del banco empacado en la dirección normal de flujo. Dependiendo de la temperatura y el tiempo de

gelificación del polímero a la temperatura de prueba, la temperatura de tratamiento fue reducida para permitir adecuados tiempos de gelificación y evitar la gelificación prematura del polímero durante la colocación. Este paso es importante principalmente para medir la estabilidad térmica del primer grupo de polímeros (Polímero I) que requieren una etapa de enfriamiento antes de su colocación.

Al final del periodo de colocación del polímero el banco de arena se mantuvo estático durante la noche para permitir la gelificación mientras se calentaba el sistema a la temperatura original de la prueba a una velocidad de 20 oF/hr. Las celdas empacadas fueron luego mantenidas a la temperatura de prueba para observar la efectividad del mismo una vez que expone el sistema a altas temperaturas.

6c.3.- Evaluación de la efectividad de los tratamientos

Esta fase de la pruebas tuvo dos objetivos. El primero fue la determinación de la permeabilidad tratando de fluir agua a través de núcleo a la misma presión diferencial usada antes del tratamiento (Este valor fue registrado cuando se midió la k_{wro}). La presión diferencial fue posteriormente incrementada en forma gradual en rampas de 10 psi hasta obtener un flujo medible, los incrementos de presión fueron mantenidos por espacio de 10 minutos

El segundo objetivo fue evaluar las propiedades sellantes de cada polímero a tiempos extendidos y a la temperatura de prueba. El objetivo de la prueba extendida de flujo fue evaluar la efectividad del polímero para reducir la permeabilidad en función del tiempo. El porcentaje de reducción de la permeabilidad (PPR) es calculada usando la **Eq. 2**:

$$PPR = 100 \left(1 - \frac{K_f}{K_i} \right) \dots\dots\dots(2)$$

Donde i indica la permeabilidad inicial a las condiciones de saturación residual de hidrocarburo y f indica la permeabilidad final después que el banco de arena fue tratado con polímero. Cada semana se repitió el procedimiento descrito en el primer objetivo de esta fase, reportandose los nuevos valores de permeabilidad retenida.

6.d.- Resultados y Discusiones. Cuatro experimentos de pruebas dinámicas de flujo en bancos empacados fueron realizados para evaluar cada polímero (El Polímero V no fue evaluado). La **Tabla 3** una descripción detallada de la composición del fluido usado para cada polímero. La **Tabla 4** muestra un resumen de los resultados de las pruebas de flujo y la efectividad de los polímeros en reducir la permeabilidad a altas temperaturas. Durante las pruebas de flujo en bancos empacados, cada polímero mostró propiedades de fácil colocación o bombeado y una buena capacidad para reducir la permeabilidad del agua. La permeabilidad efectiva al agua fue reducida significativamente cuando el polímero se gelificó en el medio poroso. La presión diferencial fue incrementada gradualmente hasta un máximo de 100 psi y no se observó el flujo del agua (100% de reducción en la permeabilidad).

La **Fig. 16** muestra los resultados de las pruebas extendidas de flujo. Los resultados de las pruebas de envejecimiento muestran que los polímeros son efectivos para reducir la permeabilidad efectiva del agua a 350 °F por periodos de tiempo largos o razonables. El Polímero-I a 350 °F muestra un PPR de aproximadamente 88% para un periodo de prueba de un año. Los Polímeros III y Polímeros IV están siendo todavía evaluados todavía y han mostrado una mejor capacidad de reducción de la permeabilidad efectiva al agua en comparación al Polímero I y Polímero II. La estabilidad térmica del Polímero V por su parte será evaluada en el futuro. El Polímero-III permite la extensión del rango de temperaturas de aplicación hasta 375 °F sin el uso de pre-flujos para enfriar la formación.

6.e.- Observaciones del Laboratorio. Las pruebas de flujo utilizando tubos empacados son los mejores métodos de evaluación en comparación al uso de núcleos para la evaluación de los a altas temperaturas. Al inicio del estudio se propuso el uso de núcleos para la evaluación de los polímeros ¹². Sin embargo; los núcleos presentan la desventaja del colapso de la presión del entorno de la prueba por la pérdida de sello de las camisas de silicona a 350 °F. En numerosas ocasiones las camisas de silicona fueron remplazadas cuando su composición química fue alterada debido a la alta temperatura, la interacción química con el petróleo, el polímero mismo o la combinación de ambos. Debido al cambio repetitivo de las camisas de silicona los resultados de las pruebas efectuadas podrían no ser representativos para evaluar la verdadera capacidad de sello de los polímeros. Los autores decidieron eliminar la presión del entorno (overburden) de la prueba mediante el uso de tubos de Monel empacados en lugar de núcleos. La **Fig.17**

muestra una comparación de los resultados obtenidos usando tubos empacados y núcleos. Los resultados obtenidos con los núcleos enmascaran la efectividad del Polímero-I como sellante efectivo y la estabilidad térmica del mismo a 350 °F.

7.- Conclusiones

Basado en los resultados del presente estudio y presentados en este artículo técnico se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- El Polímero-I que usa un sistema comercialmente disponible de polímero base puede proveer sello efectivo por largo tiempo a altas temperaturas de hasta 350 °F.
- Los sistema Polímero-I al Polímero-IV muestran una excelente capacidad para reducir la permeabilidad al agua y al mismo tiempo muestran una excelente estabilidad térmica en las prueba de flujo. En todos los caso no se observo problemas de inyectividad. La **Tabla V** resume los rangos de temperatura de aplicación de cada polímero.
- El PArBA reticulado con d-PEI tiene adecuados tiempos de gelificación en el rango de temperaturas de 250 oF a 400 oF. Este sistema posee el rango de aplicación mas amplio y reduce excelentemente la permeabilidad del agua hasta una temperatura de 375 oF.
- Las pruebas dinámicas de flujo en bancos empacados son los métodos de evaluación mas preferidos en comparación al uso de núcleos para la evaluación de la eficiencia de los polímeros a altas temperaturas; esto debido a los problemas asociados con el colapso de las camisas de presurización empleadas en los núcleos.
- El entendimiento de la dependencia del tiempo de gelificación de los diferentes parámetros tales como la concentración del polímero, concentración del sistema reticulante, concentración del retardador, salinidad del agua de mezcla y/o pH de la solución polimérica permite la selección del adecuado polímero para atacar el problema especifico en condiciones de alta temperatura. De otro lado los tiempos de gelificación necesitan ser monitoreados en forma simultánea.

