

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA EN GEOLOGÍA Y PETRÓLEOS
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS

“ESTUDIO SOBRE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS PARA
MEJORAR LA RECUPERACIÓN DE HIDROCARBUROS”

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO EN
PETRÓLEOS

MARCO ANTONIO PAUCAR ROJANA

marcopaucar@hotmail.es

DIRECTOR: ING. BLADIMIR CERÓN, MSc.

ignacio.ceron@epn.edu.ec

CO-DIRECTOR: ING. ÁLVARO GALLEGOS, MSc.

alvaro.gallegos@epn.edu.ec

QUITO, ENERO 2017

DECLARACIÓN

Yo, Marco Antonio Paucar Rojana, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Marco Antonio Paucar Rojana

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Marco Antonio Paucar Rojana, bajo nuestra supervisión.

Ing. Bladimir Cerón, MSc.
DIRECTOR DEL PROYECTO

Ing. Álvaro Gallegos, MSc.
CO-DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Escuela Politécnica Nacional, porque en ella he recibido una excelente formación profesional en el campo petrolero.

Un especial agradecimiento a mi Director, Ing. Bladimir Cerón, por su paciencia, tiempo y cultura de innovación; por haber impartido sugerencias, enseñanzas, consejos y dirigir adecuadamente el presente trabajo de titulación.

A mi Co-Director, Ing. Álvaro Gallegos, por apoyar en el desarrollo de esta investigación.

Al Ing. Raúl Valencia, por su aportación teórica al presente trabajo.

A mis profesores del Departamento de Petróleos, por compartir sus conocimientos a lo largo de la carrera.

A mis padres Marco Vinicio e Isabel, a mis hermanos Paúl, Cristina, Christian y a toda mi familia por ser los precursores de este logro.

Al Dr. John Cáceres, por demostrarme que con disciplina y responsabilidad todo es posible.

A todas aquellas personas que aportaron con conocimientos en el desarrollo de este trabajo.

Marco Antonio Paucar Rojana

DEDICATORIA

Este trabajo de titulación se lo dedico a Dios, por ser el camino y la verdad de mi vida, por permitirme seguir adelante y no desmayar ante las adversidades.

A mi padre, Marco Vinicio, por ser un ejemplo de superación y de vida, por inculcarme hábitos de estudio y amor a Dios, por ayudarme con los recursos necesarios para cumplir mis sueños. A mi madre, Isabel, por ser la persona que ha estado a mi lado en todo momento, por ser el pilar fundamental de mi vida y por haberme inculcado valores, principios, perseverancia y coraje para cumplir con todos mis objetivos. ¡A ustedes les debo todo lo que soy!

A mis hermanos, Paúl, Cristina y Christian, por haber compartido conmigo momentos de alegría y tristeza, y por demostrarme que siempre puedo contar con ustedes.

A mi sobrina Amy, por ser mi inspiración, motivación y felicidad.

A mis abuelitos, Agustín, Rosa y Luisa, por haberme apoyado incondicionalmente.

A toda mi familia, por el apoyo brindado.

A Grace Caiza, por su sincera amistad, por haber hecho de mi etapa universitaria algo inolvidable. Gracias por creer y confiar siempre en mí, es un honor formar parte de tu vida y compartir lindos momentos.

"Por más difícil que se nos presente una situación, nunca dejemos de buscar la salida, ni de luchar hasta el último momento. En momentos de crisis, sólo la imaginación es más importante que el conocimiento" Albert Einstein.

Marco Antonio Paucar Rojana

CONTENIDO

DECLARACIÓN	II
CERTIFICACIÓN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA.....	V
CONTENIDO.....	VI-VIII
LISTA DE GRÁFICOS.....	IX-X
LISTA DE TABLAS.....	XI
SIMBOLOGÍA.....	XII-XIII
RESUMEN	XIV-XV
PRESENTACIÓN.....	XVI
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. GENERALIDADES.....	2
1.1.1. NANOTECNOLOGÍA	2
1.1.1.1. Importancia y aplicaciones.....	3
1.1.1.2. Nanomateriales.....	4
1.1.1.3. Propiedades.....	5
1.1.1.4. Métodos de producción.....	5
1.1.2. PROPIEDADES DEL RESERVORIO Y FLUIDOS.....	6
1.1.2.1. Propiedades del reservorio	6
1.1.2.2. Propiedades de los fluidos	13
1.2. NANOTECNOLOGÍA EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS (EOR).....	18
1.2.1. PRODUCTOS NANOTECNOLÓGICOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA	18
1.2.1.1. Nanopartículas.....	18
1.2.1.2. Nanofluidos	19
1.2.1.3. Nanosensores.....	19
1.2.1.4. Nanocatalizadores	19
1.2.1.5. Nanomembranas	19

1.2.1.6.	Recubrimientos	19
1.2.2.	AVANCES NANOTECNOLÓGICOS EN LAS ÁREAS DE LA INDUSTRIA PETROLERA	20
1.2.2.1.	Exploración	20
1.2.2.2.	Perforación y completación	20
1.2.2.3.	Producción	23
1.2.2.4.	Refinación	24
1.2.3.	AVANCES NANOTECNOLÓGICOS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS.....	24
1.2.3.1.	Recuperación Mejorada en el Mundo	24
1.2.3.2.	Recuperación Mejorada en Ecuador.....	26
1.2.4.	POSIBLES EFECTOS PERJUDICIALES DE LA NANOTECNOLOGÍA	26
CAPÍTULO II	28
2.	DESARROLLO	28
2.1.	DESCRIPCIÓN DEL CRUDO Y DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	28
2.1.1.	DESCRIPCIÓN DEL CRUDO	28
2.1.1.1.	Definición de crudo	28
2.1.1.2.	Propiedades del crudo	28
2.1.1.3.	Clasificación del crudo	29
2.1.1.4.	Métodos de obtención de crudo.....	31
2.1.1.5.	Crudo mundial.....	32
2.1.1.6.	Crudo ecuatoriano	40
2.1.2.	DESCRIPCIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	47
2.1.2.1.	Definición de Nanopartícula	47
2.1.2.2.	Propiedades de las Nanopartículas	48
2.1.2.3.	Clasificación de las Nanopartículas	53
2.1.2.4.	Métodos de obtención de Nanopartículas.....	54
2.1.2.5.	Nanopartículas a nivel mundial	55
2.1.2.6.	Nanopartículas en América Latina: Ecuador.....	59
2.2.	APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN MEJORADA.....	62

2.2.1.	ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN TÉRMICA Y CO ₂	62
2.2.2.	ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN QUÍMICA.....	64
2.2.3.	OTROS ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN	66
2.3.	EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA PARA RECUPERAR HIDROCARBUROS.....	67
2.3.1.	EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	67
2.3.2.	SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA	74
2.3.2.1.	Selección del mejor método de inyección	74
2.3.2.2.	Selección de la mejor Nanopartícula	74
2.3.2.3.	Selección de la mejor Nanopartícula en Ecuador	76
CAPÍTULO III	78
3.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
3.1.	CONCLUSIONES.....	78
3.2.	RECOMENDACIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	86
GLOSARIO.....	96
ANEXOS	97
ANEXO A:	RESERVAS PROBADAS TOTALES DE PETRÓLEO	98
ANEXO B:	PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO.....	99
ANEXO C:	CONSUMO DE PETRÓLEO	100
ANEXO D:	PRECIOS DE NANOPARTÍCULAS	101
ANEXO E:	PAÍSES DE DISTRUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS	103
ANEXO F:	COSTOS DE INYECCIÓN DE NANOFLUIDOS	104
ANEXO G:	PAPER - RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO USANDO NANOPARTÍCULAS	105
ANEXO H:	PAPER - APLICACIONES NANOTECNOLÓGICAS ACTUALES Y FUTURAS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO	114
ANEXO I:	PAPER - SIMULACIÓN DE INYECCIÓN DE MODIFICADORES DE HUMECTABILIDAD EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO PESADO	124

LISTA DE GRÁFICOS

CAPÍTULO I

FIGURA 1.1.	NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE (A) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (B).....	2
FIGURA 1.2.	ESCALA DE DIMENSIONES.....	3
FIGURA 1.3.	PAÍSES CON MAYOR DESARROLLO NANOTECNOLÓGICO EN EL MUNDO.....	4
FIGURA 1.4.	CURVAS TÍPICAS DE PERMEABILIDAD RELATIVA.....	8
FIGURA 1.5.	ÁNGULO DE CONTACTO ENTRE EL LÍQUIDO Y LA SUPERFICIE SÓLIDA DE LA ROCA.....	10
FIGURA 1.6.	PREFERENCIA A LA HUMUECTABILIDAD DE UN RESERVORIO.	11
FIGURA 1.7.	PROCESO DE DRENAJE E IMBIBICIÓN EN UN SISTEMA AGUA PETRÓLEO.....	12
FIGURA 1.8.	ESFUERZO DE CORTE vs. VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO PARA UN FLUIDO NEWTONIANO.....	15
FIGURA 1.9.	VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AGUA CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA.....	16
FIGURA 1.10.	FUERZAS DE ATRACCIÓN HACIA EL INTERIOR DE UN LÍQUIDO.....	17
FIGURA 1.11.	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC.....	21

CAPÍTULO II

FIGURA 2.1.	TASAS DE PRODUCCIÓN DE LOS MÉTODOS EOR.....	32
FIGURA 2.2.	DISTRIBUCIÓN MUNDIAL DE LAS RESERVAS PROBADAS DE PETRÓLEO EN LA ÚLTIMA DÉCADA.....	33
FIGURA 2.3.	RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYORES RESERVAS DE PETRÓLEO EN EL MUNDO.....	34
FIGURA 2.4.	PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO POR REGIÓN.....	35
FIGURA 2.5.	RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYOR PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN EL MUNDO.....	36
FIGURA 2.6.	CONSUMO DE PETRÓLEO POR REGIÓN.....	37
FIGURA 2.7.	RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYOR CONSUMO DE PETRÓLEO EN EL MUNDO.....	38
FIGURA 2.8.	MAPA TECTÓNICO DE LA CUENCA ORIENTE - PLAYS PETROLEROS.....	41
FIGURA 2.9.	PETRÓLEO ORIGINAL EN SITIO DE LA CUENCA ORIENTE.....	42
FIGURA 2.10.	EVOLUCIÓN DE LAS RESERVAS Y RELACIÓN R/P.....	45
FIGURA 2.11.	EXPORTACIONES DE CRUDOS ECUATORIANOS.....	46

FIGURA 2.12.	PRECIOS DE CRUDOS DE EP PETROECUADOR, BRENT Y WTI	47
FIGURA 2.13.	EFFECTOS DE SUPERFICIE Y VOLUMEN DE NANOPARTÍCULAS	48
FIGURA 2.14.	ENERGÍA NECESARIA PARA REACCIONES CATALIZADAS Y NO CATALIZADAS	50
FIGURA 2.15.	MAGNETIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	52
FIGURA 2.16.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LOS ENFOQUES TOP DOWN Y BOTTOM-UP	55
FIGURA 2.17.	NÚMERO DE NANOMATERIALES EN PRODUCTOS DE CONSUMO	57
FIGURA 2.18.	RESULTADOS DE LA INYECCIÓN DE NANOFUIDO EN NÚCLEOS DE LA FORMACIÓN BERE A E IDAHO.....	63
FIGURA 2.19.	RESULTADOS DE LA INYECCIÓN DE NANOFUIDOS.....	65
FIGURA 2.20.	FACTOR DE RECOBRO DEL FLUIDO CON NANOPARTÍCULAS Y SIN NANOPARTÍCULAS	66

CAPÍTULO III

FIGURA 3.1.	CONTROL DE MIGRACIÓN DE FINOS ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS	79
FIGURA 3.2.	PROCESOS DE ADSORCIÓN DE ASFALTENOS ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS	79
FIGURA 3.3.	CURVA DE PERMEABILIDAD RELATIVA ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	80

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO I

TABLA 1.1. PREFERENCIA A LA HUMECTACIÓN DE LA SUPERFICIE SÓLIDA DE LA ROCA.....	10
TABLA 1.2. SATURACIÓN DE LOS FLUIDOS	14

CAPÍTULO II

TABLA 2.1. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN LA GRAVEDAD API.....	29
TABLA 2.2. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL TIPO DE HIDROCARBURO	30
TABLA 2.3. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL CONTENIDO DE AZUFRE	30
TABLA 2.4. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL FACTOR Kuop	31
TABLA 2.5. COSTOS DE PRODUCCIÓN DEL BARRIL DE CRUDO.....	36
TABLA 2.6. PRECIOS DEL CRUDO BRENT Y WTI.....	39
TABLA 2.7. CALIDAD DE CRUDOS Y CONTENIDO DE AZUFRE	44
TABLA 2.8. CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PARTÍCULAS	49
TABLA 2.9. PRODUCCIÓN GLOBAL DE MATERIALES Y NANOPARTÍCULAS...	56
TABLA 2.10. PRECIO DE LAS PRINCIPALES NANOPARTÍCULAS Y FLUIDOS ...	58
TABLA 2.11. APLICACIÓN DE LAS PRINCIPALES NANOPARTÍCULAS EN AMÉRICA LATINA.....	60
TABLA 2.12. EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN TÉRMICA.....	68
TABLA 2.13. EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN QUÍMICA	69
TABLA 2.14. PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN DEBIDO A LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC	77

CAPÍTULO III

TABLA 3.1. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO DEBIDO A LA INYECCIÓN CONVENCIONAL Y A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	82
TABLA 3.2. RECOBRO DE PETRÓLEO EN FORMACIONES DE DIFERENTE PERMEABILIDAD DEBIDO A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	83
TABLA 3.3. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO DEBIDO A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC.....	84

SIMBOLOGÍA

EOR	Enhanced Oil Recovery – Recuperación Mejorada de Petróleo
CNT	Carbon Nanotubes – Nanotubos de Carbono
Ø	Porosidad
Vp	Volumen de poros
Vt	Volumen total
K	Permeabilidad absoluta
q	Tasa de flujo
A	Área transversal
μ	Viscosidad dinámica del fluido
dP/dX	Gradiente de presión del fluido en la dirección del movimiento
Kro	Permeabilidad relativa
Ko	Permeabilidad efectiva
Sor	Saturación residual de petróleo
Swi	Saturación de agua inicial
Swc	Saturación de agua connata
Swirr	Saturación de agua irreductible
Swcr	Saturación de agua crítica
θ	Ángulo de contacto
γso	Tensión interfacial entre el petróleo y la roca
γsw	Tensión interfacial entre el agua y la roca
γwo	Tensión interfacial entre el petróleo y el agua
Pc	Presión capilar
Pfnm	Presión del fluido no mojante
Pfm	Presión del fluido mojante
S	Saturación
Vw	Volumen total de agua
Vo	Volumen total de petróleo
Vg	Volumen total de gas
Sw	Saturación de agua

So	Saturación de petróleo
Sg	Saturación de gas
T	Esfuerzo de cizalla o de corte
γ	Velocidad de cizallamiento
γ_0	Gravedad específica
API	American Petroleum Institute
ZnO	Óxido de zinc
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
ZnS	Sulfuro de zinc
Kuop	Factor Universal Oil Products
Tem. media volum.	Temperatura de ebullición de un componente hipotético con características equivalentes a la mezcla de hidrocarburos analizada
SPGR (60°F)	Gravedad específica del hidrocarburo
fr	Factor de recobro
POES	Petróleo original en sitio
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
Np	Nanopartícula
CdSe	Seleniuro de cadmio
SiO ₂	Dióxido de silicio o sílice
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio o alúmina
CuO	Óxido cúprico
MgO	Óxido de magnesio
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
ZnO	Óxido de zinc
ZrO ₂	Óxido de zirconio
Ni ₂ O ₃	Óxido de níquel
SnO	Óxido de estaño
LHPN	Nanopartículas de polisilicio hidrofílicas y lipofóbicas
HLPN	Nanopartículas de polisilicio lipofílicas e hidrofóbicas
NWPN	Nanopartículas de polisilicio de mojabilidad neutra

RESUMEN

El presente trabajo surge como una iniciativa del Director enfocada a implementar Nanotecnología en proyectos de investigación llevados a cabo en la Escuela Politécnica Nacional.

La Nanotecnología es la disciplina de mayor aceptación en el mundo y su aplicación en la Industria del Petróleo ha generado resultados positivos, especialmente en la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (Ju et al, 2009; Quinfen et al, 2010; Qiu, F., 2010; Kokal et al 2010; Ogolo et at 2012; Cocuzza et al, 2012; El-Diasty et al, 2013; Mera et al, 2013; Khavkin, A., 2014; El-Diasty, A., 2015). Por esta razón, dicho trabajo selecciona la mejor alternativa nanotecnológica en base a la recopilación de material bibliográfico presentado por autores afines a la industria.

En el primer capítulo se expone una introducción de las generalidades y las aplicaciones de la Nanotecnología en recuperación mejorada de hidrocarburos, mediante una breve descripción de las propiedades de los reservorios y fluidos, y los recientes avances nanotecnológicos en las diferentes áreas de la industria petrolera, como exploración, perforación, completación, producción, refinación y recuperación mejorada (El-Diasty et al, 2013), comprobando así, que toda materia manipulada en escala nanométrica, se beneficia de características y propiedades completamente nuevas. Además, se mencionan proyectos piloto de inyección de agua en algunos campos de la Cuenca Oriente Ecuatoriana (Petroamazonas EP, 2015), cuyos resultados han demostrado que la aplicación de nuevas tecnologías ayuda a recuperar reservas de petróleo.

En el segundo capítulo se desarrollan los temas expuestos en el capítulo anterior, con una descripción general de crudos mundiales y ecuatorianos (Dudley, B., 2016), a través del análisis de reservas, producción, consumo, costos y tipos de crudo. Posteriormente, se exponen las principales nanopartículas y sus potenciales

aplicaciones en el recobro mejorado de hidrocarburos, demostrando que las nanopartículas de óxidos son las más investigadas y las que generan los mejores resultados de recuperación (El-Diasty et al, 2013). Mediante una evaluación de nanopartículas de óxidos, se seleccionó a la sílice o dióxido de silicio (SiO_2) como la mejor alternativa, cuyo factor de recobro puede llegar hasta el 96% (Ogolo et al, 2012). Al considerar la disponibilidad de nanopartículas en Ecuador, se seleccionó a la nanopartícula de óxido de zinc (ZnO) como una potencial alternativa.

Finalmente, en el tercer capítulo se manifiestan conclusiones y recomendaciones que involucran a los proyectos científicos desarrollados en la Escuela Politécnica Nacional, que no sólo beneficiarán a la industria petrolera ecuatoriana, sino también al desarrollo tecnológico del país.

PRESENTACIÓN

La Nanotecnología es la disciplina de mayor aceptación en el mundo y su aplicación en la Industria del Petróleo ha generado resultados positivos, especialmente en la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos. El proyecto de titulación está dirigido a estudiar dicha aplicación, considerando una gran variedad de nanopartículas, cuyas propiedades son aptas para recuperar petróleo.

Este trabajo se presenta como una ayuda para seleccionar la mejor nanopartícula capaz de recuperar la mayor cantidad de petróleo de un yacimiento, aunque existan problemas de disponibilidad o costo, no obstante, se recomiendan proyectos de investigación a futuro, que permitan explotar adecuadamente nuestros recursos naturales, tener industrias más competitivas y romper la inercia de la falta de cultura de innovación o desarrollo de productos ecuatorianos.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo actual la Nanotecnología se ha convertido en una de las revoluciones tecnológicas más importantes del siglo, ya que expone actividades y principios científicos llevados a cabo a nivel atómico y molecular. Una de las características que la hace especialmente singular es que cambia numerosas propiedades de la materia.

Esta tecnología ha sido utilizada exitosamente en la industria del petróleo en los últimos cincuenta años (Cocuzza et al, 2012), mediante el estudio de la aplicación de nanopartículas en áreas claves como exploración, perforación, producción, refinación y recuperación mejorada.

El estudio de nanopartículas en recuperación mejorada de hidrocarburos ha ayudado a resolver algunos problemas de la industria petrolera, en virtud de su capacidad para modificar ciertos factores de la formación y aprovechar las propiedades del petróleo (Ogolo et al, 2012).

Las nanopartículas que presentan gran potencial para recuperar petróleo son las nanopartículas de óxidos (El-Diasty et al, 2013), debido a que éstas manifiestan alta capacidad adsorptiva y son capaces de controlar la migración de finos, es decir, pueden fijar en el nanofluido los finos débilmente cementados a la matriz porosa (Huang et al, 2008; Belcher et al, 2010; Mera et al, 2013); evitan el daño de formación (Belcher et al, 2010; Skauge et al, 2010), mejoran la productividad del pozo (Belcher et al, 2010), adsorben asfaltenos (Nassar et al, 2012), reducen la tensión interfacial entre el petróleo y el agua (El-Diasty et al, 2013), modifican la humectabilidad de la roca (Ju et al, 2009; Quinfen et al, 2010; El-Diasty et al, 2013), e incrementan el factor de recobro (Ogolo et al, 2012; El-Diasty, A., 2015).

Actualmente, los avances nanotecnológicos mejoran nuestra calidad de vida y ayudan a reducir los impactos medioambientales generados por las actividades industriales.

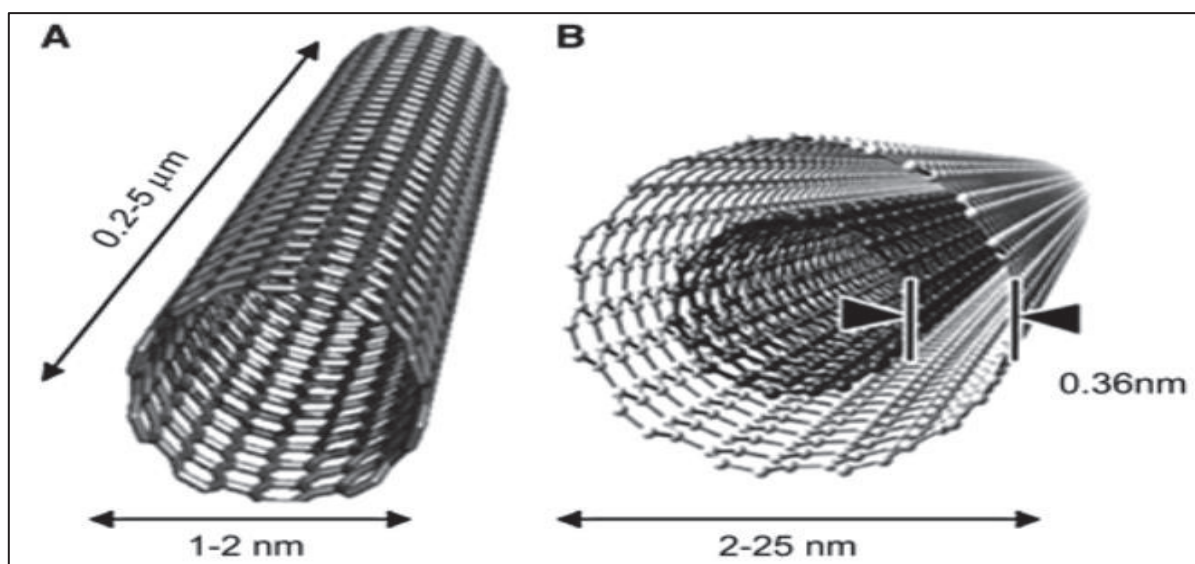
1.1. GENERALIDADES

1.1.1. NANOTECNOLOGÍA

La palabra “Nanotecnología” se utiliza para comprender el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos o sistemas funcionales de manera controlada a nano-escala (10^{-9}).

Conceptualmente, la Nanotecnología se refiere a la comprensión y al control de la materia en escala nanométrica, a los principios científicos y a las nuevas propiedades que pueden ser comprendidas en dicha escala. La Figura 1.1. compara la longitud y el diámetro entre nanotubos de carbono de pared simple (a) y nanotubos de carbono de pared múltiple (b).

FIGURA 1.1. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE (A) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (B)



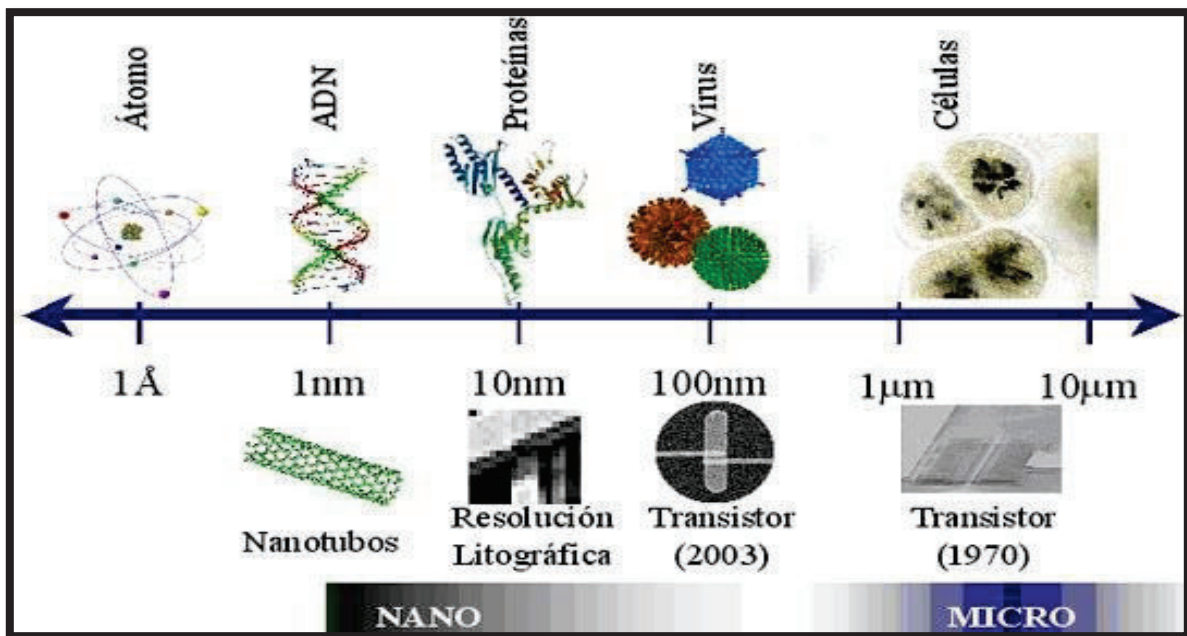
FUENTE: Nanotecnología: una guía para las PYMEs (SF)

ELABORACIÓN: CTAG, AIMPLAS, UA, TEKNIKER y ADERA

1.1.1.1. Importancia y aplicaciones

La Nanotecnología es una de las disciplinas de mayor aceptación en la sociedad actual y con gran proyección hacia el futuro; su importancia radica en que en el mundo nanométrico los materiales se benefician de propiedades y características completamente nuevas. La Figura 1.2. muestra la evolución y las nuevas dimensiones de los materiales.

FIGURA 1.2. ESCALA DE DIMENSIONES

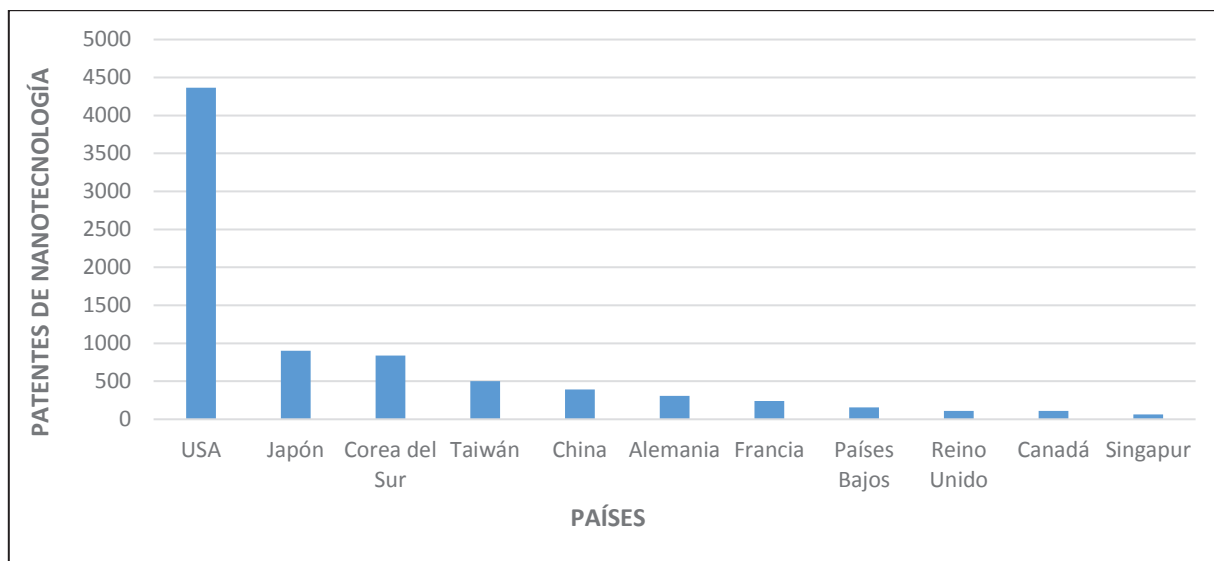


FUENTE: La Revolución Nanotecnológica en los nuevos materiales (2015)

ELABORACIÓN: Cornejo L.

En la actualidad los países desarrollados cuentan con programas para financiar investigaciones nanotecnológicas (Ver Figura 1.3.), que permiten experimentar avances prácticos en algunos campos como: medicina, tecnología de la información, producción y almacenamiento de energía, ciencia de los materiales, seguridad, medio ambiente, y de manera especial, en la industria petrolera.

FIGURA 1.3. PAÍSES CON MAYOR DESARROLLO NANOTECNOLÓGICO EN EL MUNDO



FUENTE: StatNano Releases Names of Top 10 Countries in Nanotechnology Patents (2015)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Sin embargo, en América Latina aún no se han implementado proyectos nanotecnológicos a nivel industrial, como si lo han hecho países de Norteamérica, Europa y Asia, prueba de ello, ningún país de Latinoamérica aparece en la lista de los 10 primeros países con patentes nanotecnológicas.

1.1.1.2. Nanomateriales

La investigación nanotecnología ha facilitado el desarrollo de numerosos materiales perfeccionados en escala nanométrica, denominados nanomateriales, y pueden ser divididos en nanopartículas, nanocapas y nanocompuestos.

Las nanopartículas (partículas muy pequeñas de dimensión entre 1 y 100 nanómetros) son el enlace entre los sistemas moleculares o atómicos y los materiales a granel (grandes cantidades). Las nanocapas son recubrimientos con espesores a nano-escala. Los nanocompuestos son materiales creados a partir de distintas fases, donde al menos una de éstas debe ser procesada en escala nanométrica.

1.1.1.3. Propiedades

Las propiedades físicas, químicas, magnéticas y ópticas son muy sensibles al tamaño y varían de acuerdo a la forma o dimensión de los materiales, conjuntamente, las reacciones químicas tienen lugar en la superficie de las nanopartículas, haciendo que éstas se agrupen (por fuerzas de atracción) o permanezcan en estado libre (por fuerzas de repulsión) (CCRSERI, 2006). Por su parte, las propiedades mecánicas en escala nanométrica son superiores, y proporcionan refuerzos estructurales, peso ligero, revestimientos flexibles, altas resistencias, etc. (Pokropivny et al, 2007).

Con frecuencia, los nanomateriales se benefician de propiedades que no tenían en su forma y tamaño convencional; así, por ejemplo, el carbono al ser manipulado en escala nanométrica puede llegar a ser más duro que el diamante, tener un peso menor que el acero y conductividad eléctrica perfecta; de igual manera, otros nanomateriales desarrollados a partir del carburo de titanio, tungsteno o tántalo duran mucho más que sus homólogos convencionales (granel), y sus resistencias al desgaste, a la erosión, a la flexión o al impacto son superiores (Pokropivny et al, 2007).

1.1.1.4. Métodos de producción

Existen varios métodos para fabricar nanoestructuras, entre estos se puede analizar el proceso "bottom-up" y "top-down".

1.1.1.4.1. Proceso "Bottom-up"

Este proceso utiliza la síntesis química (de menor a mayor), la deposición controlada y el crecimiento de los materiales, hasta obtener sistemas a nano-escala.

La nanoestructura se basa en la construcción átomo a átomo, ya sea empleando técnicas de manipulación de átomos o procesos de montaje.

1.1.1.4.2. *Proceso "Top-down" o miniaturización*

Este proceso es conocido como desgaste mecánico o aleación mecánica a gran escala (de mayor a menor), mediante la eliminación o división del material a granel hasta producir la estructura nanométrica deseada.

La nanoestructura se basa en la construcción de las piezas en sitio y no requiere de procesos de montaje.

1.1.2. PROPIEDADES DEL RESERVORIO Y FLUIDOS

1.1.2.1. *Propiedades del reservorio*

1.1.2.1.1. *Porosidad*

Se denota como (\emptyset). Es la relación entre el volumen de los espacios porosos y el volumen total de la roca. Esta propiedad también es conocida como la capacidad de las rocas para contener fluido.

Matemáticamente se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} \quad (1)$$

La porosidad al ser un parámetro adimensional, se representa en porcentaje y se clasifica en dos tipos: porosidad absoluta y porosidad efectiva.

La porosidad absoluta considera todos los espacios porosos de la roca que estén o no interconectados; mientras que, la porosidad efectiva sólo considera los espacios porosos interconectados, los mismos que contribuyen a la permeabilidad de un yacimiento y al flujo de fluidos.

Por otra parte, durante la deposición de sedimentos se origina la porosidad primaria; posteriormente la porosidad secundaria a causa de procesos geológicos (fracturamiento, disolución, dolomización y recristalización), esfuerzos de la tierra o movimientos de agua.

1.1.2.1.2. *Permeabilidad*

Se denota como (K). Es la habilidad o capacidad de la roca para transmitir fluidos. Se ve afectada por las siguientes causas:

- a) Aparición de fisuras o fracturas.
- b) Tamaño, composición, forma y orientación de los granos que intervienen en la geometría del poro.
- c) Grado de arcillosidad y cementación

La permeabilidad se cuantifica en laboratorio y se mide en darcies o milidarcies. Está ligada a la ecuación de Darcy, que matemáticamente se expresa como:

$$\frac{q}{A} = \frac{K}{u} \frac{dP}{dX} \quad (2)$$

Esta propiedad del medio poroso se clasifica en permeabilidad absoluta (medio poroso saturado 100% de una sola fase) y permeabilidad efectiva (medio poroso saturado <100% de cada fase cuando fluyen dos o más fluidos).

1.1.2.1.3. *Permeabilidad relativa*

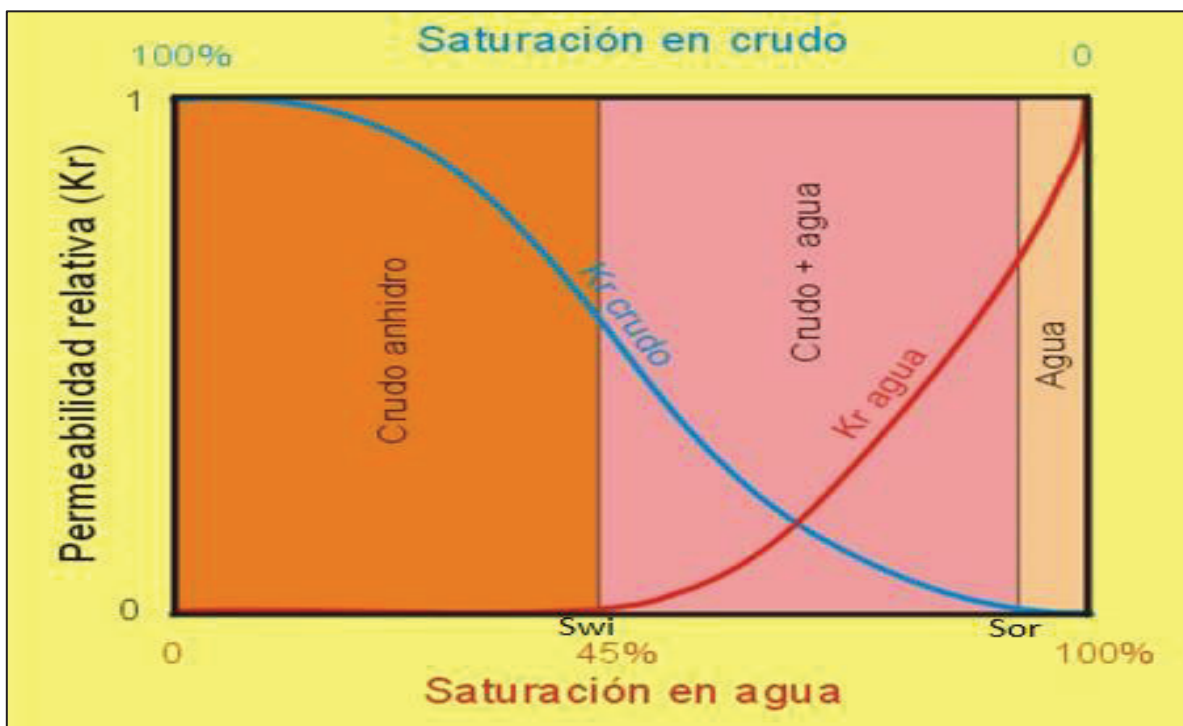
Se denota como (Kro). Es la relación entre la permeabilidad efectiva (Ko) y la permeabilidad absoluta (K). Está influenciada por varios factores como saturación, temperatura, viscosidad, fuerzas gravitacionales, humectación, geometría del poro, etc. Matemáticamente se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$K_{ro} = \frac{K_o}{K} \quad (3)$$

La permeabilidad absoluta considera un solo fluido; la permeabilidad efectiva la medida de un fluido cuando su medio poroso está saturado por dos o más fluidos; y la permeabilidad relativa las diferentes fases líquidas en los sistemas bifásicos en función de la saturación de agua.

La Figura 1.4. muestra las curvas típicas de permeabilidad relativa, donde la curva de crudo decrece a medida que su saturación disminuye, desde el 100% hasta la saturación residual de petróleo (S_{or}); mientras que, la curva de agua crece a medida que su saturación aumenta, desde la saturación de agua inicial (S_{wi}) hasta el 100%.

FIGURA 1.4. CURVAS TÍPICAS DE PERMEABILIDAD RELATIVA



FUENTE: Yacimientos minerales (SF)

ELABORACIÓN: Pablo Higuera y Roberto Oyarzun

Saturación de agua connata (S_{wc}): Saturación de agua atrapada en los poros o intersticios de una formación en el momento de la deposición de sedimentos.

Saturación de agua irreductible (S_{wirr}): Saturación de agua que no puede ser recuperada bajo ningún método.

Saturación de agua crítica (S_{wcr}): Momento en el cual la saturación de agua empieza a moverse.

Saturación inicial de agua (S_{wi}): Fracción del volumen inicial de agua cuando el yacimiento fue descubierto. Se debe a la presión capilar que tiene el yacimiento, por efecto del espesor y calidad de las rocas.

Saturación de petróleo residual (S_{or}): Fracción de volumen de poro ocupada por petróleo al final del proceso de desplazamiento. Punto de inicio de saturación para procesos de recuperación mejorada.

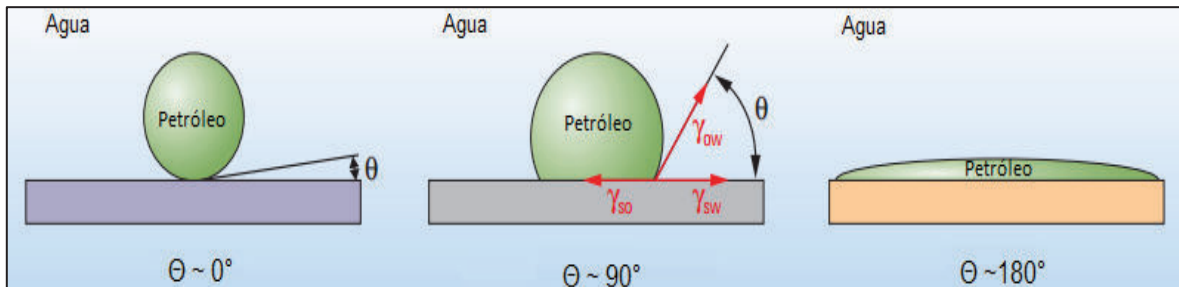
La curva de permeabilidad relativa al agua (K_{rw}) no depende de la dirección del cambio de saturación y sólo es función de su saturación; la curva de permeabilidad relativa al petróleo (K_{ro}) es dependiente de la dirección.

En términos de producción, se puede extraer petróleo sin agua (crudo anhidro) hasta cuando la saturación en petróleo sea 50-55%, a partir de esto, se extraerá una mezcla de crudo y agua que irá aumentando progresivamente hasta el 80-90% de la saturación en agua, finalmente, sólo se extraerá agua (Higuera et al, SF).

1.1.2.1.4. Mojabilidad y ángulo de contacto

La mojabilidad o humectabilidad de un sistema roca-fluido se define como la capacidad de un fluido para extenderse sobre la superficie sólida de una roca en presencia de otro. Es de suma importancia para la producción de gas y petróleo, y se basa en el ángulo de contacto (Torsæter et al, 2000). Ver Figura 1.5.

FIGURA 1.5. ÁNGULO DE CONTACTO ENTRE EL LÍQUIDO Y LA SUPERFICIE SÓLIDA DE LA ROCA



FUENTE: Los Fundamentos de la mojabilidad (2007)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

El ángulo de contacto se forma cuando el líquido roza la superficie sólida de la roca; se expresa matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sw}}{\gamma_{wo}} \quad (4)$$

En la Tabla 1.1 se indica la preferencia a la humectación de la superficie sólida de la roca de acuerdo al ángulo de contacto (ángulo pequeño humectada por agua, ángulo grande humectada por petróleo).

