



**Desarrollo de un modelo matemático de la estimulación de pozos
productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad**

Iván Darío MOZO MORENO

Facultad Nacional de Minas
Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2017

**Desarrollo de un modelo matemático de la estimulación de pozos
productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad**

Iván Darío MOZO MORENO

*Tesis de grado presentada como requisito parcial
para optar al título de **Magister en Ingeniería Química***

Director:

PhD. Juan Manuel MEJÍA CÁRDENAS

Codirector:

PhD. Farid Bernado CORTÉS CORREA

Grupo de investigación en dinámicas de flujo y transporte

Facultad Nacional de Minas
Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2017

*A mis padres, quienes con su ejemplo, dedicación
y esfuerzo diario han sido el mayor ejemplo a seguir.*

*A mis hermanos, por su apoyo y el ejemplo
de vida que me han regalado.*

*A mi amiga Kathe, por su amistad y la confianza
que siempre deposito en mí. Nunca te fuiste.*

*A mi primo Andres, por el ejemplo de vida que
nos dejaste. Tu recuerdo seguirá con nosotros.*

Agradecimientos

Agradezco a Dios por este trabajo lleno de altos y bajos, logrado con gran sacrificio, disciplina, constancia y perseverancia; sin su ayuda y sin las situaciones y momentos adecuados no hubiese sido posible.

Al director de este trabajo profesor Juan Manuel Mejía Cárdenas, por cada uno de los aportes realizados a esta tesis.

A mis compañeros y amigos Brayan García, Víctor Gutiérrez y Johnathan Calle, por sus sugerencias y valiosas observaciones.

A mi alma máter, la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, por brindar el apoyo y las herramientas para difundir los resultados de este trabajo internacionalmente.

A todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron al desarrollo de esta tesis.

Resumen

La inyección de nanofluidos es una técnica de reciente desarrollo en el recobro mejorado de petróleo. El principal inconveniente de esta técnica son las incertidumbres fenomenológicas asociadas al proceso. El objetivo principal de esta tesis es desarrollar un modelo de base fenomenológica para simular las interacciones físico-químicas que ocurren durante la inyección de nanofluidos reductores de viscosidad en yacimientos de crudo pesado.

En este trabajo se presentan los fundamentos teóricos asociados a los fenómenos involucrados entre los crudos pesados, el contenido de asfaltenos y las nanopartículas. El modelo planteado en esta tesis tiene en cuenta los fenómenos de transporte, transferencia y de superficie presentes durante la etapa de inyección del nanofluido en el pozo y en la posterior etapa de producción. Como estrategia de solución al conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que componen el modelo matemático se aplica el método volúmenes finitos (FVM). La solución al sistema de ecuaciones no lineales resultantes se obtiene mediante el Método de Newton.

La validación del modelo se realiza a partir de pruebas experimentales realizadas en la Universidad Nacional de Colombia. De acuerdo a los resultados, el modelo conceptual y matemático propuesto representa significativamente los fenómenos involucrados en el uso de nanofluidos reductores de viscosidad en yacimientos de crudo pesado al interior de la formación. Luego se realiza el escalado de las condiciones de flujo que se presentan en las pruebas de laboratorio a condiciones de yacimiento. Finalmente, se realiza la simulación de diferentes esquemas de estimulación en un modelo de pozo en coordenadas cilíndricas, donde se realizan sensibilidades a las variables del modelo.

Palabras Clave: Modelamiento Matemático, Simulación de Yacimientos, Crudo Pesado, Nanopartículas, Reducción de Viscosidad, Adsorción de Asfaltenos, Medios porosos.

Abstract

Nano-fluids injection is a recent technique in enhanced recovery processes. However, there are phenomenological uncertainties associated with this procedure. The main objective of this thesis is to develop a phenomenological-based model to simulate the physico-chemical interactions that occur during the injection of viscosity reducing nanofluids in heavy oil reservoirs.

First, the theoretical foundations associated with the phenomena involved in heavy oil, asphaltene content and nanoparticles are presented. The proposed model considers the transport, transfer and surface phenomena during the nanofluid injection and at the late stage of production. The strategy applied for solving the set of differential and partial equations that compose the mathematical model is the finite volume method (FVM). Then, the solution of the resulting system of non-linear equations is obtained by Newton's method.

The validation of the model is based on experimental tests carried out at the Universidad Nacional de Colombia. According to the results obtained in this work, the proposed conceptual and mathematical model represent well the phenomena related to the use of viscosity reducing nanofluids in heavy crude oil deposits. Thus, the up-scaling of flow conditions is performed from laboratory tests to reservoir conditions. Finally, the simulation of different prediction schemes in a single-well model in cylindrical coordinates are performed, where the sensitivities of the model variables are studied.

Keywords: Mathematical Modeling, Reservoir Simulation, Heavy Oil, Nanoparticles, Viscosity Reduction, Asphaltenes Adsorption, Porous Media.

Contenido

Resumen	ix
Abstract	xi
Lista de figuras	xv
Lista de tablas	xvii
1. Introducción	1
1.1. Crudos pesados	2
1.2. Nanotecnología en la industria del petróleo	3
1.3. Revisión de literatura	5
2. Marco teórico	11
2.1. Asfaltenos y crudos pesados	11
2.2. Transporte de nanopartículas en el medio poroso	14
2.3. Adsorción de asfaltenos en la superficie de nanopartículas	18
3. Formulación matemática	21
3.1. Descripción general del modelo	21
3.2. Ecuaciones de transporte para flujo multifásico/multicomponente	24
3.3. Modelo matemático	25
3.4. Modelos de transferencia de masa	28
3.5. Evaluación de la porosidad y la permeabilidad absoluta	31
3.6. Alteración de la humectabilidad y evaluación de la permeabilidad relativa	31
4. Solución numérica	33
4.1. Formulación en volúmenes finitos	33
4.1.1. Aproximación de las integrales de volumen	34
4.1.2. Discretización de los flujos de convección y difusión	36
4.1.3. Aproximación de las integrales de tiempo	38

4.2. Sistema de ecuaciones y selección de variables principales	40
4.3. Método de solución	42
4.4. Algoritmo de solución	44
5. Resultados y análisis	47
5.1. Validación con pruebas experimentales	47
5.2. Escalado a condiciones de yacimiento	56
5.3. Simulación a escala de pozo	59
6. Conclusiones	65

