

ANÁLISIS DE UNA POLIACRILAMIDA ASOCIATIVA PARA SER APLICADA EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

Laura Fernández, Nicolás Seibel, César Mesquida, Sergio Abrigo
 Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.
 laura.fernandez@fain.uncoma.edu.ar; fernanlg@yahoo.com

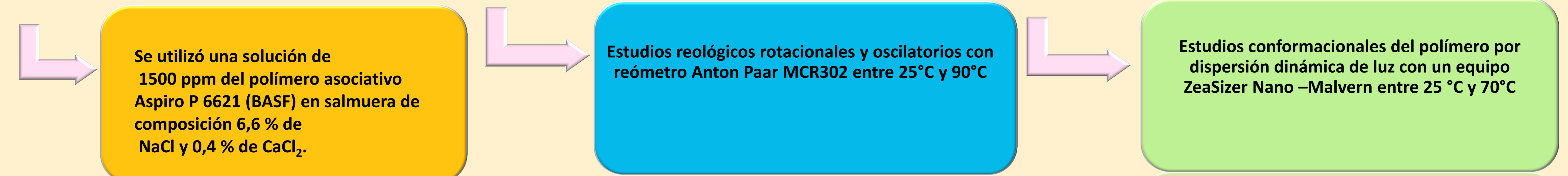
OBJETIVOS

Los procesos de recuperación mejorada de petróleo en los que se inyectan poliacrilamidas como agentes viscosificantes en el agua de inyección (CEOR), están siendo contemplados en los yacimientos maduros de nuestro país. Las poliacrilamidas lineales son las más utilizadas, pero altas temperaturas de reservorio y elevadas concentraciones de iones bivalentes en el agua de inyección producen su degradación, disminuyendo su viscosidad. Este trabajo analiza el comportamiento reológico e hidrodinámico de una poliacrilamida asociativa en dicho escenario, con el objeto de abrir su horizonte de aplicación en reemplazo de las lineales.

I. INTRODUCCIÓN

Las poliacrilamidas asociativas (PA) si bien son conocidas, intentan ingresar como nuevos productos en la industria petrolera en proyectos de recuperación mejorada (Chemical Enhanced Oil Recovery, CEOR). Sin embargo, previo al estudio de interacción roca-fluido, el fluido debe cumplir con numerosos tests (filtración, estabilidad, degradación) para que el producto sea candidato para su inyección, los cuales están íntimamente relacionados a su comportamiento reológico y a su tamaño en las condiciones de salinidad y temperatura del reservorio. En la actualidad, se inyectan poliacrilamidas lineales (PL), pero altas temperaturas de reservorio y elevadas concentraciones de iones bivalentes en el agua de inyección producen su degradación, disminuyendo su viscosidad. La estructura química de las PA es muy diferente de las PL y como consecuencia presentan un comportamiento totalmente distintivo en salmueras y ante esfuerzos de corte, fenómeno que se produce cuando atraviesan las gargantas porales de la roca reservorio. Las PA están conformadas por una cadena hidrofílica, modificada con grupos hidrófobos en los extremos (telequélidos) o a lo largo de la cadena (tipo combinado o multiuniones), que se caracterizan por su agregación cuando se los disuelve en disolventes de alta constante dieléctrica. Este trabajo centra su interés en el estudio del comportamiento reológico (modo rotacional y oscilatorio) y análisis de cambios conformacionales de una poliacrilamida asociativa (PA) en dichos escenarios, para analizar si es candidata de ser aplicada en estos procesos.