TABLA 1.1. PREFERENCIA A LA HUMECTACIÓN DE LA SUPERFICIE SÓLIDA DE LA ROCA

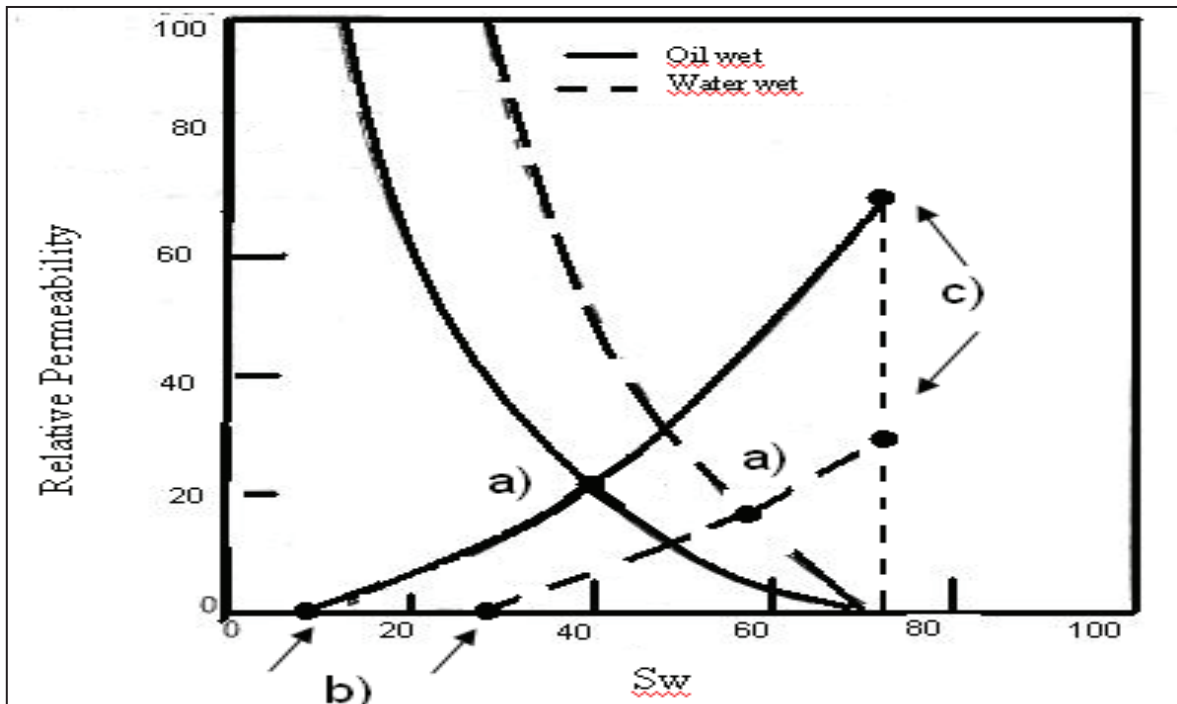
ÍNDICE DE HUMECTACIÓN $\cos \theta$	ÁNGULO DE CONTACTO θ	CONDICIÓN DE HUMECTACIÓN
1.0	0°	Mojada completamente por agua
0	90°	Sistema neutral
-1.0	180°	Mojada completamente por petróleo

FUENTE: Experimental Reservoir Engineering Laboratory Work Book (2000)

ELABORACIÓN: Torsæter, O. & Abtahi, M.

Las curvas de permeabilidad relativa pueden indicar la preferencia de humectabilidad de un reservorio. Ver Figura 1.6.

FIGURA 1.6. PREFERENCIA A LA HUMUECTABILIDAD DE UN RESERVORIO



FUENTE: Recuperación Secundaria por Inyección de Agua (2012)

ELABORACIÓN: Raúl Valencia

La saturación de agua en el punto de intersección de las curvas (a) generalmente será menor que 50% para sistemas humectados por petróleo y mayor que 50% para sistemas humectados por agua.

La saturación de agua connata (b) generalmente será menor que 15% para sistemas humectados por petróleo y mayor que 20% para sistemas humectados por agua.

La permeabilidad relativa al agua a su máxima saturación (c) será menor que 0.3 para un sistema humectado por agua y mayor que 0.5 para sistemas humectados por petróleo.

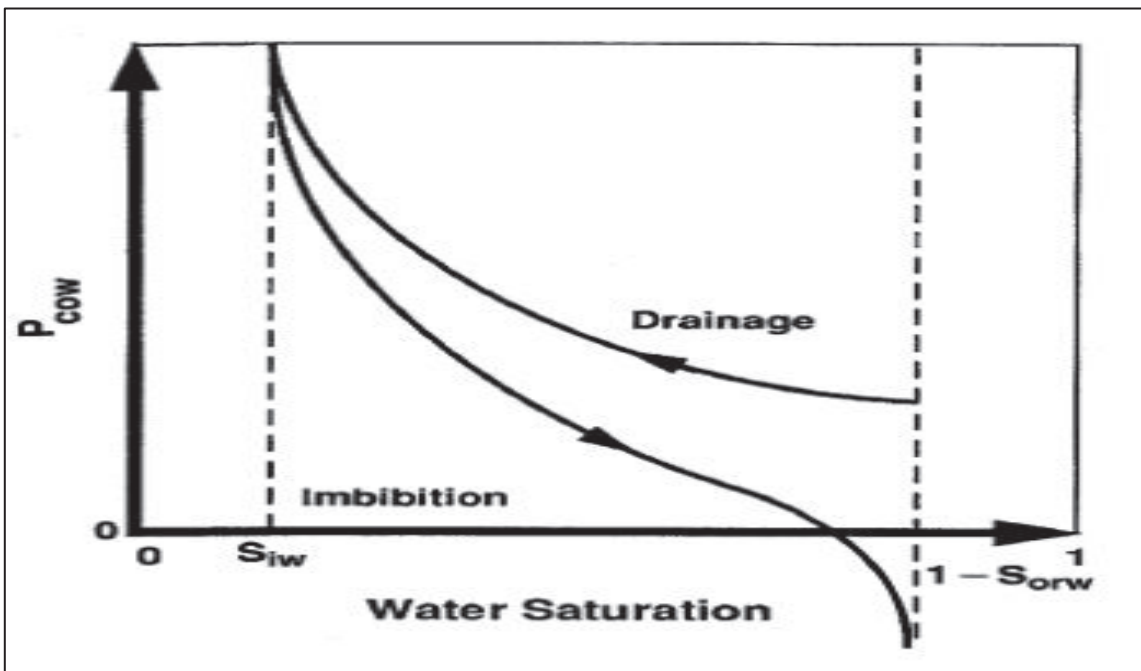
1.1.2.1.5. Presión capilar

Se denota como (P_c). Es la diferencia de presiones entre la interfase que separa dos fluidos inmiscibles (fluidos que no pueden ser mezclados), es decir, la diferencia entre la presión del fluido no mojante (P_{fnm}) y la presión del fluido mojante (P_{fm}).

$$P_c = P_{fnm} - P_{fm} \quad (5)$$

La presión capilar depende de la saturación y del historial de saturación; dicho fenómeno de dependencia se conoce como Histéresis (proceso de drenaje o imbibición), Ver Figura 1.7.

FIGURA 1.7. PROCESO DE DRENAJE E IMBIBICIÓN EN UN SISTEMA AGUA PETRÓLEO



FUENTE: Basic Applied Reservoir Simulation, Society of Petroleum Engineers Inc. Texas USA (2001)

ELABORACIÓN: Turgay Ertekin, Jamal H. Abou-Kassem, Gregory R. King

Las curvas de Drenaje e Imbibición son muy importantes debido a que indican la distribución de la fase mojante o no mojante dentro de los espacios porosos y el sentido en el cual la saturación varía.

El Drenaje es un proceso forzado donde la fase no-mojante desplaza a la fase mojante. Incrementa la saturación del fluido no-mojante y disminuye la saturación del fluido mojante.

La Imbibición es un proceso espontáneo donde la fase mojante desplaza a la fase no-mojante. Disminuye la saturación del fluido no-mojante e incrementa la saturación del fluido mojante.

Una inyección de agua en un reservorio humectado por petróleo es un proceso de drenaje y una inyección de agua en un reservorio humectado por agua es un proceso de imbibición.

1.1.2.2. Propiedades de los fluidos

1.1.2.2.1. Saturación

Se denota como (S). Es la relación entre el volumen de un fluido en particular (agua, petróleo o gas) y el volumen poroso de la muestra.

Matemáticamente se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{\text{Volumen total del fluido}}{\text{Volumen poroso}} \quad (6)$$

En la Tabla 1.2. se analiza en forma particular la saturación de cada uno de los fluidos del reservorio.

TABLA 1.2. SATURACIÓN DE LOS FLUIDOS

FLUIDO	FÓRMULA
Agua	$S_w = \frac{V_w}{V_p}$
Petróleo	$S_o = \frac{V_o}{V_p}$
Gas	$S_g = \frac{V_g}{V_p}$

ELABORACIÓN: Marco Paucar

En el medio poroso de la roca la sumatoria de las saturaciones debe ser igual a 1:

$$S_w + S_o + S_g = 1 \quad (7)$$

1.1.2.2.2. *Viscosidad*

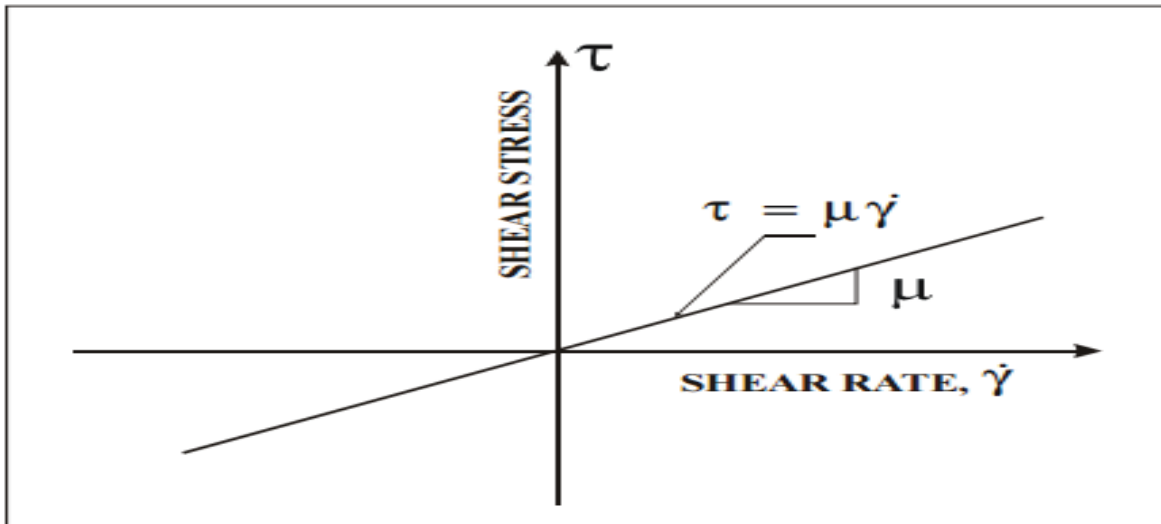
Se denota como (μ). Es la resistencia interna al flujo que presenta un fluido.

Matemáticamente se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \mu \gamma \quad (8)$$

Al considerar un fluido Newtoniano (fluido con viscosidad constante en el tiempo), la viscosidad de cizallamiento (γ) será independiente y el esfuerzo de corte (τ) será proporcional a la velocidad de cizallamiento (Torsæter et al, 2000), tal como se muestra en la Figura 1.8.

FIGURA 1.8. ESFUERZO DE CORTE vs. VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO PARA UN FLUIDO NEWTONIANO



FUENTE: Experimental Reservoir Engineering Laboratory Work Book (2000)

ELABORACIÓN: O. Torsæter & M. Abtahi

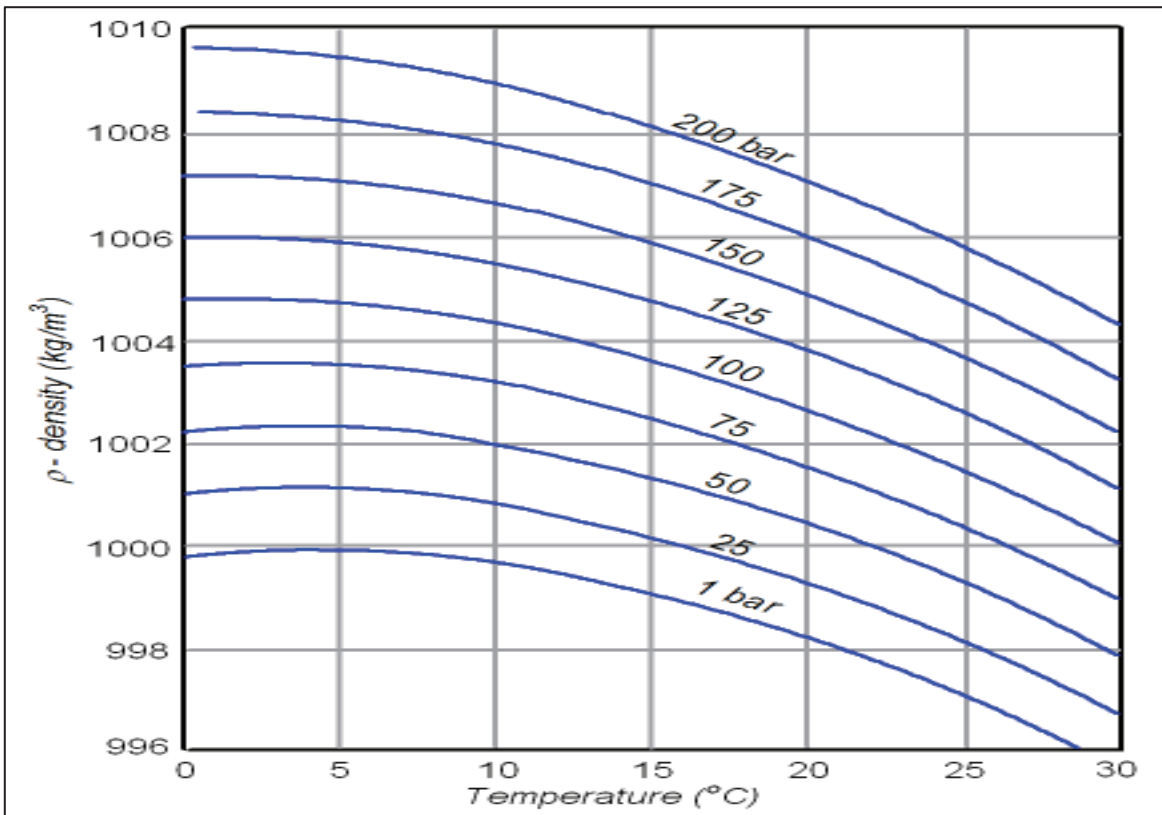
Si se considera un fluido y una superficie plana de un sólido, el esfuerzo de corte es la tensión tangencial ejercida en un punto del fluido sobre la superficie del sólido (unidades: Pa); mientras que, la velocidad de cizalla es la relación entre la velocidad relativa del fluido en movimiento y la distancia entre el fluido y la superficie sólida (unidades: s^{-1})

En términos generales, la viscosidad de los fluidos varía con la presión y la temperatura. En los líquidos disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con la presión, mientras que en los gases aumenta con la presión o con la temperatura (Torsæter et al, 2000).

1.1.2.2.3. Densidad

Se define como la masa del fluido por unidad de volumen. En el sistema Internacional se expresa en Kg/m^3 y, varía con la presión y la temperatura, como se muestra en la Figura 1.9.

FIGURA 1.9. VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AGUA CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA



FUENTE: The Engineering ToolBox (SF)

ELABORACIÓN: The Engineering ToolBox

La gravedad específica se emparenta con la densidad, ya que relaciona la masa por unidad de volumen del líquido (densidad del líquido) con la masa por unidad de volumen del agua (densidad del agua) a la misma temperatura.

En la industria petrolera la gravedad específica se denota como (γ_o); ha adoptado la escala de medida API (American Petroleum Institute), que mide (en grados API) cuán liviano o pesado es un producto del petróleo en relación al agua; matemáticamente se expresa como:

$$\gamma_o = \frac{141.5}{\text{API} + 131.5} \quad (9)$$

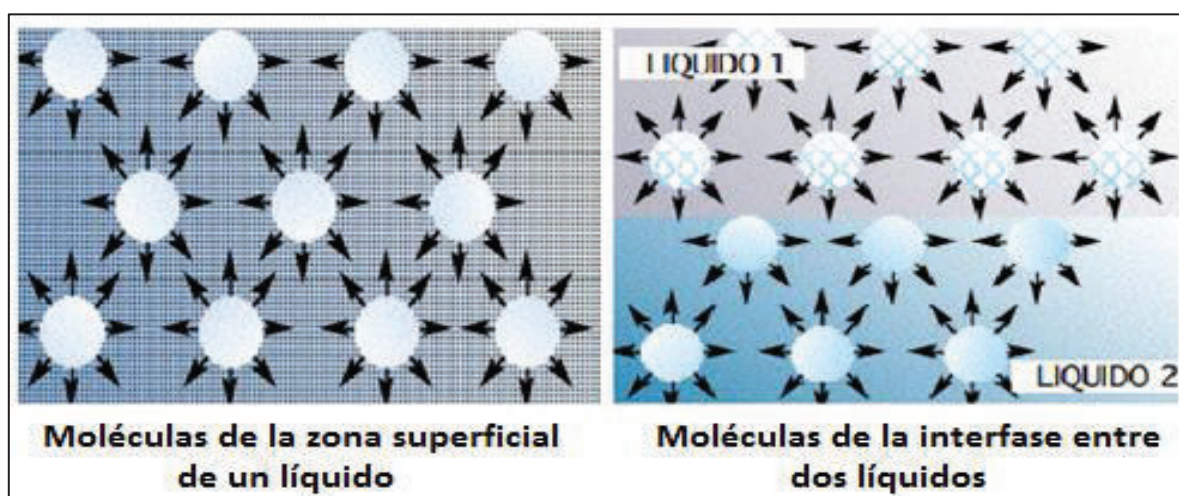
1.1.2.2.4. *Tensión superficial e interfacial*

La tensión superficial es la cantidad de energía superficial entre una fase condensada (líquido o sólido) y un gas (aire), para atraer moléculas hacia la superficie interior de la fase condensada.

La tensión interfacial es una tendencia similar que se produce cuando la interfase de dos condensados están en contacto (uno o dos líquidos con un sólido)

La Figura 1.10. muestra las fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas de un líquido.

FIGURA 1.10. FUERZAS DE ATRACCIÓN HACIA EL INTERIOR DE UN LÍQUIDO



FUENTE: Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial (2005)

ELABORACIÓN: Salager, L. & Anton, R.,

En procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos, se considera importante despreciar el parámetro de la tensión interfacial, a fin de que exista un único fluido saturando el medio, el cual, fluirá con mayor facilidad (Escobar, 2000).

1.2. NANOTECNOLOGÍA EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS (EOR)

La Nanotecnología ha ingresado exitosamente en la Industria del petróleo, a través del estudio y la investigación de nuevos materiales tanto naturales como sintéticos, que permite desarrollar suministros de energía más barata y ambientalmente atractiva.

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA por sus siglas en inglés), para el año 2030 se predice un importante incremento en el consumo de energía primaria (petróleo, carbón y gas natural) (Energy Information Administration, 2008). Sin embargo, en la actualidad las reservas de crudo se encuentran en declinación y la caída de los precios internacionales hace viable la aplicación de nuevas tecnologías para recuperar hidrocarburos.

En el caso de la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos EOR (Enhanced Oil Recovery), la nanotecnología permite controlar procesos con ayuda de nanopartículas, las mismas que son capaces de ser aplicadas a nivel de yacimiento y facilitar la extracción de crudo en forma permanente.

1.2.1. PRODUCTOS NANOTECNOLÓGICOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Los materiales, herramientas, dispositivos o sistemas utilizados en la industria petrolera pueden mejorar significativamente con el empleo de productos nanotecnológicos (nanopartículas, nanofluidos, nanosensores, nanocatalizadores, nanomembranas, revestimientos, etc.), debido a las combinaciones únicas de propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, ópticas, magnéticas, etc.

1.2.1.1. Nanopartículas

Son partículas sumamente pequeñas como para atravesar poros típicos del yacimiento a fin de mejorar la recuperación de petróleo, gracias a su alta capacidad de adsorción de las fracciones más pesadas de los hidrocarburos (asfaltenos) (Cornejo, 2015).

1.2.1.2. Nanofluidos

Son suspensiones coloidales con nanomateriales condensados, capaces de reducir la tensión superficial (del 70 al 90%) entre el límite de aceite y la solución acuosa del agente tensoactivo (surfactante).

Al comparar fluidos convencionales (base aceite o base agua) y nanofluidos, estos últimos ofrecen ventajas de difusividad y conductividad térmica, viscosidad, y coeficientes de transferencia de calor (Kakaç et al, 2009).

1.2.1.3. Nanosensores

Los nanosensores van de 1-100 nm y son excelentes herramientas para explorar físicamente rocas y fluidos a través del flujo, mediante el desarrollo de agentes de contraste de imagen y alteraciones en las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas. Además, pueden proporcionar mejores valores de presión y temperatura en entornos hostiles o pozos profundos (Engeset, 2011).

1.2.1.4. Nanocatalizadores

Son sustancias diseñadas para acelerar las reacciones químicas (mucho más que catalizadores convencionales), y permiten remover los sulfuros del petróleo (Jacobo, 2014).

1.2.1.5. Nanomembranas

Son filtros que pueden separar gases y remover sustancias tóxicas o aglomeración de partículas (Jacobo, 2014).

1.2.1.6. Recubrimientos

Son materiales (nanotubos de carbono, carburo de silicio, diamante o polímeros) que pueden ser depositados sobre la superficie de un objeto con la finalidad de formar equipamientos más livianos, duros y resistentes (Jacobo, 2014).

1.2.2. AVANCES NANOTECNOLÓGICOS EN LAS ÁREAS DE LA INDUSTRIA PETROLERA

1.2.2.1. Exploración

Las técnicas convencionales de exploración presentan escasa capacidad de penetración e imágenes de baja resolución; al implementar nanotecnología se puede combinar nanomateriales con fluidos inteligentes, y así explorar formaciones que exhiben condiciones extremas (altas presiones y altas temperaturas), donde muchas herramientas de registro no son confiables. Tales nanomateriales, al combinarse con fluidos inteligentes, pueden ser utilizados como sensores extremadamente sensibles en el fondo del pozo (Cocuzza et al, 2012).

De acuerdo con Krishnamoorti (2006), las nanopartículas son muy útiles para desarrollar sensores modernos (Nanosensores) y agentes de formación de imágenes de contraste (imágenes nítidas), debido a que éstas son capaces de mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los dispositivos.

Esmaeili (2009) afirma que “los Nanosensores se despliegan en el espacio poroso en forma de nanodust (nanopolvo) para proporcionar datos sobre caracterización del yacimiento, monitoreo de flujo de fluidos, y reconocimiento del tipo de fluido”.

1.2.2.2. Perforación y completación

1.2.2.2.1. Fluidos o lodos de perforación

Los fluidos de perforación mezclados con nanopartículas (fluidos inteligentes) son utilizados para mejorar la velocidad de perforación, estabilizar al pozo, reducir la pérdida de fluido, eliminar el daño de formación, alterar la mojabilidad y consolidar la arena (Esmaeili, 2009; El-Diasty et al, 2013).

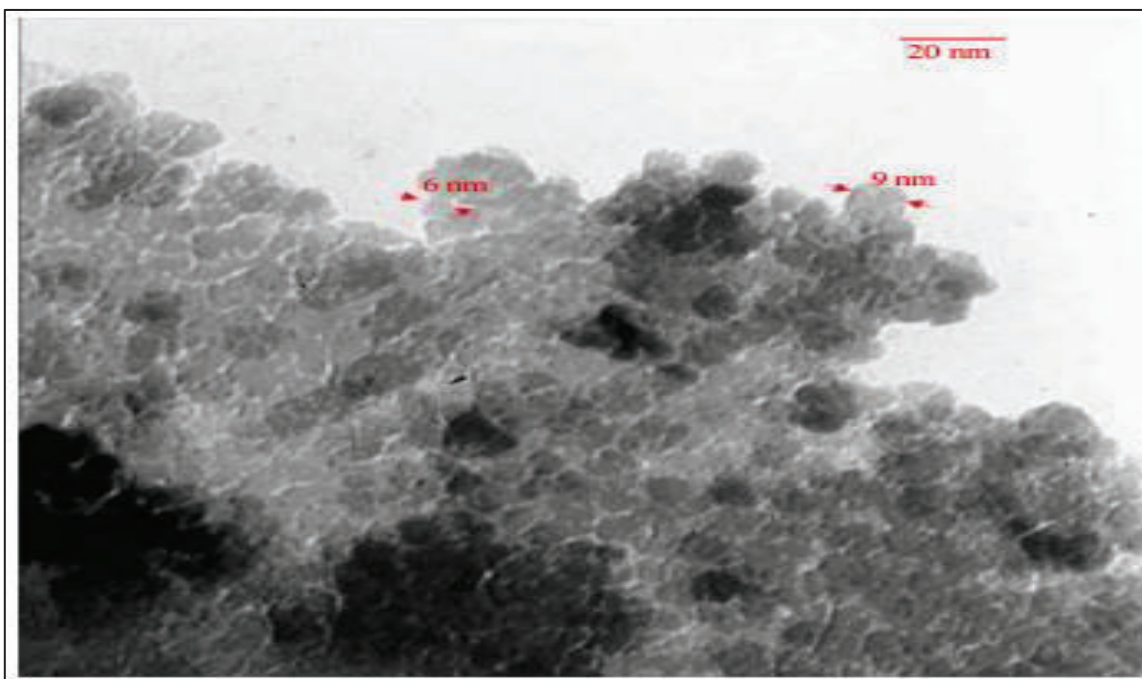
Durante los procesos de perforación de petróleo y gas, el sulfuro de hidrógeno (H₂S) puede difundirse en el fluido de perforación (El-Diasty et al, 2013). El H₂S es un gas

muy tóxico, corrosivo y peligroso, que necesariamente debe ser retirado del fluido para reducir la contaminación ambiental, evitar la corrosión de equipos y tuberías, y especialmente, proteger la salud del personal de perforación. Con la finalidad de eliminar dicha contaminación, Sayyadnejad et al. (2008) recomendaron utilizar óxido de zinc de 14 y 25 nm sobre una superficie específica de 44 y 56 m²/g, para separar el H₂S contenido en el lodo de perforación base agua, de acuerdo como lo demuestra la siguiente reacción química:



Sus resultados demostraron que las nanopartículas de óxido de zinc (Ver Figura 1.11) son capaces de eliminar completamente el sulfuro de hidrógeno en aproximadamente 15 min., mientras que, el óxido de zinc convencional es capaz de eliminar 2,5% de sulfuro de hidrógeno en 90 min., a las mismas condiciones de funcionamiento.

FIGURA 1.11. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC



FUENTE: Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid (2008)

ELABORACIÓN: M. A. Sayyadnejad; H. R. Ghaffarian; M. Saeidi

1.2.2.2.2. *Brocas de perforación*

Los nanomateriales de carbono (nanodiamantes) son sumamente importantes para la fabricación de brocas súper-duras y compactas, puesto que combinan propiedades mecánicas, eléctricas, estructurales y térmicas de manera homogénea (El-Diasty et al, 2013).

1.2.2.2.3. *Herramientas en el fondo del pozo*

Los polímeros convencionales generan restricciones en las herramientas de fondo del pozo y requieren de costosas intervenciones para ser retirados o sustituidos. Según El-Diasty et al, 2013, “actualmente se está utilizando polímeros con materiales nanoestructurados en metálica electrolítica controlada (CEM por sus siglas en inglés), que son mucho más fuertes que algunos aceros, más ligeros que el aluminio y se desintegran con facilidad cuando se exponen al fluido apropiado”.

1.2.2.2.4. *Cemento*

En trabajos de cementación, los nanomateriales pueden optimizar significativamente las propiedades del cemento, a partir de nano-emulsiones (disoluciones en agua a escala nanométrica) capaces de acelerar procesos de hidratación, resistir a la compresión, controlar la pérdida de fluido, impedir la migración de gas (problema muy común en pozos de gas), disminuir la probabilidad de colapso, mejorar la adhesión entre el casing y el agujero, y reducir los costos de producción (Maserati et al, 2010). Santra, A., SPE, Boul, B., y Panget, X., (2012) investigaron los nanomateriales utilizados en la cementación y revelaron que “(1) la nanosílice y nanoalúmina son potenciales aceleradores; (2) los nanotubos de carbono (CNT) permiten mejorar las propiedades mecánicas; (3) existen nanomateriales que reducen la relación permeabilidad/porosidad, y (4) otros pueden aumentar la conductividad térmica y eléctrica”.

1.2.2.2.5. *Registros de pozos*

Los registros de pozos son importantes para medir las propiedades físicas alrededor del pozo en función de la profundidad y el tiempo.

De acuerdo con An et al (2015), el uso de nanopartículas en el flujo del reservorio (óxido de hierro recubierto con carbono), permite la facilidad de flujo, que los dispositivos de registro mejoren su señal con ayuda de resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés) y la magnetización del reservorio (relacionada con la permeabilidad, saturación de agua y volumen poroso).

1.2.2.3. *Producción*

La producción de hidrocarburos permite explotar el crudo del yacimiento en forma planificada y ordenada, sin embargo, este proceso requiere de altos costos de producción.

Según el Instituto de Petróleo y Gas del Sistema Universitario de Texas el consumo de energía mundial ha aumentado más del 400%, mientras que la producción sólo ha aumentado un 15%; este desbalance se debe a los elevados gastos en equipos y sistemas de completación, mano de obra, logística, ineficiencias en las cadenas de suministros, complejidad del diseño del proyecto, y de manera especial en el mal uso de la tecnología (Spath, 2016).

Estudios nanotecnológicos han desarrollado nuevos métodos para eliminar impurezas, gracias a una nueva generación de nanomembranas. Como dice Krishnamoortu (2006), “estas nanomembranas son capaces de separar residuos de metales presentes en el crudo pesado, o eliminar las impurezas de gas en el tight gas”. Tight gas es el término utilizado para yacimientos que presentan gas natural seco y permeabilidad baja.

Además, se han desarrollado fluidos surfactantes viscoelásticos (VES), utilizados como fluidos de terminación por sus excepcionales propiedades reológicas (relacionadas con la deformación y el flujo de la materia), es decir, exhiben excepcional estabilidad térmica, excelente transportabilidad de apuntalantes (componente que impide que la fractura se cierre completamente una vez terminado el bombeo, y que garantiza una conductividad al canal recién creado), extraordinario control de fugas y de viscosidad en los fluidos a altas temperaturas (El-Diasty et al, 2013).

1.2.2.4. Refinación

La nanotecnología ofrece soluciones innovadoras a muchos problemas que se presentan en la refinación y la petroquímica.

Por ejemplo, se han desarrollado nanocatalizadores con la finalidad de aumentar la velocidad de las reacciones químicas, reducir los costos de transporte y manejo de crudos pesados o bitumen (Ying and Sun, 1997).

Además, se ha revelado la existencia de nanofiltros capaces de eliminar con exacta precisión sustancias nocivas como: óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, ácidos, anhídridos, mercurio del suelo y del agua (El-Diasty et al, 2013).

1.2.3. AVANCES NANOTECNOLÓGICOS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBUROS

1.2.3.1. Recuperación Mejorada en el Mundo

El momento de auge del consumo energético global, las reservas de crudo en declinación y la caída de los precios internacionales ha hecho posible la aplicación de nuevas tecnologías para recuperar hidrocarburos, especialmente las reservas de crudos pesados y extra-pesados (Castañeda et al, 2014), junto a las grandes reservas de arenas bituminosas (hidrocarburos sólidos y semisólidos). Sin embargo, estas reservas tienen un bajo factor de recobro e incrementarlo representaría un logro con gran impacto universal.

A nivel mundial, la recuperación mejorada de hidrocarburos se utiliza para incrementar la producción de un yacimiento y, por consiguiente, el incremento del factor de recobro (>35%), mediante varios métodos, siendo los sistemas térmicos y químicos los más utilizados.

Las investigaciones nanotecnológicas aplicadas a la Recuperación Mejorada de hidrocarburos surgieron a partir del 2008, como un requerimiento de la Sociedad de Ingenieros del Petróleo (SPE por sus siglas en inglés), a fin de estudiar los fenómenos que ocurren en escala nanométrica y explorar el potencial que existe en algunas nanopartículas para recuperar petróleo. En América Latina, los países con mayor investigación nanotecnológica en procesos EOR son: México, Brasil, Argentina y Colombia.

El uso de nanopartículas garantiza el incremento del factor de recobro que otros métodos convencionales no logran, debido a que pueden modificar ciertos factores de los materiales, de la formación o del petróleo; así, por ejemplo, pueden cambiar la humectabilidad de la roca (Ju et al, 2009; Quinfen et al, 2010; El-Diasty et al, 2013), y actuar como surfactantes (Vasconcelos, 2016). Según el físico Caetano Miranda “El surfactante es un producto similar al jabón, que altera las interfaces entre el petróleo, la roca y el agua salada, los tres componentes del sistema. Este producto disminuye las tensiones interfaciales de estos componentes en los yacimientos, modificando así la viscosidad del petróleo y logrando que fluya con mayor facilidad”.

En el capítulo II, ítem 2.2, se mencionan los principales avances nanotecnológicos en recuperación mejorada de hidrocarburos mediante la aplicación de nanopartículas.

En general, el uso de nanotecnología en procesos EOR es enorme, ya que además de mejorar beneficiosamente las propiedades de los materiales o reservorios de petróleo, no ocasiona daños ecológicos y representa cantidades y/o costos bastante menores en comparación a otra clase de tratamiento convencional.

1.2.3.2. Recuperación Mejorada en Ecuador

Las técnicas de extracción de crudo en Ecuador han sido rudimentarias, porque no permiten obtener un factor de recobro mayor al 27%. Por tal motivo, surge la necesidad de investigar la mejor técnica para recuperar hidrocarburos.

Afortunadamente, el Plan Maestro Petrolero del Ecuador pretende implementar programas intensivos de perforación de relleno y mantenimiento de presión en los yacimientos, a través de la inyección de agua y métodos avanzados de recuperación secundaria y terciaria, con lo cual se aspira incrementar el factor de recobro a 30,2% del Petróleo Original en Sitio (POES) (Nieto, sf).

Con referencia a lo anterior, Petroamazonas EP dio a conocer que en la Amazonia se han realizado cinco proyectos piloto de recuperación secundaria a través de la inyección de agua en los campos: Paca Sur, Edén Yuturi, Lobo, Oso, y Shushufindi. Hasta el momento los resultados han sido positivos y se espera masificar esta tecnología en el futuro (Petroamazonas EP, 2015).

Por su parte, autoridades ecuatorianas han indicado que las inversiones y los contratos petroleros son indispensables para el desarrollo del país, en vista de que los pozos maduros ya han alcanzado un pico de producción, pero el crudo que aún queda en ellos puede ser recuperado con la aplicación de nuevas tecnologías (Andes, 2016).

1.2.4. POSIBLES EFECTOS PERJUDICIALES DE LA NANOTECNOLOGÍA

La gran mayoría de las nuevas tecnologías pueden presentar posibles efectos perjudiciales a corto o largo plazo, y la nanotecnología en la industria petrolera no está exenta, ya que probablemente llegue a manifestar riesgos, que exigen un minucioso estudio.

El principal problema al trabajar con materia manipulada a nano-escala, es el tamaño de las partículas, suficientemente pequeño como para penetrar la piel u orificios del

cuerpo humano. Dentro del cuerpo humano estas partículas podrían ingresar a órganos como el corazón, cerebro, hígado o pulmones, e inclusive podrían atravesar membranas celulares.

Cuando se inhalan, las nanopartículas pueden volverse tóxicas y provocar inflamaciones pulmonares o problemas cardíacos.

Algunas nanopartículas al ponerse en contacto con el medio que le rodea pueden alcanzar una infinidad de reacciones, dependiendo del tipo, del ambiente (superficie o subsuelo), y de las condiciones (presión, temperatura, etc.), podrían ocasionar daños a las herramientas o dispositivos de una planta petrolera.

Aunque las nanopartículas actúan favorablemente sobre el medio ambiente, es probable que muchos efectos perjudiciales se extrapolen a otras especies.

A nivel mundial, la Nanotecnología representa una gran inversión, cerca de \$5 600 millones de dólares anuales, debido a los altos costos de infraestructura, investigación, desarrollo y producción.

CAPÍTULO II

2. DESARROLLO

2.1. DESCRIPCIÓN DEL CRUDO Y DE LAS NANOPARTÍCULAS

2.1.1. DESCRIPCIÓN DEL CRUDO

2.1.1.1. Definición de crudo

Petróleo crudo o simplemente crudo es el término que se utiliza para denominar al petróleo líquido o petróleo sin refinar; es una mezcla de hidrocarburos, cuya estructura molecular está formada por carbono (85%), hidrógeno (12%), azufre, oxígeno y nitrógeno (3%), además de varios metales.

La composición del crudo depende del tipo de yacimiento donde se haya formado y mientras menor sea el contenido de carbono en relación al hidrógeno, menor será la abundancia de productos pesados (menos densos).

2.1.1.2. Propiedades del crudo

El petróleo crudo presenta las siguientes propiedades:

COLOR: Varía del amarillo al rojo pardo y negro (crudo liviano - amarillo, crudo mediano - ámbar, crudo pesado - negro); oscurece con el aumento del peso específico o aumento del porcentaje de asfalto.

OLOR: Depende de la composición del crudo y de las impurezas. Tiene olor desagradable, debido a compuestos de azufre y nitrógeno.

DENSIDAD: Es menos denso que el agua ($<1 \text{ g/cm}^3$) y puede oscilar entre 0.75 y 0.95 gr/cm^3 . Los crudos asfálticos son los únicos que pueden superar la densidad del agua.

PESO ESPECÍFICO: Aumenta con el porcentaje de asfalto; está influenciado por factores físicos y la composición química del crudo.

VISCOSIDAD: Aumenta con el peso específico; oscila entre 0.2 y 1000 centipoise para crudos en el yacimiento.

SOLUBILIDAD: Es soluble en solventes orgánicos como éter, cloroformo, benceno, etc., e insoluble en agua.

PODER CALORÍFICO: Disminuye con el aumento de la densidad. Está comprendido entre 9000 y 12000 calorías.

2.1.1.3. Clasificación del crudo

El crudo se clasifica según la gravedad API, tipo de hidrocarburos, contenido de azufre o factor Kuop

2.1.1.3.1. Según la gravedad API (densidad)

Indica qué tan liviano o pesado es un crudo. Ver Tabla 2.1.

TABLA 2.1. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN LA GRAVEDAD API

TIPO DE CRUDO	DENSIDAD EN GRADOS API
Condensado	> 40
Liviano	30 – 39.9
Mediano	22 – 29.9
Pesado	10 – 21.9
Extra pesado	< 9.9

FUENTE: Clasificación y propiedades del petróleo (2011)

ELABORACIÓN: Guichay, T.

2.1.1.3.2. *Según el tipo de hidrocarburos*

Indica la estructura del hidrocarburo según la familia química. Ver Tabla 2.2.

TABLA 2.2. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL TIPO DE HIDROCARBURO

TIPO DE CRUDO	DESCRIPCIÓN
Parafínico	75% de hidrocarburo saturado; muy fluido, bajo peso, poca coloración, bajo contenido de azufre
Nafténicos o aromáticos	45% de hidrocarburo saturado; bajo contenido de azufre
Asfalténicos	Alto contenido de residuos como azufre o metales; alta viscosidad
Base mixta	Bases intermedias entre hidrocarburos parafínicos, nafténicos y asfalténicos

FUENTE: Clasificación y propiedades del petróleo (2011)

ELABORACIÓN: Guichay, T.

2.1.1.3.3. *Según el contenido de azufre*

Indica el promedio de azufre en la composición del crudo. Ver Tabla 2.3.

TABLA 2.3. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL CONTENIDO DE AZUFRE

TIPO DE CRUDO	DESCRIPCIÓN
Dulce	Menos de 0.5% de azufre
Medio	Entre 0.5 y 1% de azufre
Agrio	Mayor al 1% de azufre

FUENTE: Clasificación y propiedades del petróleo (2011)

ELABORACIÓN: Guichay, T.

2.1.1.3.4. *Según el factor Kuop*

Indica la composición química del crudo; se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$Kuop = \frac{(\text{Temperatura volumétrica media})^{1/3}}{SPGR (60^{\circ}\text{F})} \quad (11)$$

El tipo de crudo según los valores del factor Kuop se muestran en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO SEGÚN EL FACTOR Kuop

TIPO DE CRUDO	FACTOR Kuop
Base parafínica	13
Base Mixta	12
Base nafténica	11
Base asfáltica	10

FUENTE: Clasificación y propiedades del petróleo (2011)

ELABORACIÓN: Guichay, T.

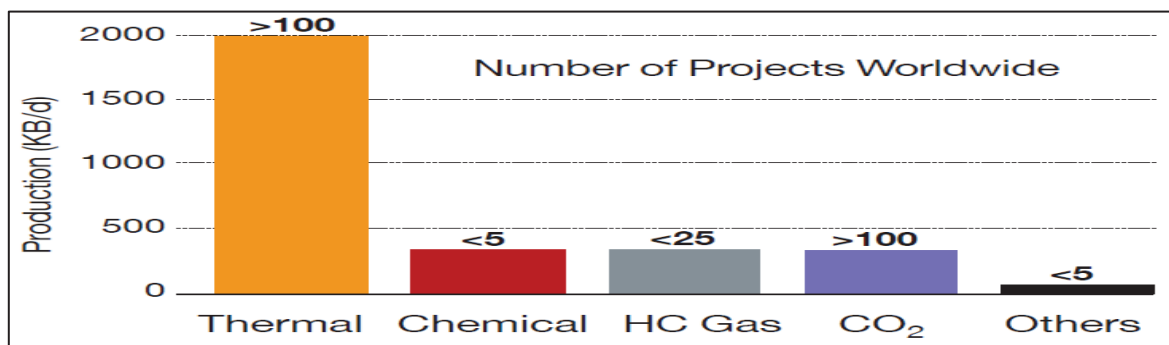
2.1.1.4. Métodos de obtención de crudo

Para la extracción de petróleo crudo se cuenta con 3 técnicas claramente identificadas que son: recobro primario (mediante la energía natural del yacimiento o levantamiento artificial se extrae entre el 5 y el 15% del total de hidrocarburos), recobro secundario (mediante la inyección de agua, gases o mantenimiento de la presión se extrae entre el 15 y el 35% del total de hidrocarburos), y recobro terciario o mejorado (mediante la inyección de gases o sistemas químicos y térmicos se extrae más del 35% del total de hidrocarburos).

Las técnicas de recuperación terciaria o mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés) están diseñadas para incrementar el factor de recobro (inclusive mucho más que la recuperación secundaria) a través de recuperación térmica (inyección de calor por medio de gases o agua), recuperación química (inyección de polímeros o surfactantes), inyección de gases (hidrocarburos, nitrógeno o CO₂) u otros (inyección de sistemas microbianos, acústicos y electromagnéticos).

En la Figura 2.1. se puede observar las tasas de producción de los diferentes métodos de recuperación mejorada a nivel mundial.

FIGURA 2.1. TASAS DE PRODUCCIÓN DE LOS MÉTODOS EOR



FUENTE: Enhanced oil recovery: challenges & opportunities (2010)

ELABORACIÓN: Sunil Kokal y Abdulaziz Al-Kaabi

2.1.1.5. Crudo mundial

El petróleo crudo o también conocido como “oro negro” es el recurso natural más importante de los países industrializados, ya que además de ser una fuente de energía, muchos productos se derivan de él.

La existencia del crudo se conoce desde la prehistoria, pero no fue sino hasta 1859, cuando Edwin Drake perforó el primer pozo petrolero en Estados Unidos de América, y desde ese entonces se han desarrollado un sinnúmero de proyectos para extraer hidrocarburos.