Las pruebas de envejecimiento y permeabilidad retenida del los Polímeros III y IV están en proceso de ejecución y serán publicados una vez que sean terminados.

8.- Nomenclatura

<i>A</i>	Area transversal, cm ²
<i>AMPSA</i>	Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acido
<i>d</i>	Diametro, cm
<i>d-PEI</i>	Polietilenimina Derivada
<i>K</i>	Permeabilidad, mD
<i>K_f</i>	Permeabilidad final, mD
<i>K_i</i>	Permeabilidad inicial, mD
<i>KCl</i>	Cloruro de Potasio
<i>k_{wro}</i>	Permeabilidad efectiva al agua medida a la saturación residual de hidrocarburo, mD
<i>L</i>	Longitud del nucleo, cm
<i>N, N-DMA</i>	N, N-dimethyl acrilamida
<i>PA</i>	Poliamina (Reticulante)
<i>PAA</i>	Poli-amino acido (Retardador)
<i>PA_tBA</i>	Poliacrilamida t-butyl acrilato
<i>PEI</i>	Polietilenimina
<i>PPR</i>	Porcentaje de reducción de la permeabilidad
<i>Q</i>	Caudal de flujo, cc's/min
<i>t</i>	Tiempo, dias
<i>T</i>	Temperatura, °F
<i>ΔP</i>	Caída de presión a través del núcleo, psi

Símbolos Griegos

<i>Δ</i>	Cambio, caída
<i>ΔP</i>	Caída de presión a través del núcleo, psi
<i>μ</i>	Viscosidad, cP

Subíndices

<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Inicial
<i>o</i>	Petróleo
<i>w</i>	Agua

9.- Referencias

1. Halliburton, “*Conformance Technology Manual*,” Halliburton Energy Services Publication F-3373. Houston, Texas, 106 pages, 1996.
2. Curtice, R. and Dalrymple, E.: “*Just the cost of doing business?*” *World Oil Magazine*, Volume 225, No. 10. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, October 2004, pages 77-78.
3. Dalrymple, D., Tarkington, J. and Hallock, J.: “*A Gelation System for Conformance Technology*,” paper SPE 28503 presented at the 1994 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, 25-28 September.
4. Prada, A., Civan, F. and Dalrymple, D.: “*Evaluation of Gelation Systems for Conformance Control*,” paper SPE 59322 presented at the 2000 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 21-23 March.
5. Sydansk, R.: “*Acrylamide-Polymer/Chromium (III) Carboxylate Gels for Near-Wellbore Matrix Treatments*,” paper SPE/DOE 20214 presented at the 1990 Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 22-25 April.
6. Bartosek, M., Mennella, A. and Lockhart, T.: “*Polymer Gels for Conformance Treatments: Propagation of Cr(III) Crosslinking in Porous Media*,” paper SPE/DOE 27828 presented at the 1994 SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 17-20 April.
7. Hardy, M., Botermans, W. and Smith, P.: “*New Organically Crosslinked Polymer System Provides Competent Propagation at High Temperature in Conformance Treatments*,” paper SPE 39690 presented at the 1998 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 19-22 April.
8. Albonico, P., Bartosek, M., Malandrino, A., Bryant, S., and Lockhart, T.: “*Studies on Phenol-Formaldehyde Crosslinked Polymer Gels in Bulk and in Porous Media*,” paper SPE 28983 presented at the 1995 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, 14-17 February.
9. Moradi-Araghi, A.: “*Application of Low-Toxicity Crosslinking Systems in Production of Thermally Stable Gels*,” paper SPE 27826 presented at the 1994 SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 17-20 April.
10. Reddy, B.R., Eoff, E., Dalrymple, D., Black, K., Brown, D. and Rietjens, M.: “*A Natural Polymer-Based Crosslinker System for Conformance Gel Systems*,” paper SPE 75163 presented at the 2002 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 13-17 April.

11. Vasquez, J., Civan, F., Shaw, T., Dalrymple, E., Eoff, L., Reddy, B.R., and Brown, D.,
“Laboratory Evaluation of Conformance Polymer Systems,” paper SPE 80904 presented at the
2003 SPE Production and Operations Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 18-
21 February.
12. Vasquez, Julio, Dalrymple, E., Dwyann, E., Eoff, Larry, and Reddy, B.R.: “Development and
Evaluation of High-Temperature Conformance Polymer Systems,” paper 93156, presented at
the 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, U.S.A,
2-4 February.

10.- Anexos

Tabla 1—Composicion del Banco de Arena

Componente	Cantidad
Arena Oklahoma No.1	97 g
Silica flour	1.5 g
Bentonita	1.5 g
Salmuera 2% KCl	2.0 mL

Tabla 2—Caudales Tipicos Para las Pruebas de Flujo en Bancos

Fase	Caudal (cc/min)
Saturacion de Agua	10
Saturacion de Petroleo	10
Saturacion del Polimero	2
Evaluacion de la Efectividad del Polimero	2
Llenado de Lineas y Limpieza del Sistema	30

Tabla 3—Composicion de los Polimeros para las Pruebas Dinamicas de Flujo en Bancos

Sistema de Polimero	Formulacion
I	7% active PAtBA, 1.32% active PEI, 2% KCl
II	7% active A/AMPSA/N,N-DMA, 2% active PEI, 10% KCl
III	7% active PAtBA, 2% active <i>d</i> -PEI, 2% KCl
IV	7% active PAtBA, 0.65% active PEI, 2% active PAA, 2% KCl

Table 4—Sumarion de las Pruebas Dinamicas de Flujo a Alta Temperatura en Bancos Empacados

Sistema de Polimero	I	II	III	IV
Temperatura de Prueba, °F	350	350	375	350
Temperature de Tratamiento, °F	175	300	375	300
Permeabilidad Absoluta al Liquido, mD	547.7	951.3	734.5	852.2
Permeabilidad Efectiva al Agua a S _{or} , mD	234.2	331.7	314.8	395.8
Permeabilidad Final, mD	0.49	0	0	0
Reduccion de la Permeabilidad, %	99.8	100	100	100

Tabla 5—Rangos de Temperatura de Aplicacion

Sistema de Polimero	Tiempos de Gelificacion Adecuados	Estabilidad Termica
I	175 to 250°F	Hasta 350°F
II	250 to 350°F	Hasta 350°F
III	250 to 400°F	Hasta 375°F
IV	250 to 300°F	Hasta 350°F
V	300 to 350°F	-

^aPara cada polimero y de acuerdo a capacidad de desarrollar adecuados tiempos de gelificacion y estabilidad termica.