II. MATERIALES Y MÉTODOS



III. RESULTADOS

Reología: La Fig.1.a presenta los resultados del comportamiento reológico en modo rotacional ante un aumento de la temperatura. Puede notarse que para una temperatura especificada, el comportamiento reológico depende del rango de la tasa de corte ($\dot{\gamma}$) aplicado. A tasas de corte bajas ($0,1$ a 10 s^{-1}) se observa que el fluido se comporta como newtoniano. Dependiendo de la temperatura, a partir de una determinada tasa de corte ($\dot{\gamma}_p$) en el rango 10 a 250 s^{-1} , la solución disminuye su viscosidad manifestando un comportamiento pseudoplástico, el cual perdura hasta alcanzar una tasa crítica ($\dot{\gamma}_c$), por encima de la cual se comporta como dilatante (tasas superiores a 258 s^{-1} hasta 1.000 s^{-1}). Además, la viscosidad aumenta con la temperatura para tasas de corte menores a $\dot{\gamma}_c$, diferencia notable con referencia a poliacrilamidas lineales y disminuye para tasas superiores. Los resultados oscilatorios ponen de manifiesto la conformación de una red temporal tridimensional. Por lo tanto, deben existir competencias entre la formación y ruptura de puentes de enlaces entre los agregados, ya que es un proceso dinámico y fuertemente dependiente de la temperatura. Estos resultados se explican porque la formación de agregados en las PA es un proceso dinámico. El aumento de temperatura incrementa la cantidad de enlaces activos (o puentes de enlaces) y por ende la interacción intermolecular de los agregados del polímero, fenómeno que justifica el comportamiento por debajo de la tasa crítica. En el dominio de tasas de comportamiento dilatante, la elevada deformación promueve la ruptura de dichos enlaces, y la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura. La respuesta al comportamiento pseudoplástico depende fuertemente del nivel térmico al cual está sometido el polímero. Resultan reducciones del 53% y 98% para la solución a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $90 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. El comportamiento dilatante del polímero asociativo demuestra que para tasas de corte elevadas, manteniendo la temperatura constante, el polímero interacciona nuevamente a través de sus agregados como consecuencia de la deformación, genera nuevos enlaces ofreciendo resistencia a fluir, y la viscosidad aumenta. Para los niveles térmicos analizados, los ensayos oscilatorios demuestran que la solución polimérica presenta comportamiento viscoelástico a bajas deformaciones. Para los niveles térmicos de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ }^\circ\text{C}$ los ensayos rotacionales muestran comportamientos distintivos. Previo a la respuesta pseudoplástica, existe un rango de tasas de corte donde el comportamiento se aleja del newtoniano, convirtiéndose en dilatante, el cual se adelanta a menores tasas de corte a medida que aumenta la temperatura del ensayo. Este comportamiento puede asociarse a que en este intervalo de temperatura en particular, el módulo elástico $G'(\omega)$ para una amplitud en la deformación de $0,1$ y una frecuencia angular de $0,158 \text{ rad/s}$ aumenta (de $1,72 \cdot 10^3$ a $7,75 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ para $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente). A los $70 \text{ }^\circ\text{C}$ alcanza un valor muy próximo al módulo viscoso $G''(\omega)$. A $90 \text{ }^\circ\text{C}$, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ resultan $3,74 \cdot 10^2$ y $1,57 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ respectivamente, poniendo de manifiesto la conformación de una red temporal tridimensional. Por lo tanto, deben existir competencias entre la formación y ruptura de puentes de enlaces entre los agregados. Para tasas de corte relativamente bajas, la energía térmica a partir de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ predomina, y es capaz de propiciar el enlace de agregados y como consecuencia aumentar la viscosidad. Sin embargo, si la velocidad de deformación supera un valor límite, se produce la ruptura de los enlaces y sobreviene el comportamiento pseudoplástico, disminuyendo progresivamente la viscosidad.