2.1.1.5.1. Reservas mundiales de petróleo

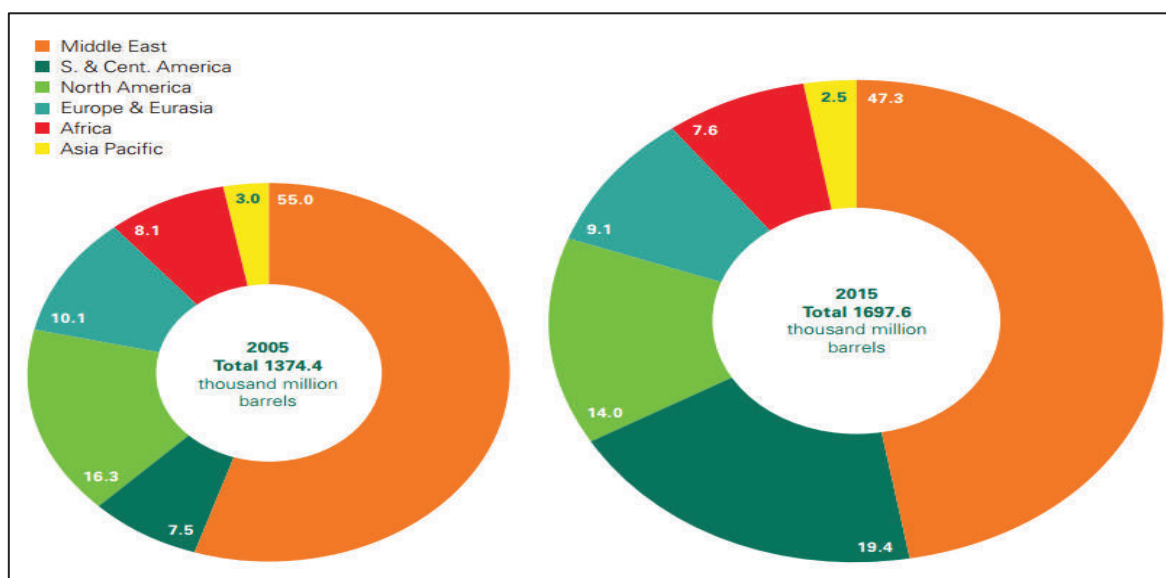
Una de las primeras etapas en el desarrollo de la Industria Petrolera es la Exploración, mediante la cual se determinan los volúmenes de petróleo o gas estimados a extraer. Estos volúmenes se denominan “Reservas” y pueden ser probadas, probables o posibles.

Tanto para el petróleo y/o el gas, las Reservas probadas son aquellas cantidades que pueden ser recuperadas en forma económica y con técnicas disponibles; las Reservas Probables son aquellas cantidades a las que tanto los datos de ingeniería como los geológicos dan una probabilidad de ser recuperadas; y las Reservas Posibles no proporcionan las condiciones ni la cantidad de hidrocarburos que económicamente se pueden recuperar. Las reservas estimadas a extraer involucran algún grado de incertidumbre, que depende principalmente de la cantidad, calidad, estimación e interpretación de la información geológica, geofísica, petrofísica y de ingeniería.

En la última década, las reservas probadas mundiales de petróleo han crecido un 24%, aproximadamente 320 mil millones de barriles, y a finales del 2015, se reportaron 1 697.6 mil millones de barriles.

La Figura 2.2. muestra los porcentajes de crecimiento mundial de las reservas probadas de petróleo en la última década.

FIGURA 2.2. DISTRIBUCIÓN MUNDIAL DE LAS RESERVAS PROBADAS DE PETRÓLEO EN LA ÚLTIMA DÉCADA



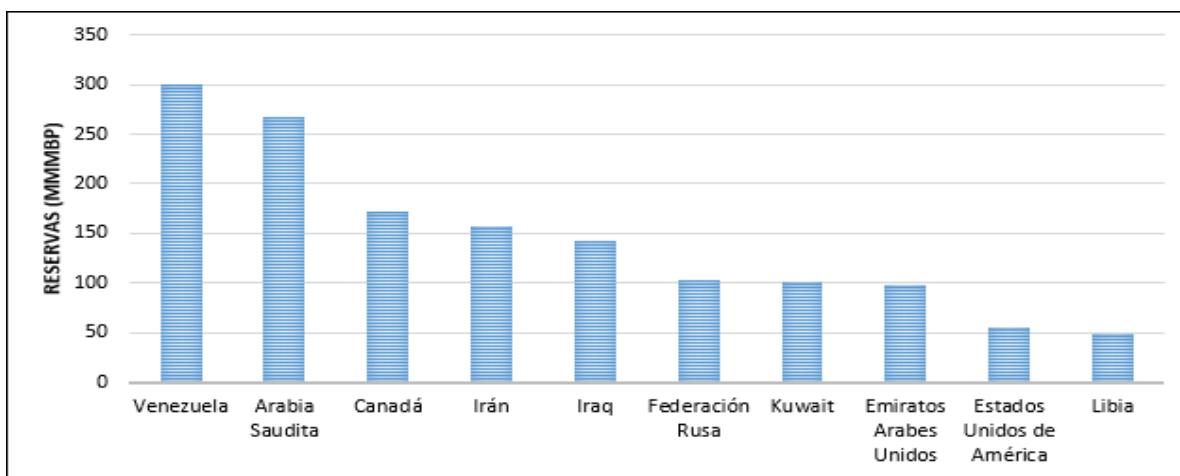
FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

ELABORACIÓN: Dudley, B.,

Cabe señalar que la región con más reservas probadas de petróleo en el mundo es Oriente Medio, con 803.5 mil millones de barriles (47.3% del total); y el país con más reservas probadas en el mundo es Venezuela, con 300.9 mil millones de barriles (17.7% del total) (Dublely, 2016).

La Figura 2.3. muestra el ranking de los 10 países con mayores reservas probadas de petróleo en el mundo.

FIGURA 2.3. RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYORES RESERVAS DE PETRÓLEO EN EL MUNDO



FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

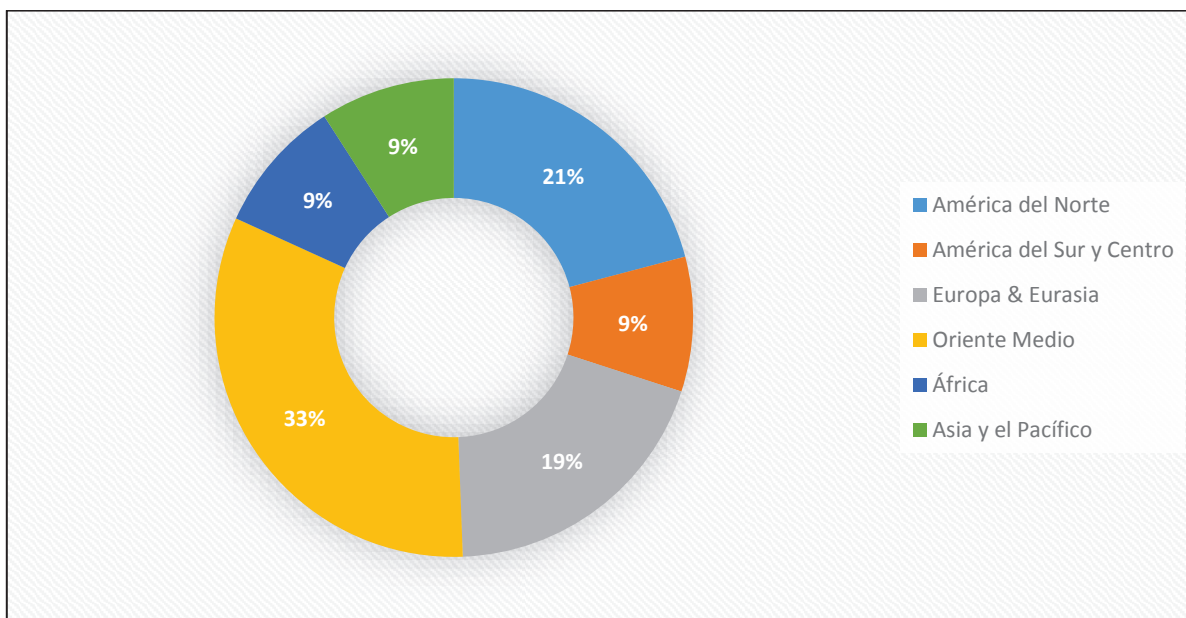
2.1.1.5.2. Producción mundial de petróleo

La actividad industrial que se ocupa de todas las etapas para manejar hidrocarburos desde el yacimiento hasta el pozo, y desde éste a la superficie se denomina producción, la misma que ha crecido a nivel mundial en los últimos años.

Para el 2015, la producción mundial de petróleo fue 91.67 millones de barriles por día e incrementó 3.2% con respecto al 2014, aproximadamente 2.8 MMBPD, liderada por la región de Oriente Medio con 30.09 MMBPD (32.4% del total).

En la Figura 2.4. se muestran los porcentajes de producción de petróleo a nivel mundial.

FIGURA 2.4. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO POR REGIÓN



FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

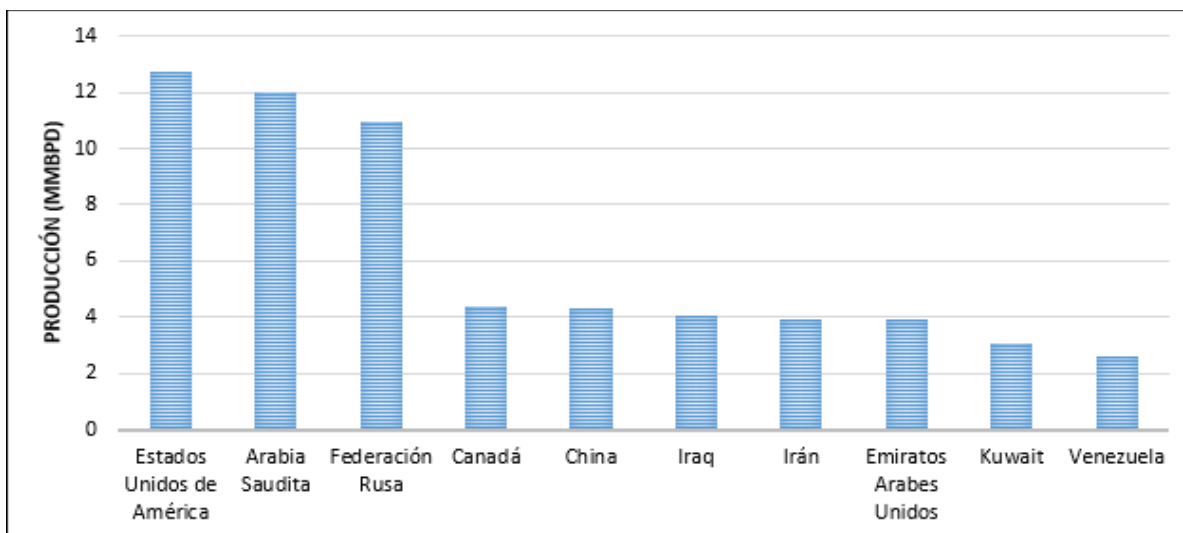
MODIFICADO POR: Marco Paucar

La producción de petróleo por países está liderada por Estados Unidos de América con 12.7 MMBPD (13% del total), gracias a la gran capacidad de explotar aceite y gas natural en formaciones de esquisto, mediante técnicas de perforación horizontal y fracturación hidráulica en múltiples etapas (fracking).

A pesar de que Venezuela tiene las mayores reservas probadas de petróleo en el mundo, los datos aseguran que este país lleva una década disminuyendo su producción anual (ANEXO B), lo que hace suponer que existe un grave problema de incapacidad para explotar sus enormes recursos o la tecnología aplicada es ineficiente.

La Figura 2.5. muestra el ranking los 10 países con mayor producción de petróleo en el mundo.

FIGURA 2.5. RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYOR PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN EL MUNDO



FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

En relación al costo de producción por barril de petróleo, la Tabla 2.5. muestra el rango de precios de acuerdo a la disponibilidad del crudo.

TABLA 2.5. COSTOS DE PRODUCCIÓN DEL BARRIL DE CRUDO

DISPONIBILIDAD DE CRUDO	COSTOS DE PRODUCCIÓN (USD/BARRIL)	
	COSTO MÍNIMO	COSTO MÁXIMO
Crudo en América	20	50
Crudo en Europa	20	55
Crudo de Oriente Medio y África del Norte	10	25
Otros crudos convencionales	10	40
EOR-CO ₂	20	40
Otros tipos de EOR	30	80
Crudo de aguas profundas	40	65
Crudo del Ártico	40	100
Crudos pesados - Bitumen	40	80

DISPONIBILIDAD DE CRUDOS		COSTOS DE PRODUCCIÓN (USD/BARRIL)	
		COSTO MÍNIMO	COSTO MÁXIMO
Oil Shales		50	100
Combustibles sintéticos	GTL	30	105
	CTL	45	105
	BTL	60	100
Biocombustibles	Etanol	40	135
	Biodiésel	60	145

FUENTE: Enhanced oil recovery: challenges & opportunities (2010)

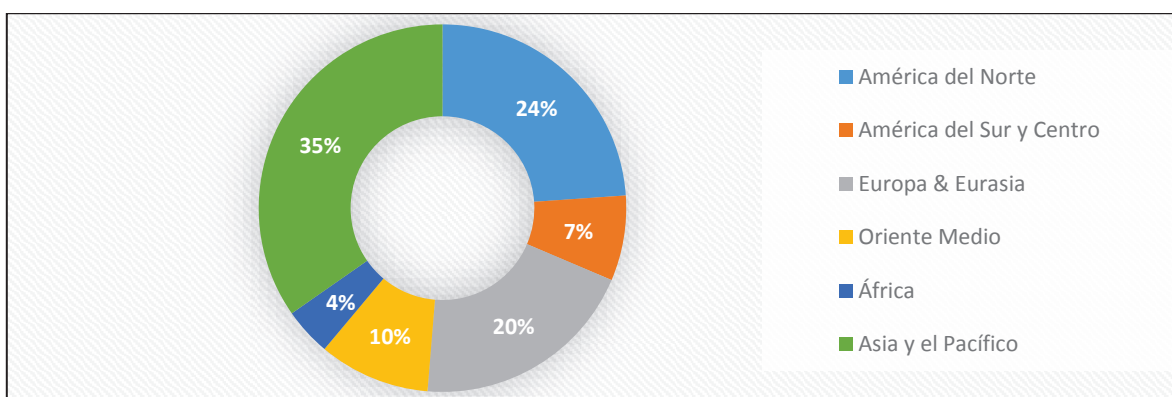
MODIFICADOR POR: Marco Paucar

2.1.1.5.3. Consumo mundial de petróleo

Según el último informe de BP Statistical Review of World Energy (2016), el consumo mundial de petróleo en el 2015 fue de 95 millones de barriles por día y aumentó 1,8 millones en relación al 2014, liderado por la región Asia y el Pacífico con el 34.7% del crecimiento mundial.

En la Figura 2.6. se muestran los porcentajes de consumo de petróleo a nivel mundial.

FIGURA 2.6. CONSUMO DE PETRÓLEO POR REGIÓN (MBPD)

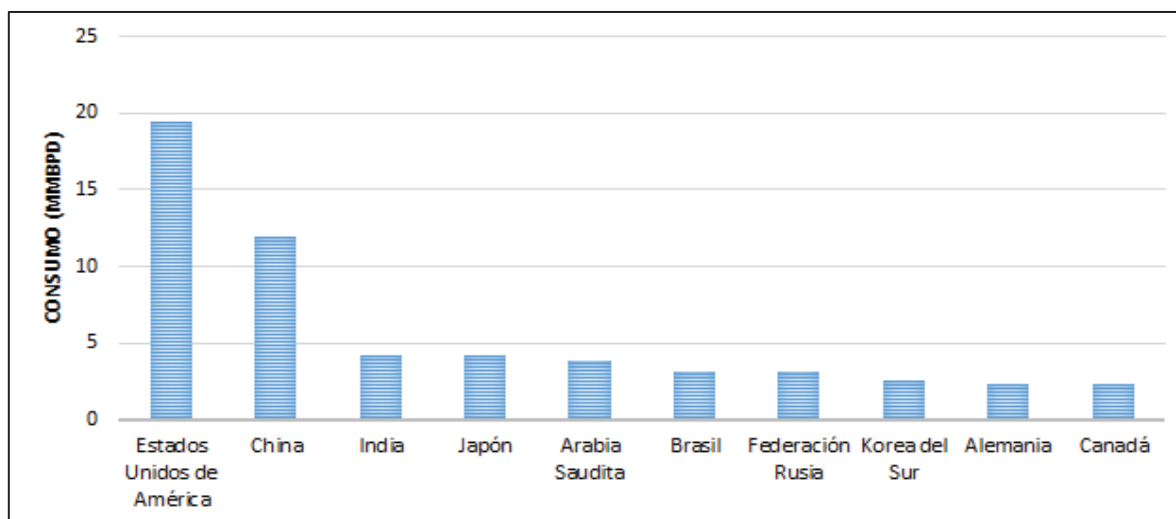


FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Estados Unidos de América es el país con más consumo mundial de barriles de petróleo por día, aproximadamente 19 millones (19,7% del total), debido a la gran demanda de energía por parte de la industria y la sociedad. Ver Figura 2.7.

FIGURA 2.7. RANKING DE LOS PAÍSES CON MAYOR CONSUMO DE PETRÓLEO EN EL MUNDO



FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

2.1.1.5.4. Tipos, calidad y precio del crudo a nivel mundial

Actualmente, en el mundo se producen 161 tipos de crudo que se diferencian por la densidad y por la presencia de azufre, siendo los crudos livianos y dulces los más demandados en el mercado. Existen dos crudos referenciales: Brent y WTI.

El crudo Brent se utiliza en los mercados europeos; corresponde a una cesta de 20 crudos diferentes del mar de Norte, entre Noruega y Reino Unido. Es liviano (38,3 grados API), contiene baja cantidad de azufre (0,37%), se cotiza en el Intercontinental Exchange (ICE) de Londres y su precio promedio mensual hasta Julio del 2016 fue \$45.00 por barril (Banco Central del Ecuador, 2016).

El WTI o West Texas Intermediate se utiliza en Norteamérica. Es un poco más liviano y dulce que el Brent (39,6 grados API y 0,24% de contenido de azufre), se cotiza en el Mercado de New York y su precio promedio mensual hasta Julio del 2016 fue \$44.90 por barril (Banco Central del Ecuador, 2016).

En la Tabla 2.6. se muestra el precio promedio del crudo Brent y WTI, desde el año 2000 hasta el 2016.

TABLA 2.6. PRECIOS DEL CRUDO BRENT Y WTI

AÑO	BRENT \$/bbl	WTI \$/bbl
2000	28.50	30,37
2001	24.44	25.93
2002	25.02	26.16
2003	28.83	31.07
2004	38.27	41.49
2005	54.52	56.59
2006	65.14	66.02
2007	72.39	72.20
2008	97.26	100.06
2009	61.67	61.92
2010	79.50	79.45
2011	111.26	95.04
2012	111.67	94.13
2013	108.66	97.99
2014	98.95	93.28
2015	52.39	48.71
2016	45.00	44.90

FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Por su parte, la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) produce 38.22 MMBPD de crudo mundial (41.4% del total), y en su política de mercado ha implementado un tercer crudo referencial, el mismo que consta de una cesta de 12 variedades: crudo de Angola, Arabia Saudí, Argelia, Catar, Ecuador, Emiratos Árabes Unidos, Irak, Irán, Kuwait, Libia, Nigeria y Venezuela. Dicha cesta comprende crudos de calidad media-baja y su precio actual es \$42.09 por barril.

2.1.1.6. Crudo ecuatoriano

El petróleo como recurso natural es el más relevante de la actualidad, no sólo en nuestro país sino a nivel mundial. En Ecuador, se explota de la Península de Santa Elena (desde 1911) y la Región Amazónica (desde 1967).

Este recurso se ha convertido en el eje central de la economía ecuatoriana, llegando inclusive a ocupar un porcentaje muy importante (hasta el 66%) del Producto Interno Bruto (PIB) (Valle, 2014); sin embargo, la ineficiente política petrolera, el inapropiado procesamiento del crudo y la caída de los precios internacionales ha perjudicado la estabilidad económica.

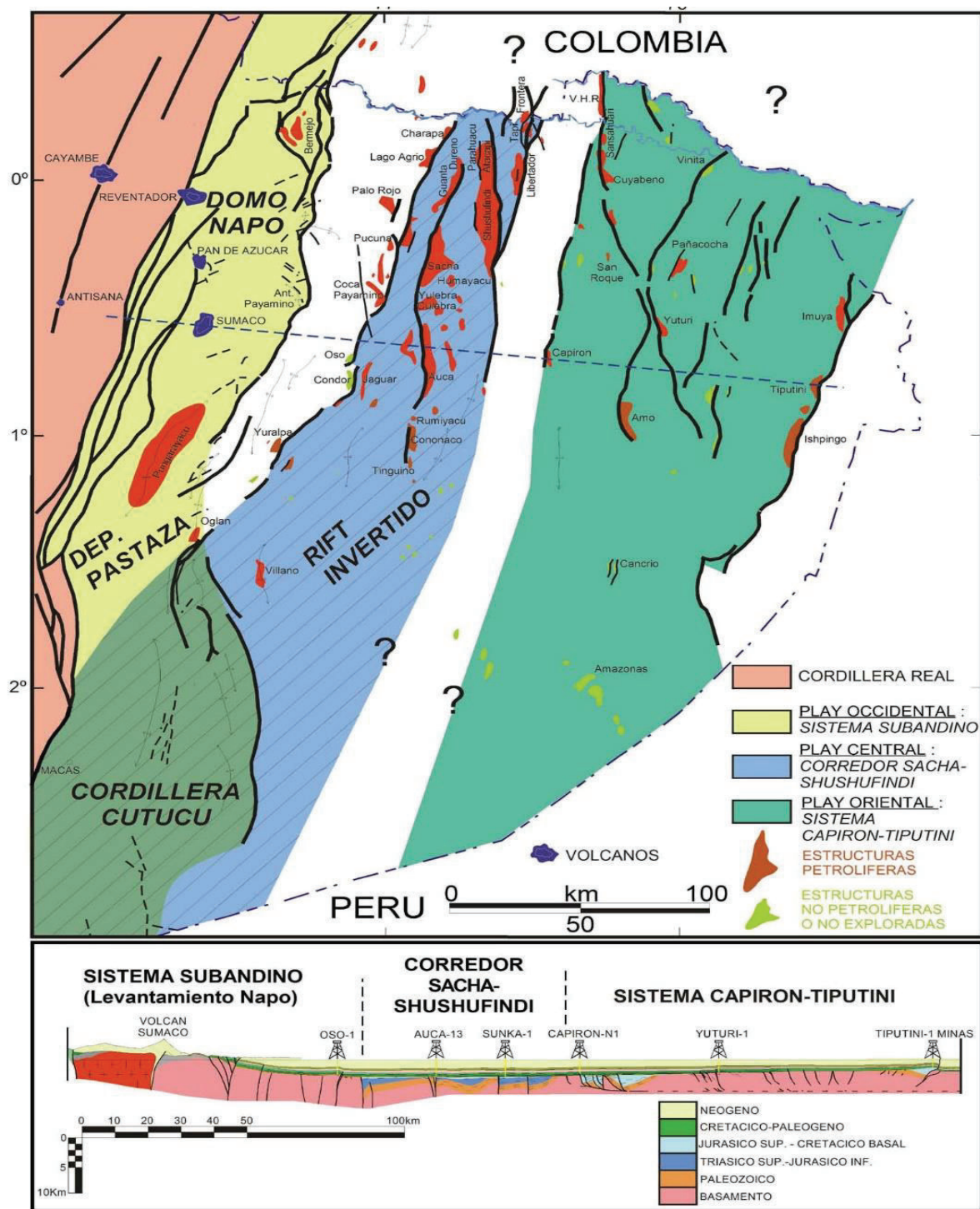
2.1.1.6.1. Cuenca Oriente

La Cuenca Oriente Ecuatoriana se ubica en la región Amazónica y posee alrededor de 30 mil millones de barriles de petróleo en sitio, acumulados en 100 campos (Rivadeneira et al, 2004).

La estructuración de los campos petrolíferos de la Cuenca Oriente resultó de la inversión tectónica de antiguas fallas normales ligadas al Triásico y/o Jurásico inferior. Estas fallas, actualmente inversas y de fuerte buzamiento, se limitan por tres corredores o “plays” estructurales petrolíferos: occidental, central y oriental.

En la Figura 2.8. se puede observar el mapa tectónico de la Cuenca Oriente dividido en los tres corredores estructurales.

FIGURA 2.8. MAPA TECTÓNICO DE LA CUENCA ORIENTE - PLAYS PETROLEROS

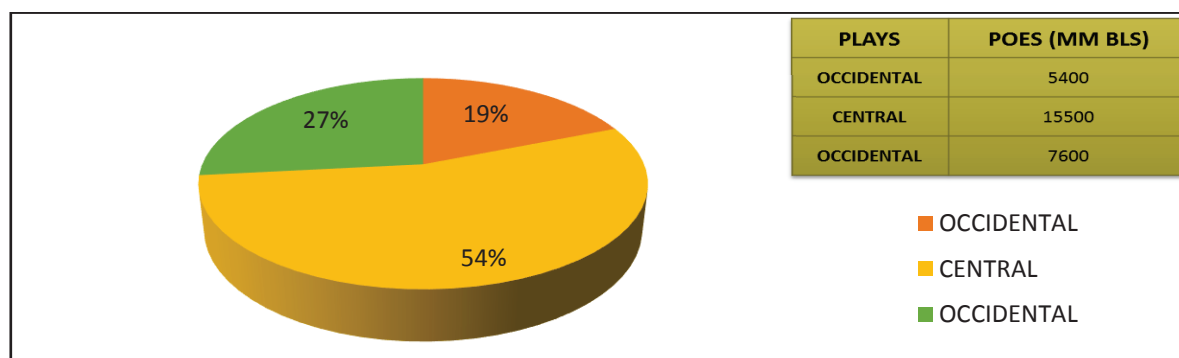


FUENTE: La cuenca Oriente: Geología y Petróleo (2004)

ELABORACIÓN: Marco Rivadeneira y Patrice Baby

La Figura 2.9. muestra el volumen de petróleo original en sitio (POES) que acumula cada uno de los “plays” estructurales de la Cuenca Oriente.

FIGURA 2.9. PETRÓLEO ORIGINAL EN SITIO DE LA CUENCA ORIENTE



FUENTE: La cuenca Oriente: Geología y Petróleo (2004)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

a) Play occidental

Contiene 4 campos: Bermejo, Rubí, Pungarayacu y Oglán, de los cuales el campo Pungarayacu es el de mayor concentración de crudo (85% del crudo total de este corredor), entre 6 y 10 °API. Los crudos de este corredor son exclusivamente pesados y extrapesados, sin embargo, el campo Bermejo es el único que posee crudos livianos. Las mejores arenas productoras son Hollín inferior y Hollín superior.

b) Play central

Este play es el más petrolífero de la Cuenca Oriente y el 51% de su petróleo original en sitio se acumula en los tres mayores campos: Shushufindi, Sacha y Libertador. La distribución del crudo muestra una cierta zonificación: en la parte Norte y Centro-Norte se localiza la gran mayoría de campos con crudos livianos y medianos, mientras que, hacia el Centro-Centro Sur, el crudo va cambiando de mediano a pesado. La mejor arena productora es la "U", seguida por la "T" y Hollín. Basal Tena, M1 y M2 son reservorios secundarios.

c) Play oriental

En este corredor petrolífero, el 34% de su petróleo original en sitio corresponde al campo Ishpingo. En dirección Norte-Noroeste los crudos son medianos, mientras que, en dirección Centro-Sureste los crudos son pesados. Además, hacia el sur, cerca de la frontera con Perú, se encuentran varios campos con crudos pesados y medianos. El principal reservorio es "M1", seguido de la arena "U". También existen acumulaciones menores en Basal Tena, 'T', "M2" y marginalmente en Hollín.

2.1.1.6.2. Principales características de los crudos

En el "play" occidental, el crudo de la arena Hollín del campo Bermejo es el de mayor calidad de la Cuenca Oriente, tanto por su gravedad ($>30^{\circ}\text{API}$), como por su bajo contenido de azufre (0,32 - 0,44 %); mientras que, en el resto de campos el crudo es pesado.



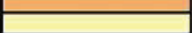




En el "play" Central, los crudos livianos, medianos y con bajo contenido de azufre (0.5-1.0%) predominan en el norte, destacándose los crudos del reservorio "T" de los campos Lago Agrio, Atacapi, Parahuacu, Shuara, Secoya, Shushuqui y Shushufindi. Los crudos pesados se desarrollan en dirección sur, junto con el incremento del contenido de azufre ($>2\%$).

En el "play" oriental, los crudos medianos con menos del 1% de azufre predominan en el norte, destacándose la arena "U" del campo Cuyabeno, y en dirección sur se desarrollan crudos pesados con alto contenido de azufre ($>2\%$)

La Tabla 2.7. muestra las principales características de los campos de cada "play", ubicados de arriba hacia abajo con cierta equivalencia geográfica Norte-Sur.

TABLA 2.7. CALIDAD DE CRUDOS Y CONTENIDO DE AZUFRE

CORREDOR	CAMPO	RESERVORIOS - TIPO DE CRUDO									CRUDOS - CONTENIDO DE AZUFRE							
		Holl	T	Cal B	U	Cal A	M2	M1	BT	Holl	T	Cal B	U	Cal A	M2	M1	BT	
SUBANDINO	Bermejo																	
SACHA - SHUSHUFINDI	Frontera																	
	Tapi-Tetete																	
	Charapa																	
	Lago Agrio																	
	Guanta-Dureno																	
	Atacapi																	
	Parahuacu																	
	Shuara																	
	Secoya																	
	Shushuqui																	
	Pichincha																	
	Shushufindi																	
	Sacha																	
	Huamayacu																	
	Pucuna																	
	Coca-Payamino																	
	Culebra-Yulebra																	
	Yuca																	
	Auca																	
	Rumiyacu																	
Cononaco																		
Tiguino																		
CAPIRON-TIPUTINI	VHR																	
	Sansahuari																	
	Cuyabeno																	

CALIDAD DE LOS CRUDOS		CONTENIDO DE AZUFRE (% EN PESO)	
pesado <20 API		<0.50	
mediano 20-30 API		[0.5, 1.0]	
liviano > 30 API		[1.0, 2.0]	
		>2.0	

FUENTE: La cuenca Oriente: Geología y Petróleo (2004)

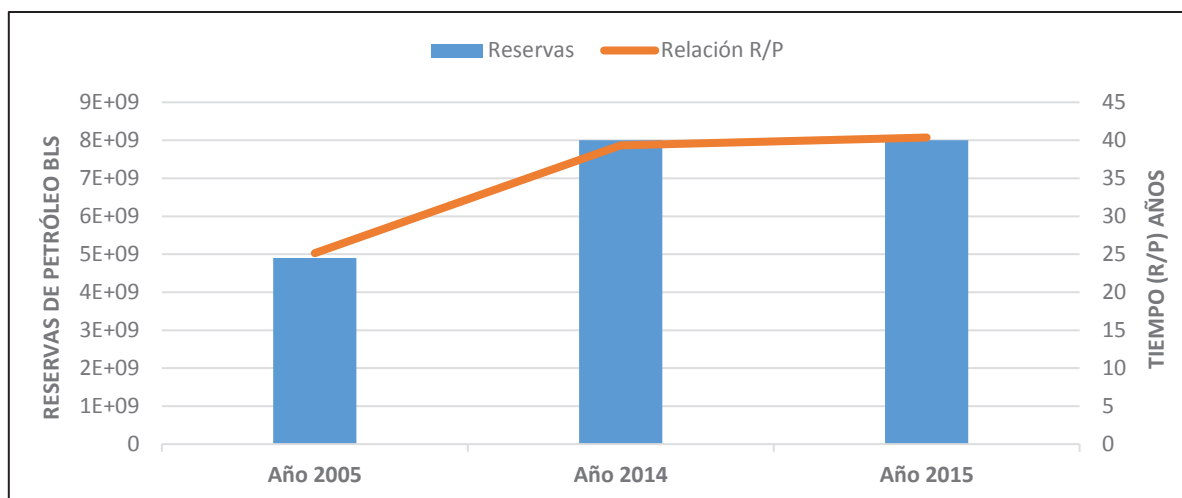
ELABORACIÓN: Marco Rivadeneira y Patrice Baby

2.1.1.6.3. Reservas probadas, producción y consumo de petróleo

De acuerdo con BP Statistical Review of World Energy (2016), las reservas probadas de petróleo en Ecuador son 8 mil millones de barriles, y representan apenas el 0.5% de las reservas mundiales.

La producción de petróleo hasta finales del 2015 fue 543 000 barriles diarios (0.7% del total), y el consumo 253 000 barriles diarios (0.3% del total). Cabe agregar que el precio de producción del crudo ecuatoriano es \$24/barril.

La Figura 2.10. muestra la evolución de las reservas de petróleo y la relación Reservas/Producción (R/P) en Ecuador, para el periodo 2005–2015

FIGURA 2.10. EVOLUCIÓN DE LAS RESERVAS Y RELACIÓN R/P

FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

La relación R/P actual representa aproximadamente el 160% de hace una década, y si la producción se mantiene constante, las reservas restantes durarían 40 años más.

2.1.1.6.4. Factor de recobro del petróleo original en sitio

Se denota como (fr) y representa el porcentaje de petróleo en sitio que puede ser recuperado de un yacimiento con la tecnología disponible. Relaciona las reservas totales del reservorio con el volumen de petróleo original en sitio (POES). Se expresa como:

$$fr = \frac{\text{Reservas totales}}{\text{POES}} * 100\% \quad (12)$$

Cálculo del factor de recobro del Ecuador

Las reservas probadas de petróleo en Ecuador hasta el 2015 fueron 8 mil millones de barriles (Dublely, 2016), y el volumen de petróleo original en sitio 30 mil millones de barriles (Rivadeneira et al, 2004), por lo que el factor de recobro es:

$$fr = \frac{8\,000\,000\,000\ \text{Bls}}{30\,000\,000\,000\ \text{Bls}} * 100\% = 26.67\%$$

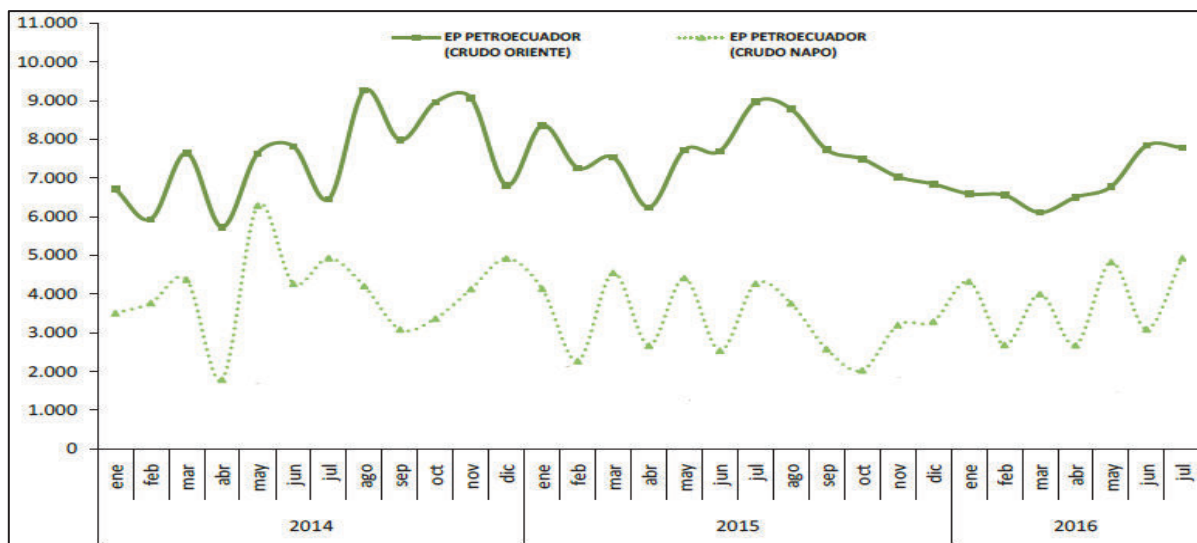
Este significa que, por cada 100 barriles de petróleo en el yacimiento, aproximadamente 27 son extraíbles.

2.1.1.6.5. Tipos, calidad y precio del crudo comercial

Ecuador comercializa dos tipos de crudo: Napo y Oriente. El crudo Napo es de 18 y 21 grados API, contenido de azufre de 2.1% y representa el 30% de las exportaciones, mientras que, el Crudo Oriente es de 23 grados API, contenido de azufre cerca de 1,45% y representa el 70% restante de las exportaciones.

La Figura 2.11. muestra las exportaciones de crudos ecuatorianos en los últimos 3 años.

FIGURA 2.11. EXPORTACIONES DE CRUDOS ECUATORIANOS (miles de barriles)



FUENTE: Banco Central del Ecuador (2016)

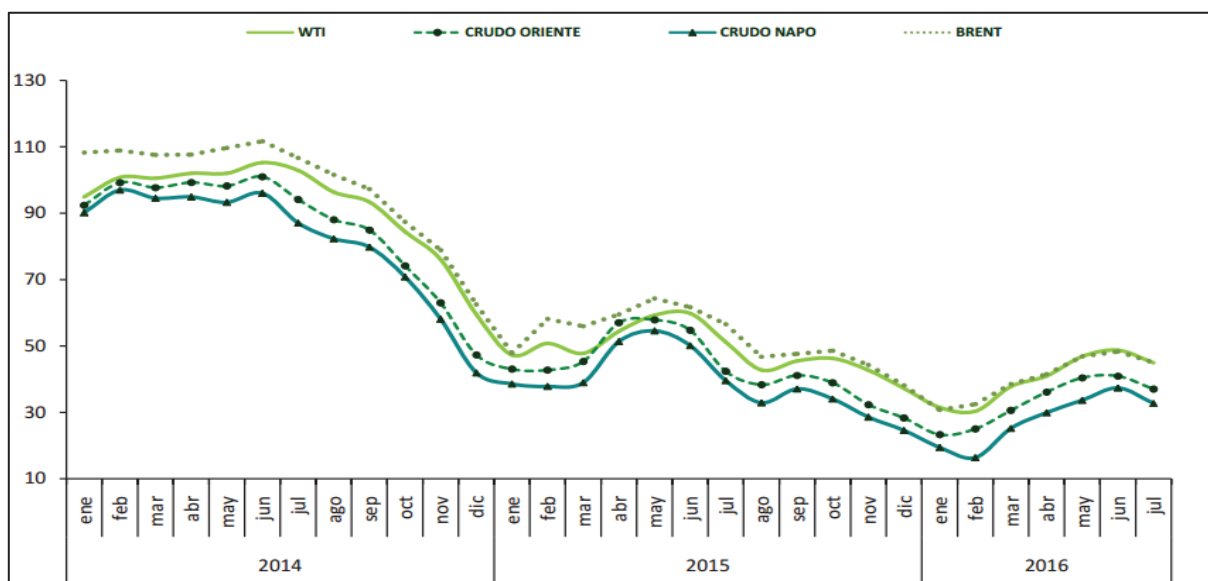
ELABORACIÓN: Banco Central del Ecuador

El crudo Oriente presenta mejor calidad que el crudo Napo, y por tal razón, se cotiza en un mejor precio.

Hasta Julio del 2016 el precio promedio mensual del Crudo Oriente fue \$37.00 y del Crudo Napo \$32.70 (Banco Central del Ecuador, 2016). Sin embargo, estos precios se basan en la cotización del crudo WTI, menos un diferencial de castigo por ser de mala calidad.

La Figura 2.12. muestra la cotización del crudo WTI, Brent, Oriente y Napo en los últimos tres años.

FIGURA 2.12. PRECIOS DE CRUDOS DE EP PETROECUADOR, BRENT Y WTI (dólares/barril)



FUENTE: Banco Central del Ecuador (2016)

ELABORACIÓN: Banco Central del Ecuador

2.1.2. DESCRIPCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

2.1.2.1. Definición de Nanopartícula

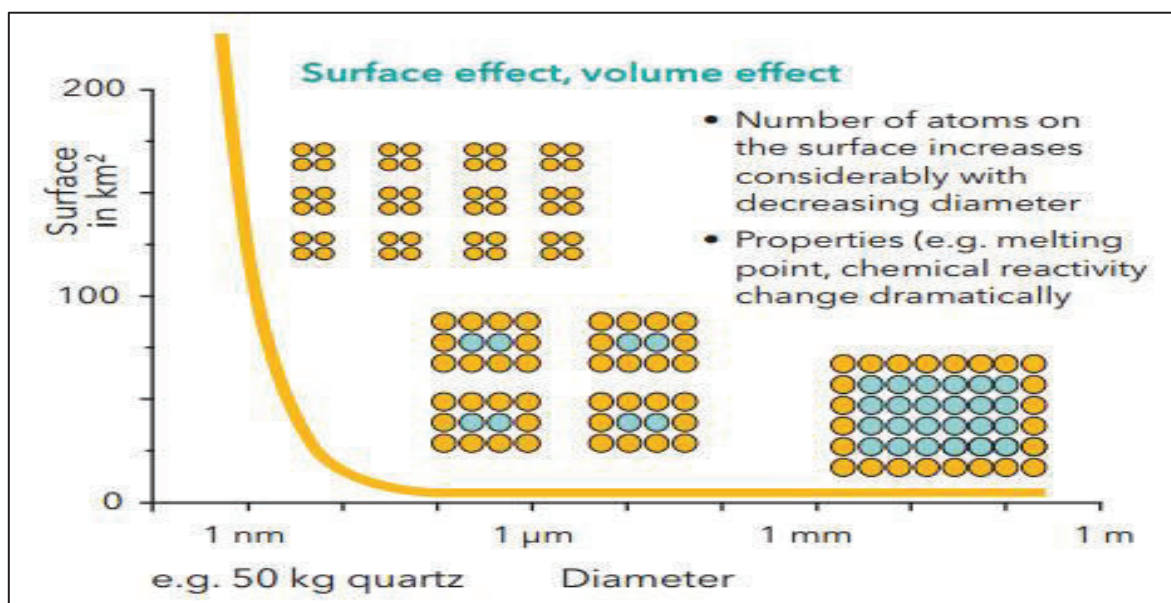
Se denomina Nanopartícula a cualquier partícula inferior a 100 nm (equivalente alrededor de un millar de átomos).

2.1.2.2. Propiedades de las Nanopartículas

Las nanopartículas presentan propiedades únicas y se basan en dos razones principales: la relación de superficie a volumen (las nanopartículas tienen mayor área de superficie por unidad de volumen que las partículas más grandes) y los nuevos efectos cuánticos (las nanopartículas adquieren novedosos comportamientos físicos, químicos, ópticos, magnéticos, etc.) (Cornejo, 2015).

Cuando consideramos un material en forma esférica, el área de superficie será $4\pi r^2$ y el volumen $\frac{4}{3}(\pi r^3)$, por lo que la relación de superficie a volumen será $3/r$; esto significa que, la relación de superficie a volumen aumenta con la disminución del diámetro, es decir, al incrementar el área de superficie, el tamaño de partícula disminuye, lo que da como resultado una mayor cantidad de átomos en la superficie. Ver Figura 2.13.

FIGURA 2.13. EFECTOS DE SUPERFICIE Y VOLUMEN DE NANOPARTÍCULAS



FUENTE: Uses of Nanotechnology in Environmental Technology in Hessen (SF)

ELABORACIÓN: Heubach D., et al

2.1.2.2.1. *Propiedades físicas*

Las propiedades físicas de una partícula dependen del tamaño y en escala nanométrica estas cambian; por ejemplo, el comportamiento termodinámico de una partícula se ve afectado cuando incrementa el número de átomos en la superficie, provocando que su punto de fusión disminuya, tal como lo muestra la Tabla 2.8.