Lista de figuras

1.1. El uso de la nanotecnología en la industria del petróleo	4
2.1. Esquema de separación de las diferentes fracciones de crudo pesado	13
2.2. mecanismos principales para el filtrado de partículas solidas	15
2.3. Transporte de nanopartículas por advección.	16
2.4. Retención de las nanopartículas en el medio poroso.	18
3.1. Interacción del nanofluido con la fase oleica	22
3.2. Adsorción de asfaltenos sobre la superficie de la nanopartícula.	22
3.3. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento	32
4.1. Malla ortogonal uniforme.	36
4.2. Representación de la integral de una función como el área bajo la curva.	38
4.3. Aproximación de la integral de una función	39
4.4. Interpretación geométrica del método de Newton.	43
5.1. Representación del núcleo como malla de simulación.	48
5.2. Cambio de viscosidad en función de la dosificación de nanofluido	49
5.3. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento	49
5.4. Efecto del numero de bloques en factor de recobro simulado.	50
5.5. Curva de recobro experimental y simulada, antes y después del tratamiento.	51
5.6. Permeabilidad efectiva al aceite después del tratamiento.	51
5.7. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la segunda etapa de la prueba. . .	52
5.8. Cambios de la porosidad y la permeabilidad absoluta en el núcleo durante la segunda etapa de la prueba.	52
5.9. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la tercera etapa de la prueba. . .	53
5.10. Distribución de asfaltenos adsorbidos en el núcleo durante la tercera etapa de la prueba.	54
5.11. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la quinta etapa de la prueba. . . .	55

5.12. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la sexta etapa de la prueba.	56
5.13. Viscosidad del crudo durante la sexta etapa de la prueba.	57
5.14. Escalamiento de malla a condiciones de yacimiento.	58
5.15. Escalamiento de malla a condiciones de yacimiento.	59
5.16. Representación del pozo como malla de simulación.	60
5.17. Distribución de nanopartículas al interior de la formación durante la etapa de inyección.	61
5.18. Distribución de nanopartículas al interior de la formación durante la etapa de producción.	62
5.19. Producción de crudo y agua, antes y después de la estimulación.	62
5.20. Viscosidad del crudo producido a condiciones de yacimiento.	63
5.21. Incremento en la producción acumulada de crudo.	64

Lista de tablas

1.1. Clasificación del crudo a partir de su °API y viscosidad.	3
3.1. Distribución de componentes en cada una de las fases del modelo.	23
5.1. Etapas prueba de laboratorio.	48
5.2. Información del núcleo y condiciones de la prueba.	48
5.3. Cinética de adsorción de asfaltenos en nanopartículas de Alúmina.	49
5.4. Parámetros del modelo de retención de nanopartículas.	50
5.5. Estrategia de escalamiento de laboratorio a campo.	57
5.6. Escalamiento de propiedades de laboratorio a campo.	58
5.7. Etapas del escenario de estimulación a escala de pozo.	59
5.8. Información del pozo y condiciones de la estimulación.	60
5.9. Sensibilidad de los principales parámetros del modelo.	64

Capítulo 1

Introducción

La disminución de nuevos descubrimientos de petróleo en los últimos años y el constante aumento en el uso de combustibles fósiles, impulsan en gran medida el uso de técnicas de recobro mejorado de petróleo (EOR) al rededor del mundo. Actualmente la producción de crudo a partir de técnicas EOR se aproxima a 3 *MMBD*, representando aproximadamente el 3.5 % de la producción diaria a nivel mundial (Chen et al., 2017). La disponibilidad cada vez mas limitada de yacimientos convencionales ha llevado a la necesidad de mejorar las técnicas de recuperación en yacimientos de crudo pesado y extra pesado. Comparado con la explotación de yacimientos de petróleo convencional, la extracción de crudo pesado es más compleja debido a las propiedades del mismo, tales como la alta viscosidad, baja movilidad y el alto contenido de carbono/hidrógeno (Guo et al., 2016).

El crudo pesado se define como un hidrocarburo altamente viscoso que no fluye fácilmente hacia el pozo en condiciones normales del yacimiento, dicho de otra forma, es más difícil de recuperar a partir de las técnicas de recobro convencional. Se ha identificado que el mecanismo clave para la recuperación efectiva en campos de crudo pesado es la disminución en la viscosidad, mejorando así la movilidad de la fase (Franco et al., 2013). Sin embargo, la producción de crudo depende de numerosos factores, tales como la geometría del yacimiento (espesor de la formación y continuidad del medio); presión y profundidad de la formación; tipo de roca y permeabilidad; propiedades del fluido y saturación de los mismos; existencia de fracturas que mejoren la conductividad de la formación; número de pozos, entre otros (Speight, 2009).

Normalmente, la producción en un yacimiento se divide en tres etapas: recuperación primaria, recuperación secundaria y recuperación terciaria o EOR. En yacimientos de hidrocarburos pesados, frecuentemente el recobro primario y secundario no son el enfoque principal de la recuperación. Más del 90 % de aceite original *in situ* permanece luego de la etapa de producción primaria o en frío. Por

otro lado, técnicas de recuperación secundaria como la inyección de agua o gas se han llevado con éxito en algunos yacimientos de hidrocarburos pesados, donde se reporta un recobro entre el 2 - 20 % del aceite original en sitio (Speight, 2013b).

Las formaciones de crudo pesado, donde la viscosidad del aceite es bastante alta y la movilidad es reducida, son las principales candidatas para EOR. Las técnicas EOR se dividen principalmente en técnicas de recobro térmico y de recuperación en frío. El recobro térmico se realiza tanto en yacimientos convencionales y no convencionales, éste se basa principalmente en la reducción de la viscosidad del crudo a partir de calor introducido a la formación para mejorar la movilidad en el yacimiento (Satter & Iqbal, 2016). Las técnicas de recobro no térmico se clasifican en técnicas de desplazamiento miscible e inmisible, de estimulación con químicos, estimulación mecánica y otras. El recobro no térmico tiene como objetivo mejorar propiedades físico químicas de la formación y los fluidos presentes. Entre éstas, reducir la tensión interfacial entre fluidos, reducir la viscosidad del crudo, alterar la humectabilidad y mejorar la conductividad del medio poroso.

Recientemente, el uso de nanofluidos como técnica EOR en yacimientos de crudo pesado ha demostrado resultados altamente prometedores. Ésta técnica consiste en inyectar las nanopartículas en un nanofluido de base oleica que es altamente miscible con el crudo de la formación. La nanopartícula gracias a su relación área superficial/volumen tiene una alta capacidad de adsorción de compuestos pesados (asfaltenos), lo cual genera una reducción de las fuerzas de interacción entre moléculas del crudo y, por ende, se origina una disminución en la viscosidad (Franco et al., 2013). La efectividad y perdurabilidad de estos tratamientos depende esencialmente de dos factores, la capacidad de captura y la retención en el medio poroso de las nanopartículas.

1.1. Crudos pesados

Actualmente las reservas de crudo pesado superan las reservas de crudo convencional en el mundo. Países como Estados Unidos, Canadá, Venezuela y Rusia poseen grandes reservas de crudo pesado. Sin embargo, en países como Estados Unidos solamente el 2 % de la producción total de hidrocarburos proviene de estas reservas (Speight, 2016). Desde el punto de vista económico, la explotación de crudo pesado es más costosa comparada con la producción de crudo convencional, no obstante, el margen de ganancia costo/producción sigue siendo importante y positivo para la industria. Teniendo en cuenta la creciente demanda de energía para los años futuros, la explotación de hidrocarburos pesados es actualmente un tema importante en la industria petrolera.