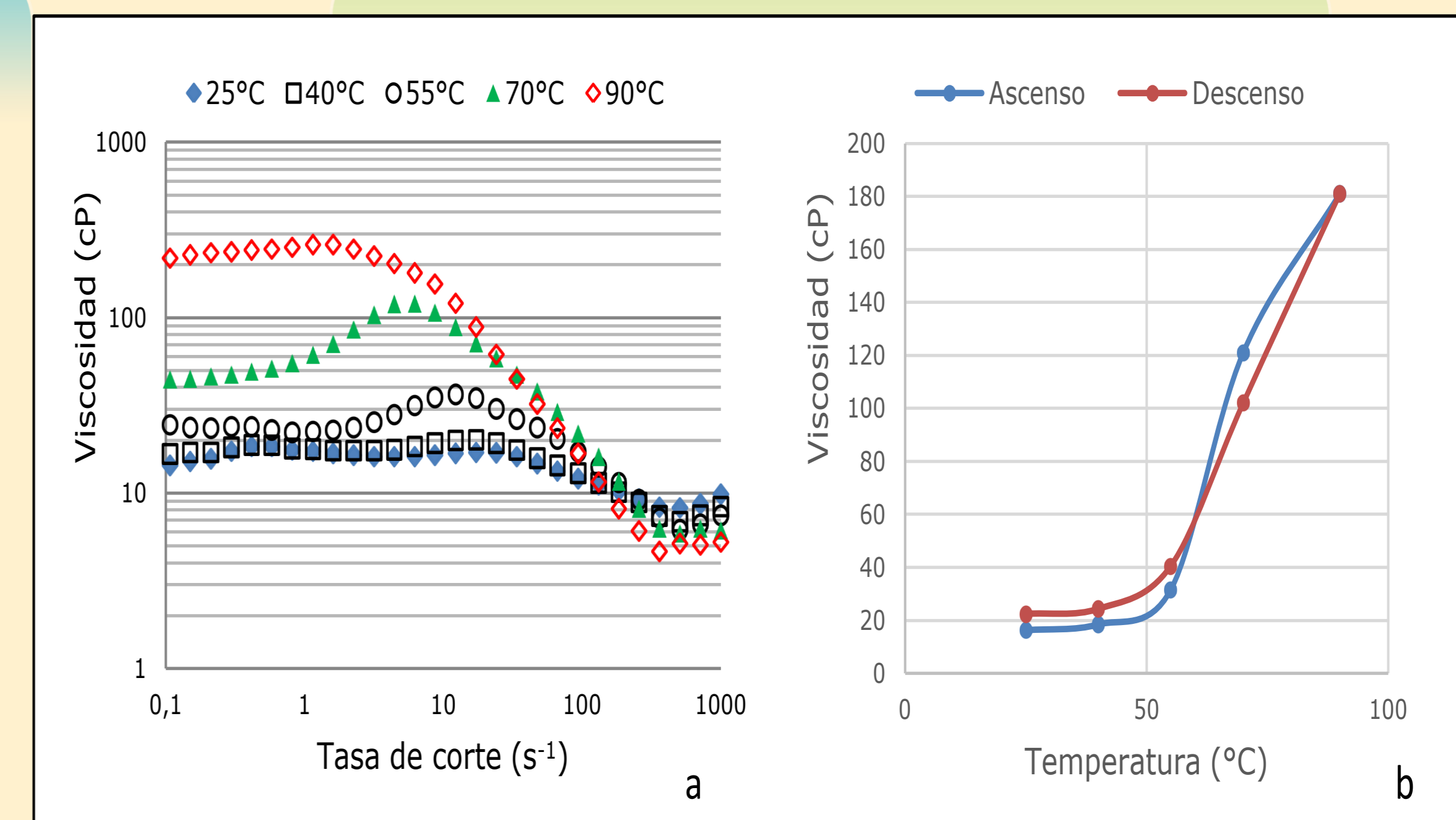