TABLA 2.8. CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PARTÍCULAS

MACRO-PARTÍCULAS	D (um)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	NANO-PARTÍCULAS	D (nm)	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)
Macropartículas de oro	~100	1064	2856	Nanopartículas de oro	1	20	2856
					2	120	
					2.5	300	
					4	600	
					6	800	
					>20	1000	
Macropartículas de plata	~100	1234	2212	Nanopartículas de plata	1.6	400	2212
					2.0	680	
					10.0	1050	
					>20	>1120	
Macropartículas de CdSe	~100	1427	1559	Nanopartículas de CdSe	-	430	1559

FUENTE: La Revolución Nanotecnológica en los nuevos materiales (2015)

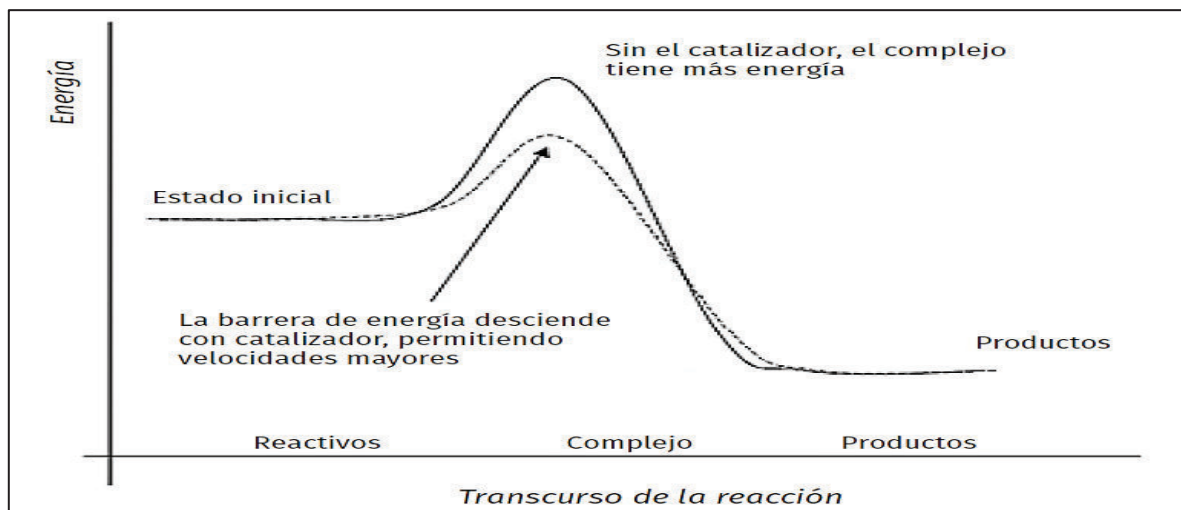
ELABORACIÓN: Cornejo, L.

2.1.2.2.2. *Propiedades químicas*

El elevado número de átomos en la superficie de la nanopartícula provoca un incremento en la reactividad química y un comportamiento catalítico llamado Fotocatálisis (combinación entre catálisis y fotoquímica).

La catálisis permite acelerar una reacción química y modificar la distribución de los productos, de modo que involucre una menor energía de activación (Ver Figura 2.14.); la fotoquímica involucra reacciones químicas con interacciones entre la luz (visible y ultravioleta) y la materia (a nivel atómico o molecular).

FIGURA 2.14. ENERGÍA NECESARIA PARA REACCIONES CATALIZADAS Y NO CATALIZADAS



FUENTE: Nanociencias y Nanotecnología, UNAM (2014)

ELABORACIÓN: Delgado, G., Takeuchi N., López, R., & Quirinos, C.

Por lo tanto, la fotocatalisis es el proceso que involucra una reacción catalítica con menor energía de activación, la absorción de la luz sobre un cuerpo que absorbe total o parcialmente una parte del espectro y transmite una determinada gama de longitudes de onda, que constituyen su color. Entre las aplicaciones más importantes tenemos la producción de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula de agua (water splitting) (Oros et al, 2013a) y la degradación de contaminantes orgánicos (Oros et al, 2013b), para lo cual es necesario que el fotocatalizador presente las siguientes características:

- a) Ausencia de actividad química y biológica
- b) Altas velocidades de reacción
- c) Fotoestabilidad
- d) Disponibilidad y bajos costos

2.1.2.2.3. *Propiedades ópticas (efectos cuánticos)*

Cuando comparamos el tamaño de las partículas en escala visible y lo que se ve en un microscopio óptico regular, existe poca diferencia en las propiedades; pero cuando el tamaño de la partícula cambia a escala nanométrica, las nuevas características sólo se pueden ver con microscopios especializados (Microscopio Electrónico de Transmisión o TEM).

Sin embargo, la literatura existente describe teorías para determinar las propiedades ópticas en base a ondas electromagnéticas generadas por la luz. Estas teorías pueden ser aplicadas de acuerdo a la forma, tamaño y dispersión de nanopartículas, como lo demuestra Van de Hulst (1957) en su libro sobre “Dispersión de la luz en partículas pequeñas”.

En relación a la dispersión de la luz en nanopartículas, se ha establecido que la interacción entre una onda electromagnética incidente (luz natural o láser) y un plasmón (haz de luz) en la superficie de la nanopartícula, da lugar a un efecto cuántico o nuevo comportamiento (nuevo color), inducido por la forma y el tamaño de dicha partícula.

Si incide un rayo de luz blanco, el color de la nanopartícula será blanco, mientras que, si la nanopartícula absorbe una longitud de onda diferente, cambiará el color de la luz transmitida y el color que percibe el ojo desnudo (Cornejo, 2015).

Otras propiedades originadas por los efectos cuánticos:

- Conversión de metales en semiconductores (Ej. Nanopartículas de óxido de Zinc, Silicio, etc.)
- Conversión de algunos metales en aislantes (Ej. Nanopartículas de carbono)
- Baja conductividad térmica y eléctrica (Ej. Nanopartículas de oro)
- Elevada conductividad térmica y eléctrica (Ej. Nanopartículas de plata)

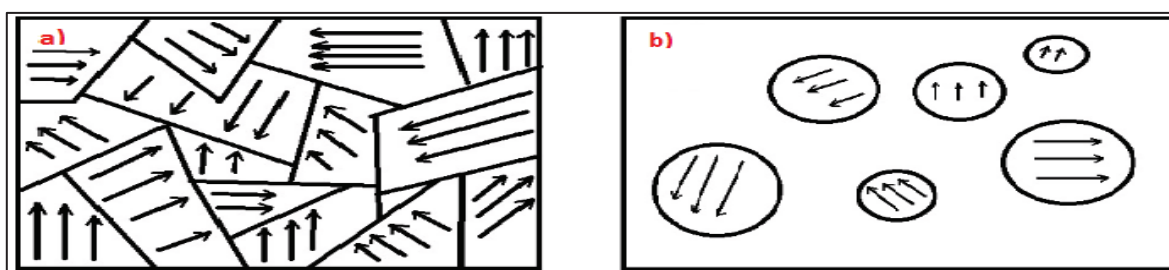
2.1.2.2.4. *Propiedades magnéticas*

Las partículas presentan una importante propiedad magnética a escala nanométrica denominada súperparamagnetismo.

El súperparamagnetismo es una forma de magnetismo que ocurre por debajo de la temperatura de Curie (temperatura de transición entre un magnetismo inducido o paramagnético y un magnetismo permanente: depende de cada nanopartícula). Esta propiedad aparece en nanopartículas ferromagnéticas (minúsculas moléculas que contienen hierro y se magnetizan en un campo magnético externo), considera un monodominio (partícula por debajo del tamaño crítico: 50-100 nm), y logra un ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de los átomos de la nanopartícula. Cualquier nanopartícula ferromagnética puede convertirse en paramagnética cuando el magnetismo ocurre por encima de la temperatura de Curie (Márquez, 2014).

La Figura 2.15a. representa un material magnético con multidominios de partículas magnéticas, y la Figura 2.15b. un material no magnético con monodominios de partículas magnéticas.

FIGURA 2.15. MAGNETIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS



FUENTE: Estudio del supermagnetismo: nanomagnetismo en partículas (2014)

ELABORACIÓN: Márquez, J. O.

Los metales que presenta súperparamagnetismo son: hierro, cobalto y níquel (Cornejo, 2015).

2.1.2.3. Clasificación de las Nanopartículas

Las nanopartículas se clasifican de acuerdo al tamaño y pueden ser: nanoclusters, nanopolvos, nanocristales, nanopartículas sólidas lipídicas, nanopartículas poliméricas, estructuras de carbono y estructuras metálicas (Dávila et al, 2011).

2.1.2.3.1. Nanoclusters

Son partículas de tamaño limitado y sus dimensiones están entre 1 y 10 nanómetros; por ejemplo: nanoclusters de plata (Ag) o nanoclusters de paladio (Pd).

2.1.2.3.2. Nanopolvos

Son acumulaciones o aglomeraciones de nanoclusters; por ejemplo: nanopolvo de carbonitruro de silicio (SiCN) o nanopolvo de nitruro de boro (BN).

2.1.2.3.3. Nanocristales

Son agregados de cientos o miles de nanopartículas que forman una estructura cristalina; por ejemplo: nanocristales de celulosa o nanocristales de silicio.

2.1.2.3.4. Nanopartículas sólidas lipídicas

Son sistemas que forman una matriz lipídica a partir de un fármaco y ciertos surfactantes. El tamaño de partícula del fármaco debe ser menor a 1 μm ; por ejemplo: fármacos o cosméticos.

2.1.2.3.5. Nanopartículas poliméricas

Son polímeros naturales o sintéticos de diámetro menor a 1 μm . Los polímeros naturales (por ejemplo: quitosano, gelatina y alginato de sodio) son capaces de reducir problemas toxicológicos originados por polímeros sintéticos.

2.1.2.3.6. *Estructuras de carbono*

Son estructuras huecas en forma esférica, elipsoidal o tubular y sus dimensiones están entre 1 y 50 nm; por ejemplo: nanotubos de carbono de pared simple (diámetro de 1nm), nanotubos de carbono de pared múltiple (diámetro de varios nanómetros conforme el número de capas) o fullerenos (diámetro de 1nm).

2.1.2.3.7. *Estructuras metálicas*

Son partículas metálicas que tienen alguna de sus dimensiones en escala nanométrica; por ejemplo: óxidos metálicos.

2.1.2.4. *Métodos de obtención de Nanopartículas*

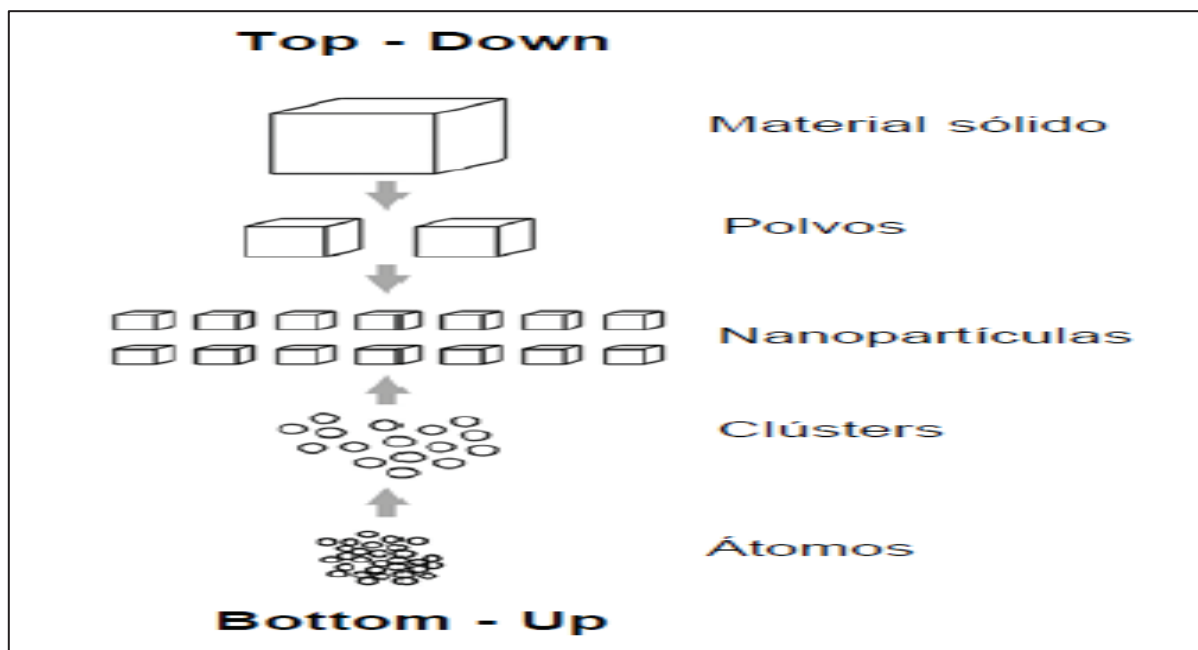
La producción de nanopartículas se enfoca en dos métodos que son: top-down (de arriba hacia abajo) o bottom-up (de abajo hacia arriba) (Dávila et al, 2011).

El enfoque “top-down” (descendente) permite obtener nanopartículas a partir de materiales sólidos de gran tamaño mediante procesos termo-mecánicos que incluyen pulverización, molienda, incineración, corte o afinado por haz de iones.

El enfoque “bottom-up” (ascendente) permite obtener nanopartículas a partir de átomos o moléculas mediante procesos de deposición física o química. Los procesos físicos involucran condensación en fase gaseosa, evaporación metálica, síntesis por plasma, aspersion y pirólisis. Los procesos químicos involucran auto-ensamblaje molecular, síntesis química, deposición electrolítica, deposición química y pirolisis láser.

La Figura 2.16. muestra un esquema representativo sobre la obtención de nanopartículas.

FIGURA 2.16. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LOS ENFOQUES TOP-DOWN Y BOTTOM-UP



FUENTE: Nuevos Materiales: Aplicaciones estructurales e industriales (2011)

ELABORACIÓN: Dávila, J., Guerrero, V., et al.

2.1.2.5. Nanopartículas a nivel mundial

2.1.2.5.1. Producción de Nanopartículas

Las principales nanopartículas que se producen y se comercializan a nivel mundial son óxidos metálicos, tales como: dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de zirconio y óxido de hierro. Estas nanopartículas están disponibles como polvos secos o suspensiones líquidas y su producción global es alrededor de 400 000 toneladas por año (Dowling et al, 2004).

La Tabla 2.9. muestra la producción global de materiales y nanopartículas basada en revistas internacionales y estudios de mercado.

TABLA 2.9. PRODUCCIÓN GLOBAL DE MATERIALES Y NANOPARTÍCULAS

MATERIALES / NANOPARTÍCULAS	PRODUCCIÓN PERIODO 2005-2010 (Toneladas/año)	PRODUCCIÓN PERIODO 2011-2016 (Toneladas/año)
Cerámicas, catalizadores, recubrimientos, polvos, etc.	1 000	10 000 - 100 000
Óxidos metálicos (dióxido de titanio, óxido de zinc, etc.)	1 000	Menos de 1 000
Nanotubos de carbono pared simple, pared múltiple, materiales electro-ópticos, etc.	100	Más de 1 000
Fármacos	1	10
Instrumentos, sensores, etc.	100	100 - 1 000
Nanofiltración, membranas	100	1 000 – 10 000

FUENTE: Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties (2004)

ELABORACIÓN: Dowling A., Clift R., Grobert N., Hutton D., Oliver R., O'neill O., et al.

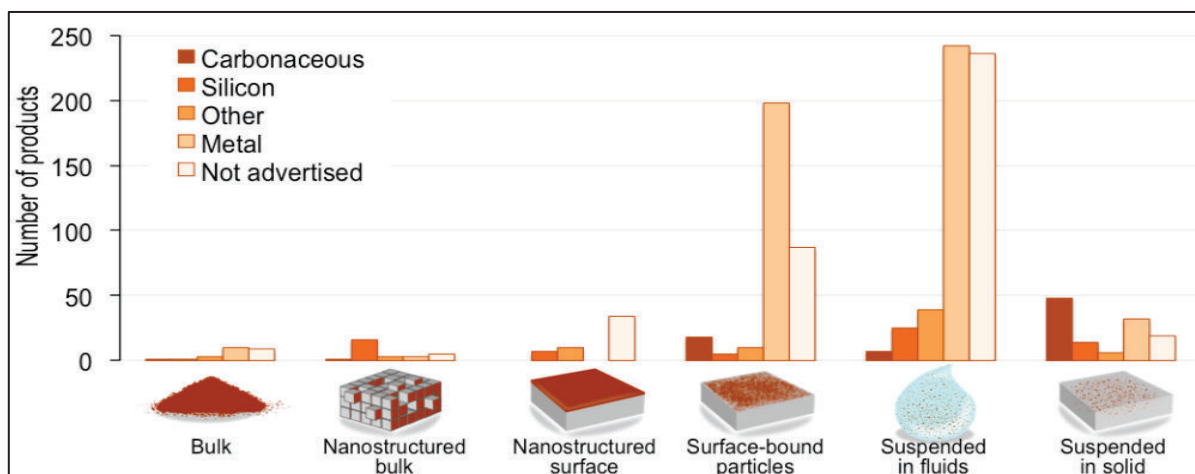
2.1.2.5.2. *Consumo de Nanopartículas*

De acuerdo con BCC Research (www.bccresearch.com), el consumo global de nanopartículas en 2014 fue 225 060 toneladas y se espera que para el 2019 sea 584 984 toneladas.

Por otra parte, el Inventario de Consumo de Productos (Vance et al, 2015) señala que a nivel mundial se consumen 846 productos con al menos una nanopartícula en su composición, y 62 de éstos contienen más de una nanopartícula. El 62.4% de estos nanomateriales (528 productos) comprende a una variedad de suspensiones líquidas (agua, aceite, lubricantes, etc.), el 36.3% (307 productos) a nanopartículas unidas a la superficie (textiles, cabello rizado y planchas, etc.), y el 1.3% restante, a cargas a granel, nanoestructuras a granel, nanoestructuras de superficie y suspensiones en sólidos.

La Figura 2.17. muestra el consumo de nanomateriales de acuerdo a cinco categorías de nanopartículas: carbono (nanotubos de carbono, fullerenos, grafeno); silicio (sílice); metales (plata, titanio, zinc, oro, cobre, platino, hierro, magnesio y óxidos metálicos); otros (orgánicos, polímeros, cerámicas, etc.), y no anunciados.

FIGURA 2.17. NÚMERO DE NANOMATERIALES EN PRODUCTOS DE CONSUMO



FUENTE: Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory (2015)

ELABORACIÓN: Vance, M., Kuiken, T., et al.

2.1.2.5.3. Precio de Nanopartículas

El precio de las nanopartículas tiene un valor aproximado entre \$ 10 y \$ 100 000 por tonelada.

La Tabla 2.10. muestra el precio de las principales nanopartículas a nivel mundial, considerando que cada elemento corresponde a un grupo de átomos del mismo elemento, y que el precio de una misma nanopartícula depende de su diámetro (a menor diámetro de la nanopartícula mayor precio). También se incluye el precio de los principales fluidos de dilución.

TABLA 2.10. PRECIO DE LAS PRINCIPALES NANOPARTÍCULAS Y FLUIDOS

NANOPARTÍCULAS	PUREZA (%)	TAMAÑO (nm)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	DENSIDAD (g/cm ³)	PRECIO (\$/1g)
Aluminio (Al)	99.9	40	30-50	2.7	35
Aluminio (Al)	99.9	18	>60	2.7	38
Oro (Au)	>99.99	50-100	3.394	19.32	399
Silicio (Si)	98+	20-30	80-150	2.33	59
Óxido de aluminio o alúmina (Al ₂ O ₃)	99.99	5	>150	3.89	8
Óxido crómico (Cr ₂ O ₃)	99+	60	13.98	5.22	9
Óxido de cobre (CuO)	99	40	20	6.4	1
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	98+	20-40	40-60	5.24	5
Óxido de magnesio (MgO)	99+	10	85-120	3.58	2
Dióxido de silicio o sílice (SiO ₂)	99.5	20-30	180-600	2.4	0.156
Óxido de titanio (TiO ₂)	99.5	5	289	3.9	8
Óxido de zinc (ZnO)	99+	10-30	20-90	5.606	0.175
Óxido de zirconio (ZrO ₂)	99.95	20	35	5.89	9
Óxido de estaño (SnO)	99.99	18	40-80	6.85	25
Óxido de níquel (Ni ₂ O ₃)	99	10-20	50-100	6.67	7
FLUIDOS		PRECIO (\$/1L)			
Etanol		0.5 – 1			
Diésel		0.27			
Agua destilada		0.5			
Salmuera		0.015			
Etoxilato de octilfenol		2.5			
Xileno		9.36			

FUENTE: US Research Nanomaterials, Inc (SF)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Las nanopartículas de óxidos son las que presentan el mayor potencial para ser utilizadas en procesos EOR.

2.1.2.6. Nanopartículas en América Latina: Ecuador

La producción de nanopartículas en América Latina se enfoca en tres métodos:

- Sol-gel: Este método se utiliza para fabricar nanopartículas de óxidos a partir de la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol hasta formar un material sólido lleno de solvente (gel). Para extraer el solvente se deja reposar el gel a temperatura ambiente por un tiempo llamado envejecimiento, donde el gel se encoge y expulsa solvente y agua residual. Para expulsar el solvente y el agua que aún queda en el material se somete a tratamiento térmico, al final del cual se obtienen las nanopartículas.
- Aspersión pirolítica: Este método se utiliza para fabricar nanopartículas de óxidos y nanotubos de carbono a partir de un metal o vidrio dentro de un calefactor. Se hace incidir un spray formado por un gas inerte al sistema más una solución que al descomponerse sobre la superficie del metal o vidrio producirá la nanopartícula
- Microemulsión: En este método se utiliza para fabricar nanopartículas de cobre, platino, oro, etc. a partir de la disolución de dos reactivos en diferentes microemulsiones (mezcla de agua en aceite y surfactante hasta formar gotitas de agua dentro del aceite). Posteriormente se mezclan las microemulsiones hasta que los reactivos se estén dentro de las gotitas, donde se forman pequeños núcleos (de 2 a 5 átomos) que constituyen las nanopartículas.

Las nanopartículas más frecuentes son: nanopartículas de oro (Au), plata (Ag), óxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de cerio (CeO_2), óxido de zinc (ZnO), dendrímeros (polímeros hiper-ramificados: moléculas muy grandes, altamente ramificadas), fullerenos (molécula compuesta por carbono en forma de una esfera, elipsoide, tubo o anillo), nanoarcillas (mezclas hidratadas de sílice y alúmina) y nanotubos de carbono (CNT).

En la Tabla 2.11. se interrelacionan algunas nanopartículas con sus aplicaciones industriales en Latinoamérica.

TABLA 2.11. APLICACIÓN DE LAS PRINCIPALES NANOPARTÍCULAS EN AMÉRICA LATINA

Applicattion o Sector	Nanomaterial											
	AgNP	AuNP	TiO ₂	CeO ₂	SiO ₂	ZnO	NA	DE	FU	NC	NTPS	NTPM
Cosméticos												
Investigación y desarrollo												
Industria cerámica, textil, química y plásticos												
Agentes de limpieza												
Pinturas												
Recubrimientos												
Farmacéutica y medios diagnósticos												
Tratamiento de efluentes												
Componentes eléctricos												
Aditivo para combustible												
Cuidado personal												
Alimentos												
Construcción y obras civiles												
Agricultura												
Educación												
Otras												

FUENTE: Nanotecnología y nanomateriales manufacturados en América Latina y el Caribe: aspectos de seguridad (2015)

ELABORACIÓN: A. Ávila, A. Ocampo, O. Wootton, F. Muñoz, P. Vieira

Las nanopartículas producidas en América Latina aún no han incursionado industrialmente en las actividades petroleras, solamente en investigación a nivel de laboratorio.

Nanopartículas en Ecuador

En Ecuador existen algunas instituciones públicas y privadas que han incursionado en el estudio, investigación y desarrollo de nanomateriales a partir de nanopartículas como: oro, plata, hierro, óxido de zinc, dióxido de zirconio, dióxido de titanio y multicomponentes.

La Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial de la Escuela Politécnica Nacional está ejecutando proyectos de investigación para obtener (mediante procesos químicos) pequeñas cantidades de nanopartículas con fines estructurales e industriales. Las nanopartículas obtenidas hasta el momento son: óxido de zinc (ZnO) y dióxido de zirconio (ZrO₂) (Dávila et al, 2011).

La Escuela Politécnica del Ejército (ESPE) está financiando la investigación de un nuevo tipo de nanopartícula multicomponente (Fe/FeS) en la zona de Zaruma, provincia de El Oro, con la finalidad de remover metales pesados de agua sintética a nivel de laboratorio y de relaves provenientes de la explotación minera (CENCINAT, 2014).

El grupo ecuatoriano GETNano para el Estudio Experimental y Teórico, junto con investigadores de varias universidades del país (Escuela Politécnica Nacional, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Universidad San Francisco de Quito, Universidad Técnica Particular de Loja y Universidad Nacional de Chimborazo), han desarrollado proyectos para almacenar hidrógeno molecular y metano, y nanosistemas con posibles aplicaciones industriales. Por su parte, la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay ha implementado la carrera de Nanotecnología (Cartelle et al, 2015).

También se destacan algunas empresas privadas ecuatorianas en la investigación de nanopartículas, como la empresa Cóndor en el área de pinturas y la empresa Tarpuq en el área de aparatos electrónicos.

2.2. APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN MEJORADA

Las técnicas convencionales de recuperación mejorada permiten extraer el 35% del crudo contenido en los yacimientos petrolíferos y dependiendo de la complejidad del proyecto, los costos de producción del barril de petróleo oscilan entre 20 y 80 dólares; con la aplicación de Nanopartículas se espera duplicar ese porcentaje de recuperación (>35%) con un ahorro de producción entre 1 o 2 dólares por barril de petróleo, a la vez, se espera reducir el consumo de energía en más de 25 millones de kWh (100000 TJ cada año), mediante mejoras en las tecnologías de almacenamiento y racionalización de energía eléctrica y química (Khavkin, 2014; Vasconcelos, 2016).

Las nanopartículas que presentan potencial para recuperar hidrocarburos son: nanopartículas de sílice o dióxido de silicio (SiO_2), alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido cúprico (CuO), óxido de magnesio (MgO), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de níquel (Ni_2O_3), y óxido de estaño (SnO) (El-Diasty et al, 2013).

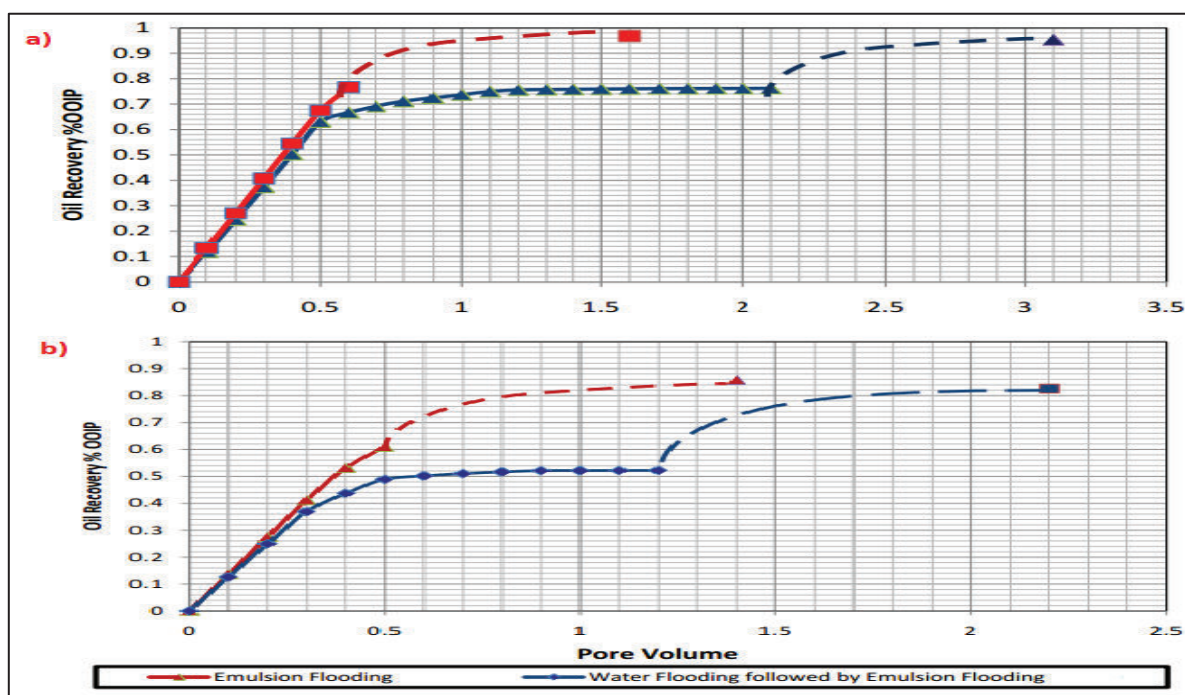
En los últimos años la industrialización de nanopartículas de óxidos a nivel mundial ha avanzado con gran fuerza en la industria del petróleo, especialmente en proyectos de investigación. La producción de estas nanopartículas se realiza por parte de empresas públicas o privadas, mediante métodos sol-gel o aspersion pirolítica; sin embargo, aún se desconoce el precio real de la aplicación en procesos EOR.

2.2.1. ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN TÉRMICA Y CO_2

Shah (2009) demostró que en la inyección de CO_2 (a temperaturas de 81, 122 y 140°F), la adición del 1% de nanopartículas de óxido cúprico puede llegar a aumentar 140 veces la densidad y viscosidad del CO_2 convencional. Sus resultados revelaron que estas nanopartículas reducen la viscosidad de los crudos pesados y arrojan un factor de recobro superior al 71%.

Fangda Qiu (2010) generó un nanofluido en base a una emulsión de surfactante y nanopartículas de sílice. Se realizaron cuatro pruebas de inundación sobre dos núcleos del Norte de Alaska con diferentes permeabilidades: (1) núcleo de la formación Berea (200 mD) y, (2) núcleo de la formación Idaho (800 mD). Los experimentos fueron ejecutados en un horno a 70°F y los resultados demostraron que el primer núcleo (Berea) logró un recobro de 95.4% cuando se inyectó agua seguida del nanofluido (Figura 2.18a – curva de color azul), y 96.8% cuando se inyectó el nanofluido puro (Figura 2.18a – curva de color rojo). Al realizar los mismos experimentos con el segundo núcleo (Idaho), los factores de recobro fueron 82.6% cuando se inyectó agua seguida del nanofluido (Figura 2.18b - curva de color azul), y 85.8% cuando se inyectó el nanofluido puro (Figura 2.18b - curva de color rojo). Esto significa que, la inyección del nanofluido puro ayuda a recuperar mayor cantidad de petróleo.

FIGURA 2.18. RESULTADOS DE LA INYECCIÓN DE NANOFLUIDO EN NÚCLEOS DE LA FORMACIÓN BEREA E IDAHO



FUENTE: Experimental Study of solvent based emulsion injection to Enhance Heavy Oil Recovery in Alaska north slope area (2010).

ELABORACIÓN: Qiu, F., & Mamora, D.

2.2.2. ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN QUÍMICA

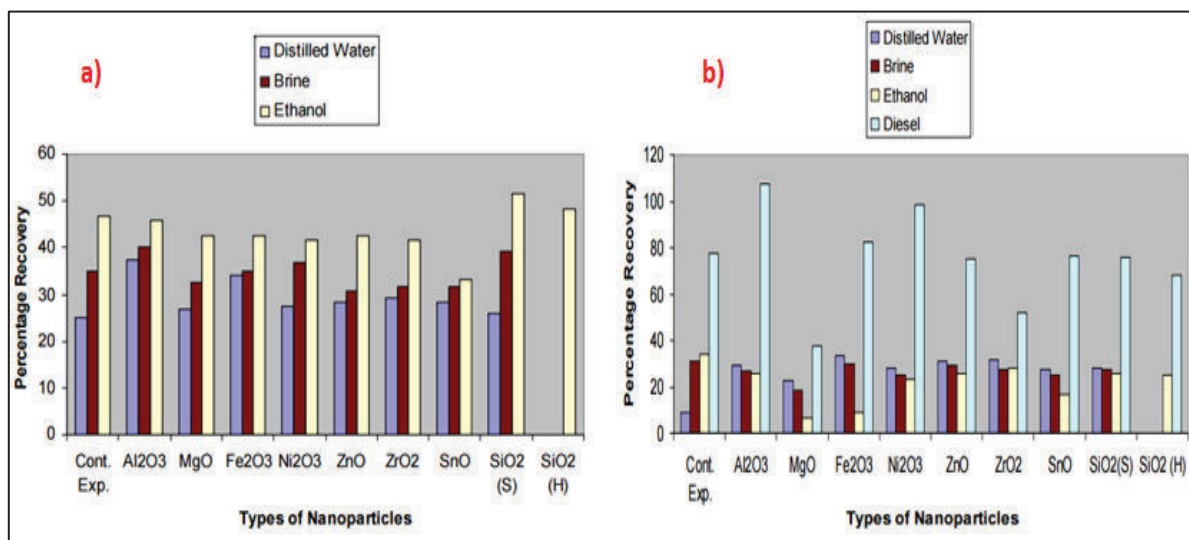
Onyekonwu y Ogolo (2010) investigaron tres tipos de nanopartículas de polisilicio (obtenidas a partir de la sílice) dispersadas en etanol y agua destilada sobre núcleos obtenidos del Niger Delta. Las nanopartículas fueron: hidrofílicas y lipofóbicas (LHPN), lipofílicas e hidrofóbicas (HLPN) y de mojabilidad neutra (NWPN). Los resultados demostraron que las nanopartículas HLPN y NWPN dispersadas en etanol cambian la humectabilidad de la roca (especialmente en formaciones mojadas por agua) hasta lograr un recobro superior al 65%, y que las nanopartículas LHPN dispersadas en agua destilada disminuyen la recuperación de petróleo.

Roustaei et al (2012) continuaron con la investigación de polisilicios diluidos en etanol sobre núcleos obtenidos de areniscas iraníes. Utilizaron dos tipos de nanopartículas: lipofílicas e hidrofóbicas (HLPN) y de mojabilidad neutra (NWPN). Los resultados demostraron que con la inyección de HLPN se puede recuperar 28.57% de petróleo y con la inyección de NWPN 32.2%.

Por otra parte, Ogolo et al (2012) realizaron dos procedimientos experimentales con nueve tipos de nanopartículas diluidas en agua destilada, salmuera, etanol y diésel sobre núcleos obtenidos de areniscas de Nigeria. Las nanopartículas fueron: óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de hierro, óxido de zirconio, óxido de níquel, óxido de estaño, silano tratado con dióxido de silicio, y dióxido de silicio hidrofóbico. En el primer procedimiento se inyectó salmuera, luego aceite y finalmente el nanofluido para desplazar el aceite de la arena; en el segundo procedimiento se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera de baja salinidad (20000-30000 ppm). Los resultados demostraron que en el primer procedimiento (a) la inyección de nanopartículas de Silano tratado con dióxido de silicio disuelto en etanol genera el mejor factor de recobro (51.7%) (Ver Figura 2.19a); mientras que, para el segundo procedimiento (b) el mejor factor de recobro fue generado por las nanopartículas de óxido de aluminio diluidas en

diésel (107.5%). Este porcentaje superior al 100% indica que también se recuperó diésel (Ver Figura 2.19b).

FIGURA 2.19. RESULTADOS DE LA INYECCIÓN DE NANOFLUIDOS



FUENTE: Enhanced Oil Recovery using Nanoparticles, SPE (2012)

ELABORACIÓN: Ogolo, A., Olafuyi, A., & Onyekonwu, O.

El-Diasty (2015) experimentó con nanopartículas hidrofílicas de sílice diluidas en agua sobre núcleos de formaciones egipcias. Los resultados demostraron que después de la inyección de agua (recobro de 36%) se inyectaron nanopartículas hidrofílicas de sílice diluidas en agua a varias concentraciones hasta obtener recobros superiores a 70%.

Otros estudios de recuperación química con nanopartículas de sílice demostraron que éstas se propagan fácilmente en un sistema de poros y no inducen al daño de formación (Skauge et al, 2010); pueden pasar a través de areniscas y calizas sin alterar su permeabilidad (Yu et al, 2012); e inhiben la migración de finos (Mera et al, 2013).

Adicionalmente, investigadores colombianos desarrollaron diversos procedimientos experimentales para recuperar petróleo con dos tipos de nanopartículas: sílice y

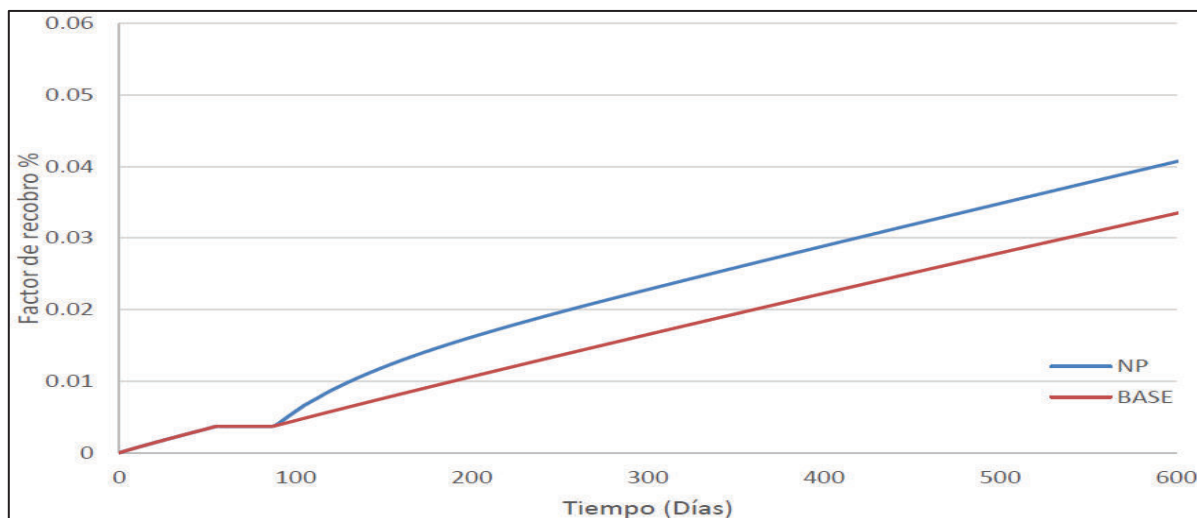
alúmina; sus resultados determinaron que la alúmina tiene mayor capacidad de absorción, mayor área de superficie y menor tamaño (Restrepo, 2014).

2.2.3. OTROS ESTUDIOS DE RECUPERACIÓN

Muchos investigadores optan por realizar simulaciones en modelos computacionales a causa del costo-beneficio, ya que la realización de ensayos experimentales resulta costoso y demasiado lento.

Pastrana y Benavides (2014) realizaron dos tipos de simulaciones sobre la inyección de fluidos. En la primera simulación se inyectó un fluido base (agua) sin nanopartículas y en la segunda simulación se inyectó el mismo fluido con nanopartículas de alúmina (Al_2O_3). Los resultados de simulación demostraron que la inyección del fluido sin nanopartículas genera un recobro de 33%, mientras que, el fluido con nanopartículas 41%. Ver Figura 2.20.

FIGURA 2.20. FACTOR DE RECOBRO DEL FLUIDO CON NANOPARTÍCULAS Y SIN NANOPARTÍCULAS



FUENTE: Simulación de inyección de modificadores de humectabilidad en yacimientos de petróleo pesado (2014)

ELABORACIÓN: Ricardo Pastrana y María Benavides

Por su parte, el Instituto de Física de la Universidad de Sao Paulo (Vasconcelos, 2016) diseñó un modelo computacional a fin de simular la recuperación de hidrocarburos mediante el uso de nanopartículas de sílice impregnadas en surfactantes. La inversión del proyecto de investigación fue \$ 225 400 USD y los resultados demostraron que dichas nanopartículas alteran eficazmente la interfaz entre la roca, el petróleo y la salmuera.

2.3. EVALUACIÓN Y SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA PARA RECUPERAR HIDROCARBUROS

2.3.1. EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La Tabla 2.12. muestra la evaluación de nanopartículas en recuperación térmica (Temperatura: 70 – 140°F) de acuerdo a los artículos científicos mencionados en el ítem 2.2.1.

La Tabla 2.13. muestra la evaluación de nanopartículas en recuperación química a condiciones de superficie de acuerdo a los artículos científicos mencionados en el ítem 2.2.2.