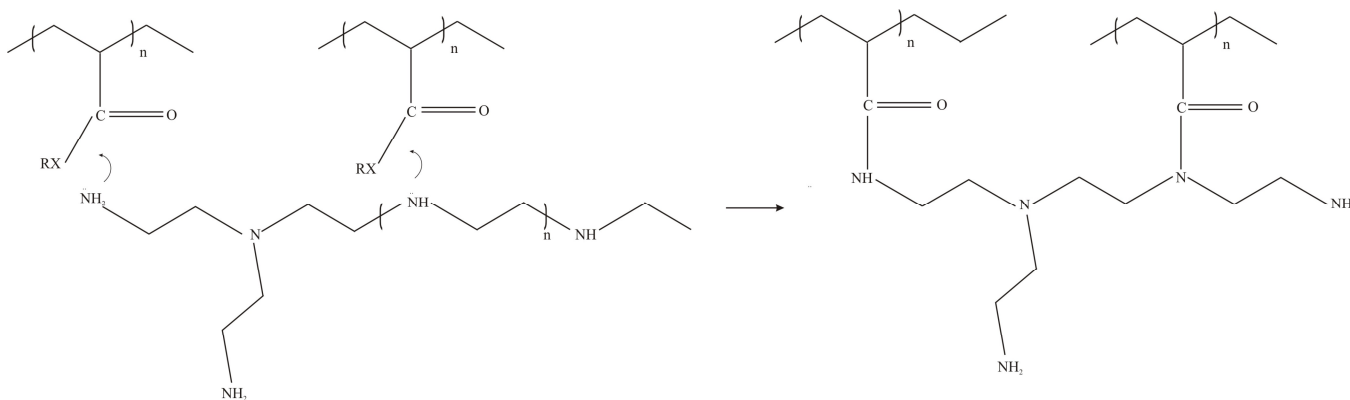


Fig. 1—Mecanismo General de Reticulacion de los polimeros (X = O, N; R = C(CH₃)₃, C(CH₃)₂, NH₂, CH₂SO₃H, N(CH₃)₂).

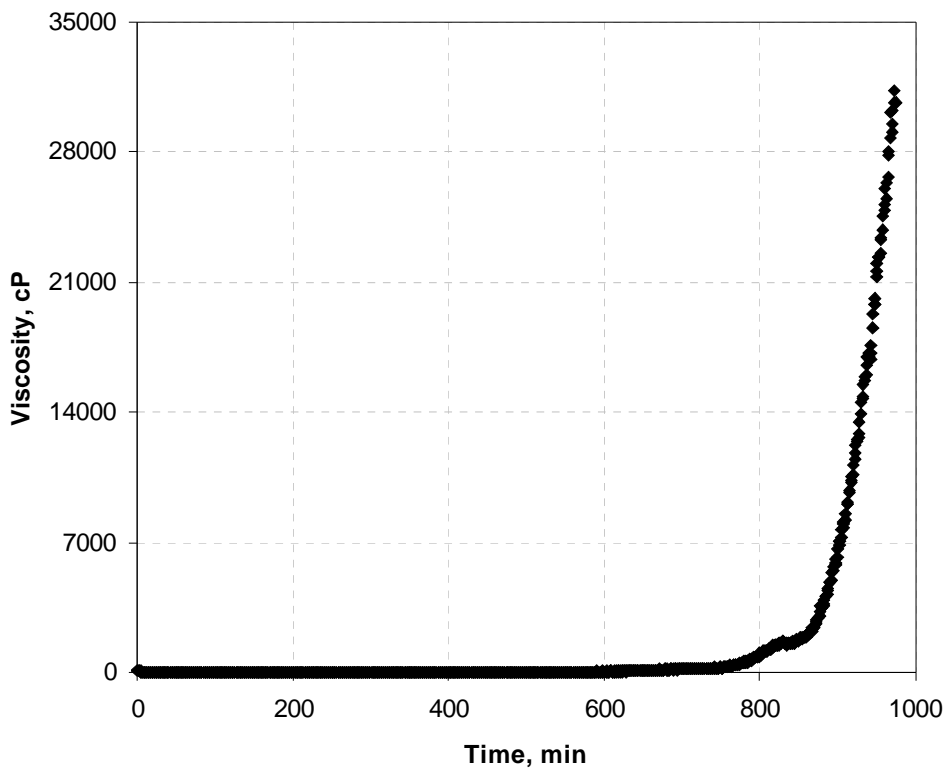


Fig. 2—Curva de Tiempo de Gelificación (Sistema de Polímero-I: 7% activo PAtBA, 1.5% activo PEI, en 7% KCl; el tiempo de gelificación es aproximadamente 14 horas a 185°F).

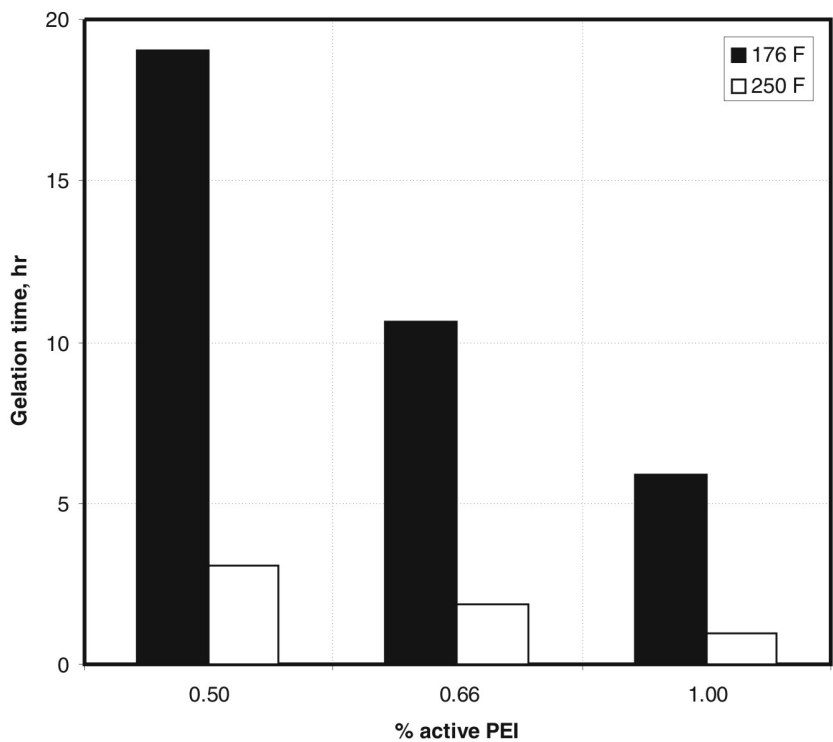


Fig. 3—Polímero-I, PAtBA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. concentración de reticulante a diferentes temperaturas (7% activo PAtBA, en 2% KCl).