Un crudo pesado es una mezcla de compuestos orgánicos de alto peso molecular integrado por cadenas de hidrocarburos con al menos 60 átomos de carbono (Guo et al., 2016). Es ampliamente aceptado que se adopte la gravedad específica y la viscosidad como dos estándares para clasificar el crudo liviano, pesado y extra pesado, como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación del crudo a partir de su °API y viscosidad. Adaptado de Guo et al. (2016)

	°API	Viscosidad (<i>cP</i>)	Densidad (kg/m^3)
Liviano	> 22	< 100	< 934
Pesado	10 – 22	> 100	934 – 1000
Extra pesado	< 10	> 10,000	> 1000

La gravedad específica es medida en unidades del *American Petroleum Institute* (°API); cuanto menor sea la °API de un crudo, mayor es su gravedad específica. La viscosidad del crudo es medida en centipoise (*cP*), esta es una medida de la resistencia al flujo del crudo; cuanto mayor sea su valor, mayor será la viscosidad del fluido (Guo et al., 2016).

1.2. Nanotecnología en la industria del petróleo

La nanotecnología es un campo moderno de la ciencia que se enfoca en el diseño, caracterización, producción y aplicación de diversos materiales de escala nanométrica (nanoescala) (Cheraghian & Hendraningrat, 2016a). Esta escala, hace referencia a dimensiones comprendidas entre 1 y 100 *nm*. Inicialmente la idea fue introducida por Feynman en 1959. Gracias a sus características y ventajas, los nanomateriales son utilizados en áreas tanto científicas como ingenieriles (Barron, 2008). Novedosos materiales nanoestructurados pueden servir como aditivos a otros materiales convencionales, brindando una mejora en propiedades específicas como la elasticidad, conductividad térmica, y resistencia (Zhang, 2012). En especial dos características de las nanopartículas las hacen atractivas para su uso: su tamaño y la habilidad de manipular su comportamiento (Kapusta et al., 2011).

En la industria de los hidrocarburos, la investigación en nanotecnología ha incrementado rápidamente y se espera un gran progreso en la aplicación y uso de nanomateriales en diversas áreas de la cadena productiva del gas y del petróleo (Cheraghian & Hendraningrat, 2016a). Exploración de yacimientos, completamiento y perforación de pozos, producción y recobro mejorado de crudo, son algunas de las áreas de la industria donde actualmente la nanotecnología es de gran aplicación (Bera & Belhaj, 2016).

En la exploración de yacimientos, se pueden inyectar nanosensores y nanocompuestos capaces

de detectar ciertas propiedades de los fluidos *in situ* y de la roca yacimiento. En completamiento y perforación de pozos, el uso de nanopartículas en operaciones de cementación incrementa la resistencia del cemento usado (Zhang, 2012). En la producción y recobro mejorado de crudo, existe una amplia variedad de nanopartículas que pueden ser consideradas dependiendo de la función que deban cumplir. Éstas se adicionan a un fluido base de inyección dando origen a los llamados nanofluidos (Cheraghian & Hendraningrat, 2016a). La Figura 1.1 resume las aplicaciones de la nanotecnología en la industria del petróleo y gas.

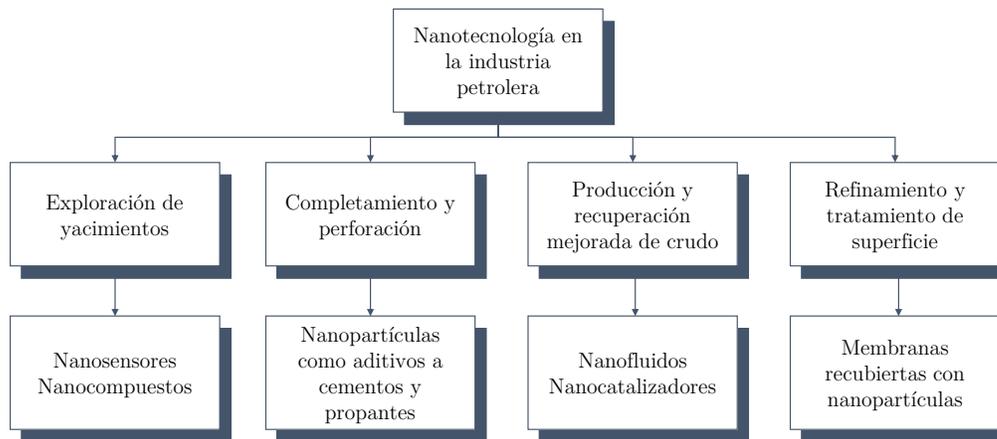


Figura 1.1. El uso de la nanotecnología en la industria del petróleo. Adaptado de Cheraghian & Hendraningrat (2016a)

En lo referente a la recuperación mejorada de crudo la nanotecnología ha conducido al entendimiento de los mecanismos y fuerzas involucrados en los fenómenos interfaciales presentes en el medio poroso (Kapusta et al., 2011). Se ha demostrado que los nanofluidos tienen el potencial de mejorar mecanismos relevantes de producción de petróleo, por lo que se le considera como un método alternativo de recobro mejorado en la última década (Cheraghian & Hendraningrat, 2016b).

A través del uso de nanopartículas, se mejora tanto la movilidad como las propiedades del fluido base de inyección (reología, tensión superficial, modificador de humectabilidad, entre otras) (Kapusta et al., 2011). Los nanofluidos se diseñan de acuerdo al objetivo que se requiera cumplir en yacimiento, o lo que se denomina su funcionalidad. La funcionalidad de la nanopartícula está relacionada con el tipo de actividad superficial que esta posee. Para cambiar la actividad superficial de una nanopartícula, ésta es tratada o funcionalizada a través de la imposición de capas adicionales, haciéndola compatible a un tipo de fuerzas intermoleculares definido (Cheraghian & Hendraningrat, 2016b).

1.3. Revisión de literatura

La nanotecnología ofrece amplias soluciones a diferentes problemas industriales, por este motivo, los investigadores han sido atraídos por la nanotecnología para plantear posibles soluciones a problemas en la industria de los hidrocarburos. El uso de soluciones basadas en nanotecnología ha sido aplicado con éxito en áreas de trabajo como la caracterización de yacimientos, perforación y completamiento de pozos, aseguramiento de flujo, operaciones de estimulación y técnicas de recobro mejorado. En la mayoría de los casos, las nanopartículas son usadas para mejorar las propiedades del fluido de estimulación, alterar la humectabilidad del medio, reducir la tensión interfacial y facilitar la adsorción de químicos en la superficie de la matriz (Bera & Belhaj, 2016).