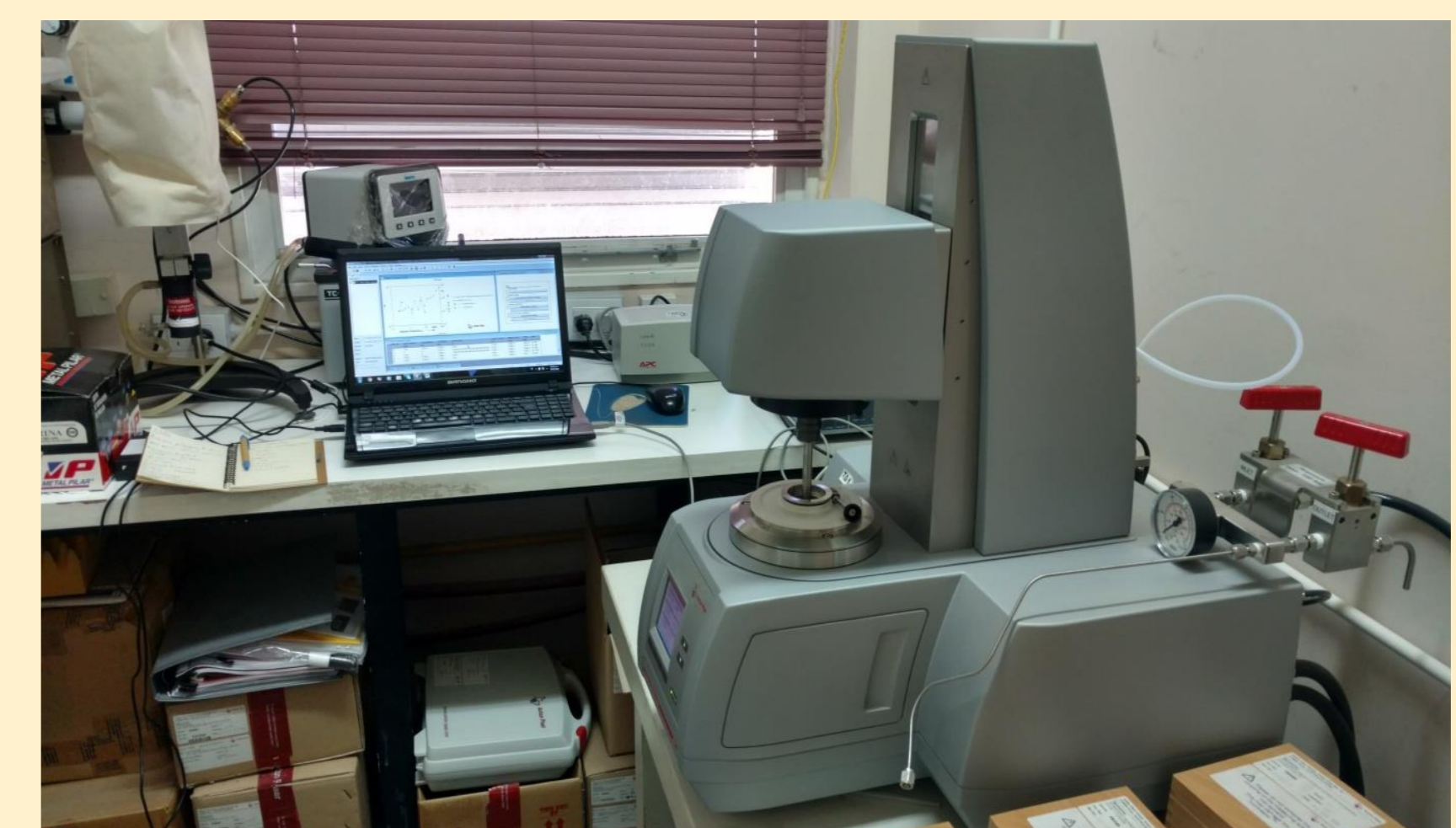