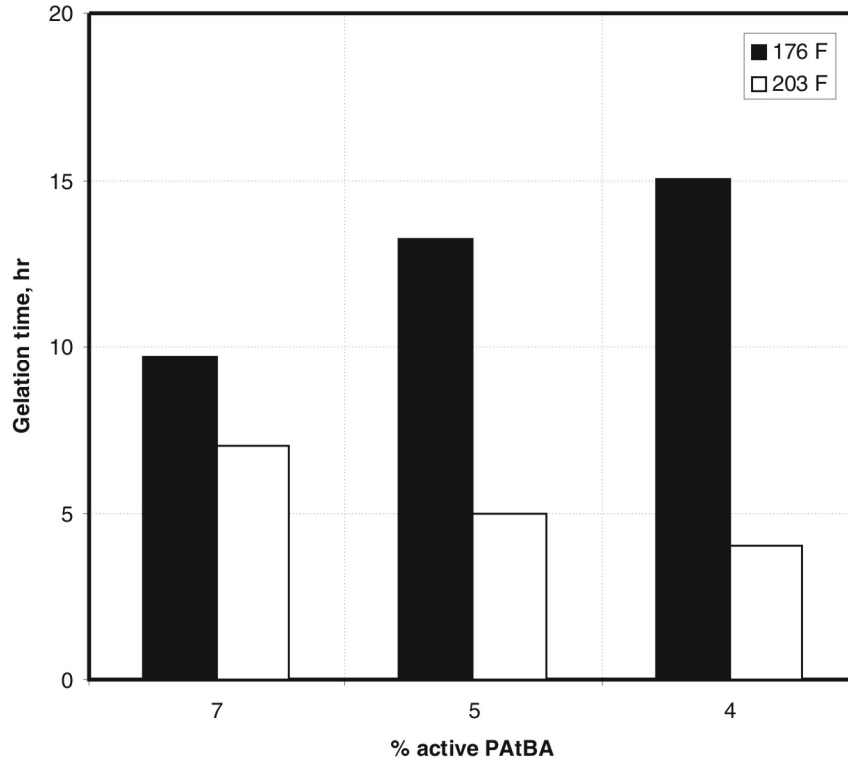


Fig. 4—Polímero-I, PAtBA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. Concentración de polímero a diferentes temperaturas (1% activo PEI, en 2% KCl).

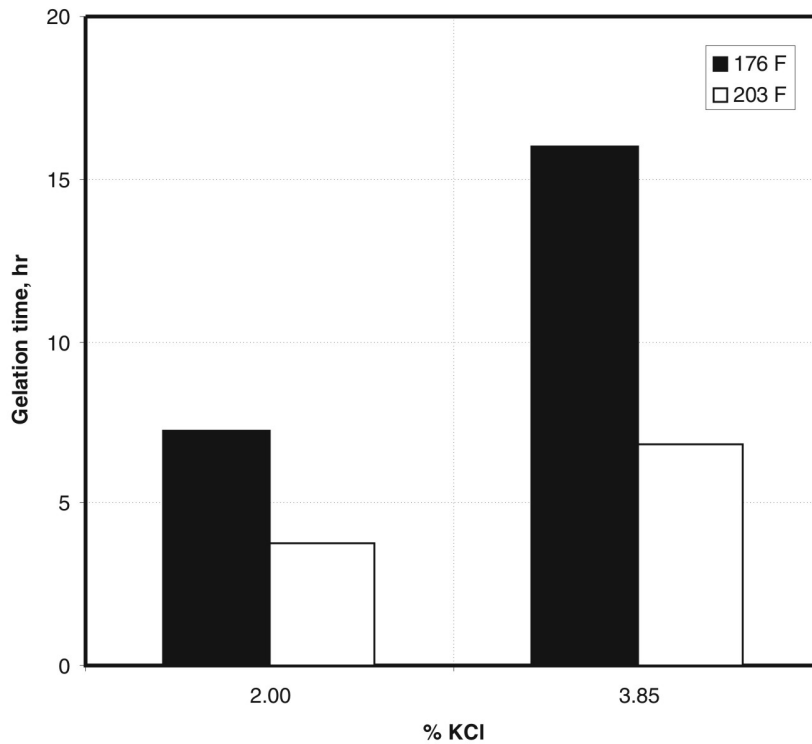


Fig. 5—Polímero-I, PAtBA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. salinidad del agua de mezcla a diferentes temperaturas (5% activo PAtBA, 1% activo PEI).

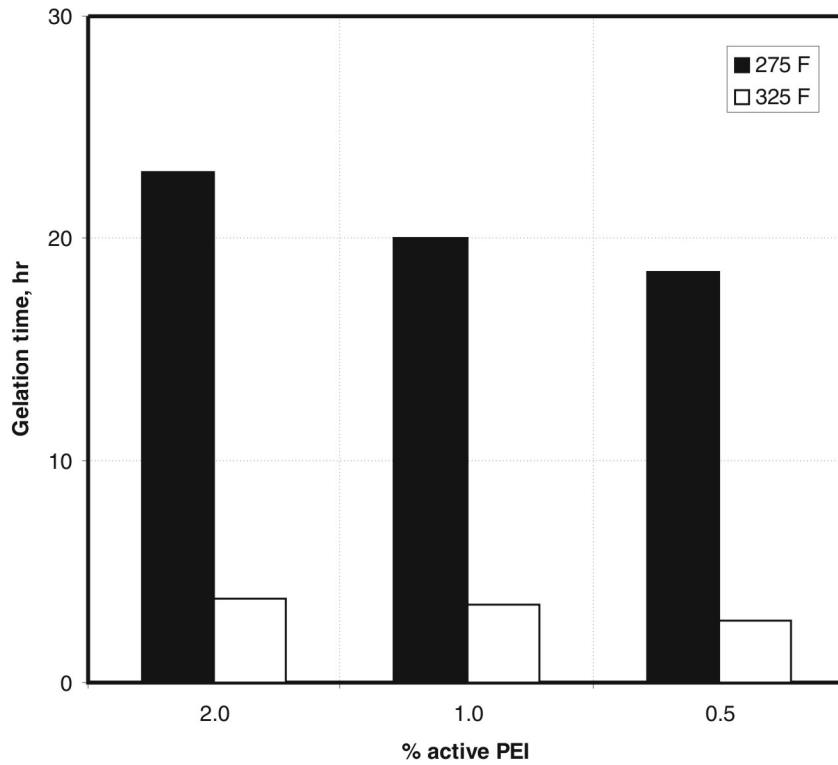


Fig. 6—Polímero-II, Acrilamida/AMPSA/N, N-DMA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. concentración del reticulante a varias temperaturas (7% activo Acrilamida/AMPSA/N,N-DMA, en 10% KCl, pH = 11).