En la temática de alteración de la humectabilidad en recobro mejorado, Zhang et al. (2009) estudio experimentalmente la aplicación de suspensiones acuosas de nanopartículas de sílice con superficie modificada para la estabilización de emulsiones aceite/agua y el transporte de éstas en el medio poroso. Los resultados muestran una buena estabilidad de la emulsión con tamaños de burbuja entre 2 y 4 μm , además de una mejora en el recobro del crudo atrapado. Ju & Fan (2009) estudiaron la eficiencia del uso de nanopartículas de silicio policristalino hidrofílicas como modificadores de humectabilidad. La adsorción de las nanopartículas en la superficie mostró cambios en la preferencia de la matriz a ser mojada, pasando de un medio humectable al aceite a un medio humectable al agua.

Li & Torseater (2015) estudiaron la alteración de la humectabilidad en un sistema originalmente mojado al aceite con partículas de sílice nanoestructuradas y nanopartículas coloidales de sílice, en ambos casos de carácter hidrofílico. Nuevamente los resultados muestran que la alteración de la humectabilidad es función de la concentración de nanopartículas en la superficie, se evidencio que a altas concentraciones de nanopartícula la superficie se hace más humectable al agua. Las pruebas de transporte muestran que en las partículas de sílice nanoestructuradas el fenómeno de adsorción y retención es más significativo, mientras que las nanopartículas coloidales no tienen una adsorción notable. Además, una alteración de la permeabilidad fue observada con partículas nanoestructuradas, por el contrario, la inyección con nanopartículas coloidales dispersas mantiene el núcleo más permeable. Cao et al. (2015) realizó experimentos de laboratorio para evaluar el efecto del pH en la humectabilidad usando cloruro de sodio y borato de sodio a diferentes concentraciones. Además, nanofluidos con nanopartículas de sílice, circonio y alúmina también fueron evaluados. Los resultados muestran que las soluciones iónicas y los nanofluidos son estables a altas temperaturas y son eficientes incluso a bajas concentraciones.

Autores como Suleimanov et al. (2011) han estudiado ese uso de nanofluidos para reducir la

tensión interfacial entre las fases agua/aceite, realizando pruebas experimentales usando una solución de base acuosa con agentes tensoactivos y nanopartículas de metales ligeros no ferrosos. Los resultados mostraron que el uso del nanofluido permitió una reducción de la tensión interfacial entre la fase oleica y acuosa, con reducciones hasta del 90 %. Por otro lado, Roustaei et al. (2012) y Hendraningrat & Shidong (2012) evaluaron el uso de nanopartículas hidrofílicas de sílice en medios humectables al agua. Los resultados mostraron que el uso del nanofluido generó una reducción de la tensión interfacial, alteraciones de la humectabilidad y adsorción de las nanopartículas generando disminuciones en la permeabilidad del medio. De nuevo Hendraningrat et al. (2013) evaluaron el uso de nanofluidos en núcleos de baja y alta permeabilidad, en rangos de 9 mD a 400 mD. Para la prueba se usó un crudo de 38 °API y tres concentraciones de nanofluido 0.01, 0.05 y 0.1 wt % con salmuera sintética. Los resultados mostraron un incremento del 4–5 % en el recobro incremental comparado con el desplazamiento únicamente de salmuera. Matroushi et al. (2015) y Moradi et al. (2015) usaron nanopartículas de sílice en la inyección alternada de agua/gas (WAG) para núcleos originalmente humectables al aceite. La reducción interfacial y modificación de humectabilidad mostraron un recobro incremental cercano al 20 % comparado con el WAG original.

Recientemente, trabajos de laboratorio muestran que la adsorción de nanopartículas reduce considerablemente la adsorción de químicos en la superficie de la formación. Entre estos, Esmaeilzadeh et al. (2011) estudian la adsorción de tensoactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos sobre roca carbonatada en presencia de nanopartículas de ZrO_2 . Los resultados concluyen que el uso de nanopartículas mejora la retención del químico en la interfaz fluido/fluido disminuyendo la adsorción en la interfaz solido/liquido. En un estudio más reciente ShamsiJazeyi et al. (2014) reportan que el uso de nanopartículas sintetizadas cubiertas con polímeros disminuye la adsorción del químico en la matriz. Las nanopartículas son sintetizadas con la misma carga superficial de la roca generando que la adsorción del producto químico generalmente se reduzca debido a la repulsión entre las mismas cargas de la roca y las moléculas de productos químicos inyectados.

Por otro lado, Yu et al. (2012) investigaron el comportamiento de la adsorción y el transporte de nanopartículas de sílice introduciendo 5000 ppm de forma dispersa en tres medios porosos diferentes: arenisca, piedra caliza y dolomita. Los resultados indicaron que el equilibrio de adsorción en arenisca, caliza y dolomita fue de 1.272 mg/g, 5.501 mg/g y 0 mg/g, respectivamente. Como conclusiones importantes, se observó a partir de los resultados que las nanopartículas de sílice pueden pasar fácilmente a través del núcleo de arenisca sin cambiar la permeabilidad. Además, se encontró que la baja adsorción de las nanopartículas en arenisca se debe a la presencia de arcillas en el núcleo. Conocer de manera detallada la interacción del nanofluido con la formación influye en la viabilidad

económica de la recuperación del crudo. Por esta razón, Zabala et al. (2013) evaluaron en núcleos a condiciones de yacimiento el uso de nanofluidos con nanopartículas de alúmina para la adsorción de asfaltenos en crudo volátil. Los resultados mostraron una mejora en la permeabilidad efectiva del aceite, pasando de 0.09 mD a 6.03 mD, dando paso a la aplicación en campo. Los resultados de campo muestran un incremento considerable en la producción de petróleo y gas, cerca de 100.000 *bbls* en crudo acumulado durante cuatro meses.

Recientemente diversos autores han estudiado la afinidad que tienen algunos tipos de nanopartículas hacia la adsorción de asfaltenos. Franco et al. (2012) estudiaron el equilibrio cinético y termodinámico de la adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de óxido de níquel soportadas sobre alúmina nanoparticulada a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones. Los resultados mostraron que este tipo de nanopartículas alcanzan en tiempos relativamente cortos la adsorción completa de asfaltenos (un tiempo aproximado a los 2 minutos), alcanzando una adsorción de en un rango de 150 a 2000 *mg/L* en condiciones estáticas a temperaturas de 25, 40, 55 y 70 °C. Por su parte Tarboush & Husein (2012), presenta una metodología para preparar nanopartículas de NiO *in situ*. Los resultados mostraron que la nanopartícula preparada *in situ* tiene una capacidad más alta de adsorción de asfaltenos, hasta de 2.8 *g asfalteno/g nanopartícula*, compara con una nanopartícula convencional de NiO. Por otro lado, Taborda et al. (2016) evalúa el efecto de nanopartículas de alúmina, sílice y sílice ácida, como reductores de viscosidad en crudos pesados mediante adsorción de asfaltenos C7+ y ensayos de agregación. Los resultados experimentales mostraron que concentraciones hasta de 10.000 *ppm* reducen la viscosidad hasta en un 90 %, en comparación con el crudo original. Además, pruebas de desplazamiento en núcleos a condiciones de yacimiento fueron llevadas a cabo por los autores, encontrando que el uso de nanopartículas mejora la movilidad del crudo y aumenta el factor de recobro hasta en un 16 %.