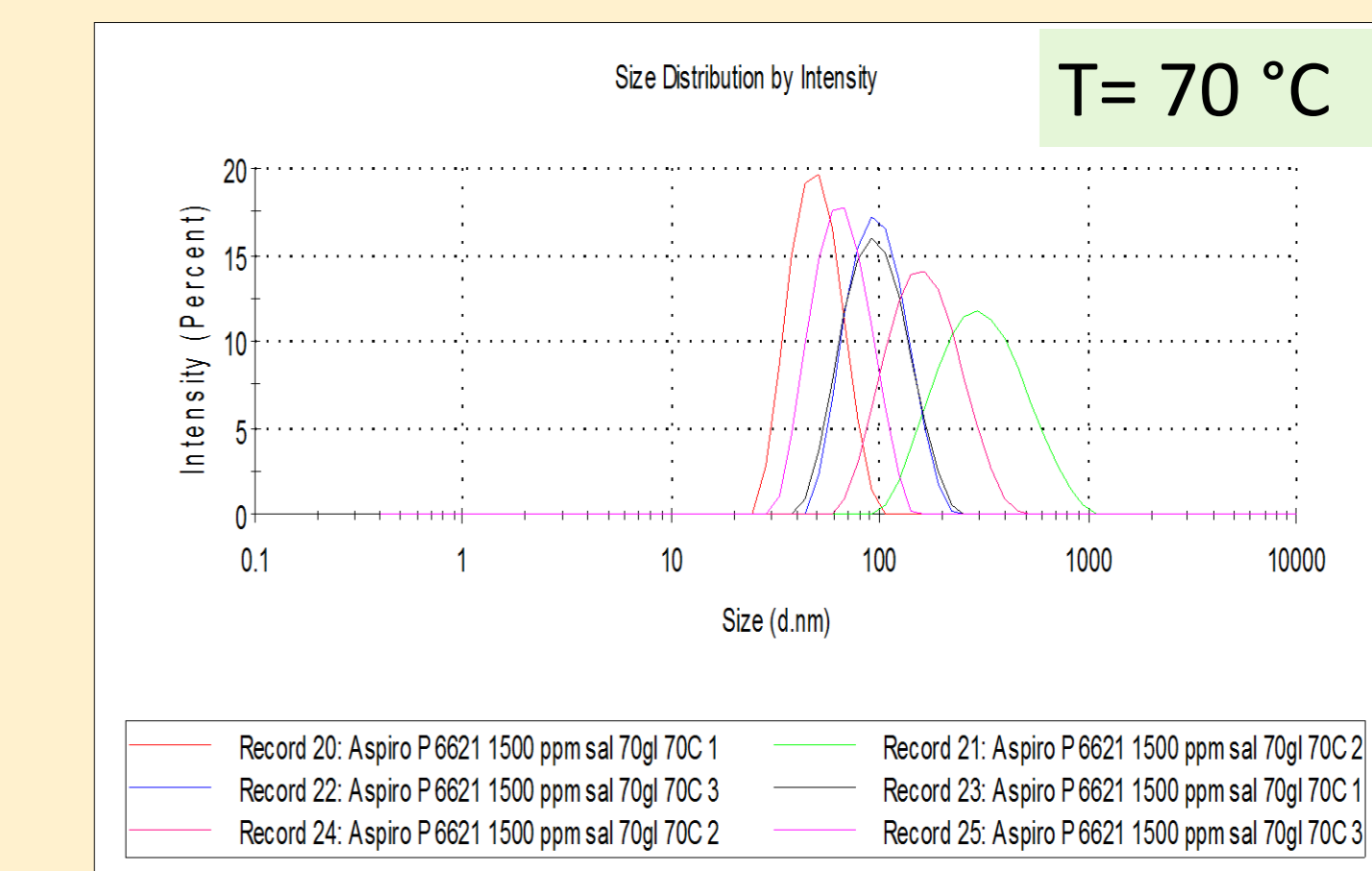
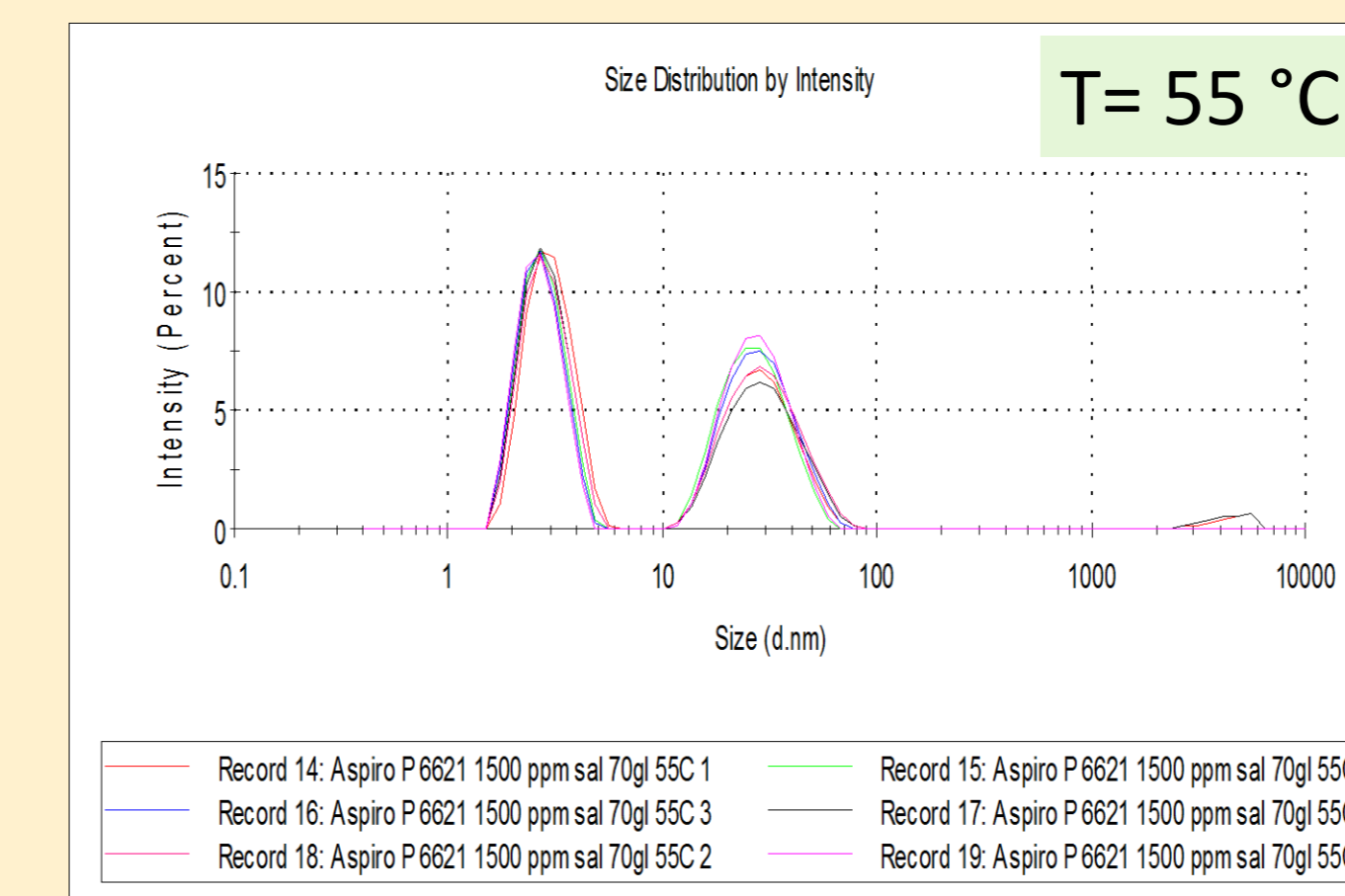