TABLA 2.12. EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN TÉRMICA

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECUBRO	OBSERVACIONES	PATENTES
Óxido de cobre CuO	CO ₂	NP: 1 %	<20 °API	71.3%	Es el método EOR más utilizado en USA Las NP de CuO mejoran la conductividad térmica mediante VRI (Viscosity Reducing Injectant)	Shah (2009)
Dióxido de silicio SiO ₂	Salmuera (95%), Etoxilato de octifenol (3.2%), Xileno (1.8%)	NP: 0.2 – 1 g/L	16.35 °API	95.40%	Núcleo de la formación Berea (K=200 mD) Inyección de agua (recobro de 76.2%) seguida de nanofluido.	Fangda Qiu (2010)
				96.80%	Núcleo de la formación Berea (K=200 mD) Inyección de nanofluido puro	
Dióxido de silicio SiO ₂	Salmuera (95%), Etoxilato de octifenol (3.2%), Xileno (1.8%)	NP: 0.2 – 1 g/L	16.35 °API	82.60%	Núcleo de la formación Idaho (K=800 mD). Inyección de agua (recobro de 52%) seguida de nanofluido	Fangda Qiu (2010)
				85.80%	Núcleo de la formación Idaho (K=800 mD). Inyección de nanofluido puro	

ELABORACIÓN: Marco Paucar

TABLA 2.13. EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUPERACIÓN QUÍMICA

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECUBRO	OBSERVACIONES	PATENTES
Dióxido de silicio SiO ₂ (NWPN)	Etanol	NP: 3 g/L	28 °API	29.23%	El nanofluido cambia la mojabilidad de la roca	Onyekonwu y Ogolo (2010)
				38.75%		
Dióxido de silicio SiO ₂ (HLPN)	Etanol	NP: 3 g/L	28 °API	29.01%	El nanofluido cambia la mojabilidad de la roca	Onyekonwu y Ogolo (2010)
				36.67%		
Dióxido de silicio SiO ₂ (LHPN)	Agua destilada	NP: 2 g/L	28 °API	1.92%	El agua destilada provoca bajo recobro	Onyekonwu y Ogolo (2010)
				0.75%		
Dióxido de silicio SiO ₂ (NWPN)	Etanol	NP: 4 g/L	33.5 °API	92.85%	Primero se inyectó agua (fr agua: 64.28%)	Roustaiei et al (2012)
Dióxido de silicio SiO ₂ (HLPN)	Etanol	NP: 4 g/L	33.5 °API	91.53%	Primero se inyectó agua (fr agua: 59.33)	Roustaiei et al (2012)
				37.5%		
				40%		
Dióxido de silicio SiO ₂ (HLPN)	Etanol	NP: 3 g/L	22.44 °API	45.8%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
				29.1%		
				26.7%		
Óxido de aluminio AL ₂ O ₃	Diésel	NP: 3 g/L	22.44 °API	25.8%	Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.	Ogolo et al (2012)
				107.5%		

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECOBRO	OBSERVACIONES	PATENTES
Óxido de magnesio MgO	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	26.7%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			32.5%		
	Etanol			42.5%		
Óxido de magnesio MgO	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	22.5%	Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			18.3%		
	Etanol			6.7%		
	Diésel			37.5%		
Óxido de hierro Fe ₂ O ₃	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	34.2%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			35%		
	Etanol			42.5%		
Óxido de hierro Fe ₂ O ₃	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	33.3%	Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			30%		
	Etanol			9.2%		
	Diésel			82.5%		

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECUBRO	OBSERVACIONES	PATENTES		
Óxido de níquel Ni_2O_3	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	27.5%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)		
	Salmuera			36.7%				
	Etanol			41.7%				
	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	28.3%	Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.			
	Salmuera			25%				
	Etanol			23.3%				
	Diésel		98.3%					
	Óxido de zinc ZnO	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	28.3%		Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
		Salmuera			30.8%			
Etanol		42.5%						
Agua destilada		NP: 3 g/L	22.44 °API	30.8%	Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.			
Salmuera				29.2%				
Etanol				25.8%				
Diésel			75%					

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECObRO	OBSERVACIONES	PATENTES
Óxido de zirconio ZrO ₂	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	29.2%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			31.7%		
	Etanol			41.7%		
	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	31.7%		
	Salmuera			27.5%		
	Etanol			28.3%		
Diésel	51.7%					
Óxido de estaño SnO	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	28.3%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			31.7%		
	Etanol			33.3%		
	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	27.5%		
	Salmuera			25%		
	Etanol			16.7%		
Diésel	76.7%					

NANOPARTÍCULA	FLUIDO DE DILUCIÓN	CONCENTRACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECUBRO	OBSERVACIONES	PATENTES
Silano tratado con SiO ₂	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	25.8%	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			39.2%		
	Etanol			51.7%		
	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	28.3%		
	Salmuera			27.5%		
	Etanol			25.8%		
	Diésel			75.8%		
SiO ₂ hidrofóbico	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	X	Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Ogolo et al (2012)
	Salmuera			X		
	Etanol			48.3%		
	Agua destilada	NP: 3 g/L	22.44 °API	X		
	Salmuera			X		
	Etanol			25%		
	Diésel			68.3%		
Dióxido de silicio hidrofílico (SiO ₂)	Agua	NP: 0.01 %	27.3 °API	71%	Recobro inicial de agua 36%	El-Diasty (2015)
		NP: 0.50 %		74%		
		NP: 3 %		79%		

ELABORACIÓN: Marco Paucar

2.3.2. SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA

2.3.2.1. Selección del mejor método de inyección

La selección del mejor método para recuperar hidrocarburos depende de los siguientes criterios:

- Características del reservorio
- Profundidad del yacimiento
- Presión del yacimiento
- Características del petróleo
- Espesor saturado de petróleo
- Porcentaje de saturación de agua

El método de inyección más utilizado en el mundo es la inyección de agua, debido a la disponibilidad y a los bajos costos que representa, sin embargo, el factor de recobro de petróleo que se obtiene es bajo en comparación a la inyección de miscibles o inyección de agua mejorada con surfactantes en base a nanopartículas (nanofluidos).

En beneficio de la recuperación de petróleo lo más aconsejable es inyectar etanol en presencia de nanopartículas o agua mejorada con el surfactante etoxilato de octifenol, salmuera, xileno y nanopartículas.

La inyección de diésel en presencia de nanopartículas también mejora la recuperación de hidrocarburos, pero es difícil determinar el valor del petróleo recuperado, ya que el diésel y el aceite son miscibles.

2.3.2.2. Selección de la mejor Nanopartícula

La selección de la mejor nanopartícula depende de la disponibilidad, costos, área de superficie, factor de recobro y beneficios que otorga a los diferentes tipos de crudo.

En base a estudios experimentales y de simulación la mejor nanopartícula para recuperar hidrocarburos es el DIÓXIDO DE SILICIO o SÍLICE (SiO_2), debido a que puede ser aplicada en sistemas térmicos o químicos, se propaga fácilmente a través de un sistema de poros, puede cambiar la humectabilidad de la roca, tiene presencia natural en el depósito, no ocasiona daños a la formación, etc.

Otras nanopartículas que dieron resultados positivos en la recuperación mejorada son: óxido de aluminio, óxido de níquel y óxido de cobre.

La nanopartícula de sílice se encuentra disponible en algunos países del mundo (USA, México, Brasil, Argentina, Chile, Europa, Asia, etc.). Se la puede conseguir de varios diámetros (8-70nm), pureza mayor al 99%, densidad 2.4 g/cm^3 y precio promedio $0.156\$/\text{g}$.

La propiedad que la hace especial en comparación a otras nanopartículas es el gran incremento del área de superficie (puede llegar hasta $600 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto significa que, en la superficie de la nanopartícula de sílice existe una mayor cantidad de átomos, por lo tanto, es químicamente reactiva, adquiere mayor capacidad para unirse a otros átomos superficiales de otras partículas (mediante autoensamblado), las velocidades de reacción son superiores y forman enlaces químicos muy fuertes.

Mediante la evaluación de nanopartículas en sistemas térmicos y químicos, las nanopartículas de sílice permiten extraer todo tipo de crudo y el factor de recobro está entre 0.75 y 96.8% de acuerdo al fluido de dilución. El menor porcentaje de recuperación fue generado por la dilución de nanopartículas de sílice en agua destilada, mientras que, el mejor factor de recobro fue generado por el nanofluido: 95% de salmuera, 3.2% de etoxilato de octifenol, 1.8% de xileno y 0.2-1g/L de nanopartículas de sílice.

2.3.2.3. Selección de la mejor Nanopartícula en Ecuador

En Ecuador, el estudio nanotecnológico aplicado a la recuperación de hidrocarburos aún permanece en las aulas, no obstante, muchos pozos maduros de la Amazonía ya han alcanzado su pico en la producción y el crudo que aún queda en ellos puede ser recuperado.

Los crudos comerciales (Napó: 18 y 21°API; Oriente: 23 °API,) claramente indican que nuestro petróleo es de mala calidad, es decir, la mayor parte de crudos de la Cuenca Oriente son medianos, pesados y extra-pesados, en consecuencia, la inyección de nanofluidos a partir de nanopartículas ayudaría a reducir la viscosidad de dichos crudos y arrojar factores de recobro muy importantes.

Mediante un análisis previo se determinó que las nanopartículas de sílice son las mejores para recuperar hidrocarburos, sin embargo, éstas no se encuentran disponibles en Ecuador, por lo que se abre un amplio campo de investigación en las reservas de sílice del sector El Pangui y Yanzatza, provincia de Zamora Chinchipe, que ascienden a 1085 millones de toneladas sobre una superficie de 710 hectáreas (Salazar, G., 2015).

En base a la disponibilidad de nanopartículas, el óxido de zinc (ZnO) se lo puede conseguir en la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial de la Escuela Politécnica Nacional y se convierte en la opción más viable para ser aplicada en nuestro país (Dávila et al, 2011).

La Tabla 2.14. muestra un resumen de los porcentajes de recuperación debido a la inyección de nanopartículas de ZnO. Los mejores resultados se obtuvieron al diluir nanopartículas de ZnO en agua destilada. Tipo de crudo: 22.44 °API

TABLA 2.14. PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN DEBIDO A LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

PROCEDIMIENTO	FLUIDO DE DILUCIÓN	FACTOR DE RECOBRO SIN NP DE ZnO	FACTOR DE RECOBRO CON NP DE ZnO
Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Agua destilada	25 %	28.3 %
	Salmuera	35 %	30.8 %
	Etanol	46.7 %	42.5 %
Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.	Agua destilada	9.2 %	30.8 %
	Salmuera	30.8 %	29.2 %
	Etanol	34.2 %	25.8 %
	Diésel	77.5 %	75 %

FUENTE: Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles (2012)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Actualmente, el factor de recobro de petróleo en Ecuador es menor de 27%, y con la inyección de nanopartículas de óxido de zinc disueltas en agua destilada se puede alcanzar recobros de 28.3 y 30.8%. Estas nanopartículas pueden alcanzar un área de superficie de 90 m²/g y el precio promedio es 0.175\$/g; no obstante, tener cuidado con el precio del agua destilada (0.5\$/L) y la formación de aglomerados de partículas más grandes en los puntos de inyección.

Por otra parte, se sabe que las nanopartículas de óxido de zinc reducen la contaminación ambiental, ya que son capaces de eliminar completamente el sulfuro de hidrógeno (gas muy tóxico, corrosivo y peligroso) contenido en los lodos de perforación (Sayyadnejad et al, 2008)

CAPÍTULO III

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1. CONCLUSIONES

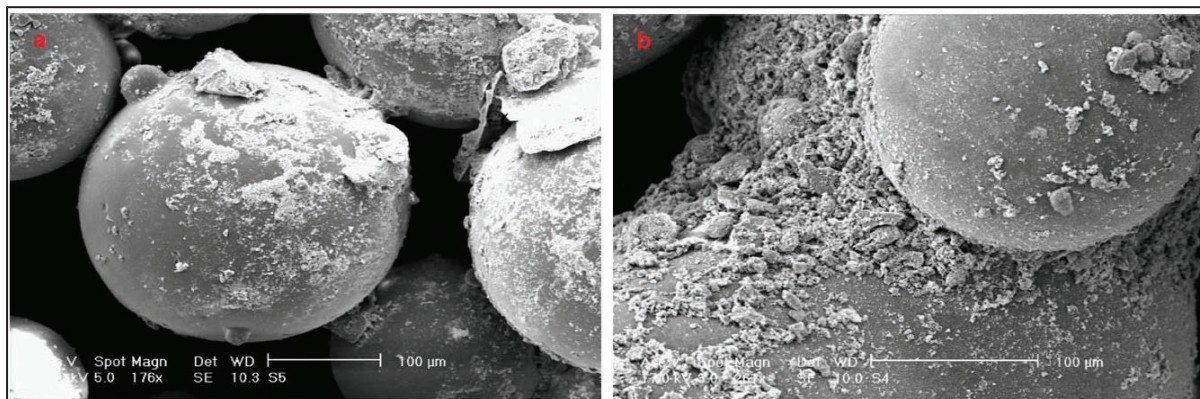
Las nanopartículas que presentan mayor potencial para recuperar hidrocarburos son: nanopartículas de sílice o dióxido de silicio (SiO_2), alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido cúprico (CuO), óxido de magnesio (MgO), óxido férrico (Fe_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de níquel (Ni_2O_3), y óxido de estaño (SnO) (El-Diasty et al, 2013).

Los proyectos de investigación llevados a cabo en la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial de la Escuela Politécnica Nacional han dado como resultado la obtención de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y dióxido de zirconio (ZrO_2) (Dávila et al, 2011), que son idóneas para formar nanofluidos y recuperar hidrocarburos.

Las nanopartículas de óxidos son capaces de controlar la migración de finos - Ver Figura 3.1. - (Huang et al, 2008; Habibi et al, 2012; Mera et al, 2013), adsorber asfaltenos - Ver Figura 3.2. - (Nassar et al, 2012; Cortés, SF), reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, y cambiar la humectabilidad de la roca - Ver Figura 3.3. - (El-Diasty et al, 2013; Pastrana et al, 2014).

La Figura 3.1a. muestra la imagen del control de migración de finos sin la inyección de nanopartículas, y la Figura 3.1b. la imagen del control de migración de finos con la inyección de nanopartículas.

FIGURA 3.1. CONTROL DE MIGRACIÓN DE FINOS ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

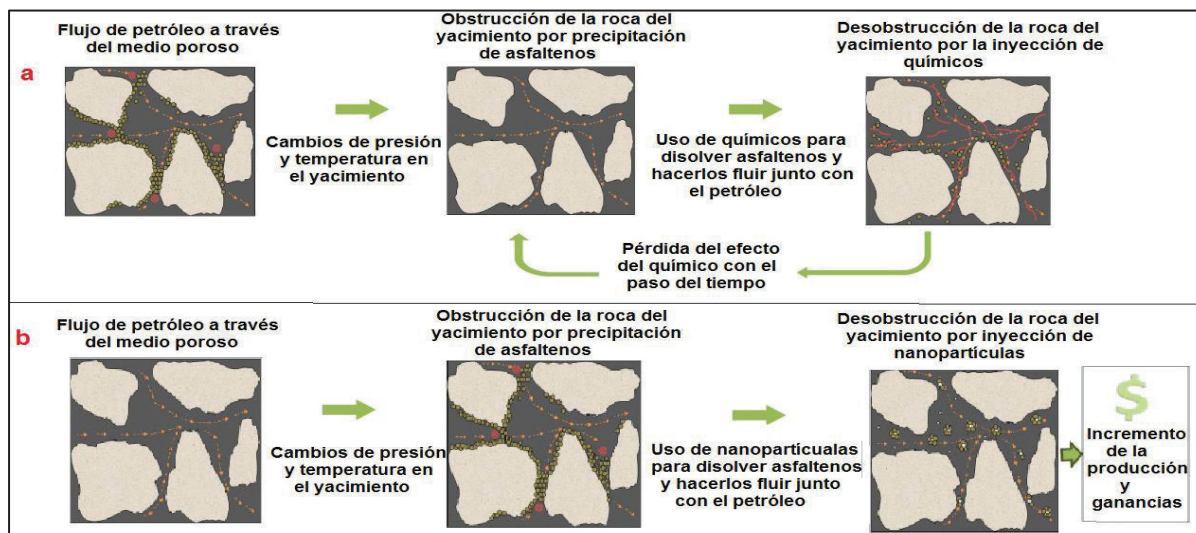


FUENTE: Reduction of Fine Migration by Nanofluids Injection, an Experimental Study (2012)

ELABORACIÓN: Habibi, A., Ahmadi, M., Pourafshary, P., & Al-Wahaibi, Y.

La Figura 3.2a. muestra el proceso de adsorción de asfaltenos sin la inyección de nanopartículas, y la Figura 3.2b. el proceso de adsorción de asfaltenos con la inyección de nanopartículas.

FIGURA 3.2. PROCESOS DE ADSORCIÓN DE ASFALTENOS ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

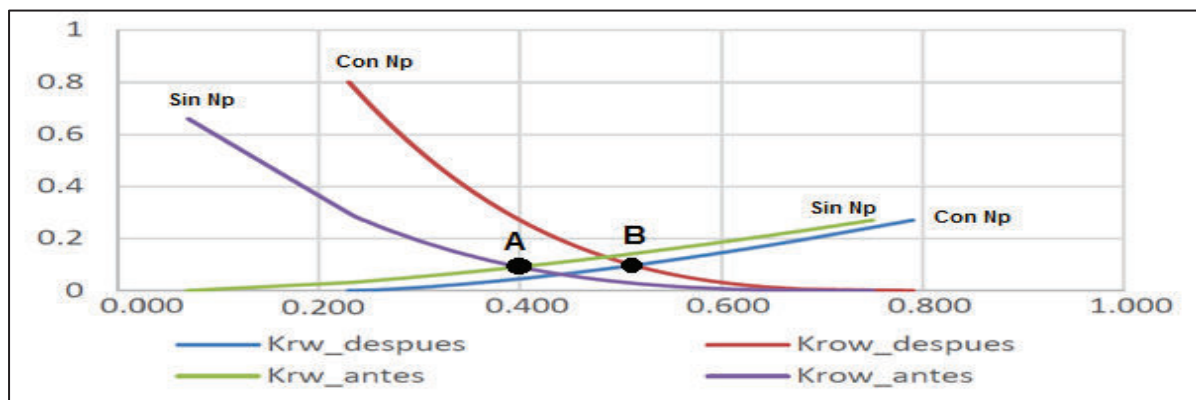


FUENTE: Nanofluidos aplicados al petróleo (SF)

ELABORACIÓN: Cortés, F.

La Figura 3.3. muestra el cambio de humectabilidad de la roca. Antes de inyectar nanopartículas la roca estaba humectada por petróleo: la saturación de agua en el punto de intersección (A) era menor que 50%, y la saturación de agua connata menor que 15%. Después de inyectar nanopartículas la roca está humectada por agua: la saturación de agua en el punto de intersección (B) es mayor que 50% y la saturación de agua connata mayor que 20%.

FIGURA 3.3. CURVA DE PERMEABILIDAD RELATIVA ANTES Y DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS



FUENTE: Simulación de inyección de modificadores de humectabilidad en yacimientos de petróleo pesado (2014)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

La evaluación de nanopartículas aplicadas a la recuperación mejorada de hidrocarburos demostró que las nanopartículas de sílice, óxido de aluminio, óxido de níquel y óxido de cobre dan los mejores resultados para recuperar petróleo; no obstante, la nanopartícula de sílice o dióxido de silicio (SiO_2) es la mejor alternativa, debido a que puede ser aplicada en sistemas térmicos o químicos, puede ser diluida en cualquier tipo fluido (salmuera, etoxilato de octifenol, xileno, etanol, agua destilada y diésel), se propaga fácilmente a través de un sistema de poros, cambia la humectabilidad de la roca, altera eficazmente la interfaz entre la roca, el petróleo y la salmuera, tiene presencia natural en el depósito, no ocasiona daños a la formación, puede recuperar cualquier tipo de crudo, inhibe la migración de finos y genera

importantes factores de recobro (Fangda Qiu, 2010; Onyekonwu y Ogolo, 2010; Skauge et al, 2010; Le et al, 2011; Ogolo et al, 2012; Nassar et al, 2012; Mera et al, 2013; El-Diasty, 2015).

La nanopartícula de sílice se encuentra disponible en algunos países del mundo y se la puede conseguir de varios diámetros (8-70nm), pureza mayor al 99%, y precio promedio 0.156\$/g. En América Latina, la empresa TECNAN (Tecnología Navarra de Nanoproductos S. L.) se encarga de la comercialización y distribución de nanopartículas en México, Brasil, Argentina y Chile (TECNAN, 2011).

En Ecuador, las nanopartículas de sílice no se encuentran disponibles, pero se puede investigar las reservas de sílice del sector El Pangui y Yanzatza, provincia de Zamora Chinchipe, que ascienden a 1 085 millones de toneladas sobre una superficie de 710 hectáreas (Salazar, G., 2015). El método sol-gel es la técnica más simple y económica para la producción de nanopartículas de sílice.

Económicamente la inyección del nanofluido: nanopartículas de sílice dispersadas en salmuera es la opción más viable para ser aplicada (3\$/BI), y puede alcanzar recuperaciones de hasta 39% (Ogolo et al, 2012). Otros nanofluidos a partir de nanopartículas de sílice pueden recuperar hasta el 96% del petróleo.

Los experimentos realizados con sílice demostraron que las nanopartículas lipofílicas y de mojabilidad neutra dispersadas en etanol o diésel generan los mejores resultados de recuperación de petróleo, mientras que, las nanopartículas de sílice hidrofílicas generan recobros inferiores y sólo se pueden disolver en disolventes polares (agua o salmuera).

La Tabla 3.1. muestra el factor de recobro y el costo aproximado de inyección convencional e inyección de nanofluidos a partir de nanopartículas de sílice. Los métodos más económicos son: método convencional - inyección de agua (0.5 \$/BI); método nanotecnológico - inyección de sílice diluida en salmuera (3\$/BI).

TABLA 3.1. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO DEBIDO A LA INYECCIÓN CONVENCIONAL Y A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

INYECCIÓN CONVENCIONAL			
TIPO DE INYECCIÓN	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECOBRO	COSTO APROXIMADO DE INYECCIÓN
Inyección de agua	< 30 °API	10 - 36%	0.50 \$/BI
Inyección de CO ₂	25-40 °API	20 - 30%	20-40 \$/BI
Inyección de químicos	< 20 °API	15 - 40%	20 \$/BI
INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE			
FLUIDO DE DILUCIÓN	TIPO DE CRUDO	MEJOR FACTOR DE RECOBRO	COSTO APROXIMADO DE INYECCIÓN
Salmuera (95%), Etoxilato de octifenol (3.2%), Xileno (1.8%)	16.35 °API	96.80 %	39.35 \$/BI
Salmuera	22.44 °API	39.20 %	3.13 \$/BI
Etanol	22.44 °API	51.70 %	80.24 \$/BI
	28.00 °API	29.23 %	
	33.50 °API	32.20 %	
	41.00 °API	38.75 %	
Agua destilada	22.44 °API	28.30 %	80.24 \$/BI
	27.30 °API	79.00 %	
Diésel	22.44 °API	75.80 %	43.67 \$/BI

ELABORACIÓN: Marco Paucar

La inyección de un nanofluido puro - a partir de nanopartículas de sílice - en formaciones de baja permeabilidad genera el mejor factor de recobro, debido a que estas formaciones presentan mayor velocidad de cizallamiento, favorable emulsificación en sitio y mayor eficiencia de desplazamiento.

En la Tabla 3.2. se muestra el factor de recobro generado por la inyección de nanopartículas de sílice en formaciones de diferente permeabilidad.

TABLA 3.2. RECOBRO DE PETRÓLEO EN FORMACIONES DE DIFERENTE PERMEABILIDAD DEBIDO A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

FORMACIÓN	FLUIDO DE DILUCIÓN	TIPO DE CRUDO	FACTOR DE RECOBRO
Núcleo de la formación Berea (K=200 mD)	Salmuera (95%), Etoxilato de octifenol (3.2%), Xileno (1.8%)	16.35 °API	Inyección de agua seguida de nanofluido 95.40%
			Inyección de nanofluido puro 96.80%
Núcleo de la formación Idaho (K=800 mD).	Salmuera (95%), Etoxilato de octifenol (3.2%), Xileno (1.8%)	16.35 °API	Inyección de agua seguida de nanofluido 82.60%
			Inyección de nanofluido puro 85.80%

FUENTE: Experimental study of solvent-based emulsion injection to enhance heavy oil recovery in Alaska north slope area (2010)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

Por la disponibilidad de nanopartículas en Ecuador, con la inyección de óxido de zinc en agua destilada se puede alcanzar recobros de 28.3 y 30.8% (costo aproximado de inyección 80 \$/BI).

En la Tabla 3.3. se muestran los recobros generados por la inyección de nanopartículas de óxido de zinc disueltas en agua destilada.

TABLA 3.3. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO DEBIDO A LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

PROCEDIMIENTO	FLUIDO DE DILUCIÓN	FACTOR DE RECOBRO SIN NP DE ZnO	FACTOR DE RECOBRO CON NP DE ZnO
Se inyectó en la arena salmuera, luego aceite, y finalmente se lavó el sistema con el nanofluido	Agua destilada	25 %	28.3 %
Se mojó la arena con el nanofluido durante 60 días, luego se inyectó aceite, y finalmente se lavó el sistema con salmuera.	Agua destilada	9.2 %	30.8 %

FUENTE: Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles (2012)

MODIFICADO POR: Marco Paucar

El precio real de la Nanotecnología aplicada a la industria petrolera aún se desconoce, sin embargo, será económicamente rentable en el futuro, debido a que el uso de nanopartículas en procesos de recuperación mejorada ayudará a duplicar la tasas de producción de los pozos (Holcomb et al, 2009; Belcher et al, 2010), reducirá el costo de producción del barril de petróleo entre 1 y 2 dólares (los costos de producción del barril de petróleo en procesos EOR convencionales oscilan entre 20 y 80 dólares de acuerdo al tipo de inyección) y, disminuirá el consumo de energía eléctrica y química en más de 25 millones de kWh (100 000 TJ cada año) (Khavkin, 2014).

El método de recuperación mejorada de petróleo más utilizado en el mundo es el térmico, y genera aproximadamente el 60% de la producción EOR total (2 MMBPD).

Los crudos ecuatorianos van bajando de calidad en dirección Norte-Sur de la Cuenca Oriente, y en su mayoría son medianos, pesados o extra pesados, no obstante, en el campo Bermejo existen los mejores crudos del país (>30°API).

3.2. RECOMENDACIONES

Las aplicaciones de cualquier tecnología en la recuperación de hidrocarburos no se pueden generalizar de un yacimiento a otro, por lo que se recomienda evaluar en forma particular cada yacimiento, ya sea con simulaciones, ensayos o estudios piloto, a fin de asegurar la aplicación y los beneficios económicos del proyecto.

En relación al costo-beneficio, antes de ejecutar un proyecto se recomienda realizar investigaciones en modelos computacionales, con la finalidad de simular la aplicación de las distintas nanopartículas en recuperación mejorada de hidrocarburos.

Se invita a las instituciones públicas o privadas a invertir en la producción de nanopartículas de sílice, cuya materia prima se puede obtener de las reservas de El Pangui y Yanzatza, provincia de Zamora Chinchipe.

Para obtener el mejor factor de recobro se recomienda inyectar nanopartículas de sílice disueltas salmuera (95%), etoxilato de octifenol (3.2%), xileno (1.8%) (costo aproximado de inyección 39 \$/BI). Si se toma en cuenta el factor económico se recomienda inyectar nanopartículas de sílice disueltas en salmuera (costo aproximado de inyección 3 \$/BI).

En base a la disponibilidad de nanopartículas en Ecuador, se recomienda utilizar nanopartículas de óxido de zinc y el método de inyección agua destilada, no obstante, prestar atención al costo de inyección (aproximadamente 80 \$/BI), a la viscosidad de la emulsión (mayor a la del aceite) y a los aglomerados de partículas grandes que se forman en los puntos de inyección (impiden el flujo).

Se aconseja tener cuidado con el manejo de todo tipo de nanopartículas, ya que pueden atravesar orificios del cuerpo humano, volverse tóxicas y causar inflamaciones.

BIBLIOGRAFÍA

An, C., Alfi, M., Yan, B., Cheng, K., Heidari, Z., Killough, J., (2015). Modeling of Magnetic Nanoparticles Transport in Shale Reservoirs. *Texas A&M University*. SPE-173282-MS.

Andes (09 de abril del 2016). Ecuador incrementará reservas de crudo en 85 millones de barriles en 15 años, gracias a nuevos contratos petroleros. *Agencia Pública de noticias del Ecuador y Suramérica (Andes)*. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.andes.info.ec/es/noticias/ecuador-incrementara-reservas-crudo-85-millones-barriles-15-anos-gracias-nuevos-contratos> (Consultado en agosto del 2016).

Ávila, A., Ocampo, A., Wootton, O., Muñoz, F., & Vieira, P., (2015). Nanotecnología y nanomateriales manufacturados en América Latina y el Caribe. *Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Bogotá*.

Banco Central del Ecuador (Julio del 2016). Cifras del sector petrolero ecuatoriano. [Recurso electrónico en línea]. <https://contenido.bce.fin.ec/documentos/Estadisticas/Hidrocarburos/cspe2016114.pdf> (Consultado en septiembre del 2016).

BBC Research (2014). Global Markets for Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, and Nanotubes. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanocomposites-market-nan021f.html> (Consultado en septiembre del 2016).

Belcher, C. K., Seth, K., Hollier, R., & Paternostro, B. P. (2010). Maximizing production life with the use of nanotechnology to prevent fines migration. *In International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. Society of Petroleum Engineers.

Cartelle, M., & Zurita, J., (2015). La Nanotecnología en la producción y conservación de alimentos. *Revista Cubana de alimentación y nutrición. Volumen 25. N° 1:* 184-207.

Castañeda, L., Muñoz, J., and Ancheyta, J., (2014). Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *Catal. Today, vol. 220–222,* pp. 248–273.

CCRSERI (2016). Nanotecnologías. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/es/nanotecnologias/ (Consulta en septiembre del 2016).

CENCINAT (2014). Preparación y caracterización de nanopartículas multicomponente para aplicarlas en la remediación de metales pesados y otros químicos tóxicos existentes en los relaves mineros, a nivel de laboratorio. *Escuela Superior Politécnica del Ejército.*

Cocuzza, M., Pirri, C., Rocca, V., & Verga, F., (2012). Current and future nanotech applications in the oil industry. *American Journal of Applied Sciences, 9(6),* 784.

Cornejo, L., (26 de diciembre del 2015). La revolución nanotecnológica en los nuevos materiales [Mensaje de un blog]. Recuperado de <http://nuevatecnologiasymateriales.com/la-revolucion-nanotecnologica-en-los-nuevos-materiales/> (Consultado en agosto del 2016).

Cortés, F., (SF). Nanofluidos aplicados al petróleo. *Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.*

CTAG, AIMPLAS, UA, TEKNIKER & ADERA (SF). Nanotecnología: un guía para las PYMEs. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://4.interreg-sudoe.eu/contenido-dinamico/libreria-ficheros/A5AF6F7E-28DF-38D8-BD1E-EC94AF7C2CB9.pdf> (Consultado en agosto del 2016)

Dávila, J., Guerrero, V., Galeas, S., Pontón, P., Rosas, N., Sotomayor, V., & Valdivieso, C. (2011). Nuevos materiales aplicaciones estructurales e industriales. *Imprefepp, Quito, Ecuador, Edición. Primera.* ISBN: 978-9978-383-20-9.

Delgado, G., Takeuchi N., López, R., & Quirinos, C., (2014). Nanociencias y nanotecnología. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, Universidad Nacional Autónoma de México. Vol. 7, No. 12.

Dowling, A., Clift, R., Grobert, N., Hutton, D., Oliver, R., O'neill, O., ... & Seaton, A. (2004). Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report, 61*, e64.

Dudley, B., (2016). BP Statistical Review of World Energy. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf> (Consultado en septiembre del 2016).

EI-Diasty, A., & Ragab, M., (2013). Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry: Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt. *In North Africa Technical Conference and Exhibition.* Society of Petroleum Engineers.

EI-Diasty, A. I. (2015). The potential of nanoparticles to improve oil recovery in Bahariya formation, Egypt: an experimental Study. *In Paper SPE-174599, Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August.*

Energy Information Administration (2008). World consumption of primary energy by energy type and selected country groups. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: [http://www.eia.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2008\).pdf](http://www.eia.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2008).pdf) (Consultado en agosto del 2016)

Engeset, B., (2011). Project thesis - the use of nanotechnology in the petroleum industry. *Thesis, Norwegian University of Science and Technology.*

Ertekin, T., Abou-Kassem, K., Gregory, R., Turgay Ertekin, H., & Gregory, K., (2001). *Basic applied reservoir simulation* (No. Sirsi) (9781555630898).

Escobar, F. (2000). Fundamentos de ingeniería de yacimientos. *Universidad Surcolombiana.*

Esmaeili, A., (2009). Applications of nanotechnology in oil and gas industry. *Proceedings of the 2nd International Conference on Methods and Models in Science and Technology, Nov. 19-20, AIP, Jaipur, India* pp: 133-136. DOI: 10.1063/1.3669944.

Guichay, T., (2011). Clasificación y propiedades del petróleo. [Diapositivas en Power Point]. Recuperado de: <http://es.slideshare.net/rguichay/clasificacion-y-propiedades-del-petroleo> (Consultado en septiembre del 2016).

Habibi, A., Ahmadi, M., Pourafshary, P., & Al-Wahaibi, Y. (2012). Reduction of fines migration by nanofluids injection: an experimental study. *SPE Journal*, 18(02), 309-318.

Heubach, D., Beucker, S., Lang-Koetz, C., (SF). Uses of Nanotechnology in Environmental Technology in Hessen. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado en: https://www.hessen-nanotech.de/mm/Nanoinut_Endversion_Internet_en.pdf (Consultado en septiembre del 2016).

Higuera, P., Oyarzun, R., (SF). Yacimientos minerales. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/IndiceYM.html> (Consultado en agosto del 2016).

Holcomb, D. L., Wasan, D. T., & Nikolov, A. D. (2009). U.S. Patent Application No. 12 579 947.

Horiba Scientific (SF). Particle Characterization. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/applications/what-is-a-nanoparticle/> (Consultado en septiembre del 2016)

Huang, T., Crews, B., & Willingham, R. (2008). Using nanoparticle technology to control fine migration. *In SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Jacobo, S., (2014). El mundo “nano”: fundamentos, tendencias y aplicaciones [Diapositivas en PDF]. Recuperado de: http://www.spe.org.ar/locker/pdf/SPE_TT_Nano.pdf (Consultado en agosto del 2016).

Ju, B. and Fan, T., (2009). Experimental Study and Mathematical Model of Nanoparticle Transport in Porous Media. *School of Energy Resources, Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education China University of Geo-sciences, Beijing, China, Powder Technology, Vol. 192, Issue 2, Elsevier B.V., China, Pp. 195 – 20.*

Kakac, S., & Pramuanjaroenkij, A. (2009). Review of convective heat transfer enhancement with nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 52(13), 3187-3196.*

Khavkin, A., (2014). Using Nanotechnology for Oil Recovery. *Geology and Development of Fuel Institute, Moscow*. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=1101> (Consultado en septiembre del 2016).

Kokal, S., & Al-Kaabi, A. (2010). Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication, 64.*

Krishnamoorti, R. (2006). Extracting the benefits of nanotechnology for the oil industry. *Journal of petroleum technology*, 58(11), 24-26.

Márquez, J. O. (2014). Estudio del superparamagnetismo: nanomagnetismo en partículas.

Maserati, G., Daturi, E., Del Gaudio, L., Belloni, A., Bolzoni, S., Lazzari, W., & Leo, G. (2010). Nano-emulsions as cement spacer improve the cleaning of casing bore during cementing operations. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.

Mera, C. M., Ariza, C. A. F., & Cortés, F. B. (2013). Uso de nanopartículas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. *Revista Informador Técnico*, 77(1), 27.

Nassar, N., Hassan, A., Pereira-Almao, P. (2012). Adsorption and oxidation of asphaltenes onto TiO₂, ZrO₂ and CeO₂ nanocatalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

Nieto, I., (SF). Plan maestro Petrolero. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: http://www.bce.fin.ec/cuestiones_economicas/images/PDFS/1994/No22/No.22-1994IvanNieto.pdf. (Consultado en agosto del 2016).

Ogolo, A., Olafuyi, A., & Onyekonwu, O. (2012). Enhanced oil recovery using nanoparticles. In SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.

Onyekonwu, O., & Ogolo, A., (2010). Investigating the use of nanoparticles in enhancing oil recovery. In Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.

Oros, S., Zanella, R., López, R., Hernández, A., & Gómez, R., (2013a). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea. *J. Hazard. Mater.*, 263: 2-10.

Oros, S., Zanella, R., & Prado, B., (2013b). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.*, 263: 28-35.

Pastrana, R., & Benavides, M., (2014). Simulación de inyección de modificadores de humectabilidad en yacimientos de petróleo pesado. *Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín*.

Petroamazonas EP (2015). Petroamazonas EP comparte sus experiencias en recuperación mejorada con petroleras de la Región. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://www.petroamazonas.gob.ec/petroamazonas-ep-comparte-sus-experiencias-en-recuperacion-mejorada-con-petroleras-de-la-region/> (Consultado en agosto del 2016).

Pokropivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A., & Vlassov, S. (2007). Introduction to nanomaterials and nanotechnology. *Ukraine: Tartu University Press*.

Qiu, F., & Mamora, D., (2010). Experimental study of solvent-based emulsion injection to enhance heavy oil recovery in Alaska north slope area. *In Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Quinfen, D., Shen, C., Wang, Z., Jing, B., Gu, C. and Qian, Y., (2010). Innovative drag Reduction of Flow in Rock's Micro-Channels using Nanoparticles Adsorbing Method. *International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 8 – 10 June 2010, Beijing, China, Paper No. 130994 – MS*, Pp. 1 – 11.

Restrepo, J., (2014). Partículas invisibles para extraer petróleo. El tiempo. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de:

<http://www.eltiempo.com/economia/sectores/particulas-invisibles-para-extraer-petroleo-propiedad-publica/14025555> (Consultado en septiembre del 2016)

Rivadeneira, M., Baby, P., & Barragán, R., (Eds.). (2004). La cuenca Oriente: geología y petróleo (Vol. 144). *Institut français d'études andines*.

Roustaei, A., Moghadasi, J., Bagherzadeh, H., & Shahrabadi, A., (2012). An experimental investigation of polysilicon nanoparticles' recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration. *In SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Salager, L., & Anton, R., (2005). Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial. *Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida, Venezuela*.

Salazar, G., (2015). Tipo de yacimientos explotables en el sur del Ecuador (Zona 7). *Universidad Nacional de Loja, Ingeniería en Geología Ambiental y Ordenamiento Territorial*.

Santra, K., Boul, P., & Pang, X., (2012). Influence of nanomaterials in oilwell cement hydration and mechanical properties. *In SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Sayyadnejad, M., Ghaffarian, H., Saeidi, M., (2008). Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (4), 565-569.

Shah, D., (2009). Application of nanoparticle saturated injectant gases for EOR of heavy oils. *In SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Skauge, T., Spildo, K., & Skauge, A., (2010). Nano-sized particles for EOR. *In SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.

Spath, J., (2016). Transforming the Upstream Service Industry to Increase Operator Margins. *Texas Oil and Gas Institute, University of Texas System*.

StatNano (2015). Releases Names of Top 10 Countries in Nanotechnology Patents in 2015. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <http://statnano.com/news/53225> (Consultado en septiembre del 2016)

TECNAN (2011). Comercialización de productos nanotecnológicos de altas prestaciones y de consumo. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: http://www.phantomsnet.net/ICEX2011/Files/NANOCODE_ICEX_Tecnan.pdf (Consultado en septiembre del 2016)

The Engineering ToolBox (SF). Density of a Liquid-when Changing Pressure and Temperature. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: http://www.engineeringtoolbox.com/fluid-density-temperature-pressure-d_309.html (Consultado en agosto del 2016)

Torsæter, O., & Abtahi, M., (2000). Experimental reservoir engineering laboratory workbook. *Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim*.

US Research Nanomaterials, Inc., (SF). The advanced Nanomaterials Provider. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: http://www.us-nano.com/nanopowders?gclid=CjwKEAju97K_BRCwmNTK26iM-hMSJABrkNtbR_8ruhI7-_1fY8WX2TNzwTuInL0_m4xX3wkVKM0eFxoCrdzw_wcB (Consultado en septiembre del 2016).

Valencia R., (2012). Recuperación Secundaria por inyección de agua. *Escuela Politécnica Nacional*.

Valle, D., (2014). Importancia del petróleo en la Economía del Ecuador. [Recurso electrónico en línea]. Recuperado de: <https://prezi.com/fg5nrg6ojrse/importancia-del-petroleo-en-la-economia-del-ecuador/> (Consultado en septiembre del 2016).

Van de Hulst, C., & Twersky, V., (1957). Light Scattering by Small Particles. *Physics Today*, 10, 28.

Vance, E., Kuiken, T., Vejerano, P., McGinnis, P., Hochella Jr, F., Rejeski, D., & Hull, S., (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1769-1780.

Vasconcelos, Y., (2016). Pozos de petróleo más productivos. *Departamento de Física de Materiales y Mecánica, Instituto de Física de la Universidad de Sao Paulo*. Pesquisa FAPESP.

Ying, J., and Sun, T., (1997). Research Needs Assessment on Nano-structured Catalysts. *Journal of Electroceramics*, 1 (3): 219-238.

Yu, J., An, C., Mo, D., Liu, N., & Lee, R. L. (2012). Study of adsorption and transportation behavior of nanoparticles in three different porous media. *In SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.

GLOSARIO

Nanopartículas. - Son partículas sumamente pequeñas (menor a 100 nm) como para atravesar poros típicos del yacimiento a fin de mejorar la recuperación de petróleo.

Nanofluidos. - Son suspensiones coloidales con nanomateriales condensados, capaces de reducir la tensión superficial (del 70 al 90%) entre el límite de aceite y la solución acuosa del agente tensoactivo (surfactante).

Nanosensores. - Son excelentes herramientas para explorar físicamente rocas y fluidos a través del flujo, mediante el desarrollo de agentes de contraste de imagen y alteraciones en las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas.

Nanocatalizadores. - Son sustancias diseñadas para acelerar las reacciones químicas (mucho más que catalizadores convencionales), y permiten remover los sulfuros del petróleo.

Nanomembranas. - Son filtros que pueden separar gases y remover sustancias tóxicas o aglomeración de partículas.

Recubrimientos. - Son materiales (nanotubos de carbono, carburo de silicio, diamante o polímeros) que pueden ser depositados sobre la superficie de un objeto con la finalidad de formar equipamientos más livianos, duros y resistentes.

Tight gas. - Es el término utilizado para yacimientos que presentan gas natural seco y permeabilidad baja.

Surfactante. - Es un producto similar al jabón, que altera las interfaces entre el petróleo, la roca y el agua salada, los tres componentes del sistema. Este producto disminuye las tensiones interfaciales de estos componentes en los yacimientos, modificando así la viscosidad del petróleo y logrando que fluya con mayor facilidad.