En el modelamiento de la retención y el transporte de nanopartículas en el medio poroso, diferentes modelos han sido planteados para representar de manera matemática el comportamiento de las cargas superficiales presentes tanto en la nanopartícula como en la superficie de la matriz. Yu et al. (2010) modelaron numéricamente el efecto del cloruro de potasio en el transporte y retención de nanopartículas de carbono en medios porosos. Los resultados fueron validados con pruebas experimentales realizadas en núcleos de dolomita y arenisca a concentraciones de 0.01 wt % y 0.1 wt % de KCl, mostrando que hasta el 75 % y el 40 % de nanopartículas pueden ser recuperadas, respectivamente. Por otro lado Ahmadi et al. (2011), estudiaron mediante modelamiento matemático y de manera experimental el recubrimiento del medio poroso con nanopartículas de óxido de magnesio, silicio y alúmina. El objetivo era determinar mediante la prueba de potencial zeta cuál de estos nanomateriales

tiene mejor desempeño de recubrimiento. Posteriormente Zhang (2012) y Murphy (2012), presentan una revisión detallada de modelos de transporte y retención de nanopartículas en medios porosos. Entre estos se encuentra el modelo de transporte aleatorio en tiempo continuo, modelo de filtración de coloides base y modificado, modelo cinético de adsorción de Langmuir, modelo de doble paso, modelo de doble sitio y modelo de doble tasa, cada uno con sus respectivas ventajas, desventajas y suposiciones.

En otro trabajo de modelamiento, You et al. (2012) plantea un modelo analítico para el transporte y retención del flujo en suspensión para diferentes tamaños de partícula en formaciones de hidrocarburos. El modelo matemático planteado representa satisfactoriamente los resultados medidos en pruebas de laboratorio. En otra investigación Habibi et al. (2012), modelaron matemáticamente núcleos de arenisca mojados por nanofluido de óxido de magnesio. Ellos proponen un modelo de empaque elemental unitario (UBE) para describir el comportamiento de las nanopartículas en medios porosos finos. Por otro lado Singh et al. (2012), presentan un trabajo de simulación numérica, modelando la aplicación de nanopartículas para el mejoramiento en el almacenamiento de CO₂ en un acuífero salino. Los resultados de la simulación mostraron que la adición de nanopartículas al CO₂ inyectado mejora la eficiencia de barrido en comparación con la inyección únicamente de CO₂. Además, la simulación numérica demostró que la nanopartícula con CO₂ mejora la mezcla conectiva reduciendo la saturación de gas en algunas regiones de la formación.

El-amin et al. (2012), plantearon un modelo matemático para modelar el transporte de nanopartículas en un medio poroso con presencia de aceite y agua, incluyendo fenómenos gravitacionales, fuerzas capilares y difusión Browniana. Nuevamente El-Amin et al. (2013) modelaron el comportamiento de la inyección de nanopartículas en operaciones de recobro mejorado de crudo, contemplando el efecto de la nanopartícula en las propiedades de las fases presentes en la formación. Posteriormente Odedele (2014), proporciono un modelo matemático para el transporte de nanopartículas de base acuosa en operaciones de recobro mejorado de petróleo. Los resultados y el análisis del transporte de las nanopartículas indicaron que tienen potenciales eficiencias para alterar la humectabilidad y reducir la tensión interfacial para mejorar la movilidad del crudo. Pocos estudios de simulación a escala de campo han sido reportados, entre estos Zhang et al. (2016) evaluó el uso de agua mejorada con nanopartículas para aumentar la eficiencia del fluido inyectado, generando cambios en humectabilidad y reducción en la tensión interfacial. Simulaciones numéricas en software comercial como CMG y Eclipse fueron realizadas para determinar el comportamiento de surfactantes, agua de baja salinidad y aditivos con nanofluidos para mejorar el rendimiento de las operaciones tipo WAG. Principalmente la presión capilar y la permeabilidad relativa juegan un papel importante en el modelamiento de este

tipo de procesos.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo, se presentan los fundamentos teóricos asociados a los fenómenos involucrados en el recobro mejorado de petróleo usando nanopartículas como agentes reductores de viscosidad. En la primera sección se exponen los conceptos asociados a crudos pesados y su contenido de asfaltenos, y a su vez, la relación de los asfaltenos con la viscosidad del crudo. En la segunda sección, se consigna la teoría asociada al transporte y la retención de nanopartículas en medios porosos saturados. Adicionalmente se hace una descripción de los modelos planteados por diversos autores y las hipótesis planteadas en cada una de ellos. Finalmente, en la última sección se aborda el componente teórico en las dinámicas de adsorción de los asfaltenos en las nanopartículas.

2.1. Asfaltenos y crudos pesados

Un crudo pesado es una mezcla de compuestos orgánicos de alto peso molecular integrado por cadenas de hidrocarburos con al menos 60 átomos de carbono. De acuerdo a la polarizabilidad y la polaridad de los mismos, se pueden clasificar en cuatro grupos como sigue: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los saturados comprenden fracciones no polares entre las que se incluyen hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos. La fracción de aromáticos que contienen uno o más anillos son relativamente polarizables, mientras que las resinas y los asfaltenos son compuestos polares del crudo, siendo estos últimos el componente principal del crudo pesado ?.

Convencionalmente, los asfaltenos se definen como la fracción de crudo que es insoluble en parafinas de bajo peso molecular, tales como n-heptano o n-pentano, entretanto son solubles en hidrocarburos aromáticos ligeros tales como tolueno, piridina o benceno (Joshi et al., 2001). Desde un punto de vista más riguroso y acorde con la química orgánica, los asfaltenos son moléculas compuestas de anillos poli-aromáticos y heterocíclicos con ramificaciones laterales. De igual forma se les asocia

con compuestos inorgánicos tales como sulfuro y nitrógeno y otros metales como níquel y vanadio (Bai & Bai, 2010). Todos los tipos de crudo contienen cierta cantidad o fracción de asfaltenos, pero no todos presentan el mismo grado de impacto en cuanto a la precipitación y depositación de estos componentes pesados debido a su solubilidad.

La solubilidad de los asfaltenos en el crudo hace referencia a la capacidad que tiene el crudo de mantener los asfaltenos en suspensión, evitando su agregación y posterior precipitación del componente. Esta solubilidad o estabilidad de los asfaltenos depende de diversos factores como condiciones termodinámicas de presión y temperatura y composición del crudo en el cual están inmersos. Generalmente, la solubilidad es altamente dependiente de la composición del crudo, levemente dependiente de los cambios en presión y muy levemente dependiente de los cambios en temperatura (Ahmed, 2007). Los asfaltenos tienden a permanecer en suspensión coloidal a condiciones de presión y temperatura inicial de la formación. Sin embargo, cambios en composición, presión y temperatura durante el recobro primario pueden llegar a desestabilizar el equilibrio inicial de los asfaltenos en suspensión (Ahmed, 2007). Además, se ha reportado que ciertas operaciones de EOR generan condiciones de flujo adversas (mezcla de fluidos), especialmente en operaciones de inyección de gas.