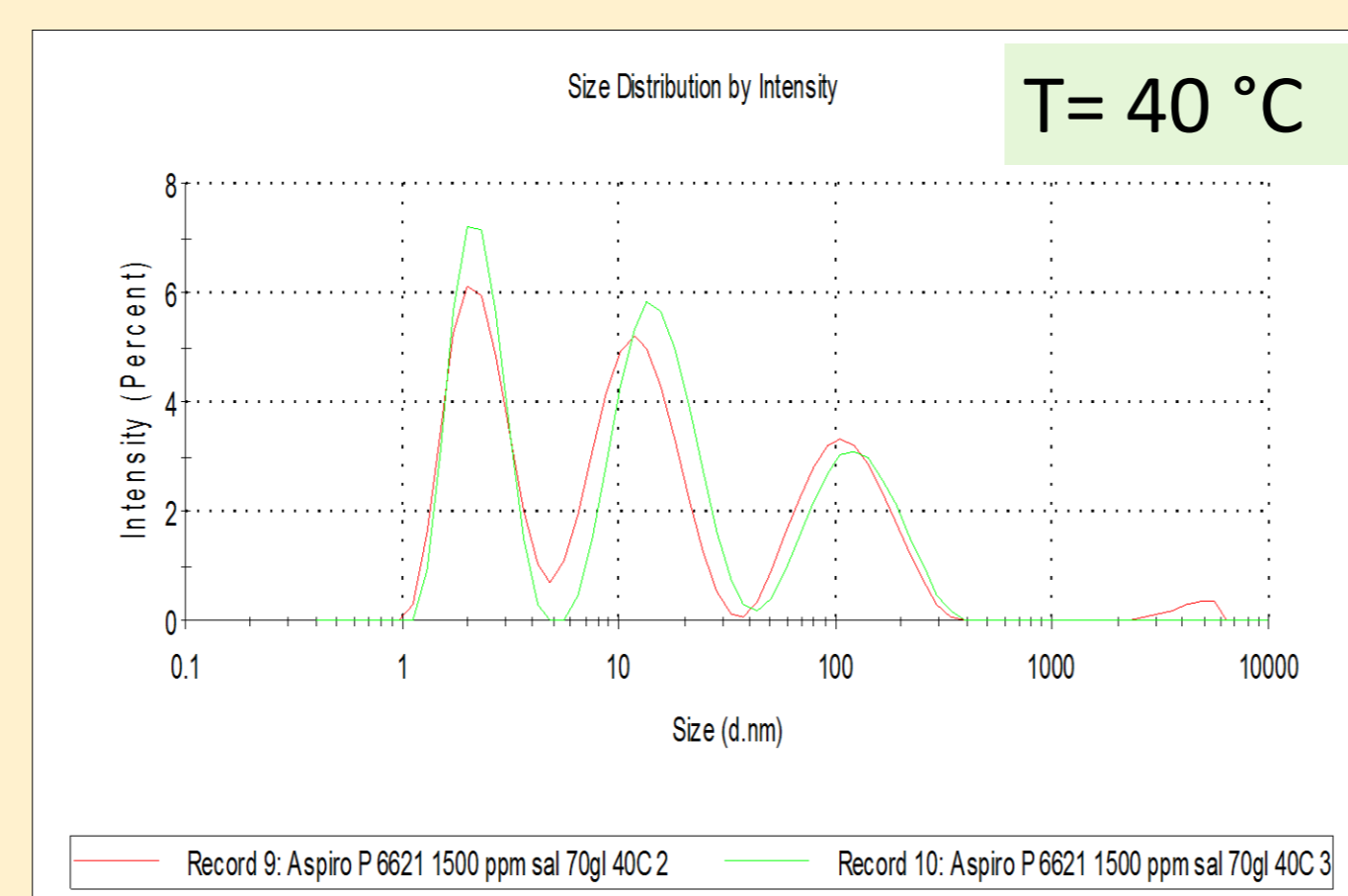
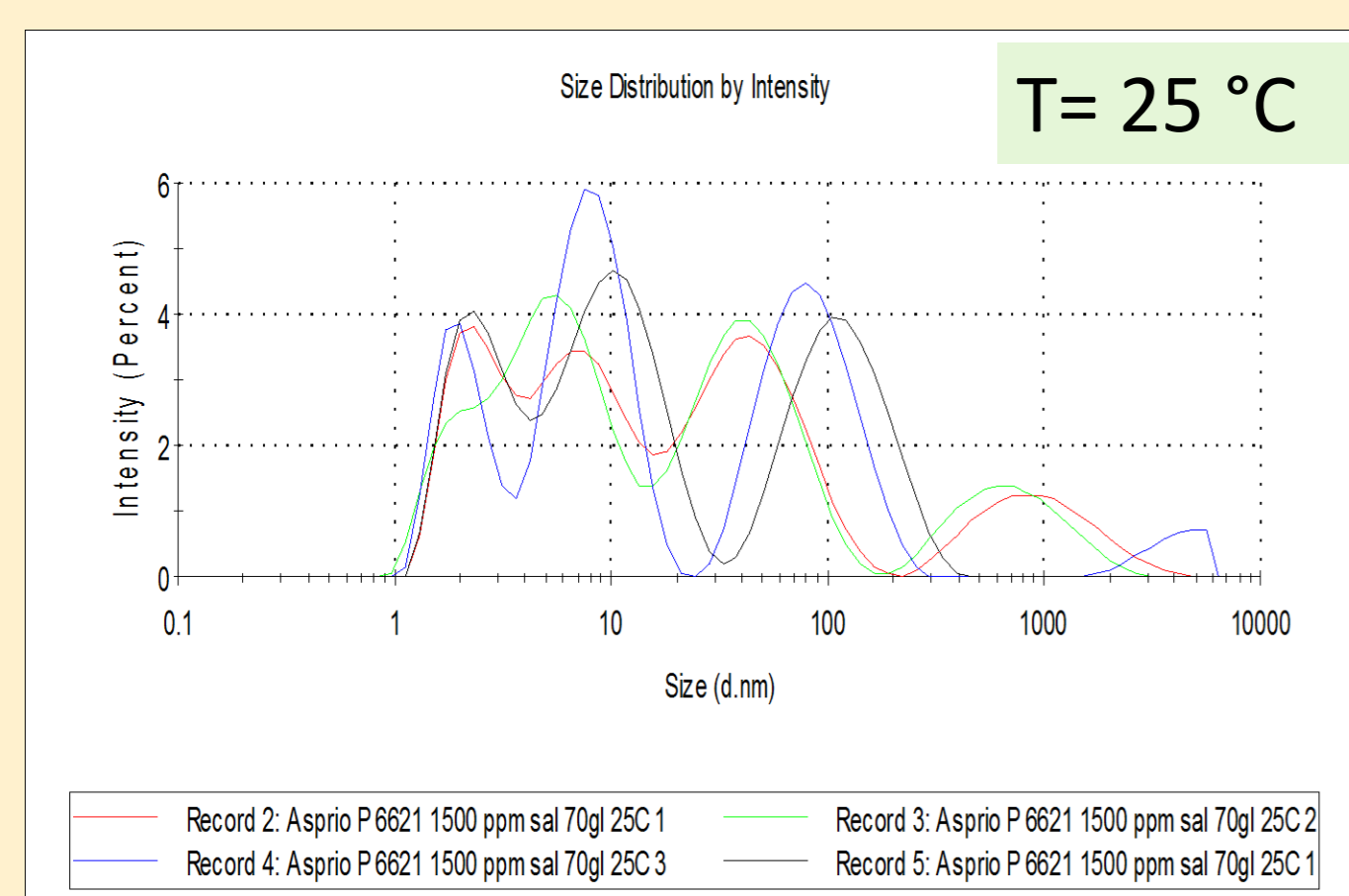
Figura 1: a. Comportamiento reológico de la solución polimérica en función de la temperatura. b. Histéresis térmica

Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments



Reómetro Anton Paar MCR 302

Distribución de tamaño: Para analizar la existencia de histéresis térmica, reversibilidad en los cambios conformacionales y cambios en el comportamiento reológico, se realizó un ciclo con ascenso y descenso de la temperatura, Fig 1.b. Tanto para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ como para $40 \text{ }^\circ\text{C}$, la distribución de tamaño del polímero resulta con diámetros hidrodinámicos de tamaños menores a 100 nm y multimodal, indicando que se encuentra desordenado. Sin embargo, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ el polímero comienza a poner de manifiesto un arreglo conformacional, ya que la distribución multimodal presenta picos más definidos que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El aumento en la resistencia a fluir, podría estar relacionada a este ordenamiento del polímero. A $55 \text{ }^\circ\text{C}$ la distribución se convierte en bimodal, con diámetros hidrodinámicos centrados en 3 y 30 nm , indicando que existen dos dominios definidos. El polímero, a través de un cambio conformacional como resultado de la aparición de una estructura en red tridimensional adopta una forma más esférica y estable. A $70 \text{ }^\circ\text{C}$ la distribución resulta monomodal y presenta claramente una cinética de aumento y disminución en el tamaño, indicando que en estado estacionario o bajas tasas de corte los cambios inducidos por la energía térmica son muy pronunciados, dando como resultado neto un comportamiento levemente dilatante. Las distribuciones de diámetros hidrodinámicos están centradas en tamaños que varían desde 50 a 350 nm . Cuando el nivel térmico del ensayo alcanza los $90 \text{ }^\circ\text{C}$ se observan nuevamente cambios importantes en la distribución de tamaño, la cual resulta monomodal, centrada en 5000 nm . Cuando la temperatura disminuye, se mantienen los comportamientos reológicos. La distribución de tamaño a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta la misma tendencia que en el ascenso, pero los centros de la distribución de los diámetros hidrodinámicos se desplazan a tamaños menores, entre 30 y 100 nm . Cuando la temperatura desciende a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ es notoria la distribución bimodal de la distribución de tamaño. La superposición de las distribuciones de ascenso y descenso a este nivel térmico pone de manifiesto una excelente concordancia. No sólo la conformación del polímero adquiere la misma distribución, sino que lo hace manteniendo el tamaño de los agregados en una forma reversible. Dado que la viscosidad no resulta el mismo valor, está claro que la propiedad reológica no solo depende del tamaño de los agregados, sino de la historia previa de deformación. Tanto a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ como a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la distribución del polímero resulta multimodal, indicando nuevamente que la estructura se desordena.



IV. CONCLUSIONES

A partir de los resultados encontrados en el escenario de concentración de polímero y salinidad ensayados, puede concluirse que este polímero asociativo tiene un comportamiento reológico dependiente de la deformación a la que se encuentre sometido y de la historia térmica. Como efecto favorable como fluido desplazante en procesos CEOR, la viscosidad aumenta con la temperatura. Esta respuesta se debe a la conformación de una red tridimensional temporal y reversible. Sin embargo, como la distribución de tamaño del polímero es fuertemente dependiente de la temperatura a bajas tasas de corte, variando de unos pocos nanómetros hasta 5 micras , debe estudiarse en detalle para seleccionar la petrofísica de la roca reservorio en la cual pueda ser inyectado, para evitar su taponamiento.