ANEXOS

ANEXO A: RESERVAS PROBADAS TOTALES DE PETRÓLEO

	At end 1995	At end 2005	At end 2014	At end 2015			
	Thousand million barrels	Thousand million barrels	Thousand million barrels	Thousand million barrels	Thousand million tonnes	Share of total	R/P ratio
US	29.8	29.9	55.0	55.0	6.6	3.2%	11.9
Canada	48.4	180.0	172.2	172.2	27.8	10.1%	107.6
Mexico	48.8	13.7	10.8	10.8	1.5	0.6%	11.5
Total North America	126.9	223.6	238.0	238.0	35.9	14.0%	33.1
Argentina	2.4	2.2	2.4	2.4	0.3	0.1%	10.2
Brazil	6.2	11.8	16.2	13.0	1.9	0.8%	14.1
Colombia	3.0	1.5	2.4	2.3	0.3	0.1%	6.3
Ecuador	3.4	4.9	8.0	8.0	1.2	0.5%	40.4
Peru	0.8	1.1	1.4	1.4	0.2	0.1%	34.3
Trinidad & Tobago	0.7	0.8	0.8	0.7	0.1	♦	18.1
Venezuela	66.3	80.0	300.0	300.9	47.0	17.7%	313.9
Other S. & Cent. America	1.0	1.5	0.5	0.5	0.1	♦	9.9
Total S. & Cent. America	83.7	103.6	331.7	329.2	51.0	19.4%	117.0
Azerbaijan	1.2	7.0	7.0	7.0	1.0	0.4%	22.8
Denmark	0.9	1.3	0.6	0.6	0.1	♦	9.6
Italy	0.8	0.5	0.6	0.6	0.1	♦	14.7
Kazakhstan	5.3	9.0	30.0	30.0	3.9	1.8%	49.3
Norway	10.8	9.7	6.5	8.0	1.0	0.5%	11.3
Romania	1.0	0.5	0.6	0.6	0.1	♦	19.5
Russian Federation	113.6	104.4	103.2	102.4	14.0	6.0%	25.5
Turkmenistan	0.5	0.5	0.6	0.6	0.1	♦	6.3
United Kingdom	4.5	3.9	2.8	2.8	0.4	0.2%	8.0
Uzbekistan	0.3	0.6	0.6	0.6	0.1	♦	25.3
Other Europe & Eurasia	2.2	2.2	2.1	2.1	0.3	0.1%	15.0
Total Europe & Eurasia	141.2	139.5	154.6	155.2	21.0	9.1%	24.4
Iran	93.7	137.5	157.8	157.8	21.7	9.3%	110.3
Iraq	100.0	115.0	143.1	143.1	19.3	8.4%	97.2
Kuwait	96.5	101.5	101.5	101.5	14.0	6.0%	89.8
Oman	5.2	5.6	5.2	5.3	0.7	0.3%	15.3
Qatar	3.7	27.9	25.7	25.7	2.7	1.5%	37.1
Saudi Arabia	261.5	264.2	267.0	266.6	36.6	15.7%	60.8
Syria	2.6	3.0	2.5	2.5	0.3	0.1%	253.7
United Arab Emirates	98.1	97.8	97.8	97.8	13.0	5.8%	68.7
Yemen	2.0	2.9	3.0	3.0	0.4	0.2%	176.5
Other Middle East	0.1	0.1	0.2	0.2	t	♦	2.8
Total Middle East	663.3	755.5	803.8	803.5	108.7	47.3%	73.1
Algeria	10.0	12.3	12.2	12.2	1.5	0.7%	21.1
Angola	3.1	9.0	12.7	12.7	1.7	0.7%	19.0
Chad	-	1.5	1.5	1.5	0.2	0.1%	52.4
Republic of Congo	1.3	1.5	1.6	1.6	0.2	0.1%	15.8
Egypt	3.8	3.7	3.7	3.5	0.5	0.2%	13.2
Equatorial Guinea	0.6	1.8	1.1	1.1	0.1	0.1%	10.4
Gabon	1.5	2.1	2.0	2.0	0.3	0.1%	23.5
Libya	29.5	41.5	48.4	48.4	6.3	2.8%	306.8
Nigeria	20.8	36.2	37.1	37.1	5.0	2.2%	43.2
South Sudan	n/a	n/a	3.5	3.5	0.5	0.2%	64.9
Sudan	0.3	0.6	1.5	1.5	0.2	0.1%	39.2
Tunisia	0.4	0.6	0.4	0.4	0.1	♦	18.6
Other Africa	0.7	0.5	3.7	3.7	0.5	0.2%	38.3
Total Africa	72.0	111.3	129.3	129.1	17.1	7.6%	42.2
Australia	3.8	3.7	4.0	4.0	0.4	0.2%	28.3
Brunei	1.1	1.1	1.1	1.1	0.1	0.1%	23.8
China	16.4	15.6	18.5	18.5	2.5	1.1%	11.7
India	5.5	5.9	5.7	5.7	0.8	0.3%	18.0
Indonesia	5.0	4.2	3.6	3.6	0.5	0.2%	12.0
Malaysia	5.2	5.3	3.6	3.6	0.5	0.2%	14.2
Thailand	0.3	0.5	0.4	0.4	t	♦	2.3
Vietnam	0.8	3.1	4.4	4.4	0.6	0.3%	33.3
Other Asia Pacific	1.1	1.4	1.3	1.3	0.2	0.1%	12.0
Total Asia Pacific	39.1	40.8	42.6	42.6	5.7	2.5%	14.0
Total World	1126.2	1374.4	1700.0	1697.6	239.4	100.0%	50.7
of which: OECD	149.2	244.0	253.9	255.3	38.0	15.0%	29.7
Non-OECD	976.9	1130.4	1446.1	1442.3	201.3	85.0%	58.0
OPEC	786.6	927.8	1211.1	1211.6	169.9	71.4%	86.8
Non-OPEC	339.6	446.6	488.9	486.0	69.4	28.6%	24.9
European Union#	8.3	7.0	5.6	5.6	0.7	0.3%	10.1
CIS	121.5	122.2	141.9	141.1	19.1	8.3%	27.8
Canadian oil sands: Total	41.5	173.6	166.2	166.2	27.0		
of which: Under active development	3.6	10.2	24.4	24.4	4.0		
Venezuela: Orinoco Belt	-	-	221.7	222.3	35.7		

FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016).

ANEXO B: PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO EN MILES DE BARRILES POR DÍA

Thousand barrels daily	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	Change 2015 over 2014	2015 share of total
US	6900	6826	6860	6785	7264	7550	7853	8883	10059	11723	12704	8.5%	13.0%
Canada	3041	3208	3290	3207	3202	3332	3515	3740	4000	4278	4385	2.8%	4.9%
Mexico	3767	3692	3481	3167	2980	2961	2942	2912	2876	2785	2588	-7.0%	2.9%
Total North America	13708	13726	13631	13159	13447	13843	14310	15535	16934	18786	19676	4.7%	20.9%
Argentina	839	838	798	772	716	704	649	652	643	636	637	0.1%	0.7%
Brazil	1713	1809	1833	1899	2029	2137	2193	2149	2114	2346	2527	7.9%	3.0%
Colombia	526	529	531	588	671	786	915	944	1004	990	1008	1.7%	1.2%
Ecuador	534	538	513	507	488	488	501	505	527	557	543	-2.4%	0.7%
Peru	92	97	96	99	107	113	109	110	112	124	113	-11.1%	0.1%
Trinidad & Tobago	170	177	154	152	150	147	139	118	118	116	110	-4.8%	0.1%
Venezuela	3308	3336	3230	3222	3033	2838	2758	2701	2678	2685	2626	-2.1%	3.1%
Other S. & Cent. America	146	140	139	138	129	134	137	143	148	151	148	-1.8%	0.2%
Total S. & Cent. America	7328	7463	7295	7376	7322	7348	7401	7322	7344	7605	7712	1.5%	9.1%
Azerbaijan	445	646	856	895	1014	1023	919	872	877	849	841	-1.0%	1.0%
Denmark	380	346	311	287	265	249	225	204	178	167	158	-5.4%	0.2%
Italy	127	120	122	108	95	106	110	112	116	121	115	-5.1%	0.1%
Kazakhstan	1294	1368	1413	1483	1609	1676	1684	1662	1720	1701	1669	-1.9%	1.8%
Norway	2961	2772	2551	2466	2349	2136	2040	1917	1838	1889	1948	3.2%	2.0%
Romania	114	105	100	99	94	90	89	83	86	84	84	-1.1%	0.1%
Russian Federation	9597	9818	10043	9950	10139	10366	10518	10639	10779	10838	10980	1.2%	12.4%
Turkmenistan	193	187	199	211	214	220	220	229	240	249	261	5.0%	0.3%
United Kingdom	1843	1666	1659	1555	1477	1361	1116	949	867	855	965	13.4%	1.0%
Uzbekistan	115	114	104	102	95	78	77	68	68	66	64	-3.1%	0.1%
Other Europe & Eurasia	454	445	442	420	409	394	394	390	397	388	378	-2.4%	0.4%
Total Europe & Eurasia	17523	17587	17800	17577	17760	17699	17390	17124	17166	17206	17463	1.4%	19.4%
Iran	4216	4290	4333	4361	4250	4420	4466	3814	3611	3736	3920	4.5%	4.2%
Iraq	1833	1999	2143	2428	2452	2490	2801	3116	3141	3285	4031	22.9%	4.5%
Kuwait	2668	2737	2661	2786	2500	2561	2915	3171	3134	3120	3096	-1.1%	3.4%
Oman	777	738	710	757	813	865	885	918	942	943	952	0.8%	1.1%
Qatar	1151	1241	1267	1438	1421	1638	1834	1931	1903	1893	1898	-0.4%	1.8%
Saudi Arabia	10931	10671	10268	10663	9663	10075	11144	11635	11393	11505	12014	4.8%	13.0%
Syria	448	421	404	406	401	385	353	171	59	33	27	-18.2%	♦
United Arab Emirates	2919	3098	3002	3027	2725	2895	3320	3403	3640	3685	3902	5.3%	4.0%
Yemen	421	387	341	315	307	306	241	190	150	145	47	-67.8%	♦
Other Middle East	185	182	194	192	192	192	201	183	207	213	212	-0.5%	0.2%
Total Middle East	25549	25764	25322	26372	24723	25827	28160	28532	28181	28557	30098	5.4%	32.4%
Algeria	1990	1979	1992	1969	1775	1689	1642	1537	1485	1589	1586	-0.4%	1.6%
Angola	1282	1432	1699	1916	1804	1863	1726	1784	1799	1712	1826	6.8%	2.0%
Chad	173	153	144	127	118	122	114	101	83	82	78	-4.8%	0.1%
Republic of Congo	247	279	224	237	276	314	301	294	281	276	277	0.4%	0.3%
Egypt	672	679	698	715	730	725	714	715	710	714	723	1.4%	0.8%
Equatorial Guinea	358	342	350	347	307	274	252	272	267	281	289	3.3%	0.3%
Gabon	270	242	246	240	241	255	254	245	236	236	233	-1.4%	0.3%
Libya	1745	1816	1820	1820	1652	1656	479	1509	988	498	432	-13.4%	0.5%
Nigeria	2527	2433	2314	2134	2234	2535	2476	2430	2321	2389	2352	-1.5%	2.6%
South Sudan	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	31	100	155	148	-4.9%	0.2%
Sudan	294	356	483	457	475	462	291	103	118	120	105	-12.3%	0.1%
Tunisia	80	77	106	98	93	85	78	84	78	73	63	-14.1%	0.1%
Other Africa	172	222	192	186	184	162	221	221	245	245	264	7.9%	0.3%
Total Africa	9811	10011	10269	10246	9890	10142	8548	9327	8711	8371	8375	0.1%	9.1%
Australia	570	532	549	538	507	548	483	479	407	436	385	-10.9%	0.4%
Brunei	206	221	194	175	168	172	165	159	135	126	127	0.4%	0.1%
China	3642	3711	3742	3814	3805	4077	4074	4155	4216	4246	4309	1.5%	4.9%
India	737	760	768	803	816	882	916	906	906	887	876	-1.1%	0.9%
Indonesia	1096	1018	972	1006	994	1003	952	918	882	852	825	-3.0%	0.9%
Malaysia	757	713	742	741	701	717	650	654	621	650	693	6.9%	0.7%
Thailand	297	325	341	362	376	388	421	460	454	450	477	6.0%	0.4%
Vietnam	389	354	334	309	341	322	326	357	361	373	362	-3.4%	0.4%
Other Asia Pacific	285	304	319	340	330	315	299	290	272	289	292	1.4%	0.3%
Total Asia Pacific	7978	7937	7961	8088	8039	8424	8267	8378	8254	8310	8346	0.5%	9.1%
Total World	81896	82487	82277	82818	81182	83283	84097	86218	86591	88834	91670	3.2%	100.0%
of which: OECD	19894	19458	19141	18434	18443	18535	18571	19474	20623	22541	23534	4.4%	24.9%
Non-OECD	62003	63029	63136	64384	62739	64748	65525	66744	65968	66293	68136	2.7%	75.1%
OPEC	35104	35570	35241	36269	33998	35149	36061	37536	36621	36652	38226	4.2%	41.4%
Non-OPEC	46792	46918	47036	46549	47184	48134	48035	48682	49970	52182	53445	2.4%	58.6%
European Union	2711	2471	2425	2264	2127	1987	1724	1528	1436	1414	1507	6.8%	1.6%
CIS	11793	12278	12758	12780	13213	13494	13543	13592	13799	13807	13914	0.7%	15.6%

FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016).

ANEXO C: CONSUMO DE PETRÓLEO EN MILES DE BARRILES POR DÍA

US	20802	20687	20680	19490	18771	19180	18882	18490	18961	19106	19396	1.6%	19.7%
Canada	2288	2295	2361	2315	2189	2324	2404	2372	2383	2371	2322	-2.9%	2.3%
Mexico	2030	2019	2067	2054	1996	2014	2043	2063	2020	1941	1926	-1.1%	1.9%
Total North America	25119	25002	25109	23860	22957	23518	23330	22926	23365	23418	23644	0.9%	23.9%
Argentina	451	474	528	540	532	594	609	637	670	665	679	2.3%	0.7%
Brazil	2123	2155	2313	2485	2502	2721	2842	2905	3106	3242	3157	-4.2%	3.2%
Chile	266	293	377	390	383	343	371	376	362	360	368	1.5%	0.4%
Colombia	237	237	234	251	232	258	277	297	297	314	331	5.6%	0.4%
Ecuador	169	180	183	188	191	220	226	233	247	257	253	-2.3%	0.3%
Peru	152	147	153	172	178	189	208	213	228	229	243	6.2%	0.3%
Trinidad & Tobago	25	29	34	37	35	39	35	32	35	36	38	3.4%	•
Venezuela	606	668	640	716	726	726	737	792	815	781	678	-12.7%	0.7%
Other S. & Cent. America	1302	1322	1318	1278	1275	1295	1319	1297	1274	1306	1336	2.2%	1.5%
Total S. & Cent. America	5332	5504	5780	6057	6054	6384	6624	6782	7035	7190	7083	-2.1%	7.5%
Austria	287	291	276	274	264	276	262	258	264	260	263	0.8%	0.3%
Azerbaijan	106	96	91	74	73	71	89	92	101	99	99	1.3%	0.1%
Belarus	151	176	162	159	182	150	175	211	145	148	145	-2.4%	0.2%
Belgium	687	676	685	730	653	684	644	620	637	637	661	2.3%	0.7%
Bulgaria	102	105	103	102	91	81	79	82	76	82	88	7.8%	0.1%
Czech Republic	210	207	205	209	204	195	193	191	183	196	200	3.1%	0.2%
Denmark	187	190	191	188	169	171	168	158	158	162	165	1.4%	0.2%
Finland	229	222	223	222	209	219	205	194	191	182	177	-3.2%	0.2%
France	1946	1942	1911	1889	1822	1763	1730	1676	1664	1617	1606	-1.0%	1.8%
Germany	2592	2609	2380	2502	2409	2445	2369	2356	2408	2348	2338	-0.2%	2.5%
Greece	412	434	435	414	398	369	348	312	295	294	303	3.0%	0.3%
Hungary	158	168	168	164	154	146	138	128	128	142	154	8.0%	0.2%
Ireland	191	191	195	187	166	158	143	135	137	136	143	6.0%	0.2%
Italy	1798	1791	1740	1661	1563	1532	1475	1346	1260	1185	1262	6.2%	1.4%
Kazakhstan	184	211	234	230	188	196	256	275	276	285	271	-5.4%	0.3%
Lithuania	57	58	58	63	54	55	53	55	53	53	54	3.4%	0.1%
Netherlands	1039	1047	1065	991	971	977	971	926	898	866	835	-2.2%	0.9%
Norway	224	229	237	228	237	235	239	235	243	232	234	0.7%	0.2%
Poland	487	512	531	549	549	576	574	553	520	521	546	5.1%	0.6%
Portugal	336	302	307	291	273	271	255	230	239	238	243	2.2%	0.3%
Romania	218	214	218	216	195	184	191	191	174	187	191	2.0%	0.2%
Russian Federation	2647	2762	2780	2861	2775	2878	3074	3119	3145	3255	3113	-5.2%	3.3%
Slovakia	80	72	76	82	79	82	81	74	75	71	78	11.3%	0.1%
Spain	1593	1592	1613	1558	1473	1446	1378	1291	1195	1191	1226	2.6%	1.4%
Sweden	358	358	357	350	323	336	312	309	306	308	299	-2.6%	0.3%
Switzerland	260	266	241	256	260	242	235	238	249	224	228	1.5%	0.2%
Turkey	658	681	695	686	709	694	673	680	703	743	835	12.5%	0.9%
Turkmenistan	111	107	113	116	108	119	128	132	141	143	146	1.6%	0.1%
Ukraine	296	308	308	299	282	267	278	267	257	217	183	-16.1%	0.2%
United Kingdom	1828	1813	1752	1720	1646	1623	1591	1530	1525	1513	1559	2.4%	1.7%
Uzbekistan	103	103	94	93	89	76	71	63	60	59	59	-0.1%	0.1%
Other Europe & Eurasia	681	692	719	724	708	703	699	676	665	670	677	0.7%	0.8%
Total Europe & Eurasia	20213	20426	20166	20086	19276	19223	19075	18605	18372	18266	18380	0.4%	19.9%
Iran	1699	1851	1879	1954	2008	1875	1904	1915	2048	2013	1947	-4.5%	2.1%
Israel	257	248	262	254	232	241	254	295	236	225	239	6.8%	0.3%
Kuwait	411	378	383	406	455	486	465	487	513	514	531	3.7%	0.5%
Qatar	120	133	148	176	173	192	247	258	290	304	324	8.6%	0.3%
Saudi Arabia	2203	2274	2407	2622	2914	3218	3295	3462	3469	3732	3895	5.0%	3.9%
United Arab Emirates	502	539	576	603	594	645	722	751	765	832	901	6.4%	0.9%
Other Middle East	1384	1288	1280	1425	1479	1545	1567	1601	1689	1734	1733	0.1%	1.9%
Total Middle East	6576	6711	6935	7440	7855	8201	8455	8770	9011	9353	9570	2.1%	9.8%
Algeria	249	258	286	309	327	327	350	371	390	400	422	5.8%	0.4%
Egypt	617	601	642	686	725	766	720	747	756	805	824	2.3%	0.9%
South Africa	518	528	556	536	510	559	590	588	582	611	649	5.9%	0.7%
Other Africa	1534	1542	1579	1706	1754	1834	1753	1873	1950	1947	1993	2.3%	2.2%
Total Africa	2917	2928	3063	3236	3315	3486	3413	3579	3678	3763	3888	3.2%	4.2%
Australia	881	939	921	934	940	948	990	1021	1014	993	1006	1.8%	1.1%
Bangladesh	80	81	76	77	72	80	104	110	107	115	112	-2.8%	0.1%
China	6900	7432	7808	7941	8279	9436	9791	10229	10732	11201	11968	6.3%	12.9%
China Hong Kong SAR	289	309	329	298	339	359	361	344	352	336	368	9.7%	0.4%
India	2606	2737	2941	3077	3237	3319	3488	3685	3727	3849	4159	8.1%	4.5%
Indonesia	1303	1244	1318	1287	1297	1402	1589	1631	1643	1676	1628	-3.2%	1.7%
Japan	5354	5174	5014	4848	4389	4442	4441	4688	4531	4309	4150	-3.9%	4.4%
Malaysia	637	660	701	672	679	690	717	755	800	803	831	3.3%	0.8%
New Zealand	150	152	154	154	148	150	150	148	151	154	159	3.9%	0.2%
Pakistan	311	354	385	401	437	427	432	411	438	460	517	10.5%	0.6%
Philippines	314	283	295	283	300	313	296	309	322	347	399	14.3%	0.4%
Singapore	796	648	922	974	1049	1157	1209	1201	1222	1270	1339	5.4%	1.6%
South Korea	2312	2320	2399	2308	2339	2370	2394	2458	2455	2454	2575	5.3%	2.6%
Taiwan	1052	1051	1110	1005	1020	1045	983	983	1010	1019	1031	1.4%	1.1%
Thailand	1015	996	1030	1018	1065	1122	1185	1252	1303	1313	1344	3.1%	1.3%
Vietnam	258	254	283	300	313	337	366	372	377	390	422	8.4%	0.5%
Other Asia Pacific	313	324	349	323	342	356	395	402	405	431	436	1.1%	0.5%
Total Asia Pacific	24569	25157	26035	25900	26244	27954	28893	30001	30588	31119	32444	4.1%	34.7%
Total World	84726	85728	87087	86578	85700	88765	89790	90663	92049	93109	95008	1.9%	100.0%

FUENTE: BP Statistical Review of World Energy (2016).

ANEXO D: PRECIOS DE NANOPARTÍCULAS

NANOPARTÍCULA	PUREZA (%)	TAMAÑO (nm)	AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	DENSIDAD (g/cm ³)	PRECIO (\$/1g)
Plata	99.99	30-50	16-20	10.5	25
Plata	99.99	20	18-22	10.5	25
Aluminio	99.9	40	30-50	2.7	35
Aluminio	99.9	18	>60	2.7	38
Oro	>99.99	50-100	3.394	19.32	399
Platino	99.99	3	-	21.45	4
Bismuto	99.9	80	15-30	-	35
Diamante (C)	54.5	3-10	286.4521	3.05-3.30	11
Diamante (C)	>98.3	3-10	272.6289	3.05-3.30	35
Nanotubos de carbono	>97.5	30-100	>100	-	40
Grafeno en polvo	>99.3	0.55-1.20	500-1200	-	580
Cobalto	99.8	28	40-60	8.92	12
Cromo	99.9	35-45	20-30	8.9	38
Cobre	99.9	70	6-8	8.9	25
Cobre	99.9	40	10-14	8.9	35
Germanio	99.9+	35	-	-	75
Hierro	99.5+	65-75	8	7.9	25
Hierro	99.5+	35-45	8-14	7.9	35
Indio	99.99	80	15.64	-	45
Molibdeno	99.9	35-45	20-30	10.2	45
Níquel	99.9	70	10-16	8.9	25
Níquel	99.9	40	12-16	8.9	35
Niobio	99.9	50	-	-	49
Paladio	99.95	15	-	12.02	255
Rodio	99.95	15	-	12.02	255
Silicio	98+	<80	>45	2.33	56
Silicio	98+	20-30	80-150	2.33	59
Estaño	99.9	60-80	60-80	-	25
Azufre	99.99	47	-	-	17
Tantalo	99.99	50-80	-	16.7	45
Titanio	99.9+	40	50	4.506	45
Wolframio	99.95+	40-60	25	19.3	35
Zinc	99.9	35-45	50	7.14	35
Estaño-cobre	99.9	40-100	-	-	68
Hierro-níquel-cobalto	99.9	40-100	-	-	68
Hierro-níquel	99.9	40-100	-	-	68
Hierro-cromo-cobalto	99.9	40-100	-	-	125
Cobre-zinc	99.9	40-100	-	-	68
Plata-cobre	99.9	40-100	-	-	75
Plata-estaño	99.9	40-100	-	-	95
Níquel-cromo	99.9	40-100	-	-	125
Cromo-níquel-molibdeno-hierro-manganeso	99.9	40-100	-	-	13
Cobre-níquel	99.9	40-100	-	-	68
Óxido de aluminio	99+	20	138	3.89	1
Óxido de aluminio	99.99	5	>150	3.89	8
Hidróxido de aluminio	99.9	10	650	-	10
Óxido cérico	99.97	10-30	30-50	7.132	7
Óxido de cobalto (II)	99.7	50	35-80	-	5
Óxido de cobalto (III)	99.7	50	75.8	-	5
Óxido salino de cobalto	99	10-30	50-150	6.11	6
Óxido crómico	99+	60	13.98	5.22	9
Óxido cúprico	99	<80	>18	6.4	1
Óxido cúprico	99	40	20	6.4	1
Óxido cuproso	99.86	18	52.46	-	17
Óxido de disprosio	99.9+	30	>25	7.81	39
Óxido de europio	99.99	10-100	15-20	7.42	45
Óxido férrico	98+	20-40	40-60	5.24	5

Óxido salino de hierro	98+	20-30	40-60	4.8-5.1	5
Óxido salino de hierro	99.5	15-20	81.98	4.8-5.1	12
Óxido de gadolinio	99.9	10-100	10-50	7.407	35
Óxido de hafnio	99.99	61-80	-	9.7	39
Hidróxido de indio	>99.99	20-70	15	4.45	14
Óxido de lantano	99.99	10-100	-	6.51	25
Óxido de magnesio	99+	20	>60	3.58	1
Óxido de magnesio	99+	10	85-120	3.58	2
Hidróxido de magnesio	>99	10	>90	2.36	7
Carbonato de magnesio	99.5	10	47.89	-	2
Óxido de molibdeno	>99.94	13-80	30-40	-	45
Dióxido de manganeso	98	50	-	-	2
Óxido de manganeso (III)	99.2	30	150	-	10
Óxido salino de manganeso	99.95	30	-	4.86	10
Óxido de neodimio	99.9	30-45	30-50	7.24	35
Hidróxido níqueloso	99.98	18	50-85	4.15	15
Óxido de níquel	99	10-20	50-100	6.67	7
Óxido de praseodimio	99.9	15-55	30-50	6.5	29
Dióxido de silicio	99.5	20-30	180-600	2.4	0.156
Dióxido de silicio	99	8	185	2.4	0.156
Óxido de samario	99.95	15-45	30-50	8.347	29
Óxido de estaño	99.7	35-55	35-55	6.95	7
Óxido de estaño	99.99	18	40-80	6.85	25
Óxido de terbio	99.99	10-100	13-20	7.3	89
Óxido de titanio	99.98	30	50	3.9	3
Óxido de titanio	99.5	5	289	3.9	8
Óxido de wolframio	99.95	23-65	-	7.16	15
Óxido de itrio	99.99	20-40	30-50	5.01	13
Óxido de zinc	99+	35-45	65	5.606	0.175
Óxido de zinc	99+	10-30	20-60	5.606	0.175
Carbonato de zinc	99.5	20	80	-	3
Óxido de zirconio	99.95	20	30-60	5.89	9
Hidróxido de zirconio	99.9	40	25-50	-	15
Óxido de estaño (IV)-óxido de antimonio (ATO)	99.95	30	>95	-	9
Óxido de zinc-óxido de aluminio (AZO)	99.99	15	65	-	9
Óxido de hierro-bario	99.5	60	-	5.4	95
Titanato de bario	99.9	50	20.46	5.85	3
Óxido de hierro y cobalto	99.9	30	-	5.3	11
Carbonato de calcio	98	50	40-80	2-3	85
Óxido de hierro y níquel	99.99	20	-	5.368	17
Óxido de hierro, zinc y níquel	99.99	10-30	-	5.2	25
Óxido de hierro y estroncio	99.5	60	-	5.3	85
Titanato de estroncio	99.95	100	11.02	4.81	2
Óxido de hierro, cobalto y zinc	99.99	40	-	5.2	25
Óxido de hierro, manganeso y zinc	99.99	30-60	-	-	28
Carbonato de zinc	99.5	20	80	-	3
Nitrato de aluminio	99.5	65-75	40-80	-	3
Nitrato de boro	99.8+	70-80	-	2.29	10
Carburo de boro	99+	45-55	40-60	-	48
Sulfuro de cadmio	>99.5	5	80-120	-	85
Trifluoruro de lantano	>99.99	20-60	-	-	17
Carburo de silicio	99+	<80	25-50	3.216	12
Carburo de silicio	99+	18	80-130	3.216	59
Nitrato de silicio	99+	15-30	50-120	3.4	11
Carburo de titanio	>99	40-60	>50	4.93	10
Nitrato de titanio	>99.2	20	50-80	5.22	11
Carburo de wolframio	99.95	30-100	-	15.63	28
Carburo de wolframio-cobalto	99.9	40-80	-	14.7	11
Sulfuro de wolframio	99.9	40-80	80	7.5	13
Diboruro de zirconio	99	43	-	-	85
Carburo de zirconio	>99	20	20-70	6.7	13

FUENTE: US Research Nanomaterials, Inc (SF)

ANEXO E: PAÍSES DE DISTRIBUCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

AMÉRICA	EUROPA	ASIA	OCEANÍA
USA	Noruega	Korea	Nueva Zelanda
México	Suecia	Japón	
Brazil	Alemania	China	
Chile	Francia	Irán	
Argentina	España	Taiwán	
	Turquía	India	
	Italia	Singapur	
	Rusia	Rusia	



FUENTE: Comercialización de productos nanotecnológicos de altas prestaciones y de consumo (2011)

ANEXO F: COSTOS DE INYECCIÓN DE NANOFLUIDOS

COSTO DE INYECCIÓN EOR		
NANOFLUIDO 1	\$/Litro	\$/Barril
Salmuera (95%)	0,01	2,27
Etoxilato de octifenol (3.2%)	0,06	10,18
Xileno (1.8%)	0,17	26,79
NP Sílice (0.5g/L)	0,00	0,12
PRECIO TOTAL DE INYECCIÓN	0,25	39,35
NANOFLUIDO 2	\$/Litro	\$/Barril
Salmuera (100%)	0,02	2,39
NP Sílice (3g/L)	0,00	0,74
PRECIO TOTAL DE INYECCIÓN	0,02	3,13
NANOFLUIDO 3	\$/Litro	\$/Barril
Etanol (100%)	0,50	79,50
NP Sílice (3g/L)	0,00	0,74
PRECIO TOTAL DE INYECCIÓN	0,50	80,24
NANOFLUIDO 4	\$/Litro	\$/Barril
Agua destilada (100%)	0,50	79,50
NP Sílice (3g/L)	0,00	0,74
PRECIO TOTAL DE INYECCIÓN	0,50	80,24
NANOFLUIDO 5	\$/Litro	\$/Barril
Diésel (100%)	0,27	42,93
NP Sílice (3g/L)	0,00	0,74
PRECIO TOTAL DE INYECCIÓN	0,27	43,67
COSTO DE INYECCIÓN CONVENCIONAL		
TIPO DE INYECCIÓN	\$/Litro	\$/Barril
INYECCIÓN DE AGUA	0,003	0,50
INYECCIÓN DE CO ₂	0,125-0,251	20-40
INYECCIÓN DE QUÍMICOS	0,125	20

ELABORACIÓN: Marco Paucar

ANEXO G: PAPER - RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO USANDO NANOPARTÍCULAS



SPE 160847

Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles

N.A. Ogolo, O.A. Olafuyi, and M.O. Onyekonwu, Petroleum Technology Development Fund Research Group, Institute of Petroleum Studies, University of Port Harcourt, Rivers State, Nigeria

Copyright 2012, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia, 8-11 April 2012.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material, as presented, does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Papers presented at the SPE meetings are subject to publication review by Editorial Committee of Society of Petroleum Engineers. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of where and whom the paper was presented. Write Librarian, SPE, P.O. Box 833836, Richardson, TX 75083-3836, U.S.A., fax 01-972-952-9435.

Abstract

Nanoparticles have been speculated as good in-situ agents for solving reservoir engineering problems. Some selected types of nanoparticles that are likely to be used include oxides of Aluminium, Zinc, Magnesium, Iron, Zirconium, Nickel, Tin and Silicon. It is therefore imperative to find out the effect of these nanoparticle oxides on oil recovery since this is the primary objective of the oil industry. These nanoparticles were used to conduct EOR experiments under surface conditions. Distilled water, brine, ethanol and diesel were used as the dispersing media for the nanoparticles. Two sets of experiments were conducted. The first involved displacing the injected oil with the nanofluids. In the second case, the sands were soaked in nanofluids for 60 days before oil was injected into the system and displaced with low salinity brine. Generally, using nanofluids to displace injected oil produced a better result.

Results obtained from the experiments indicate that Aluminium oxide and Silicon oxide are good agents for EOR. Aluminium oxide nanoparticle is good for oil recovery when used with distilled water and brine as dispersing agents. For the use of ethanol, Silane treated Silicon oxide gave the highest recovery in all the conducted experiments while hydrophobic Silicon oxide in ethanol also yielded good results. Aluminium oxide reduces oil viscosity while Silicon oxide changes rock wettability in addition to reduction of interfacial tension between oil and water caused by the presence of ethanol. For the use of diesel as a nanoparticle dispersing fluid, because diesel and crude oil are miscible, the actual crude oil recovery cannot be determined but the overall result with Aluminium, Nickel and Iron oxides appears good. Magnesium oxide and Zinc oxide dispersed in distilled water and brine cause permeability problems. Generally, distilled water lowers oil recovery. This emphasizes the significant role a fluid plays as a nanoparticle dispersing agent in the formation because it can contribute positively or negatively in oil recovery apart from the effect of the nanoparticles.

Introduction

Application of nanotechnology in the oil and gas industry is just emerging. Recent research projects have shown that nanotechnology has the potential to solve or manage several problems in the petroleum industry. One of the speculated areas of application is in Enhanced Oil Recovery (EOR). EOR is especially important now because of the recent global rise in energy demand which is expected to be met by the oil and gas industry. The ability of nanoparticles to alter certain factors in the formation and in oil properties can be taken advantage of to enhance recovery. This involves introducing these nanoparticles into formations and studying its effect on oil recovery.

Background

The wettability of a formation can be changed by nanoparticles. It has been reported that water wet formations produce better than oil wet formations (Binshang et al, 2005) while intermediately wet formations produce better than water wet formations (Dong et al, 2006). The use of nanoparticles to change rock wettability and its subsequent effect on oil recovery has been reported by several authors (Ju et al, 2006, Binshang et al 2009, Ju et al, 2009 and Qinfeng et al 2009). Silicon oxide dispersed in ethanol has also been reported to give good results (Onyekonwu et al, 2010), however the effect of ethanol alone on oil recovery was not reported. This work therefore investigates among other things the effect of ethanol alone and ethanol with various nanoparticles on oil recovery. The contribution of the nanoparticles to the total oil recovery was also determined.

Oil viscosity can be decreased through the application of Aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles. This has been achieved under surface condition and outside the reservoir formation (Nares et al, 2007). Since Al_2O_3 has the ability to reduce oil viscosity (especially of heavy oil) which hinders recovery, investigating its ability to reduce oil viscosity in formations is essential.

Sweep efficiency of displacing fluids in reservoirs is also very important. Sweep efficiency is dependent on mobility ratio (M) which is also partly dependent on the viscosity of the displacing fluid and displaced fluid. If the viscosity of the displacing fluid and that of the displaced fluid can be altered to improve the mobility ratio, then sweep efficiency will be enhanced. Polymers are known agents that have been used to increase the viscosity of displacing fluids. The disadvantages associated with polymers include loss of some fluid properties at high temperatures, cost and quantity required to accomplish a task. On the other hand, nanoparticle application requires small quantity to perform a task since it has large surface areas. Iron oxide nanoparticles have been speculated to have the ability to increase the viscosity of displacing fluids (Kothari et al, 2010).

The effects of other types of nanoparticles on oil recovery need to be studied. Several research projects have focused on the use of nanoparticles in solving problems related to oil and gas production in the formation. One of such work deals with control of fines migration in reservoirs. Magnesium oxide has been reported to yield good results in this area (Huang et al, 2009, Belcher et al, 2010, Huang et al, 2010 and Habib et al, 2011) but its effect on oil recovery has not been investigated. Other nanoparticles that could control fines migrations in formations are still under investigation, but their effect on oil recovery have not yet been studied. It is therefore essential to study the effect of these different nanoparticles on oil recovery since this is the primary objective of the oil industry. Any problem solving agent in reservoir formations that hinders oil recovery must be re-considered and may not be recommended for field application.

Materials

The materials used to conduct experiments in this work include sand, crude oil, nanofluids, brine and sand packs. Laboratory prepared brine of 30g/L concentration was used. The packs used were of about 80cm³ in volume. Nine types of nanoparticles were used. These nanoparticles are: Aluminum oxide (Al_2O_3), Nickel oxide (Ni_2O_3), Magnesium oxide (MgO), Iron oxide (Fe_2O_3), Zinc oxide (ZnO), Zirconium oxide (ZrO_2), Tin oxide (SnO), Silicon oxide treated with silane (SiO_2 (S)) and hydrophobic Silicon oxide (SiO_2 (S)). The nanoparticles were bought from Skyspring Nanomaterials, Inc., Houston, Texas, USA. The sizes of the nanoparticles are given on Table 1. Each type of these nanoparticles was dispersed in four different fluids at the concentration of 3g/L. The dispersing agents used were distilled water, brine, ethanol and diesel. These different nanoparticles were selected for EOR experiment because they have potentials for being used to address some problems in reservoir formations. Their effect on oil recovery is the main focus in this work. The properties of the oil used are given on Table 2.

Table 1: Some Properties of the Nanoparticles used

Table 2: Properties of the oil

S.No.	Type of Nanoparticle	Particle Size (nm)	Surface Area (m ² /g)
1.	Aluminium Oxide	40	~ 60
2.	Magnesium Oxide	20	~ 50
3.	Iron Oxide	20-40	40-60
4.	Nickel Oxide	100	6
5.	Tin Oxide	50-70	10-30
6.	Zinc Oxide	10-30	90
7.	Zirconium Oxide	20-30	35
8.	Silane Treated Silicon Oxide	10-30	>400
9.	Hydrophobic Silicon Oxide	10-20	100-140

Properties	Value
Density @ 27°C	0.9114g/cc
Viscosity	53.27735cp
API Gravity	22.44°

Theory and Calculation

Fluids play a significant role in oil displacement efficiency. For example low salinity brine displaces oil more efficiently than high salinity brine. Since nanoparticles are solids and as such need a fluid to carry them into the formation, the contribution of the fluids in displacing oil could be mistaken for or attributed to the presence of the nano agent. For this reason, experiments were first conducted using these fluids alone without nanoparticles. Other experiments were then conducted using these fluids with nanoparticles in them. To evaluate the contribution of the nanoparticles to the total recovery, the recovery from the control experiment is subtracted from the recovery made from the use of nanoparticles in these fluids. This subtraction indicates if the nanoparticles constitute a hindrance to oil recovery by giving negative values. The primary objective in this work is to identify some nanoparticles that have the ability to enhance oil recovery. The plotted graphs from the obtained results clearly identifies which type of nanoparticles and dispersing fluids that work best to enhance oil recovery. Further work on the identified EOR agents (i.e nanoparticles and dispersing fluids) can be carried out under reservoir conditions to find out their actual efficiency in displacing oil from formations. Oil saturation in all the experiments is the same and is 40% of the pore volume.

Displacement Efficiency $E_D = x/S_o * 100\%$ Eq. 1

Where x = Amount of oil displaced

S_o = initial oil saturation

To get the contribution of the nanoparticles to the total recovery, let Y be the percentage recovery from the control experiments. Let Y_1, Y_2, Y_3 etc be the percentage recovery from other experiments where nanoparticles are dispersed in the displacing fluids. Therefore contribution of nanoparticles to the total oil recovery $Z_1 = Y_1 - Y, Z_2 = Y_2 - Y$ etc. A graph showing a negative value for Z means that nanoparticle is bad for EOR and so should not be used.

Experimental Procedures

The experiments were conducted under surface condition using atmospheric pressure. The reason for this is because other sets of experiments conducted using the nine nanoparticles (specially to find out its effects on migrating fines) were conducted under surface conditions. Surface condition creates one of the worst scenarios that trigger fines migration because pressure is very low. High pressure tends to bind formation grains together while under low pressure the sand grains and fines easily detach and migrate away from their original position. Since other series of experiments conducted were done under atmospheric pressure, for the purpose of consistency, the EOR experiments were also conducted under surface conditions. A schematic diagram of the experimental procedure is shown in Fig. 1. For all the conducted experiments, washed sand soaked in brine for more than 7 days was used.

Two sets of experiments were conducted. In the first case, brine was injected into the sand already loaded in packs, after which oil (40% of the pore volume) was injected. Three pore volumes of nanofluid were then injected to displace, flush and recover the oil. Diesel was not used in the first set of experiments because it is miscible with oil, thus making the value of oil recovered difficult to ascertain. No experiments were conducted with hydrophobic Silicon oxide nanoparticles dispersed in distilled water and brine. This is because these nanoparticles cannot be dispersed in polar fluids, they can only be dispersed in organic fluids.

In the second method, the brine soaked sands were further soaked in nanofluids for 60 days prior to the experiment. 40% pore volume of oil was then injected into the nano soaked sands contained in packs. Afterwards, three pore volumes of low salinity brine of 5g/L were used to flush the system of oil. Low salinity brine was used because it is more effective in displacing oil than high salinity brine. The essence for conducting these experiments with two methods is to find out which of the two methods is more effective in displacing oil (flushing the system with nanofluids or soaking the sand in nanofluids for a long time). Oil was absent in the sands soaked in nanofluids and this makes the second set of experiment less ideal because residual oil is present in formations when EOR fluids are injected. Nevertheless, the soaked state of the sands still had an effect on oil recovery. What the recovery results will be if the sands were soaked with oil and nanofluids together for a period of time before production is not yet certain. Fluid injection into the packs containing sands was done from the bottom of the pack (working against gravity) while effluents were produced from the top.

SPE 160847

Results and Discussions

Fig. 2 generally shows that oil recovery from the use of ethanol is better than recovery from brine and distilled water even in the presence of nanoparticles. Distilled water gave the least recovery amongst the three fluids (i.e. ethanol, brine and distilled water). However, the presence of all the used nanoparticles in distilled water improved recovery as shown in Fig. 3. Aluminium oxide nanoparticles gave the best result while Iron Oxide nanoparticles also gave a good result. With brine as the dispersing agent for the nanoparticles, only Aluminium, Nickel and Silane treated Silicon Oxides gave positive results as shown in Fig. 4. The rest of the nanoparticles gave negative results. Aluminium oxide again in this case gave the best result. With ethanol as the nanoparticles dispersing medium, only Silane treated Silicon oxide and hydrophobic Silicon oxide gave positive results while the rest of the nanoparticles gave negative results as shown in Fig. 5. In fact Silane treated Silicon oxide nanoparticles in ethanol gave the overall best result in all the experiments. Nevertheless, it should be noted that ethanol as a fluid (without nanoparticles) also improves oil recovery because ethanol reduces interfacial tension between oil and water. These results indicate that for any of these nanoparticles to be used for EOR, the dispersing medium must be seriously considered as it could impact positively or negatively on recovery.

From the results of the second set of experiments presented in Fig. 6, the recovery made from using diesel as a dispersing fluid is outstanding. However, because diesel and crude oil are miscible, the amount of crude oil produced could not be ascertained. There is no observed trend when the recovery results from the use of distilled water, brine and ethanol are compared. Fig. 7 shows that the presence of all the nanoparticles in distilled water improves oil recovery when compared with the control experiment (just as in Fig. 3). Brine and ethanol on the other hand gave negative results with the use of all the nanoparticles as shown in Figures 8 and 9. Fig. 10 shows that Aluminium and Nickel oxides in diesel can improve recovery. Aluminium oxide nanoparticles in diesel gave a recovery of 107% which is an indication that diesel made up a larger portion of the recovery.

From Figures 4, 5 and 10, two types of nanoparticles that have the tendency to improve recovery were identified. They are Aluminium oxide and Silicon Oxide nanoparticles in brine and ethanol respectively. It is likely that Aluminium oxide and Silicon oxide nanoparticles improved recovery due to reduction of oil viscosity and change of formation wettability respectively. While Aluminium oxide has been reported to reduce oil viscosity, Silicon oxide has been known for its ability to change wettability. Nickel oxide nanoparticles in brine and Iron oxide nanoparticles in distilled water may have worked well by increasing the viscosity of the displacing fluids.

Observations

1. Using ethanol as a dispersing medium for nanoparticles, the produced oil sinks to the bottom of the collecting tube due to density variation.
2. The change of colour of produced effluent using ethanol with and without nanoparticle shows that this is due to the reaction between ethanol and oil. On mixing the effluent with water, an exothermic reaction occurs, emitting heat to the surrounding. This is as a result of the reaction between ethanol and water, and the produced oil floats back to the top of the solution.
3. With Aluminium oxide, Magnesium oxide, Tin oxide and Nickel oxide in distilled water, lots of bubbles were produced along with the effluent.
4. Magnesium oxide in brine and in distilled water and Zinc oxide in brine and in distilled water all gave rise to permeability problems caused by pore space blockage. In fact, Zinc oxide agglomerates to form larger particles at injection points, making fluid injection difficult.
5. The produced oil from the use of Aluminium and Nickel oxide nanoparticles looks lighter than the injected oil.
6. Sand soaked in ethanol containing Magnesium oxide nanoparticles drastically reduces oil recovery.
7. Ethanol improves permeability in sands.
8. Generally, distilled water results in low recovery but the presence of nanoparticles in it improves recovery.
9. The presence of most nanoparticles in brine and ethanol yield poor recovery compared to the use of these fluids in the absence of nanoparticles.