Algunos crudos presentan problemas asociados a la precipitación y posterior depositación en las diferentes etapas de transporte y puesta del crudo en superficie. La precipitación de asfaltenos puede ocurrir tanto en la formación, como en las paredes del pozo, durante el transporte a través de las líneas de producción y en las plantas de tratamiento o separación de crudo; todo depende del comportamiento termodinámico dentro del sistema multicomponente. En cuanto a las variaciones de presión, la precipitación de asfaltenos es observada dentro de un rango por encima del punto de burbuja, en donde la presión disminuye a condiciones isotérmicas. La máxima cantidad de asfaltenos precipitados se da en las cercanías del punto de burbuja. Las variaciones de temperatura tienen efectos más complejos en el comportamiento de los asfaltenos, y se presentan desde fondo a pozo, hasta sistemas de transporte en superficie (Darabi, 2014). Todavía no existe un consenso general acerca de los mecanismos de precipitación de asfaltenos. Sin embargo, se han propuesto distintos modelos termodinámicos con el fin de representar y predecir la cantidad de precipitados, su incremento y evolución con presión y temperatura. Entre estos se pueden identificar cuatro tipos de modelos termodinámicos de precipitación de asfaltenos: (1) Modelo de solubilidad, (2) Modelo de sólidos, (3) Modelo coloidal, y (4) Modelo de micelización (Mousavi-Dehghani et al., 2008).

Una de las teorías más aceptadas, pero ampliamente discutida, explica que la solubilidad de los asfaltenos se basa en que su estabilidad depende fuertemente de la cantidad de resinas que recubren la superficie polar de las macromoléculas de los asfaltenos, evitando que estas tengan proximidad

con otras macromoléculas de asfaltenos. La asociación de los asfaltenos comienza, cuando esta capa de resinas se rompe y las fuerzas intermoleculares entre asfaltenos empiezan a ser predominantes (Whitfield, 2015). Este fenómeno induce la agregación de moléculas, originando un crecimiento significativo hasta formar agregados. Ya que los crudos pesados contienen una fracción considerable de resinas, los asfaltenos durante la etapa de producción no necesariamente representan un problema, ya que se encuentran en un estado soluble. Estas resinas son consideradas como disolventes naturales de los asfaltenos, que evitan su agregación y los estabilizan (Mousavi et al., 2016).

Uno de los métodos de caracterización del crudo es el análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, y Asfaltenos). En este análisis el crudo es separado en los cuatro componentes principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. La cantidad de cada uno de ellos es reportada como un porcentaje de la cantidad total. En ocasiones el análisis SARA presenta información acerca del contenido de heteroátomos como nitrógeno (N), oxígeno (O), sulfuros (S) y elementos metálicos, especialmente en el caso de los asfaltenos (Guo et al., 2016; Muraza & Galadima, 2015). El esquema de separación y la secuencia de obtención de las fracciones constituyentes del crudo se muestra en la Figura 2.1.

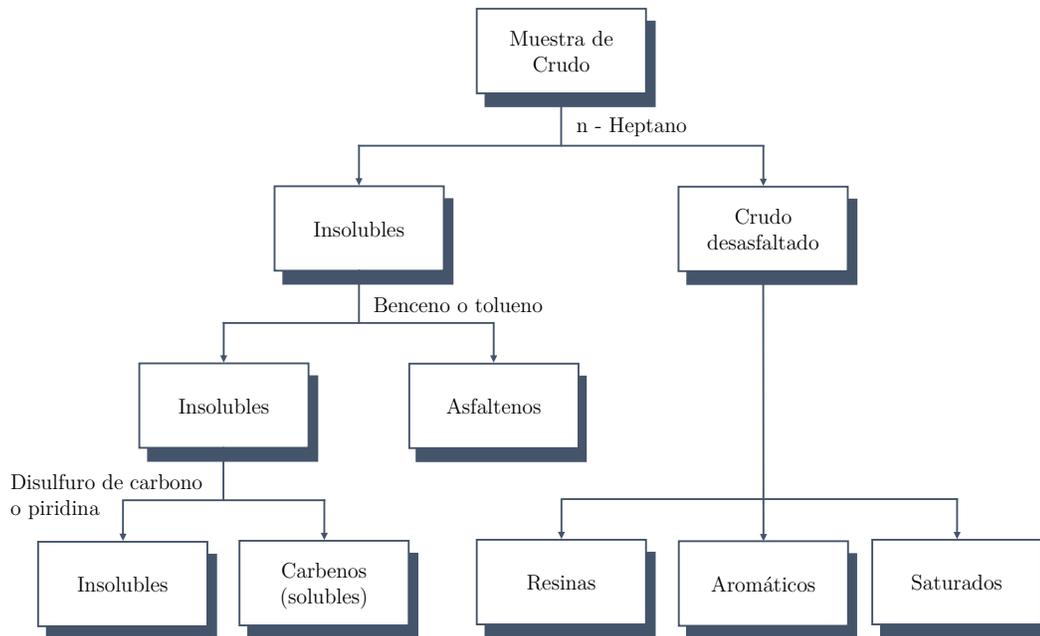


Figura 2.1. Esquema de separación de las diferentes fracciones de crudo pesado. Adaptado de Speight (2013a).

A partir del análisis SARA se obtiene uno de los principales parámetros de caracterización del crudo, el índice de inestabilidad coloidal (CII por sus siglas en inglés). Este índice es una razón de

los componentes inestables del crudo sobre los componentes estabilizadores, este se calcula como:

$$CII = \frac{S + As}{R + Ar} \quad (2.1)$$

donde S es el porcentaje de saturados, As es el porcentaje de asfaltenos, R es el porcentaje de resinas y Ar es el porcentaje de aromáticos. Si el índice supera la unidad, existe una mayor probabilidad de tener inconvenientes de precipitación de asfaltenos, esto debido a que existe una menor cantidad de compuestos que solubilizan a los asfaltenos presentes en el crudo (Bai & Bai, 2010).

La composición química del crudo determina sus propiedades de flujo y su comportamiento de fases. Como se había mencionado anteriormente, las propiedades de flujo son un factor importante en la recuperación, puesta en superficie y transporte del hidrocarburo. En concreto el contenido de componentes pesados como los asfaltenos tiene efectos considerables en el comportamiento de la viscosidad en el crudo pesado (Mullins, 2007). Existe una fuerte relación entre la viscosidad del crudo y la fracción volumétrica de cada componente determinado por el análisis SARA. Normalmente, la viscosidad de los crudos pesados aumenta con el contenido de asfaltenos y resinas, los compuestos de mayor peso molecular (Ilyin et al., 2016).