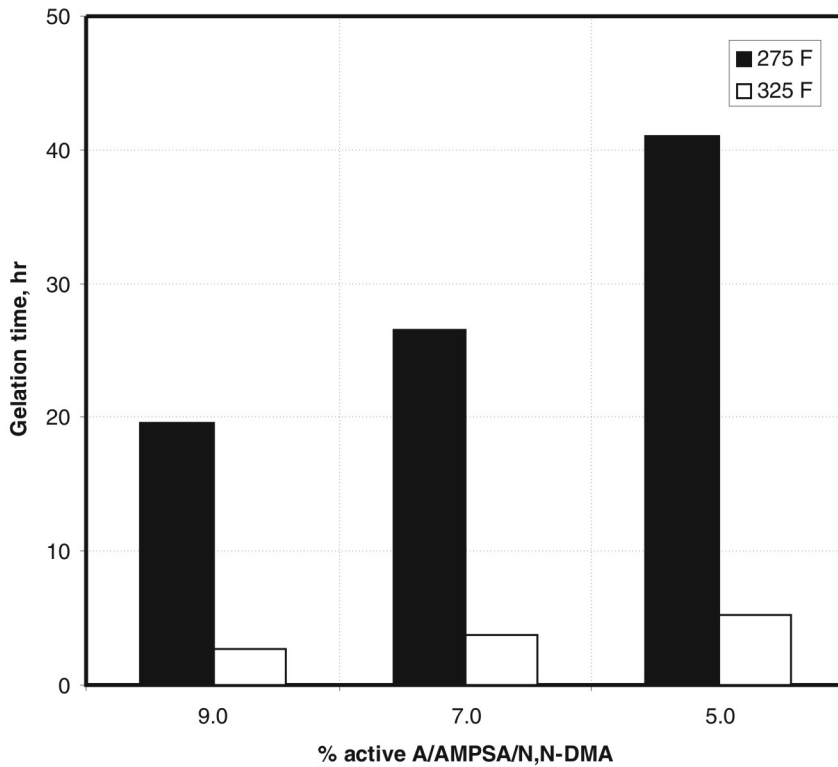


Fig. 7—Polímero-II, Acrilamida/AMPSA/N, N-DMA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. Concentración del polímero a diferentes temperaturas (2% activo PEI, en 10% KCl, pH = 11).

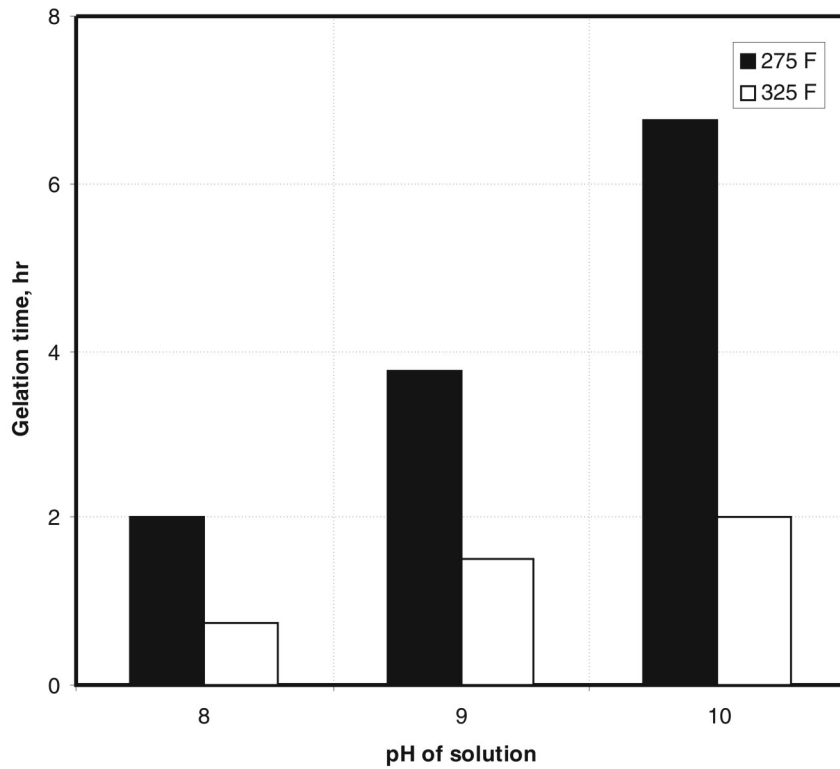


Fig. 8—Polímero-II, Acrilamida/AMPSA/N, N-DMA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. pH de la solución a diferentes temperaturas (7% activo Acrilamida/AMPSA/N,N-DMA, 2% activo PEI, en 10% KCl).