With the use of ethanol, the produced oil sinks below the ethanol level because the oil density is higher than the density of ethanol. This implies that if a reservoir containing residual oil is saturated with ethanol and closed in for some time (without production), the oil could travel down pore spaces in the reservoir to settle at the water/ethanol contact level. Production in this case could probably involve converting injection wells to production wells and vice versa. Avoiding this kind of situation means that production and ethanol injection must be carried out simultaneously, without closing in the reservoir for a period of time.

Generally, the first set of experiments (using nanofluids to flush the system) yielded better results than the second. This could be as a result of introducing several volumes of the nanofluids (containing more nanoparticles) into the formation. Although the second method gave a poor result but the result of soaking these nanofluids along with (residual) oil in sands (for some days) before production using low salinity brine has not yet been determined. The two sets of results also show that the type of fluid used in dispersing the nanoparticle in the formation has a very important role to play in enhancing recovery. Comparing the results of all the dispersing fluids shows that using distilled water (even with nanoparticles in them) generally reduces oil recovery. This emphasizes the need to use distilled water with caution in reservoirs because it can hinder oil recovery.

Conclusions

The conclusions made after this study are:

1. Aluminium oxide nanoparticles dispersed in brine and distilled water have the tendency to improve oil recovery through reduction of oil viscosity.
2. Silane treated Silicon oxide and hydrophobic Silicon oxide dispersed in ethanol have the tendency to improve oil recovery through change of rock wettability. Ethanol when used alone (without nanoparticles) also enhances oil (recovery by reduction of interfacial tension between oil and water.
3. The type of fluid used for nanoparticle dispersion in sands to improve oil recovery is important because it plays a significant role in the process.
4. Magnesium oxide and Zinc oxide in distilled water and in brine result in permeability problems. Recovery from the use of Magnesium oxide for EOR is very poor.
5. Comparing the efficiency of different fluids (without nanoparticles in them) in displacing oil from sands generally, it can be seen that distilled water gives low recovery, brine gives good recovery, ethanol gives good recovery while the effect of diesel appears good.
6. Caution should be used when using nanoparticles dispersed in brine and ethanol for EOR or for solving other problems in the formation because most of these nanoparticles can impact negatively on oil recovery.

Recommendation

1. Aluminium oxide in brine, Silane treated Silicon oxide and hydrophobic Silicon oxide in ethanol can be used for ^{EOR}.
2. Ethanol alone can be used to improve oil recovery.
3. Using the recommended nanofluids to flush depleted reservoirs can boost oil recovery.

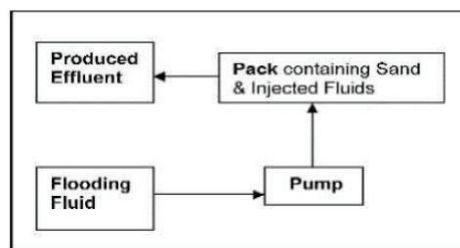


Figure 1: Schematics of the Flooding Process

Table 3: Results of Oil Recovery by Injection of various Nanofluids into the Sands

S/No	Nanoparticle	Distilled Water		Brine		Ethanol	
		Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles	Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles	Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles
1.	Control Experiment	25.0	0.0	35.0	0.0	46.7	0.0
2.	Aluminium Oxide (Al ₂ O ₃)	37.5	12.5	40.0	5.0	45.8	-0.9
3.	Magnesium Oxide (MgO)	26.7	1.7	32.5	-2.5	42.5	-4.2
4.	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)	34.2	9.2	35.0	0.0	42.5	-4.2
5.	Nickel Oxide (Ni ₂ O ₃)	27.5	2.0	36.7	1.7	41.7	-5.0
6.	Zinc Oxide (ZnO)	28.3	3.3	30.8	-4.2	42.5	-4.2
7.	Zirconium Oxide (ZrO ₂)	29.2	4.2	31.7	-3.3	41.7	-5.0
8.	Tin Oxide (SnO)	28.3	3.3	31.7	-3.3	33.3	-13.4
9.	Silane Treated Silicon Oxide (SiO ₂)	25.8	0.8	39.2	4.2	51.7	5.0
10.	Hydrophobic Silicon Oxide (SiO ₂)	X	X	X	X	48.3	1.7

Table 4: Results of Oil Recovery from Sands that have been soaked in various Nanofluids

SNo	Nanoparticle	Distilled Water		Brine		Ethanol		Diesel	
		Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles	Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles	Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles	Total % Recovery	% Recovery due to Nanoparticles
1.	Control Experiment	9.2	0.0	30.8	0.0	34.2	0.0	77.5	0.0
2.	Aluminium Oxide (Al ₂ O ₃)	29.1	19.9	26.7	-4.1	25.8	-8.4	107.5	30.0
3.	Magnesium Oxide (MgO)	22.5	13.3	18.3	-12.5	6.7	-27.5	37.5	-40.0
4.	Iron Oxide (Fe ₂ O ₃)	33.3	24.1	30.0	-0.8	9.2	-25.0	82.5	5.0
5.	Nickel Oxide (Ni ₂ O ₃)	28.3	19.1	25.0	-5.8	23.3	-10.9	98.3	20.8
6.	Zinc Oxide (ZnO)	30.8	21.6	29.2	-1.6	25.8	-8.4	75.0	-2.5
7.	Zirconium Oxide (ZrO ₂)	31.7	22.5	27.5	-3.3	28.3	-5.9	51.7	-25.8
8.	Tin Oxide (SnO)	27.5	18.3	25.0	-5.8	16.7	-17.5	76.7	-0.8
9.	Silane Treated Silicon Oxide (SiO ₂)	28.3	19.1	27.5	-3.3	25.8	-8.4	75.8	-1.7
10.	Hydrophobic Silicon Oxide (SiO ₂)	X	X	X	X	25.0	-9.2	68.3	-9.2

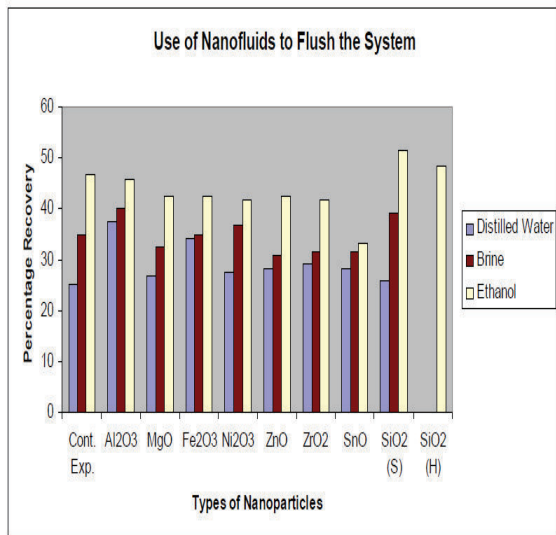


Figure 2: Results of various Nanofluids Used for EOR Experiments

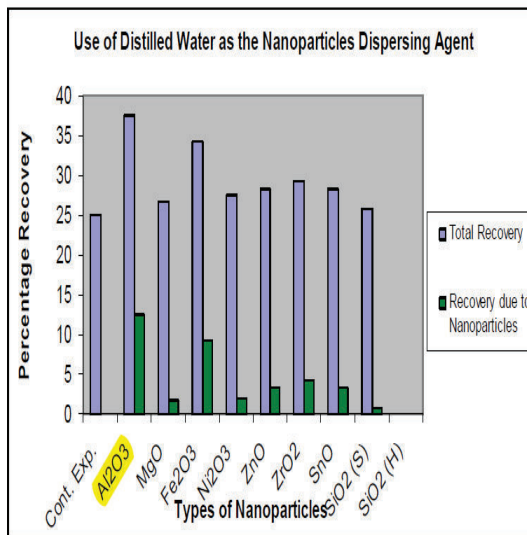


Figure 3: Results of various Nanofluids prepared with Distilled Water for EOR Experiment

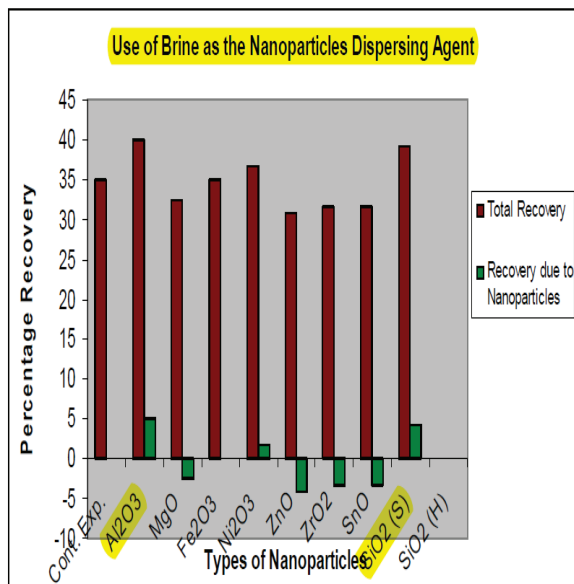


Figure 4: Results of various Nanofluids Prepared with Brine for EOR Experiment

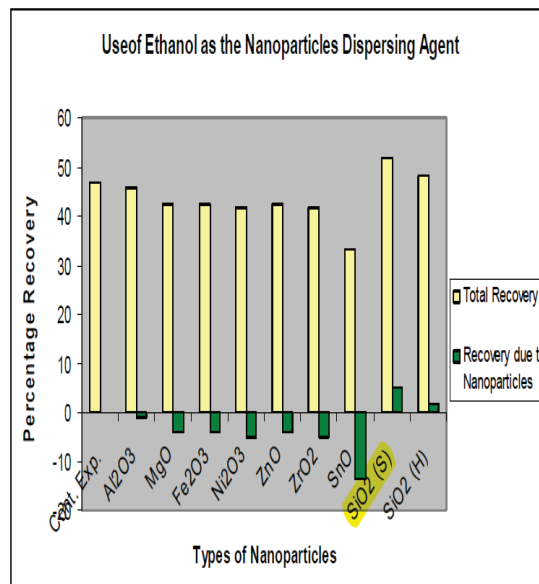


Figure 5: Results of various Nanofluids Prepared with Ethanol for EOR Experiment

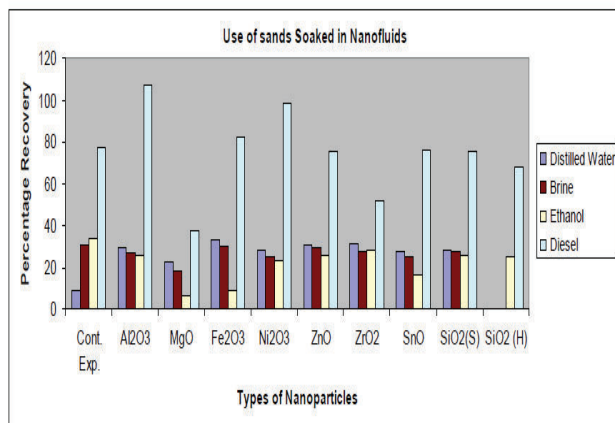


Figure 6: Results of EOR Experiments Using Sands that have been soaked in Nanofluids for 60 days

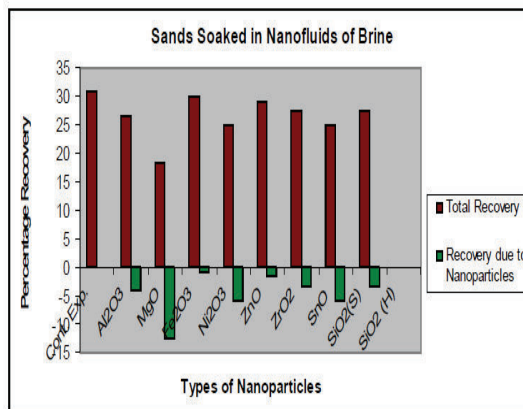
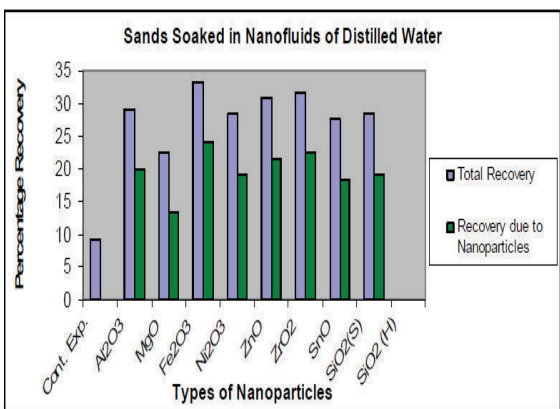


Figure 7: EOR Results from Sands Soaked in Nanofluids Prepared with Distilled Water Figure 8: EOR Results from Sands Soaked in Nanofluids Prepared with Brine

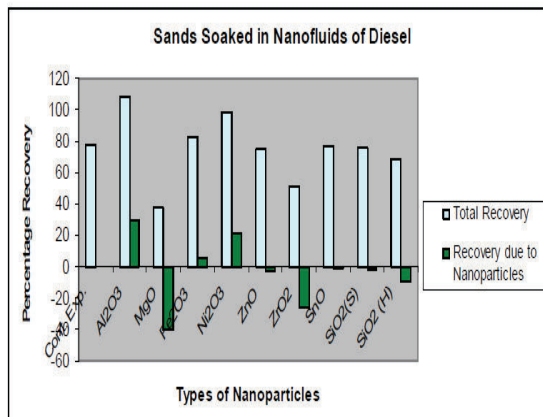
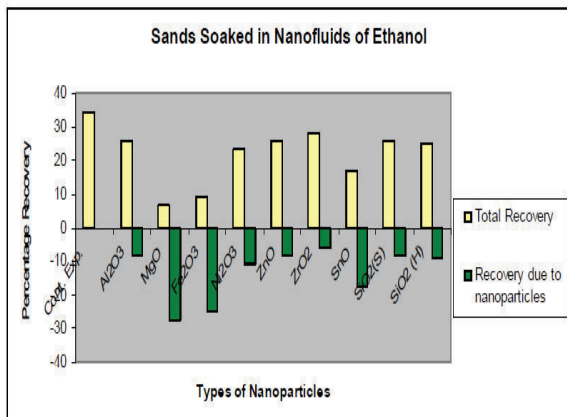


Figure 9: EOR Results from Sands Soaked in Nanofluids Prepared with Ethanol

Figure 10: EOR Results from Sands Soaked in Nanofluids Prepared with Diesel

Acknowledgement

We owe our sincere gratitude to PTDF as this work is part of her sponsored projects through a research grant.

References

1. Belcher, C., Seth, K., Hollier R. and Patemostro, B., (2010), "Maximizing Production life with the use of Nanotechnology to Prevent Fines Migration", International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 8 - 10 June 2010, Beijing, China, Paper No. 132152 - MS, Pp. 1 - 6.
2. Binshan, J., Tailang, F. and Mingxua M.: (Aug. 2005) 'Enhanced Oil Recovery by Flooding with Hydrophilic Nanoparticles', China Particuology, Vol. 4, No. 1, Elsevier B. V., Beijing, China. Pp. 41 - 46.
3. Dong, H., Hong, Y., Weng, R.: (Sept. 2006) 'The effect of Wettability on Oil Recovery of Alkaline/Surfactant/Polymer and Polymer Flooding', SPE 102564, Texas, USA. Pp. 1 - 8.
4. Habib, A., Ahmadi, M. and Pourafshary, P. (2011) 'Reduction of Fines Migration by Nanofluids Injection, An Experimental Study' Institute of Petroleum Engineering University of Tehrann, SPE Conference, June 7-10, 2011, Netherland. Pp. 1-16.
5. Huang, T., Crews, J.B. and Agrawal, G., (2010), "Nanoparticle Pseudo-cross-linked Micella Fluids: Optimal Solution for Fluid-Loss Control with Internal Breaking", SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 10 - 12 Feb. 2010, Lafayette, Louisiana, USA, Paper No. 128067 - MS, Pp. 1 - 8.
6. Huang, T.T., Evans, B.A., Crews, J.B. and Belcher C., (2010), "Field Case Study on Formation Fines Control with Nanoparticles in Offshore Wells", SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 19 - 22 Sept. 2010, Florence, Italy, Paper No. 135088, Pp. 1 - 9.
7. Huang, P., Crews, J.B., Willingham J.R., (2008), "Nanoparticles for Formation Fines Fixation and Improving Performance of Surface Structure Fluids", International Petroleum Technology Conference (IPTC), 3- 5 Dec. 2008, Kuala Lumpur, Malaysia, Paper No. 12414, Pp. 1 - 8.
8. Huang, T. and Crews, J. (2009), "Control Fines Migration: Nanoparticle- Treated Fracture Proppant attracts and Fixated Formation Fines with Remarkable Efficiency", E & P, Hart Energy Publishing, LP, Houston, Texas, Pp.1 - 5.
9. Ju, B. and Fan, T., (2009), "Experimental Study and Mathematical Model of Nanoparticle Transport in Porous Media", School of Energy Resources, Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education China University of Geo-sciences, Beijing, China, Powder Technology, Vol. 192, Issue 2, Elsevier B.V., China, Pp. 195 - 20.
10. Ju, B., Fan, T. and Ma, M., (Dec 2006), "Enhanced Oil Recovery by Flooding with Hydrophilic Nanoparticles", School of Energy Resources China University of Geoscience, Beijing, China, China Particuology, Vol. 4, Issue 1, Elsevier B.V., China, Pp. 41 - 46.
11. Kothari, N., Raina B., Chandak, K., Iyer V. and Mahajan, H., (2010), "Application of Ferrofluid for Enhanced Surfactant Flooding in EOR", SPE Europe/Eage Annual Conference and Exhibition, 14 - 17 June 2010, Barcelona, Spain, Paper No. 131272 - MS, Pp. 1 - 7.
12. Nares, H.R., Schacht - Hernandez, P., Ramirez - Gamica, M.A.R. and Cabrera - Reyes, M.C., (2007), "Heavy Crude Oil Upgrading with Transition Metals", Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 15 - 16 April, 2007, Buenos Aires, Argentina, Paper No. 107837 - MS, Pp. 1 - 4.
13. Onyekonwu, M. O. and Ogolo, N. A., (2010), "Investigating the Use of Nanoparticles in Enhancing Oil Recovery" Nigerian Annual International Conference and Exhibition, 31 July - 7 August 2009, Tinapa - Calabar, Nigeria, Paper No. 140744 - MS, Pp. 1-13.
14. Quinfen, D., Shen, C., Wang, Z., Jing, B., Gu, C. and Qian, Y., (2010), "Innovative drag Reduction of Flow in Rock's Micro-Channels using Nanoparticles Adsorbing Method", International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 8 - 10 June 2010, Beijing, China, Paper No. 130994 - MS, Pp. 1 - 11.

ANEXO H: PAPER - APLICACIONES NANOTECNOLÓGICAS ACTUALES Y FUTURAS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

American Journal of Applied Sciences 9 (6): 784-793, 2012

ISSN 1546-9239

© 2012 Science Publications

Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry

¹Cocuzza Matteo, ¹Pirri Candido, ²Rocca Vera and ²Verga Francesca

¹Department of Materials, Science and Chemical Engineering,

²Department of DIATI, Petroleum Engineering Group,

Engineering Faculty, Politecnico di Torino,

Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

Abstract: Problem statement: Nanotech applications in the oil industry are not completely new: nanoparticles have been successfully used in drilling muds for the past 50 years. Only recently all the other key areas of the oil industry, such as exploration, primary and assisted production, monitoring, refining and distribution, are approaching nanotechnologies as the potential Philosopher's stone for facing critical issues related to remote locations (such as ultra-deep water and arctic environments), harsh conditions (high-temperature and high-pressure formations), non-conventional reservoirs (heavy oils, tight gas, tar sands). The general aim is to bridge the gap between the oil industry and nanotechnology community using various initiatives such as consortia between oil and service companies and nanotechnology excellence centres, networking communities, workshops and conferences and even dedicated research units inside some oil companies. Quite surprisingly, even if a lot of discussion is taking place, no substantial research on these topics is currently being undertaken around the world by the petroleum industry. A very different attitude is demonstrated by other industries and the advances they achieved are outstanding. **Approach:** This study provides an overview of the most interesting nanotechnology applications and critically highlights the potential benefits that could come from transposing the same-or adapted-solutions to the oil industry. **Results/Conclusion:** As extensively illustrated, some technologies which are already available off-the-shelf can offer real improvements in dealing with some specific issues of the oil industry. Other technologies can require further elaboration before direct use, but their potential is enormous.

Key words: Department of Energy (DOE), Carbon Nano Tubes (CNTs), Magnetic Resonance Imaging (MRI), Advanced Energy Consortium (AEC), Single-Walled-Carbon-Nano Tubes (SWNT)

INTRODUCTION

According to well-established estimates by the U.S. Department of Energy (DOE), nowadays approximately 67% of the U.S. oil remains in place and it are generally known that the worldwide scenario is not much different, although figures might not be supported by as accurate global statistics. Furthermore, the dramatic decrease of easily recoverable oil and gas reserves and the existence of geopolitical tensions in those countries crucial for oil supply have triggered the necessity to explore unconventional reservoirs; at the same time, the environmental regulations currently enforced in most countries have imposed new practices and standards. As a consequence, the oil industry is facing important technical challenges, related to operating in deep and ultra-deep waters or in harsh conditions, to drilling and completing complicate wellbore profiles, to increasing the recovery factor in

mature assets, to complying with safety issues. However, state-of-the-art technologies are still not able to fully satisfy the need to accurately locate and characterize the hydrocarbons in place in these new scenarios. With the exception of 3-D seismic surveys, the desirable resolution together with the ability to deeply penetrate the reservoir systems are not yet satisfied. Furthermore, the oil industry still relies on downhole electrical and electromagnetic imaging methods to improve the understanding of a reservoir (Kong and Ohadi, 2010), but conventional electrical sensors and other measuring tools may fail or be unreliable in hostile high temperature and high pressure conditions. Besides, the approaches currently available and used worldwide for enhanced oil recovery, such as thermal recovery, gas injection and chemical methods, have been partially hampered in different ways, either by relatively high costs or by relatively inefficient oil recovery. In conventional water and gas flooding, the

Corresponding Author: Rocca Vera, Department of DIATI, Petroleum Engineering Group, Engineering Faculty, Politecnico di Torino, Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy Tel: +39 0110907644 Fax: +39 0110907699

injected fluids often quickly channel through the formation bypassing most of the oil in place due to unfavorable mobility ratios. Chemical EOR processes, such as polymer or surfactant flooding and alkaline injection, are also limited by high costs, potential corrosion of the formation and fluid loss during the flow through the reservoir (Kong and Ohadi, 2010).

Recently, the oil industry has been approaching nanotechnologies as a potential solution to the abovementioned challenges, calling for the same breakthrough effects that this relatively new branch of science has been gushing over the last 20 years in aerospace, biology and medicine. Properties of nanomaterials such as lightness, corrosion resistance and mechanical strength are and will be significant enablers, for example, for drilling and completion activities. Nanotechnology could also represent a breakthrough element for prospection, thanks to the development of innovative monitoring techniques and smarter micro/nano sensors. Other emerging applications of nanotechnology are represented by the development of new types of "smart fluids" for water shut-off and improved/enhanced oil recovery.

MATERIALS AND METHODS

Overview of present nanotech applications worldwide: Research in the nanoscience area and development of nanotechnologies are both moving extremely rapidly and their effects are now evident and well-established in many industrial divisions. The most disparate sectors, from health care to highly competitive and more industrially oriented compartments (automotive, aerospace, textile, energy and chemical processing,) have been looking at nanotechnology with growing expectation. The general aims are both to find possible solutions for never satisfied needs and to increase safety, quality and reliability of existing technologies at more favorable economic conditions.

A high percentage of nano-related "products" is represented by devices or structures in which top-down (i.e., miniaturized) technologies are employed to obtain electronic, fluidic or mechanical functions that can be applied to integrated circuits, sensors, telecommunications, environmental monitoring or bio-oriented diagnostics. As far as the top-down approach is concerned, nanotechnology is a natural continuation and improvement of the miniaturization revolution introduced with the microelectronic era. Nevertheless, the true nano-revolution relies on the full exploitation of the bottom-up approach, i.e., the creation of smart materials by exploiting their self-organisational capacity. The ultimate breakthrough of the nanotechnologies will be the extensive integration

between the top-down and the bottom-up approaches: currently, very few serious plans about cooperation have been set forth, despite the numerous theorized roadmaps about convergence. Yet, there is a wide consensus that the future of nanotechnology lies in the integration of biological tools and systems into nanotechnological design and manufacturing.

Many companies are spending considerable financial resources in researching a specific area of nanotechnology called Carbon Nan Tubes (CNTs). Carbon nanotubes are made by carbon atoms forming hollow, open-ended cylinders that have a diameter between 0.4 and 1.8 nm and vary in length up to several hundred nanometers, depending on the production methodologies. Electrons flow through these nanotubes 10 times faster than they do through CPUs silicon circuits, they can carry up to 100 times the current and dissipate up to 20 times the heat. Carbon nanotubes can also act as either conducting or semiconducting material for use in data storage (Cui *et al.*, 2002), while scanning probe microscopes may eventually be used as a tool for data transfer.

Another nanotechnology material, called graphene, has long been regarded as one of the most promising technologies to emerge. The latest development saw researchers at Samsung and Sungkyunkwan University in Korea produce a continuous layer of pure graphene which could be used to conduct electricity across flexible, transparent touchscreens based on a sheet of carbon just one-atom thick that can be folded like paper (Kim *et al.*, 2009). The same material can also be used to make displays lighter and more power-efficient.

In the following a brief overview of the existing applications and near future improvement of nano-related "products" in different industrial sectors is presented and discussed with the aim of underlying similarities and thus possible applications to the oil industry.

Medicine and biology: Medicine and biology are surely among the most promising, but at the same time most challenging, fields of application for nanotechnologies; and the medical field is probably the sector where nanotechnologies are currently introducing the most exciting innovations. The genesis of nanomedicine sprang from the idea that devices could be designed, manufactured and introduced into the human body to perform cellular and tissue repairs (Drexler, 1986; Drexler *et al.*, 1991; Freitas, 2000; Freitas, 2003). A variety of different types of nano-objects are being experimented (or already commercialized), including carbon nanotubes, other carbon-based 'skeleton structures' such as 'bucky balls' or fullerenes, dendrimers, drug carriers, nanoparticles for scanning, nanobarcodes, nanoemulsions, nanofibres,

nanoshells, nanocolloids, magnetic and superparamagnetic beads and quantum dots.

Nanotechnology enables delivery and release of drugs to a specific location in the body with specified timing to provide the most effective treatment. This is achieved by fixing the drug to a tiny carrier (silica or gold-coated nanoshells) which has been pre-treated to seek for a specific area of the body and bind to it. Drugs will be released when the shell reaches the proper location and is melted by the heat generated with infrared (Sershen *et al.*, 2000) or radio frequency stimulation.

Nanoparticles with special magnetic properties are being considered for cancer treatment. Injected into the patient's body and guided to tumour cells, these nanoparticles will develop heat when exposed to high frequency electromagnetic fields. The technology and its related equipment are currently in the final phase of clinical trials (Magforce website, <http://www.magforce.de>).

Nanoparticles are also used to obtain better quality images with several imaging methods currently in use, such as computed tomography scans (CT scans), Magnetic Resonance Imaging (MRI) and ultrasound imaging. The way in which nanoparticles help is largely by improving the contrast in the images.

Another extremely challenging field is that of tissue engineering, an interdisciplinary biology and engineering approach with the aim of artificial substitution, or restoration and improvement of human tissue functions (such as: nerve regeneration and interfacing, development of bio-artificial organs, regrowth of bones and vessels, substitution of skin and sensory organs). As far as artificial sensory organ development is concerned, nanotechnologies play a key role not only in artificial sensor design and fabrication, but also in the signal processing and the neuro-electronic stimulation techniques to drive nerve fibers and cells that are no longer naturally stimulated. In this framework, it is currently possible to provide some sort of visual sense to blind people. Eyesight can be partly restored thanks to implantable epi-retinal microchips designed to electrically stimulate the visual system at multiple points and create a sense of vision. The next generation device, due by 2012, will likely provide the ability to read and the final goal is to restore most of the abilities of normal sight.

Automotive industry: A totally different and extremely competitive sector that is appreciating what nanotechnology can offer is the automotive industry. Also in this case, the lion's part is played by innovation in materials at the nanoscale. Lightweight but rugged polymer nanocomposites are extensively used for body parts, while new metal nanocomposites are employed to improve engine efficiency Plastic Technology Website.

To account for the more and more stringent safety and environmental regulations, specially customised nanoparticles are presently used as fuel additives to reduce fuel consumption and toxic emissions. Furthermore, the on-going trend is the integration of smart nano-based sensors for prevention of collisions, improved navigation systems and prevention of possible driving difficulties due to tire blow-out (Fleming, 2001; Valldorf and Gessner, 2005). Improved and more efficient end-of-life recycling procedures will also take advantage of the innovative new materials introduced in the car design and production chain.

Environmental sustainability: Nanotechnology offers some really exciting breakthroughs in environmentally friendly technologies, from renewable energy sources to the prevention of pollution. Today, more efficient and cheaper solar energy collectors using nanostructured materials are on their way. A further development of solar cells deals with the simulation of the chlorophyll plant process thanks to nanomaterials (Wang *et al.*, 2005).

Energy conversion is the sector of fuel cells (Yamamoto *et al.*, 2009), where the nanotechnology potential lies in the core of the device, i.e., the membrane, which is responsible for the separation of hydrogen into protons and electrons. For energy storage, nanotechnology embodies a powerful tool for safely storing the hydrogen inside nanostructures such as carbon nanotubes (Berseeth *et al.*, 2009), zeolitic-based materials (Weitkamp *et al.*, 1995) and nanodusts. Furthermore, nanotechnology is leading the development of more efficient and environmentally friendly batteries and supercapacitors, with increased available power and decreased recharging time. Generally, these benefits are achieved by coating the electrodes surfaces with nanoparticles. Because of the consequent surface increment, more electricity can flow between the electrodes and the chemicals inside the battery (Manev, 2009). Nanotechnology is also leading to eradication of toxic solvent chemicals through the development of new nano-coatings and nanostructured surfaces.

Textile industry: Although major breakthroughs from nanotechnologies were expected in fields such as medicine and electronics, the textile industry has been one of the initial adopters of nanotechnology products and processes, both for the development of new materials and for process innovation to reach lower unit costs, larger capacity and better quality. Two main target areas could be identified: upgrading current functions and performances of textile materials, mainly through manufacturing of composite fibres utilizing nanosize fillers such as nanoparticles (Soane *et al.*,

2003) and carbon nanotubes (Zhang *et al.*, 2005), or developing improved chemical finishes with outstanding stain-resistant and anti-static (Nano-Tex website, <http://www.nano-tex.com>), hydrophilic (Naor *et al.*, 2006) and shrink-proof features.

RESULTS

Overview of present nanotech applications in the oil industry: Currently, the general aim is to bridge the gap between the oil industry and the nanotechnology community, as highlighted by the increasing number of related social and technical events, such as dedicated SPE workshops, specialized web communities (i.e., Nano-E&P Network) and, above all, by research projects arisen from the collaboration among major oil companies and academia or excellence research institutes.

In 2008, with the purpose of exploring the potential of nanotechnology, the Advanced Energy Consortium (AEC) was constituted in the U.S., in cooperation with most of the major oil and service companies, such as BP, ConocoPhillips, Shell, Total and Schlumberger. This consortium, with an annual budget of several billion dollars, was given the task of exploiting nanotechnologies to improve oil and gas production. The primary goal is to develop subsurface micro- and nanosensors that could be injected in oil and gas well bores (Kong and Ohadi, 2010).

A great number of researchers are also focused on the identification of nanotech potentialities applied to EOR issues. As an example, the Oklahoma University, supported by AEC, has already published results about Single-Walled-Carbon-Nano Tube (SWNT)/Silica nanohybrids, active at the fluid interface and thus potentially suited for EOR. These particles represent very promising materials: if delivered at the O/W interface, they would react with and modify the oil properties to increase oil mobilization.

Oil industries are also beginning to play an active role in the cooperation between private (especially medical and aerospace industries) and public (such as the US Department of Defence, NASA,) sectors in supporting early stage technology companies during the development and the adjustment of innovative nano-enhanced materials and advanced coating cladding technology. For example, the research on nanotubes by NanoRidge has received funding from major corporations in oil and aerospace (a key market for higher performance materials) as well as federal research support including a grant from the Research Partnership to Secure Energy for America (Rassenfoss, 2011).

At the moment, the research is analysing the potential benefits derived by the application of nanomaterials, nanofluids and nanomembranes to the oil industry. In the following a more detailed overview of the recent progresses in research and application in key oil and gas sectors is provided.

Sensors: According to Krishnamoorti (2006), nanomaterials are excellent tools for the development of sensors and imaging-contrast agents due to the significant alterations in their optical, magnetic and electrical properties (in comparison to their bulk analogues) along with their ability to form (electrically and/or geometrically) percolated structures at low volume fractions. Such nanomaterials, when combined with smart fluids, can be used as extremely sensitive downhole sensors for temperature, pressure and stress even under extreme conditions. The ultimate evolution of devices for prospection is represented by nanorobots, which should really provide an effective mapping of the reservoir. Nowadays, nanorobots still remain a dream, shared by the medical and oil sectors. But advances in nanosensor miniaturization are occurring rapidly and numerous theoretical and experimental investigations about the flow of multiphase fluids containing nanoparticles in porous media enrich the recent technical literature (Ryoo *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2010).

Coatings: Significant work is underway toward the transition of smart/multifunctional polymer coatings from laboratory curiosities toward the identification of commercial applications. Intelligent or smart coatings, which may combine the shielding aspect with sensor or actuator functions, rely on their capabilities to respond to physical, chemical or mechanical stimuli by developing readable signals. Nanomaterials are expected to be used not only as advanced functional materials, but also as an integral part of complete smart structures composed of various elements including sensors, actuators, control devices.

Some of the key challenges in more advanced research areas are the understanding of corrosion protection mechanism imparted by conducting polymers and the advancement of micro/nanocapsulation as a means to impart self-healing (Boura *et al.*, 2010). Nevertheless, some innovative applications seem to be ready for commercialization in a very nearby future, such as a coating using carbon nanotubes to conduct a current for evenly heating surface, which could be used on pipelines to reduce gas hydrate formation or to de-ice the blades on wind turbines (Rassenfoss, 2011).

An innovative corrosion-resistant material solution could also be represented by nanometric thin films and composites with nanostructured fillers. Apart from the economic aspect, which is not strongly favorable yet, corrosion-resistant materials are surely the “just round the corner” nanotechnology-based applications, basically because of the combination of several conditions: relatively low risk, high effectiveness and low complexity. Nano-coated, wear-resistant probes, made of tungsten carbide or boron nitride, enhance the lifespan and efficiency of the drilling systems, thus inducing remarkable cost savings. The same applies to the nano-layered corrosion inhibitors in pipes or tanks, which act through the creation of a permanent molecular layer on the surface of metals, thus eliminating or hampering corrosion induced by HCl or H₂S.

Nanofluids and nanomaterials for drilling and completion: Drilling and completion sectors are other two oil branches where the benefits of nanofluids and nanomaterials application are already tangible. Nanotechnology has opened the door to the development of a new generation of fluids defined as “smart fluids” for drilling, production and stimulation-related applications. Thanks to the exceptionally high surface to volume ratio, nanofluids and nano-based additives exhibit major interaction with the surrounding environment even at very low concentrations. Such smart fluids will further enhance drilling by adding benefits such as wettability alteration, advanced drag reduction and sand consolidation (Chaudhury, 2003; Wasan and Nikolov, 2003).

One specialized petroleum laboratory has developed an advanced fluid mixed with nanosized particles and superfine powder that significantly improves the drilling speed and can eliminate formation damage in near wellbore zone (Esmaeili, 2009).

Prof. Tour's Laboratory works with M-I SWACO's to optimize the effectiveness of graphene additives to drilling fluids Nanowerk Website, 2009, Rice University News and Media Relations Website, 2009.

Thanks to the synthesis of a new class of elastomeric composites filled with carbon nanotubes or other strongly anisotropic nano-objects, stronger, tougher and more resistant drilling tools and apparatus will be manufactured in the coming years. At the same time, these tools will ensure a significant weight reduction and the potential to originate self-sensing elements to be interrogated for the real-time monitoring of the most critical parts.

Another important technique in the development of super-hard materials is the use of nanostructured dispersed-hardened materials (Terranova *et al.*, 1999). The superiority of physical-mechanical properties of diamond polycrystalline nanocomposites (Terranova *et*

al., 1999), boron nitride nanocomposites (Dubrovinskaia *et al.*, 2007) and 2WC/Co/diamond nanocomposites (Jain, 2001) in comparison with their traditional counterparts has been reported in the literature.

First generation of nanotech applications for improving hydraulic fracturing are represented by Baker Hughes's nano-structured metal composites, combined by magnesium, aluminium and other alloys, which offer both strength at lower weight and the ability to “dissolve” away under certain conditions. Another example is the proppant produced by Oxane Materials, constituted by nano-structured ceramic material which is as strong as but lighter as ceramic proppant.

A possible solution for mitigating fine migration problems is represented by the commercialized nanocrystals for treating hydraulic fracture proppant packs to fixate formation fines. The mechanism of fixation of the formation fines depends on the high surface forces of the nanoparticles, such as Van der Waals and electrostatic forces, which also attach the nanoparticles to the surface of proppant during frac-packing and fracturing treatments (Huang *et al.*, 2008).

Nanomembranes: Inspired by the success of zeolites, which are materials capable of separating small gases such as oxygen and nitrogen, a new generation of large-scale, lightweight and sturdy nanomembranes is being developed and deployed. These nanomembranes will significantly enhance the exploitation of tight gas by providing efficient methods for removing impurities, separating gas streams and enabling GTL production. By exploiting methods common in the microelectronics industry, the cost of manufacturing highly uniform and reproducible membranes is quite competitive (Krishnamoorti, 2006). Nanoporous and nanoparticulate materials are also very promising to manage the environmental, health and safety risks deriving from the presence of CO₂ and H₂S in hydrocarbon mixtures.

DISCUSSION

Evolution of nanotechnology application for reservoir monitoring: The petroleum sector and the medical one share the same dream of a nanosensor able to provide direct (*in-situ*) and reliable information about the system under analyses. Nowadays, this represents one of the most complicated and transversal challenge faced by oil industry because it requires strong technical improvements in many different disciplines. In fact, the exploitation of injected nanosensors into the reservoir is subject to the satisfaction of the following technological requirements: emplacement and recovery, protection in harsh environments (through a proper shell or coating), 3-D location, sensors powering, data storage and retrieving.

The current, most advanced, commercial device which somewhat embodies the idea of the miniaturised submarine is the swallowable capsule developed for medical purposes (Johannessen *et al.*, 2004). It is an electronic-based microsystem which can be ingested to explore the gastrointestinal tract and transmit the acquired information to a base station. It is a complete system, with sensors that convert physical properties such as light, pressure, or temperature into electrical signals, while actuators perform the opposite function. The signal-conditioning block provides analog processing such as amplification and filtering to “clean” the detected signal. The system’s brain, the CPU, digitizes the signal and might perform additional processing. The communication block can then transmit the signal to a receiver module outside the body. The communication medium can be RF, a magnetic field (inductive coupling), or ultrasound. Finally, the power supply, based on either batteries or inductive coupling, provides energy for the system. Unfortunately, this existing technology cannot be directly transferred to the oil industry due to issues which today technology is not still ready to solve, such as the 3-D location of the sensors. Above all, the swallowable capsule is several millimetres wide and long, thus absolutely not compatible with the pore throat dimensions of the reservoir rocks. This confirms that the direct investigation and monitoring of reservoirs with miniaturized instruments remains a long-term task. According to the authors’ opinion, a reasonable way forward would be to decompose the problem in the improvement of each single sub-component of the whole ideal system, such as: scaffold, power unit, communication unit, sensing elements, data storage and management, motion and position control and nanosystem retrieving. By this approach the final goal could be achieved progressively, through the development of smarter and smarter nanosensors.

Based on the available technology the path to “slightly” smart nanosensors is shorter and could introduce significant advantages for reservoir investigation. 100-1000 nm diameter passive nano-objects could be flushed with the injection fluids through the pores of the reservoir rocks to determine the formation characteristics. No active components (sensor, data storage or transmission, 3D location, power) would be on-board, but the presence of a proper structure (multi-wall nanowires, core-shell particles,) interacting with the reservoir could retrieve threshold information (maximum temperature and/or pressure, maximum pH, salinity,). The magnetic (through a magnetic core) or electrical (as in the case of Carbon nanotubes) conductivity of such nano-dust could be exploited for recovering information. Using a core-shell

structure, for example, the quantity of oil present in a reservoir could be assessed based on the amount of material lost or retained during the travel time, or the extreme conditions (temperature, pressure, salinity gradient) at which the nanoparticles were exposed and for how long, could be determined. The idea could be to pump nano-sensors in the reservoir periodically so as to regularly monitor changes in the well/field conditions. In turn, this could result in improved production efficiency and trouble managing (Durham, 2009). An interesting and extremely efficient property which could be exploited at the nanoscale is the shape memory effect. Nanoparticles based on specific alloys or polymeric composites maximize the efficiency of the shape memory phenomenon, with the triggering of the shape change occurring as a result of changes in temperature, moisture intake or pH (Cook *et al.*, 2007).

The subsequent improvement should be the nano-sensors or nano-sensors clusters localization. Under this respect, the special electrical, optical and magnetic properties of nano-materials make them well suited for use as injected sensors and contrast agents. Several possible applications and exploitation schemes are currently under study with nano-devices injected into a reservoir. The position of the nano-devices could be measured at predesigned time delays by suitable crosswell or surface-based electro-magnetic procedures or seismic methods in the case of nano-devices behaving like acoustic pingers. As an example, in a project funded by the AEC Barron incorporated novel paramagnetic nanoparticles into proppant structures (Esmaeili, 2009): this smart proppant could help in mapping the fracture efficiency using detectable contrast agents. Furthermore, through a proper surface functionalization, nanoparticles could preferably segregate into different fluid portions, thus providing enhanced characterization of the reservoir and, as a consequence, improved oil recovery. Thanks to their small dimensions, increased surface area and high mobility, the use of such nanoparticles is very promising.

Several innovative materials and solutions could support the development of nanosensors. For example, as far as the scaffold is concerned, organic building materials (e.g., proteins, polynucleotides) are very good at self-assembly, but the most reliable and high-performance molecular machines may be constructed out of diamondoid materials, the strongest known substances. Building diamondoid nano-robots will require both massive parallelism in molecular fabrication and assembly processes and programmable positional assembly, including molecularly precise manufacture of diamond structures using molecular feedstock (Peng *et al.*, 2004). Positionally controlled single-atom covalent bonding (mechano-synthesis) has been achieved experimentally for hydrogen and silicon

atoms (Oyabu *et al.*, 2003), but presently only computational simulations support the same expectation for carbon atoms and diamond structures.