Estudios muestran que la viscosidad del crudo es altamente dependiente de la fracción volumétrica, las estructuras químicas y las propiedades fisicoquímicas del asfalteno que contiene, siendo estos los componentes más pesados del crudo (Luo & Gu, 2007). Entender el fenómeno asociado a la viscosidad del crudo permite diseñar de manera más eficiente las técnicas de recuperación aplicadas, reduciendo el capital invertido y los costos de la operación.

2.2. Transporte de nanopartículas en el medio poroso

El transporte de material particulado en medios porosos (llamado por algunos autores como partículas coloidales), fue estudiado por McDowell-Boyer et al. (1986). La teoría concebida en este estudio es llamada teoría de filtración coloidal, en donde se proponen tres mecanismos principales para el filtrado de partículas sólidas: filtración superficial, filtración mecánica y filtración fisicoquímica. La aparición de cada mecanismo depende del tamaño de la partícula. La filtración superficial se da cuando el tamaño de las partículas es comparable al tamaño medio de los granos del medio poroso, creando una capa de material debido a que las partículas no pueden penetrar en los poros y canales y por tanto se acumulan. Cuando las partículas pueden penetrar en el medio, pero algunos diámetros de los canales son inferiores al del material particulado, este material queda atrapado en esos canales o en zonas estrechas del medio poroso. Por otro lado, si las partículas tienen diámetros característicos muy

inferiores al diámetro de los canales, la filtración por procesos fisicoquímicos, es la única responsable de la retención. La Figura 2.2 presenta esquemáticamente estos procesos de filtración.

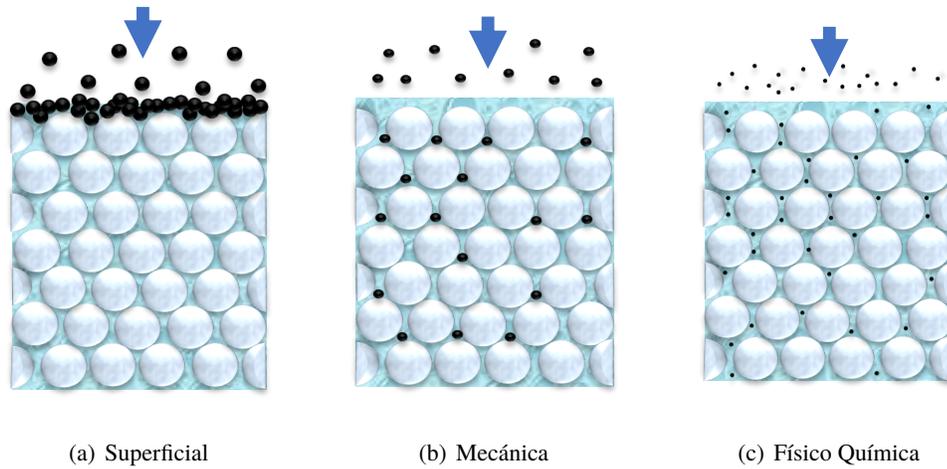


Figura 2.2. Mecanismos principales para el filtrado de partículas solidas. Adaptado de Zhang (2012)

Para describir el transporte y la filtración de partículas coloidales a través de un medio poroso (ya sean nanopartículas o cualquier otro material de dimensiones similares), se han empleado principalmente dos enfoques. El primero de ellos es el enfoque Lagrangiano, que se basa en el análisis de la trayectoria que pueden tomar las nanopartículas en el medio. Por otro lado, el enfoque Euleriano utiliza balances de masa teniendo en cuenta el término de filtración o retención por procesos fisicoquímicos, donde los términos asociados a la retención son añadidos a la ecuación general de advección-dispersión (Zhang, 2012). El principal mecanismo por el cual se origina un movimiento de las nanopartículas al estar inmersas en un fluido que las transporta es el fenómeno advectivo. Este mecanismo hace referencia a un movimiento de bulto de un conjunto de partículas que siguen una dirección dada, la transferencia de momentum de la fase continua ocasionan la movilización de las nanopartículas suspendidas en el medio, como se ilustra en la Figura 2.3.

La ecuación empírica básica de filtración fue propuesta por Iwasaki et al. (1937), en donde la transferencia de las partículas desde la solución, es proporcional a su concentración instantánea:

$$\frac{dc}{dx} = -\lambda c \quad (2.2)$$

donde λ es un coeficiente de filtración y c es la concentración. Posteriormente Tufenkji & Elimelech en 2004, presentan una expresión para calcular dicho coeficiente de filtración en colectores o empaques porosos, dada por la siguiente ecuación

$$\lambda = \frac{3(1-\phi)}{2} \frac{\alpha \eta_0}{d_c} \quad (2.3)$$

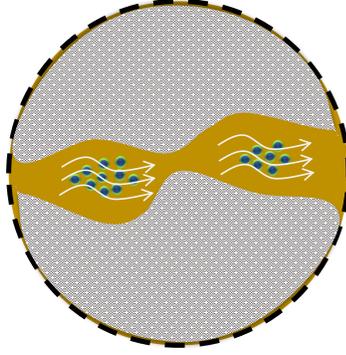


Figura 2.3. Transporte de nanopartículas por advección.

donde d_c es el diámetro del empaque, ϕ es la porosidad del empaque, α es la eficiencia de adhesión y η_0 es un parámetro empírico definido como la eficiencia de contacto del empaque.

Con base en la ecuación (2.3) se han propuesto varios modelos con diferentes modificaciones. El primer modelo introdujo el término de filtración a la ecuación general de transporte de nanopartículas, denominado como *Modelo de filtración coloidal*.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.4)$$

donde D es el coeficiente de dispersión, v_p es la velocidad intersticial, s es la cantidad adsorbida de nanopartícula y ρ_b es la densidad del medio poroso. El segundo término del primer miembro izquierdo de la ecuación (2.4) se conoce como el término de filtración, el cual se puede expresar como

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_{dep} c \quad (2.5)$$

donde k_{dep} es el coeficiente de la tasa de depositación de nanopartículas.

Otro de ellos, es el *Modelo de filtración coloidal con factor de retardo* propuesto por He et al. en 2009, cuya formulación matemática es la siguiente:

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_d}{\phi}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial c}{\partial x} - k_{dep} c \quad (2.6)$$

donde K_d es el coeficiente de distribución de nanopartículas entre el sólido y la fase continua.

El *Modelo de filtración coloidal con sitios de bloqueo* propuesto por Cullen et al. en 2010 modifica el modelo de filtración coloidal base añadiendo un término que restringe la capacidad de filtración del medio. El término de retención modificado se expresa como

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_{dep} \left(1 - \frac{s}{s_{max}}\right) c \quad (2.7)$$

donde la cantidad máxima retenida viene dada por

$$s_{max} = 19.6 \left[\left(\frac{v_p d_p}{D} \right)^{1.3} \frac{d_c}{d_M} \right]^{-1.2} k_{dep} \left(1 - \frac{s}{s_{max}} \right) c \quad (2.8)$$

donde d_M es el diámetro medio de los granos de arena y d_p es el diámetro de partícula.