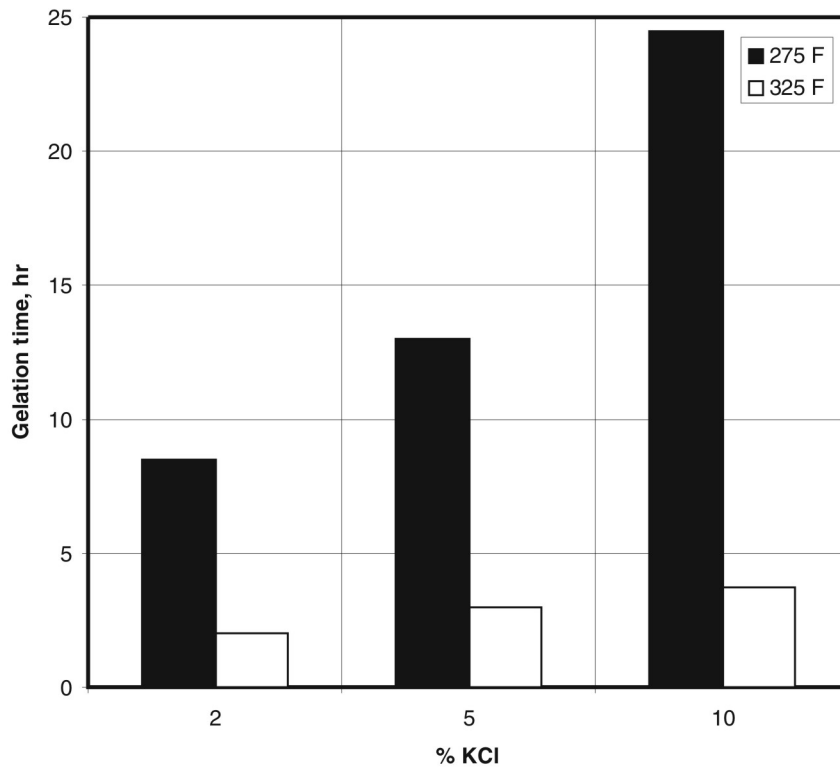


Fig. 9 —Polímero-II, Acrilamida/AMPSA/N, N-DMA reticulado con PEI: Tiempo de gelificación vs. salinidad del agua de mezcla a diferentes temperaturas (7% activo Acrilamida/AMPSA/N,N-DMA, 2% activo PEI, pH = 11).

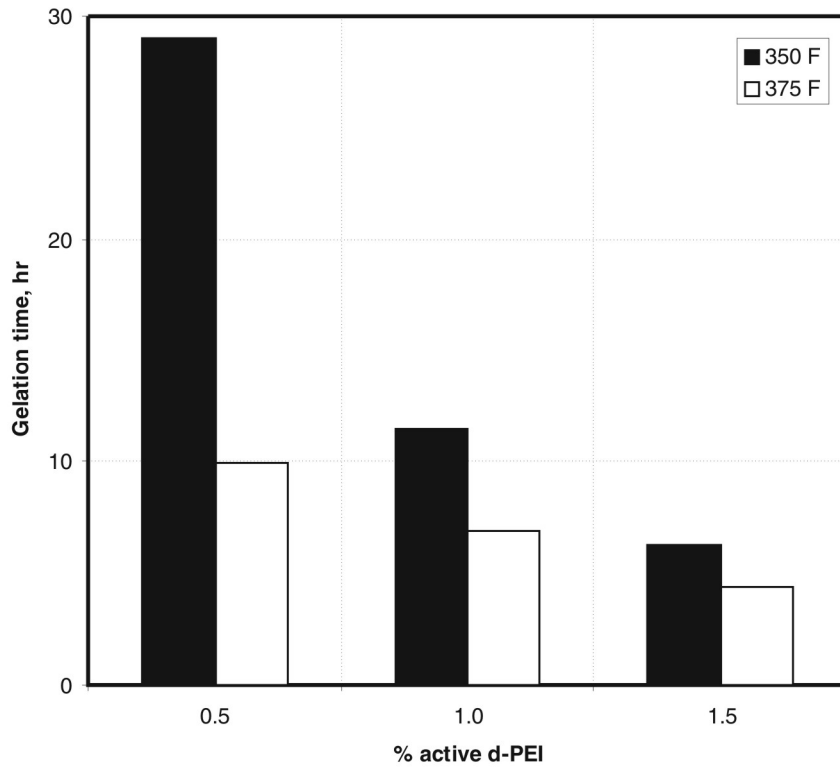


Fig. 10—Polímero-III, PAtBA reticulado con *d*-PEI: Tiempo de gelificación vs. concentración del reticulante a diferentes temperaturas (7% activo PAtBA, en 2% KCl).

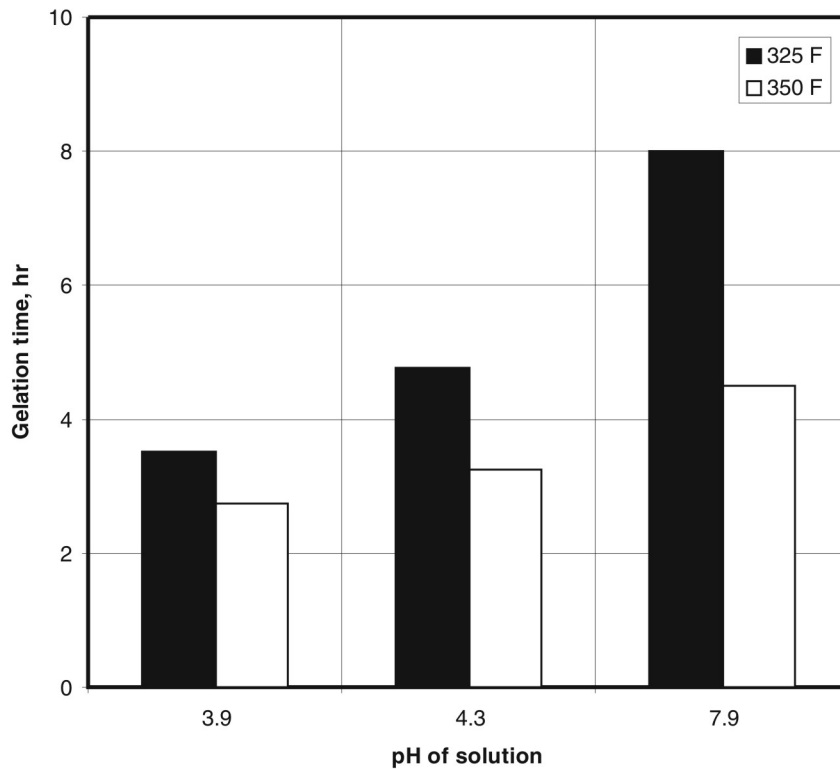


Fig. 11—Polímero-III, PAtBA reticulado con *d*-PEI: Tiempo de gelificación vs. pH de la solución a diferentes temperaturas (7% activo PAtBA, 2% activo *d*-PEI, en 2% KCl).