As far as the power is concerned, many nano-based tools are currently under development. Several options exist: a nano-battery operated system, a system able to scavenge the necessary energy in situ or a mixed solution. This last alternative is even more intriguing and some encouraging results have been obtained, particularly for the biomedical field. Researchers at the Georgia Tech are working on a method that could lead to medical devices that are powered by the patient's heartbeat. Wang and his team have deposited ZnO nanowires on a flexible polymer substrate; after that, the device was put into a polymer casing to protect it from body fluids interacting with it and was attached to the diaphragm of a laboratory rat (Wang and Song, 2006). It is possible to imagine that a forest of ZnO nanowires grafted on to the external surface of a diamondoid scaffold travelling into the reservoir matrix could generate electricity when bent because of the contact against the pore walls.

Evolution of nanotechnology application for enhanced oil recovery: The greatest challenge is concerned with the possibility of increasing the efficiency of hydrocarbon production, both by improving the current EOR methodologies and by developing alternative technologies. According to current researches and technical literature, the new-generation nano-agents should both affect the properties of the injected fluid, in terms of viscosity, density, thermal conductivity and specific heat and modify the fluid-rock interaction properties, for example in terms of wettability.

Reports indicate the use of two different types of polysilicon nanoparticles in oil fields to enhance water injection and improve oil recovery (Ju and Fa, 2009). Reportedly, one nanometer-scale polysilicon material could change the wettability of porous surfaces of sandstone and consequently affect the flow of water and oil when injecting a suspension of nanoparticles in an oil reservoir (Ju and Dai, 2002).

Great interest sparked by the application of paramagnetic nanoparticles for EOR issues. According to (Kothari *et al.*, 2010), ferrofluids possess a unique combination of fluidity and capability to interact with a magnetic field. The addition of a surfactant would greatly reduce the interfacial tension in water-wet reservoirs, so ferrofluids can shatter the oil globules forming in the reservoir. Also, as the ferrofluid comes in contact with the crude in the reservoir, it interacts with it: due to the presence of a dipole moment, the reservoir fluid molecules align, thus reducing the resistance to flow.

The University of Kansas, sponsored by ConocoPhillips, aims at creating a new class of polymer-type nanoparticles that can be incorporated with EOR injection fluids to improve hydrocarbon recovery. With their ultra-small size and very high surface area/volume ratios, nano-polymers can penetrate small pore throats without being trapped and the amount of expensive injection can be decreased (JPT online website, <http://www.jptonline.org>).

The University of Alaska Fairbanks investigated the possibility of improving gas injection for the Alaska North Slope heavy oil recovery thanks to metal nanoparticles. The research was focused on the following points (Shah, 2009): reduce the viscosity of the heavy oil using super critical CO₂ and Viscosity Reducing Injectant (VRI) saturated by nanoparticles; exploit the thermal properties of nanoparticles for enhanced heat transfer to heavy oil; explore the effects of Poly Di Methyl Siloxane and metal nanoparticles on density and viscosity for reducing mobility and viscous fingering phenomena; study EOR processes on Berea sandstone cores, saturated with Alaska North Slope heavy oil, using CO₂ and CO₂ nanofluid gas core flood experiment.

When dealing with extremely low permeability reservoirs, conventional approaches to water flooding cannot provide recovery factors greater than 0.2. This is mainly due to capillary forces which are very strong in narrow pore channels. With low-permeability reservoir rocks, the level of purity and filtration of injected water is one of the most important issues for a significant oil recovery. With rocks characterized by a permeability of 0.1 μm² the recovery factor deviates from an average of 0.4 by less than 10% if particulates in injected water are smaller than 200 nm. Nevertheless, with a rock permeability of 0.05 μm² the recovery factor is dramatically approaching zero with the same particles size. A traditional water flooding technique is obviously unproductive in this latter case, unless water is filtered and purified of particulates down to at least 100 nm. Innovative water nano-filters have to be specially designed both to ensure uniform pore throats and the ability to recovery tens of billions of tons of oil; this aspect is also very important, since the flow capacity of currently employed biomedical filters would not be adequate for the purpose. To provide an evidence of the impact of such a nanotechnological breakthrough, it should be considered that the reservoir rocks of the Bazhenov formation (the main hydrocarbons reservoirs in Russia) are characterized by a mean pore radius of 1-10 nm, which is comparable with molecular sizes (Ya, 2009).

More generally, for the specific aim of EOR applications, some authors underline that oil is essentially a nanoliquid, with asphaltenes being the dominant part, flowing in a micro and often nanoscopic environment (i.e., the porous media). According to that,

it seems justifiable to consider most of the oil and gas production technologies, reservoir treatments and stimulation as nanotechnologies (Evdokimov *et al.*, 2006). Under this point of view, current petroleum science is relying on the study and control of physico-chemical phenomena occurring at the nanometer scale and the ability to correctly model the reservoir flow plays an important role. However, a suitable tool to reliably describe coupled phenomena is still missing. Therefore, the construction of mathematical models for EOR technologies employing mechanical, thermal and electromagnetic “agents” should be considered a main task for the future applications of nanotechnologies to EOR.

With a long-term perspective, the idea is currently being discussed of creating nanorobots able to monitor individual pores and channels and hydrocarbon flow, exchange information and identify zones in which intensify the extraction or the injection of water or other oil recovery stimulating agents (Bhat and Singh, 2006).

CONCLUSION

The benefits that nanotechnology can offer to the oil industry are potentially enormous. As extensively illustrated in the study, some nanotechnology applications are already available to the market while others could come from transposing the solutions developed for the biomedical, automotive, aerospace, chemical and even textile sectors, where major breakthrough occurred thanks to the nanotechnology revolution. Well drilling, fracturing and cementing as well as new generation membranes for gas separation can already rely on nanotech solutions. Other technologies will require further elaboration before direct use. Currently, relevant efforts are being made to design nano-sensors for reservoir characterization and monitoring and to produce nano-fluids for improving EOR processes. Very promising results have been obtained from laboratory experiment, but field tests are still extremely limited.

The future of nanotechnology seems to be bright. Nevertheless, several issues are to be considered and the following actions should be taken to transform a big opportunity into reality: favour multi-disciplinarity, improve convergence between the top-down and the bottom-up approaches (namely, miniaturization and the creation of smart materials by exploiting their self-organisational capacity), be careful with the “nano” hype (often nano erroneously comprises traditional physics and chemistry) and, finally, consider the usual long-term research and investment time frame for targeting business properly.

REFERENCES

- Berseth, P.A., A.G. Harter, R. Zidan, A. Blomqvist and C.M. Araujo *et al.*, 2009. Carbon nanomaterials as catalysts for hydrogen uptake and release in NaAlH₄. *Nano Lett.*, 9: 1501-1505. DOI: 10.1021/nl803498e
- Bhat, S and P. Singh, 2006. Nanologging: Use of Nanorobots for Logging. SPE Eastern Regional Meeting, Canton, Ohio, USA, Oct 11-13. DOI: 10.2118/104280-MS
- Boura, S.H., M. Samadzadeh, M. Peikari and A. Ashrafi, 2010. Smart and multi-functional coatings based on Micro/Nano sized additives and their implementation. Proceedings of the SPE International Conference on Oilfield Corrosion, Aberdeen, United Kingdom, pp: 24-25. DOI: 10.2118/130972-MS
- Chaudhury, M.K., 2003. Complex fluids: Spread the word about nanofluids. *Nature*, 423: 131-132. DOI: 10.1038/423131a
- Cook, F.L., K.I. Jacob, M. Polk and B. Poursdeyhimi, 2007. Shape memory polymer fibers for comfort wear. NTC Project M05-GT14.
- Cui, J.B., R. Sordan, M. Burghard and K. Kern, 2002. Carbon nanotube memory devices of high charge storage stability. *Applied Phys. Lett.*, 81: 3260-3262. DOI: 10.1063/1.1516633
- Drexler, K.E., 1986. *Engines of Creation*. 1st Edn., Anchor Press/Doubleday, New York, ISBN: 0385199732, pp: 298.
- Drexler, K.E., C. Peterson and G. Pergamit, 1991. *Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution*. 1st Edn., William Morrow/Quill Books, New York, ISBN: 0688125735, pp: 366.
- Dubrovinskaja, N., V.L. Solozhenko, N. Miyajima, V. Dmitriev and O.O. Kurakevych *et al.*, 2007. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness. *Applied Phys. Lett.*, 90. DOI: 10.1063/1.2711277
- Durham, L.S., 2009. Researchers are thinking small. *AAPG Explorer*.
- Esmaili, A., 2009. Applications of nanotechnology in oil and gas industry. Proceedings of the 2nd International Conference on Methods and Models in Science and Technology, Nov. 19-20, AIP, Jaipur, India pp: 133-136. DOI: 10.1063/1.3669944
- Evdokimov I.N., N.Yu. Eliseev, A.P. Losev, M.A. Novikov, 2006. Emerging petroleum-oriented nanotechnologies for reservoir engineering. Proceedings of the SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition 2006, Moscow, Russia, Oct. 3-6, Moscow, Russia, p: 370-378. DOI: 10.2118/102060-MS

- Fleming, W.J., 2001. Overview of automotive sensors. *IEEE Sensors J.*, 1: 296-308. DOI: 10.1109/7361.983469
- Freitas, R.A., 2000. Nanodentistry. *J. Am. Dent. Assoc.*, 131: 1559-1566. PMID: 11103574
- Freitas, R.A., 2003. *Nanomedicine: Biocompatibility*. 1st Edn., S Karger Ag, Basel, ISBN-10: 3805577222, pp: 348.
- Huang, T.T., J.B. Crews and J.R. Willingham, 2008. Using nanoparticle technology to control fine migration. *Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Sep. 21-24, Denver, Colorado, USA., pp: 21-24. DOI: 10.2118/115384-MS
- Jain, M., 2001. Processing of functionally graded WC/Co/diamond nanocomposites. *Scripta Mater.*, 44: 8-9. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00882-X
- Johannessen, E.A., L. Wang, L. Cui, T.B. Tang and M. Ahmadian *et al.*, 2004. Implementation of multichannel sensors for remote biomedical measurements in a Microsystems format. *IEEE Tran. Biomed. Eng.*, 51: 525-535. DOI: 10.1109/TBME.2003.820370
- Journal of Petroleum Technology*. monthly publication of the Society of Petroleum Engineers JPT online website,
- Ju, B and S.G. Dai, 2002. A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. *Proceedings of the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, Oct. 8-10, Melbourne, Australia, pp: 8-10. DOI: 10.2118/77938-MS
- Ju, B. and T. Fa, 2009. Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. *Powder Technol.*, 192: 195-202. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.12.017
- Kim, K.S., Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee and J.M. Kim *et al.*, 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457: 706-710. DOI: 10.1038/nature07719
- Kong, X. and M.M. Ohadi, 2010. Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry - overview of the recent progress. *Proceedings of the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition Conference*, Nov. 1-4, Abu Dhabi, UAE, pp: 1-4. DOI: 10.2118/138241-MS
- Kothari, N., B. Raina, K. Chandak, V. Iyer and H. Mahajan, 2010. Application of ferrofluids for enhanced surfactant flooding in IOR. *Proceedings of the SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*, Jun. 14-17, Barcelona, Spain, pp: 14-17. DOI: 10.2118/131272-MS
- Krishnamoorti, R., 2006. Extracting the benefits of nanotechnology for the oil industry. *J. Petroleum Technol.*
- Manev, V., 2009. Methods for improving lithium ion battery safety. Altairnano Inc., United States Patent.
- Naor, Y., Y. Barak and M. Mois, 2006. Moisture-management in hydrophilic fibers. Delta Galil Industries Ltd., World Patent.
- Oyabu, N., O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita, 2003. Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90: 176102. PMID: 12786084
- Peng, J., R.A. Freitas and R.C. Merkle, 2004. Theoretical analysis of diamond mechanosynthesis. Part I. stability of C2 mediated growth of nanocrystalline diamond C(110) surface. *J. Comput. Theoretical Nanosci.*, 1: 62-70. DOI: 10.1166/jctn.2004.007
- Rassenfoss, S., 2011. Nanotechnology for sale: The once-theoretical becomes practical. *J. Petroleum Technol.*
- Ryoo, S., R.A. Rahmani, Y.K. Yoon, M. Prodanović and C. Kotsmar *et al.*, 2010. Theoretical and experimental investigation of the motion of multiphase fluids containing paramagnetic nanoparticles in porous media. *Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Sep. 19-22, Florence, Italy, pp: 19-22. DOI: 10.2118/134879-MS
- Sershen, S.R., S.L. Westcott, N.J. Halas and J.L. West, 2000. Temperature-sensitive polymer-nanoshell composite for photothermally modulated drug delivery. *J. Biomed. Mater. Res.*, 51: 293-298. DOI: 10.1002/1097-4636(20000905)51:3<293::AID-JBM1>3.0.CO;2-T
- Shah, R.D., 2009. Application of nanoparticle saturated injectant gases for EOR of heavy oils. *Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Oct. 4-7, New Orleans, Louisiana, USA.
- Soane, S., D.A. Offord, M.R. Linford, D.B. Millward and W. Ware *et al.*, 2003. Nanoparticle-based permanent treatments for textiles. Nano-Text, LLC, United States.
- Terranova, M.L., S. Piccirillo, V. Sessa, M. Rossi and S. Botti, 1999. Microstructure and properties of nanocomposite diamond films obtained by a new CVD-based technique. *J. Phys. IV France*, 9: 365-371. DOI: 10.1051/jp4:1999845
- Valldorf, J. and W. Gessner, 2005. *Advanced Microsystems for Automotive Applications*. 1st Edn., Springer, Berlin, New York, ISBN: 3540244107, pp: 543.

- Wang, X.F., J. Xiang, P. Wang, Y. Koyama and S. Yanagida *et al.*, 2005. Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers. *Chem. Phys. Lett.*, 408: 409-414. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.04.067
- Wang, Z.L and J. Song, 2006. Piezoelectric nanogenerators based on Zinc Oxide nanowire arrays. *Science*, 312: 242-246. DOI: 10.1126/science.1124005
- Wasan, D.T and A.D. Nikolov, 2003. Spreading of nanofluids on solids. *Nature*, 423: 156-159. DOI: 10.1038/nature01591
- Weitkamp, J., M. Fritz and S. Ernst, 1995. Zeolites as media for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20: 967-970. DOI: 10.1016/0360-3199(95)00058-L
- Yamamoto, K., T. Imaoka, W.J. Chun, O. Enoki and H. Katoh *et al.*, 2009. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nature Chem.*, 1: 397-402. DOI: 10.1038/nchem.288
- Yu, J., M.J. Berlin, W. Lu, L. Zhang and T.A. Kan *et al.*, 2010. Transport study of nanoparticles for oilfield application. Proceedings of the SPE International Conference on Oilfield Scale, May 26-27, Aberdeen, UK. DOI: 10.2118/131158-MS
- Zhang, D.M., S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee and A.E. Aliev *et al.*, 2005. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, 309: 1215-1219. DOI: 10.1126/science.1115311

ANEXO I: PAPER - SIMULACIÓN DE INYECCIÓN DE MODIFICADORES DE HUMECTABILIDAD EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO PESADO

ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/282107083>

Simulación de inyección de modificadores de humectabilidad en yacimientos de petróleo pesado

Research · September 2015

DOI: 10.13140/RG.2.1.4696.1128

CITATIONS

0

READS

91

2 authors, including:



Ricardo A. Pastrana

National University of Colombia

9 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

SEE PROFILE

Simulación de inyección de modificadores de humectabilidad en yacimientos de petróleo pesado.

R.A. PASTRANA,^a M. J. BENAVIDES^a

www.unal.edu.co

a: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

Resumen

En este documento se estudiará un proceso de inyección de nano-fluidos como modificadores de humectabilidad en un medio poroso para la mejora del factor de recobro. Para una adecuada aceptación de los resultados se hizo una calibración de las curvas de permeabilidad relativas, posteriormente se realiza la simulación a escala de pozo utilizando CMG STARS (isotérmico), con el fin de identificar la distribución del tratamiento en el medio poroso, evaluar perdurabilidad y medir barriles incrementales de petróleo.

Introducción

Los yacimientos de petróleo pesado se caracterizan por tener composiciones pesadas de hidrocarburos. Éste fluido se compone principalmente por [C7+], aunque en algunos casos se puede tener una fracción importante de [C1] y seguir conservando su característica de petróleo pesado. El principal inconveniente con éste tipo de hidrocarburos yace en que su extracción demanda una gran cantidad de energía, además que las saturaciones residuales de petróleo de los yacimientos en donde se encuentran albergados, tienden a ser relativamente altas (Shuler et al. 2010).

Consecuentemente el factor de recobro se ve afectado y así mismo los ingresos por producción de éste tipo de petróleo. En Colombia el factor de recobro es de aproximadamente 19% (Maya et al. 2008), lo que implica que el mayor reto en la industria petrolera colombiana es mejorar éste valor.

La modificación de humectabilidad como método de estimulación química de recobro mejorado es una alternativa para aumentar el factor de recobro en yacimientos de crudos no convencionales: crudos pesados (Cortes, F. B. et al. 2013).

Los métodos convencionales para alterar la humectabilidad han sido mediante inyección de surfactantes, alteración de la salinidad e incremento de la temperatura (Tripathi et al. 2007). Recientemente las nano-partículas, también surten un efecto en la modificación de humectabilidad (Cortes, F. B. et al. 2013).

La nanotecnología tiene varias aplicaciones en la industria del petróleo tales como controlar la migración de finos (Huang, T. et al, 2008), adsorción de asfaltenos (Nassar, N. et al, 2012), entre otros.

Recientemente se desarrolló un estudio en modelamiento y simulación de la inyección de nano-partículas para la mejora del factor de recobro, y se desarrollaron correlaciones para permeabilidad relativa con base en el área específica cubierta con las mismas (El-Amin, M. F. et al, 2013). Sin embargo, dicho estudio es solamente teórico y no se tienen en cuenta resultados experimentales de inyección del tratamiento.

Actualmente la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín mediante pruebas experimentales en laboratorio ha venido desarrollando trabajos con nano-fluidos preparados por dispersión de nano-partículas en varios agentes líquidos que han sido considerados como modificadores potenciales de humectabilidad mejorando la movilidad de la fase de interés: petróleo (Cortes, F. B. et al. 2013).

El propósito de este trabajo es simular un sistema de inyección de nano-fluidos (base Alúmina) modificador de humectabilidad (Cortes, F. B. et al, 2013), y solucionarlo computacionalmente; con esto se espera llegar a una optimización y maximización del recobro incremental después de estimulación o de recobro mejorado y por ende tener un adecuado entendimiento de los procesos que se dan lugar en las etapas de inyección y producción.

Modelo Matemático.

Modelo de flujo.

A continuación se presenta el modelo matemático de base fenomenológica que permite modelar y entender los fenómenos de transporte e inyección de las nano-partículas en una formación productora de hidrocarburos.

La ecuación gobernante del flujo bifásico agua-petróleo en el medio poroso es la ecuación de conservación de masa (Ecuación 1). La ecuación constitutiva está dada por ley de Darcy (Ecuación 2) y la ecuación de transporte multi-componente viene dada por la Ecuación 3.

Ecuación 1

$$-\nabla(\rho_i u_i) = \frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_i S_i]$$

Ecuación 2

$$u_i = -\frac{Kk_{r_i}}{\mu_i} (\nabla P_i - \rho_i \mathbf{g} \nabla h)$$

Ecuación 3

$$\sum_{i=1}^{N_p} \nabla \left(\alpha w_{c,i} \rho_i \frac{Kk_{r_i}}{\mu_i} (\nabla P_i - \rho_i \mathbf{g} \nabla h) \right) = \alpha q_c + \alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi_f \left(\sum_{i=1}^{N_p} w_{c,i} \rho_i S_i \right) + (1 - \phi_f) \rho_R Ad_c \right]$$

Donde $i = o, w$

Ad_c Componente adsorbido, N_p Numero de fases, ρ_R Densidad de la roca, K Permeabilidad absoluta del medio, k_{r_i} Permeabilidad relativa, P_i Presión de la fase, ρ_i Densidad de la fase, α Factor de conversión de unidades, μ_i Viscosidad de la fase, q_c Termino de fuentes y sumideros, S_i Saturación de la fase, ϕ_f Porosidad del medio, u_i Velocidad de la fase.

La relación de saturaciones de los fluidos viene dada por la siguiente expresión:

Ecuación 4

$$S_w + S_o = 1$$

Las diferencias de presión de las fases por:

Ecuación 5

$$P_c = P_o - P_w$$

Modelo de transporte de las nano-partículas

$$\frac{\partial(\phi S_w C_i)}{\partial t} + u_w \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (\phi S_w D_i \nabla C_i) + R_i + Q_i$$

Donde

i Intervalo de tamaño, C_i concentración volumétrica de nano-partículas en el intervalo i , Q_i es la tasa de cambio del volumen de partícula perteneciente a términos de fuentes y sumideros, R_i tasa neta de pérdida de partículas en el intervalo i (El-amin, M. F. 2013).

El coeficiente de difusión de la nano-partícula puede ser calculado usando la ecuación de Stokes-Einstein (El-amin, M. F. 2013)..

$$D_i = \frac{k_B T}{3\pi\mu d_p}$$

Donde

k_B Es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, d_p es el diámetro de la nano-partícula.

Para el agua a una temperatura de 20 °C la difusividad Browniana para una partícula de 1 μm de diámetro es $4.3 \times 10^{-9} cm^2 / s$ (Zhang, T. 2012).

La tasa neta de pérdida de nano partícula puede ser escrita como (El-amin, M. F. 2013).

$$R_i = \frac{\partial(\delta\phi)_i}{\partial t}$$

Donde

$(\delta\phi)_i = v_i + v_i^*$ es la variación de la porosidad debido a la liberación o retención de las nano-partículas en el intervalo i , v_i es el volumen de nano-partículas del intervalo i sobre la superficie porosa por unidad de volumen de bulto del medio poroso, v_i^* es el volumen de nano-partículas del intervalo i atrapado en la garganta de poro de la suspensión por unidad de volumen de bulto del medio poroso debido al taponamiento y puenteo. De otra manera, v_i y v_i^* pueden ser definidos en términos de la masa de las partículas por unidad de volumen depositadas en los cuerpos porosos σ_i y gargantas de poro σ_i^* del medio poroso como:

$$v_i = \sigma_i / \rho_b$$

$$v_i^* = \sigma_i^* / \rho_b$$

Donde

ρ_b Es la densidad de la nano-partícula en suspensión. A la velocidad crítica de la deposición superficial solo la retención de partículas ocurre mientras que por encima de ésta, deposición y arrastre ocurren simultáneamente (Gruesbeck et al. 1982) (El-amin, M. F. 2013).

Modelo de Gruesbeck y Collins modificado para deposición superficial es presentado a continuación (Ju, B. et al. 2009).

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = \begin{cases} \gamma_{d,i} \|u_w\| C_i, & \|u_w\| \leq u_c \\ \gamma_{d,i} \|u_w\| C_i - \gamma_{e,i} v_i \|u_w - u_c\| C_i, & \|u_w\| > u_c \end{cases}$$

Donde

$\gamma_{d,i}$ Es el coeficiente de tasa de retención superficial de nano-partículas en el intervalo i , $\gamma_{e,i}$ es el coeficiente de arrastre de las nano-partículas en el intervalo i , u_c es la velocidad crítica. De manera similar, la tasa de entrapamiento de las nano-partículas en el intervalo i .

$$\frac{\partial v_i^*}{\partial t} = \gamma_{pt,i} \|u_w\| C_i$$

Donde

$\gamma_{pt,i}$ Es la constante de bloqueo de garganta de poro. Adicionalmente, la porosidad puede cambiar debido a la deposición en la superficie porosa o bloqueo de gargantas. Ésta variación puede plantearse así (El-amin, M. F. 2013) (Liu et al. 1993).

$$\varphi = \varphi_0 - \sum_i (\delta\varphi)_i$$

Se consideran los siguientes parámetros necesarios para la simulación haciendo la debida corrección por unidades (Ju, B. et al. 2009). $\gamma_{d,i} = 16m^{-1}$, $\gamma_{pt,i} = 1.28m^{-1}$, $\gamma_{e,i} = 30m^{-1}$, $u_c = 4.6 \times 10^{-6} m/s$, $D_i = 5.6 \times 10^{-8} m^2/s$.

Para más detalles acerca del transporte de nano-partículas refiérase a (El-amin, M. F. 2013) y (Liu et al. 1993).

Tabla 1 Presencia de los componentes en las fases.

Componente	Fase	
	Acuoso	Oleico
Agua	x	
Petróleo		x
NP	x	

De la Tabla 1, se aprecia la distribución de los componentes en las fases correspondientes.

Inyección de nano-fluidos

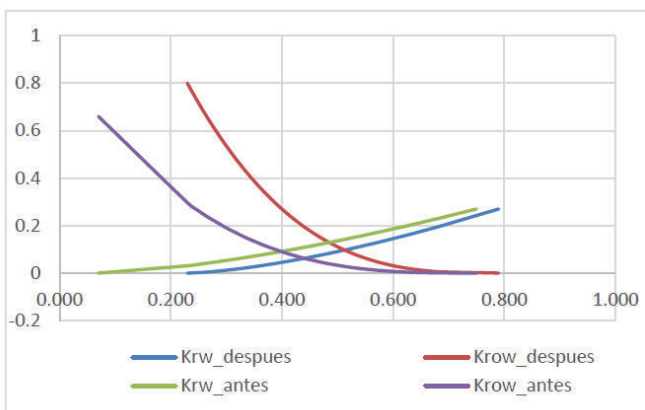
Se realizó la simulación de la inyección de nano-fluidos en base Alúmina $[Al_2O_3]$ dispersos en fase acuosa con una concentración de 100 ppm, de donde aproximadamente se adsorbe 30ppm. Para ello se utilizó el software de simulación STARS de CMG.

La simulación se desarrolla por el método de solución IMPES (presión implícita – saturación explícita), y el sistema matricial resultante del modelo matemático es resuelto por Newton.

Con el fin de evaluar los barriles incrementales de petróleo a escala de pozo, se procede con el montaje de un Single Well Model en CMG STARS, el cual se considera homogéneo e isotrópico. Para éste caso se considera un petróleo muerto.

Adicionalmente se considera un acuífero lateral al modelo para asegurar que la presión se mantenga lo suficiente para producir el caudal establecido. Esto con el fin de hacer una comparación consistente entre un modelo con inyección de nano-fluidos y sin nano-fluidos.

Debido a que el software no permite modelar perdurabilidad del tratamiento en el medio poroso, se reproduce el efecto del cambio de humectabilidad en función de la cantidad adsorbida, simulando dos reacciones químicas en STARS.



Ecuación 6

$$K_{r_i} = (1 - \omega)K_{r_A} + \omega K_{r_B}$$

Ecuación 7

$$0 < \omega < 1$$

Ecuación 8

$$\omega = f(C_{Np})$$

Curvas de permeabilidad relativa antes y después de la inyección de dos.

Donde ω representa la influencia de la concentración de las nano-partículas en las respectivas curvas de permeabilidad relativa, K_{r_A} y K_{r_B} representan las curvas de permeabilidad relativa de antes y después del tratamiento respectivamente, y C_{Np} representa la concentración del tratamiento disperso en el medio.

Modelo físico

La simulación se desarrolla con un modelo tridimensional en coordenadas radiales, se discretiza en 50 bloques en dirección radial y 10 bloques en dirección vertical.

Tabla 2 Propiedades de la formación y los fluidos in-situ.

Escala	Pozo
Radio de drenaje	10.000 <i>ft</i>
Espesor	80 <i>ft</i>
Permeabilidad absoluta	500 <i>mD</i>
Porosidad	20 %
Presión inicial	3000 <i>psi</i>
Temperatura	25 <i>C°</i>
Viscosidad del petróleo	18.66 <i>cP</i>
Viscosidad del agua	0.306 <i>cP</i>
Caudal inyección	1000 <i>BPD</i>
Presión de fondo de pozo	2000 <i>psi</i>
Densidad nano-partícula [Al ₂ O ₃]	3.95 <i>gr / cm³</i>
Tiempo de simulación	600 <i>días</i>

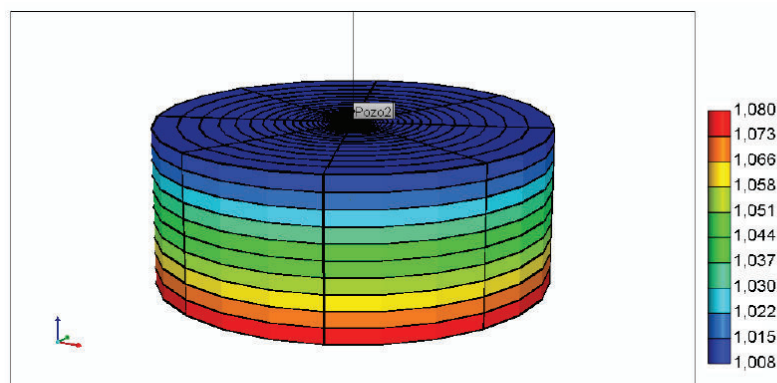


Figura 2 Modelo de pozo, representando la profundidad de cada capa.

Se deja producir el sistema por aproximadamente 2 meses para observar la declinación con una presión de fondo de 2000 psi, luego en el día 55 se cierra el pozo. En el día 60 se inyectan 1000 BPD de nano-fluidos con nano-partículas con una concentración de 100 ppm por un periodo de 20 días, luego en el día 80 se cierra el pozo nuevamente y se deja reposar por 5 días. Nuevamente se deja el sistema producir con la misma presión de fondo anterior.

Se simulan dos casos idénticos para comparar un caso base sin la inyección de nano-partículas, y claro el caso con la inyección de nano-partículas en cierto periodo de tiempo de lo que sería el caso base.

Resultados y análisis

La simulación corrió durante 600 días con el fin de ver el comportamiento de las variables analizadas mientras el tratamiento hace efecto y después de que este se haya agotado. Dicho agotamiento sucede a lo largo de 8 meses llegando así aproximadamente a su condición inicial.

En las Figuras 3 y 4 se observa como aumenta la producción de petróleo y a su vez disminuye el corte de agua, por efecto del cambio de humectabilidad representado en las curvas de permeabilidad relativa (Figura 1). Así mismo se ve como a medida que el efecto del tratamiento se disipa, el caudal tiende a estabilizarse en el valor que sería sin el efecto del mismo.

De la Figuras 5 y 6, se puede observar claramente el efecto de las nano-partículas en el factor de recobro, de donde restando la producción acumulada del caso "tratamiento" menos la producción acumulada del caso "No tratamiento" se calculan los barriles incrementales de petróleo.

Se observa también el perfil de la fracción molar de nano-partículas en el tiempo (Figura 7) del cual depende la interpolación de las curvas de permeabilidad relativa. Además se contempla que con el caudal que se inyecta, el radio de acción del tratamiento es alrededor de 100 ft.

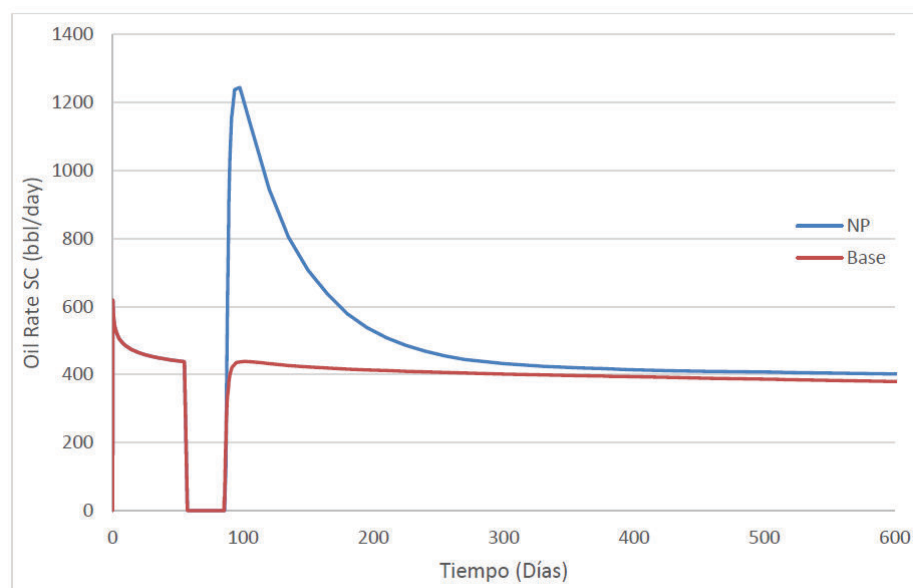


Figura 3 Comparación tasa de petróleo producida sin tratamiento vs tratamiento.

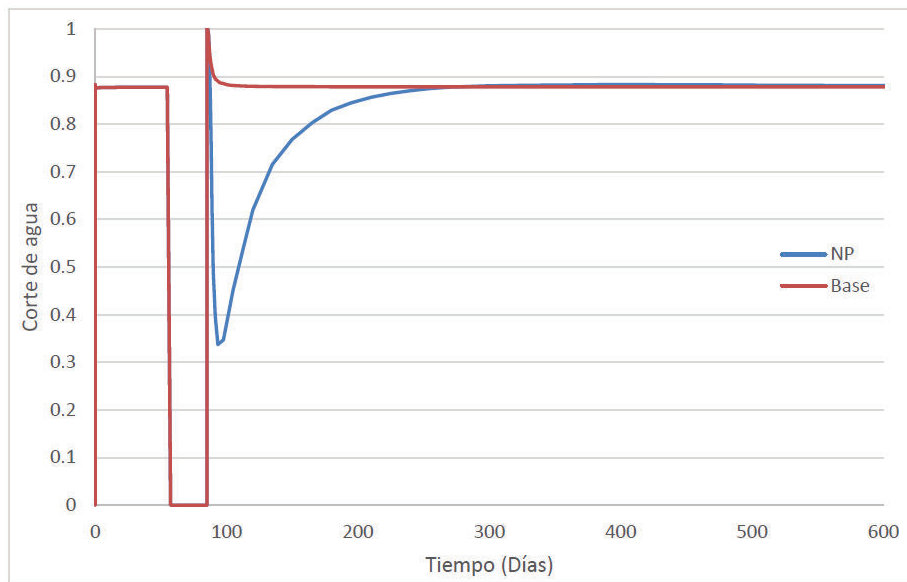


Figura 4 Corte de agua de caso sin tratamiento vs tratamiento.

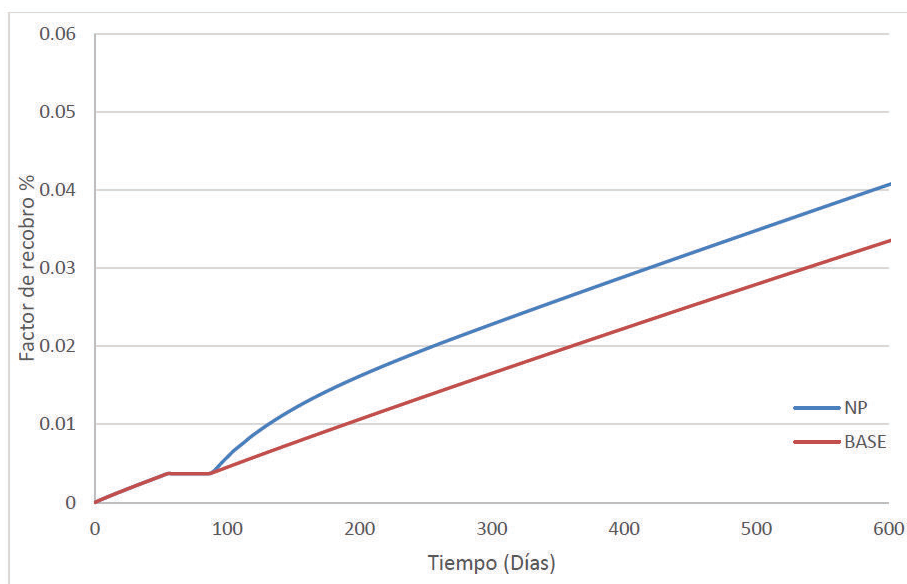


Figura 5 Comparación factor de recobro sin tratamiento vs tratamiento.

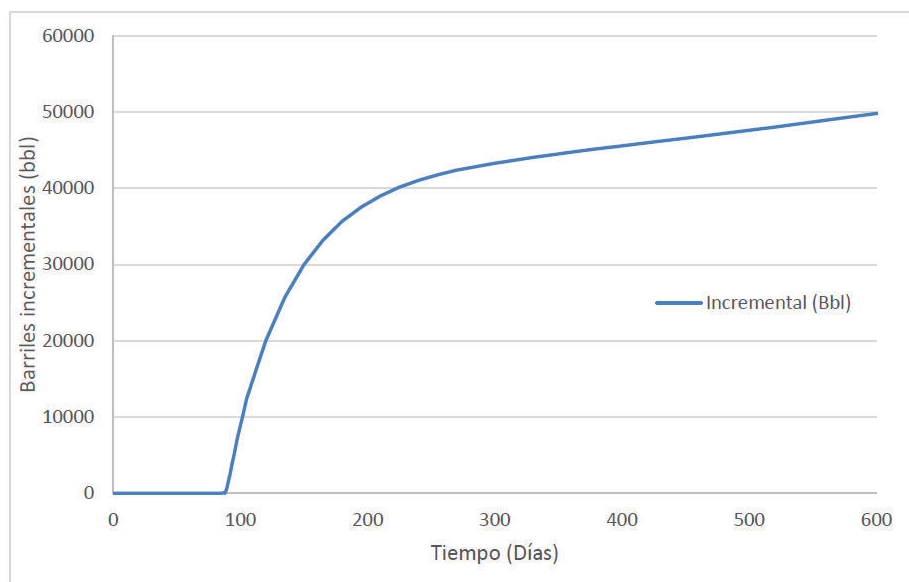


Figura 6 Petróleo incremental acumulado del caso sin tratamiento vs. tratamiento.

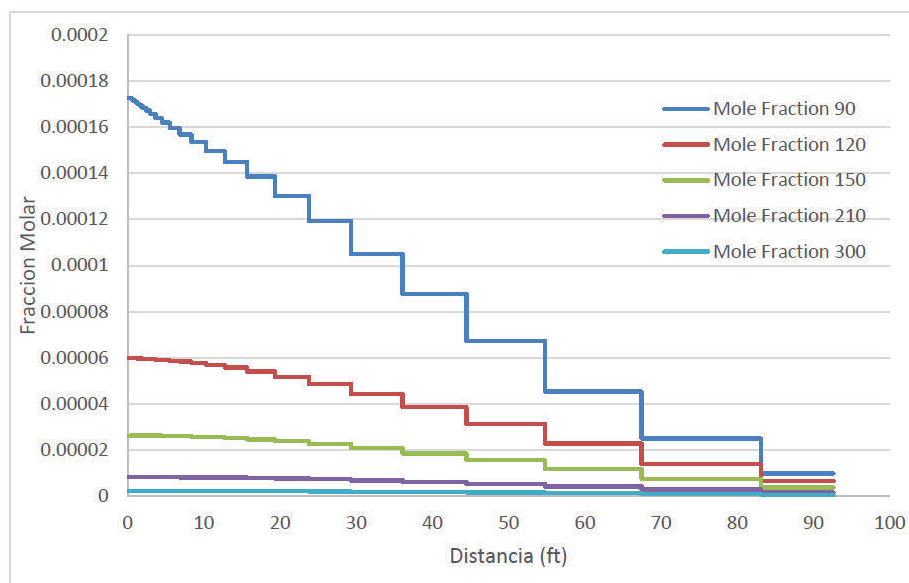


Figura 7 Fracción molar de NP3 en el tiempo, los numero en la derecha del nombre hacen referencia al día de simulación.

Conclusiones

- Las reservas de petróleo explotables aumentan gracias a la inyección de nano-fluidos que cambian la humectabilidad de la roca.
- El factor de recobro se incrementa de manera muy rápida lo que implica que el tratamiento además de efectivo es eficiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Procesos y Energía por su colaboración y aportes importantes, no menos importante agradecimientos a Computer Modelling Group por sus asesorías en el software de simulación de yacimientos.

Referencias

AlSofi, Abdulkareem M., Jim S. Liu, Ming Han, and Saudi Aramco. 2013. "Numerical Simulation of Surfactant-polymer Coreflooding Experiments for Carbonates." *Journal of Petroleum Science and Engineering* (1982).

Arhuoma, M., D. Yang, M. Dong, and R. Idem. 2009. "Determination of Increase in Pressure Drop and Oil Recovery Associated with Alkaline Flooding for Heavy Oil Reservoirs." *Proceedings of Canadian International Petroleum Conference*: 1–11.

Maya, Gustavo, Rubén Castro, Adriano Lobo, Anibal Ordóñez, Jorge Sandoval, Diana Mercado, Claudia Soto, Hector Hugo Pérez, and S A Ecopetrol. 2008. "Estatus de La Recuperación Mejorada de Petróleo En Colombia." (Vmm): 1–4.

Moreno, R., L. Anselmi, D. Coombe, C. Card, and I. Cols. 2003. "Comparative Mechanistic Simulations to Design an ASP Field Pilot in La Salina, Venezuela." *Proceedings of Canadian International Petroleum Conference*.

Pandey, Amitabh, M. Suresh Kumar, Dennis Beliveau, and Douglas Corbishley. 2008. "Chemical Flood Simulation of Laboratory Corefloods for the Mangala Field: Generating Parameters for Field-Scale Simulation." *Proceedings of SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*.

Wang, Y., Zhao, F., Bai, B., Zhang, J., Xiang, W., Li, X., & Zhou, W. (2010). *Optimized Surfactant IFT and Polymer Viscosity for Surfactant- Polymer Flooding in Heterogeneous Formations*, 1–11.

Lee, T., & Seinfeld, J. H. (1987). Estimation of absolute and relative permeabilities in petroleum reservoirs. *Inverse Problems*, 3(4), 711–728.

Laboratorio de yacimientos. (2013). Obtención curvas de permeabilidad. Universidad Nacional de Colombia.

Tripathi, I., & Kumar K. (2007). *Flow Instability Associated with Wettability Alteration*.

Huang, T., Crews, J. B., Willingham, J. R. (2008). *Using Nanoparticle Technology to Control Fine Migration*.

Nassar*, N. N., Hassan, A., Pereira-Almao, P. 2012. Adsorption and oxidation of asphaltenes onto TiO₂, ZrO₂ and CeO₂ nanocatalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*

El-amin, M. F., Sun, S., Salama, A., & Abdullah, K. (2013). *Enhanced Oil Recovery by Nanoparticles Injection : Modeling and Simulation*, (March), 10–13.

Shuler, P. J., Tang, Y., & Tang, H. (2010). Heavy Oil Production Enhancement by Viscosity Reduction. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/132564-MS

Zhang, T. (2012).Modelling of nanoparticles transport in porous media.

Ju, B. Fan, T.(2009). Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media, Powder Technology, vol.192,pp. 195-202.

Gruesbeck, C. Collins R. E. (1982). Entrainment and deposition of fine particles in porous media. Soc. Pet. Eng. J.,vol.24,pp. 847-855.

Liu, X. H., Civian, F. (1993). Characterization and prediction of formation damage in two-phase flow system. SPE-25429. Presented at the production operations symposium, Oklahoma City, OK, USA.