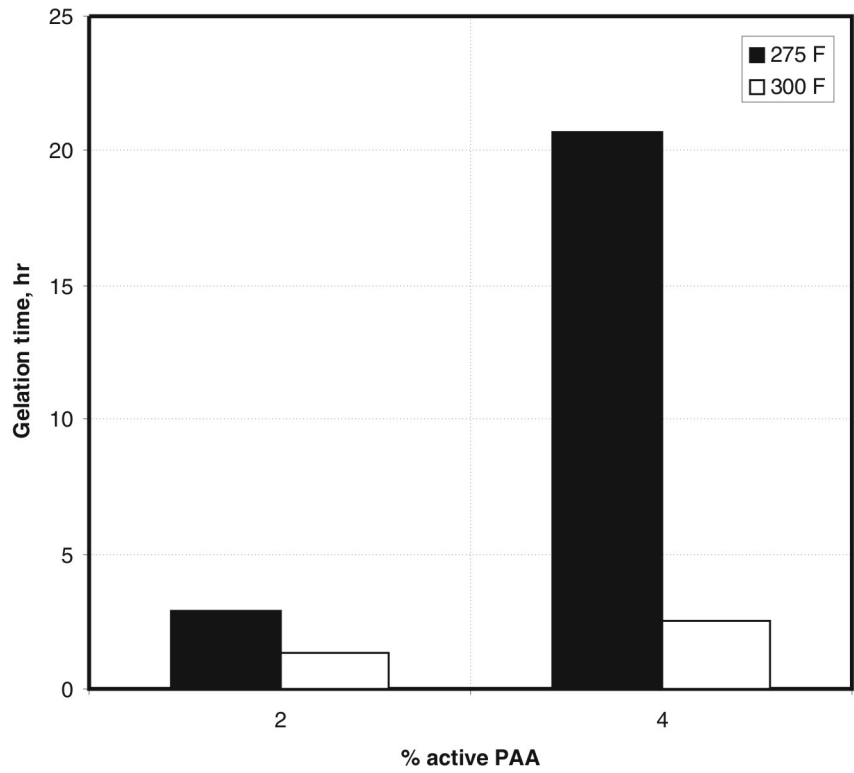


Fig. 12—Polímero-IV, PAtBA reticulado con PEI + ácido poli amino: Tiempo de gelificación vs. Concentración del retardador a diferentes temperaturas (7% activo PAtBA, 0.65% activo PEI, en 2% KCl).

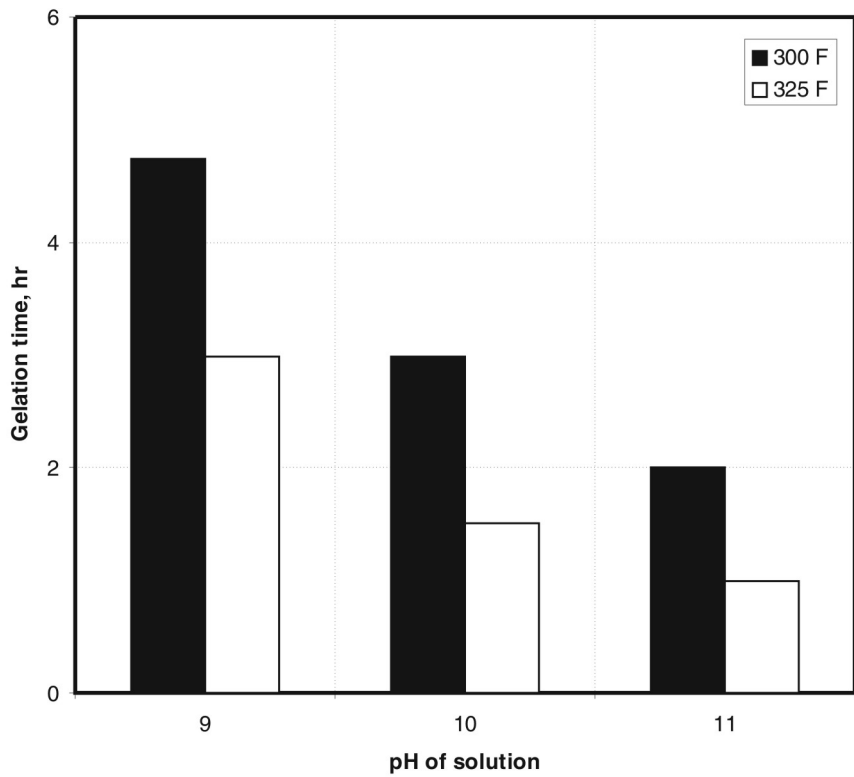


Fig. 13—Polímero-IV, PAtBA reticulado con PEI + ácido poli amino: Tiempo de gelificación vs. pH de la solución a diferentes temperaturas (7% activo PAtBA, 0.65% activo PEI, 2% ácido poli amino, en 1% KCl).

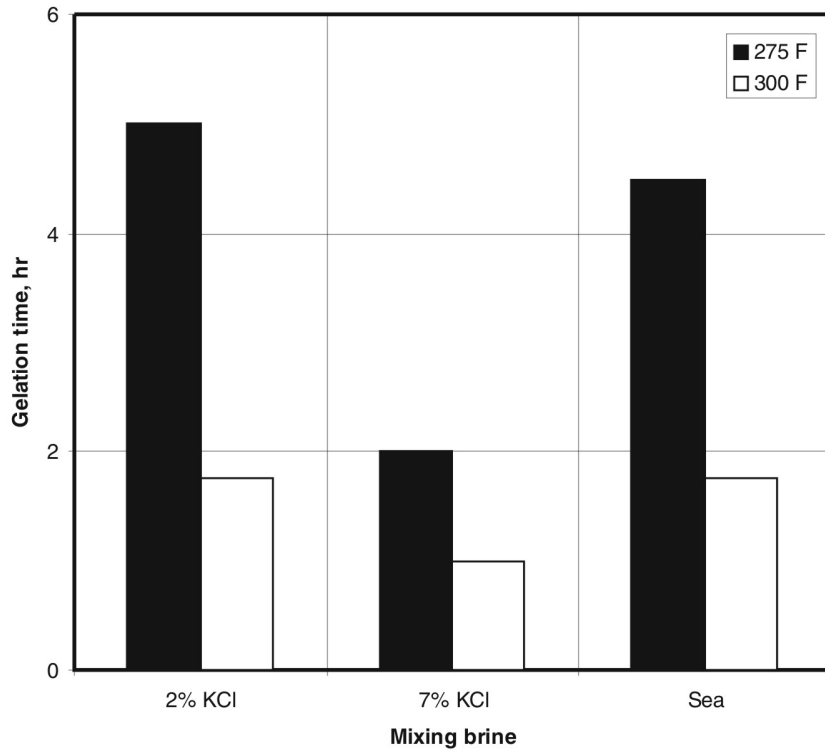


Fig. 14—Polímero-IV, PA_tBA reticulado con PEI + ácido poli amino: Tiempo de gelificación time vs. salinidad del agua de mezcla a diferentes temperaturas (7% activo PA_tBA, 0.65% activo PEI, 2% ácido poli amino).

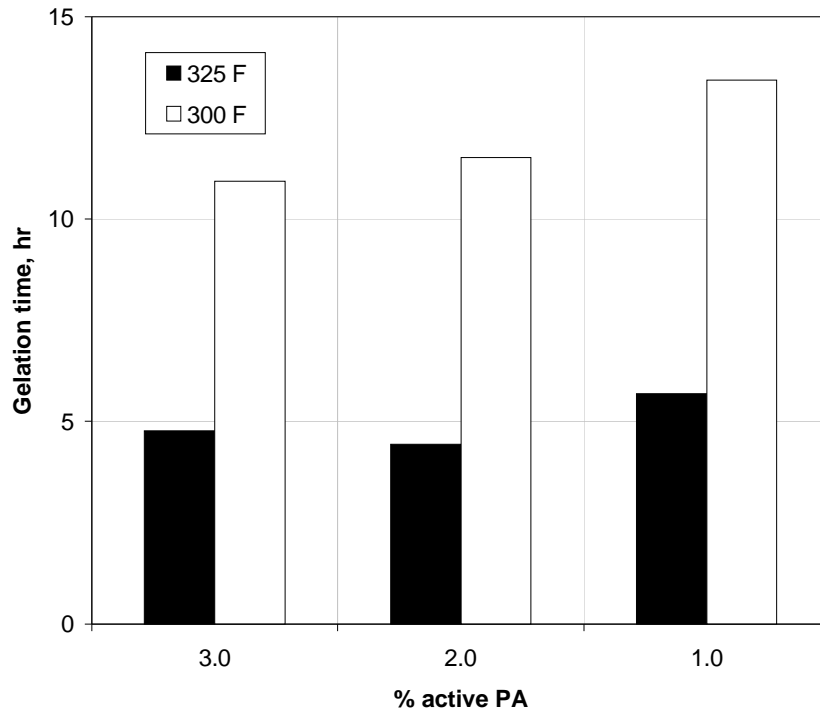


Fig. 15—Polímero-V, PA_tBA reticulado con poliamina (PA): Tiempo de gelificación vs. concentración de reticulante a diferentes temperaturas (7% activo PA_tBA, en 2% KCl).

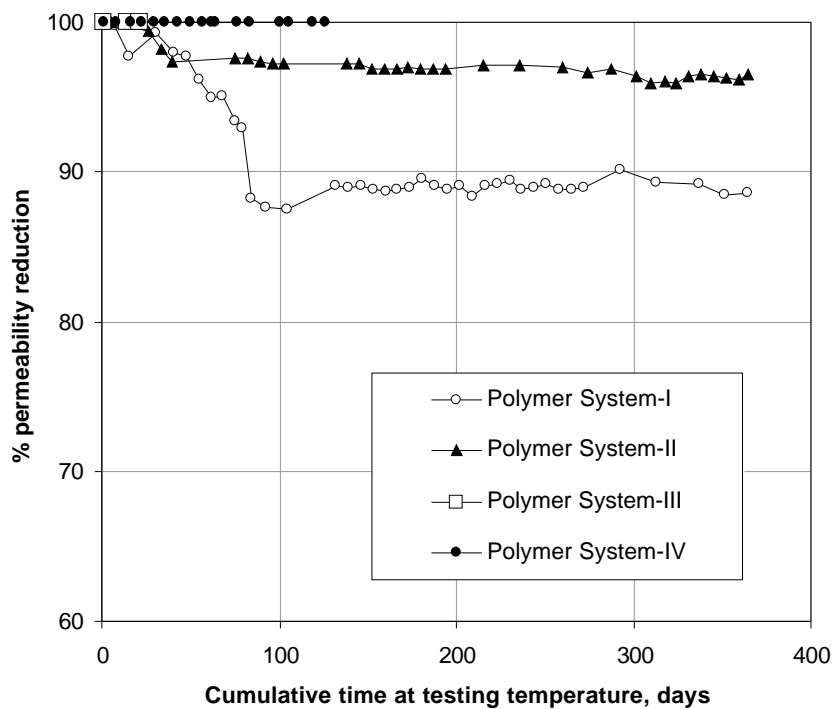


Fig. 16—Sumario de las pruebas de envejecimiento (El banco empaquetado y tratado con el Polímero-III fue evaluado solo por 15 días a 375°F).

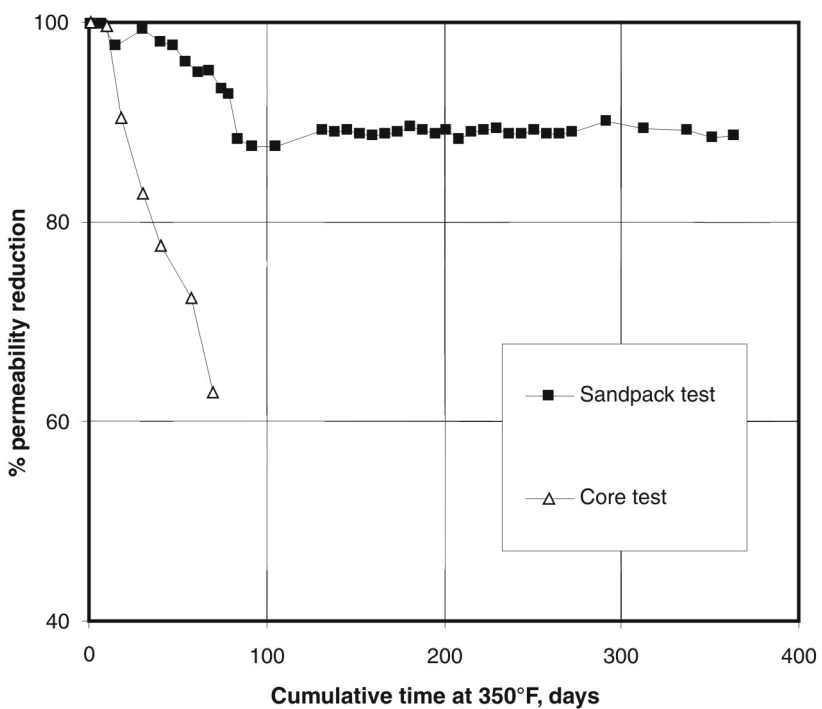


Fig. 17—Polímero-I, PAAtBA reticulado con PEI: Pruebas comparativas de envejecimiento en banco empaquetado y núcleo (7% activo PAAtBA, 1.32% activo PEI, en 2% KCl a 350°F).