El **Modelo de filtración coloidal modificado con separación** corrige la no reversibilidad de la teoría coloidal de filtración añadiendo un término para dar cuenta de la separación de nanopartículas de las paredes, poros y canales del medio poroso. Este modelo fue propuesto por Bradford et al. (2002), y la corrección al término de retención esta dada por

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_{dep} c - \frac{\rho_b}{\phi} k_{det} s \quad (2.9)$$

donde k_{det} se conoce como el coeficiente de separación.

Adicionalmente, Wang et al. en 2008 presentó su **Modelo de filtración coloidal modificado con separación y sitios de bloqueo** con el propósito general de acoplar los dos anteriores modelos en uno solo. Así, el término de retención en la ecuación (2.4) se modela como

$$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = k_{dep} \left(1 - \frac{s}{s_{max}} \right) c - \frac{\rho_b}{\phi} k_{det} s \quad (2.10)$$

Otros modelos para explicar la retención de nanopartículas en la superficie de la matriz, siguen un enfoque de doble sitio, tal y como propone Zhang (2012). El modelo de doble sitio considera teóricamente dos lugares en los cuales la nanopartícula puede ser retenida, dependiendo de la morfología y las fuerzas intermoleculares presentes en el medio poroso. El primer lugar denominado "Sitio irreversible o Superficie 1", hace referencia al lugar de la superficie mineral donde las nanopartículas quedan atrapadas y las fuerzas de arrastre del fluido no son suficientes altas para permitir su removilización. El segundo lugar denominado "Sitio reversible o Superficie 2", hace referencia al lugar de la superficie mineral donde las nanopartículas quedan retenidas, pero las fuerzas de arrastre del fluido y la morfología del medio permite la removilización de la nanopartícula. El proceso de retención es representado en la Figura 2.4

de la Figura 2.4 se observa que el sitio irreversible, corresponde a una morfología donde las nanopartículas queden depositadas en sus cavidades sin oportunidad de movilización. Por otro lado, el sitio reversible está expuesto a las velocidades de arrastre inducidas por las fases que se están movilizandando a su alrededor y la geometría del medio permite la movilización de la partícula. La movilización de la nanopartícula luego de que se encuentra en la superficie de la matriz se da debido a la transferencia de energía por movimiento, desde la fase que está fluyendo sobre la superficie y que circunda las

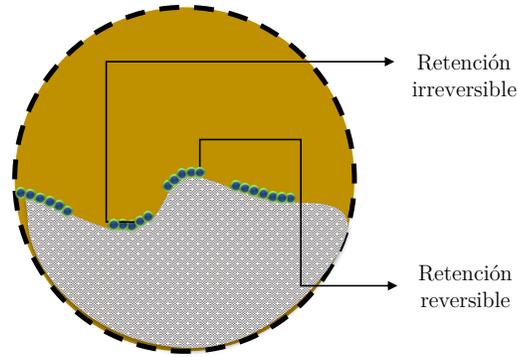


Figura 2.4. Retención de las nanopartículas en el medio poroso.

partículas que se encuentran depositadas sobre la misma. Cuando la velocidad de la fase circundante supera una velocidad crítica, el empuje que esta imprime sobre la partícula depositada supera las fuerzas gravitacionales y el esfuerzo de corte en la superficie, haciendo que esta se levante y fluya como un componente más de la fase (Solaimany-Nazar & Zonnouri, 2011).

2.3. Adsorción de asfaltenos en la superficie de nanopartículas

En un contexto general, la adsorción es un fenómeno natural originado por el posicionamiento de un adsorbato en la superficie de un adsorbente. La cantidad adsorbida depende de las condiciones a las cuales se encuentra el sistema, es decir, presión, temperatura y concentración inicial del adsorbato (GIFSMP, 2012). En la descripción de este proceso se han utilizado las isotermas de adsorción, cuya función es mostrar la relación entre la cantidad final adsorbida dada una concentración inicial del adsorbato bajo condiciones isotérmicas e isóbaras. La cantidad adsorbida está dada por (Franco et al., 2013):

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{A} V \quad (2.11)$$

donde C_0 es la concentración inicial de adsorbato, C_e es la concentración final de adsorbato, A es la superficie seca del adsorbente y V el volumen de la solución.

En el caso de adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas, el adsorbato son los asfaltenos y el adsorbente es la superficie de la nanopartícula funcionalizada. El recubrimiento superficial del nanomaterial y su superficie específica (área de superficie por unidad de masa), determina cuanta cantidad final será adsorbida. Para modelar la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de nanopartículas se han usados isotermas empíricas de Freunlich y Langmuir (Nassar et al., 2011; Franco et al., 2013). La isoterma de Freunlich está descrita por

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

donde Q_e es la cantidad de asfaltenos absorbidos sobre la superficie de la nanopartícula, C_e es la concentración de asfaltenos en equilibrio en la fase líquida que recubre la nanopartícula, K_F y n son las constantes de Freundlich. K_F es un indicador de la capacidad de adsorción y $1/n$ es un factor de intensidad de adsorción. Un valor alto de K_F sugiere una gran capacidad de adsorción, y un valor bajo de $1/n$ indica una gran fuerza de adsorción. Linealizando la ecuación (2.12) se tiene

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2.13)$$

Por otra parte, el modelo de Langmuir ha sido ampliamente usado para correlacionar datos experimentales de adsorción. Inicialmente fue desarrollado para describir el equilibrio como el punto en donde las tasas de adsorción y desorción son iguales (Nassar et al., 2011; Franco et al., 2013). La isoterma de Langmuir esta descrita por

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.14)$$

donde K_L es la constante de adsorción de Langmuir y Q_m es la cantidad máxima de asfaltenos absorbidos por unidad de área de las nanopartículas. Es importante resaltar que la isoterma de Langmuir supone una adsorción en una cubierta monocapa de forma homogénea, mientras que la isoterma de Freundlich describe una adsorción en donde la superficie del absorbente es heterogénea y donde existen lugares con niveles energéticos diferentes para la adsorción. La forma lineal de la ecuación (2.14) esta dada por

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2.15)$$

Otra variable importante en el modelamiento de la adsorción de asfaltenos en nanopartículas es la cinética a la cual ocurre la transferencia de asfaltenos de la fase líquida a la fase adsorbente. Esta cinética es un término que representa la velocidad o tasa a la cual se produce la adsorción. Existen diversas ecuaciones que buscan representar el comportamiento adsorbato-absorbente en un sistema dado, pero ampliamente se han usado los modelos de primer y de segundo orden (GIFSMP, 2012). El modelo de primer se encuentra dado por

$$\frac{dQ_e}{dt} = k_1 (Q_{eq} - Q_e) \quad (2.16)$$

donde Q_{eq} es la cantidad de asfaltenos absorbida en el equilibrio y k_1 es la constante cinética de primer orden. De igual forma, el modelo cinético de segundo orden está dado por

$$\frac{dQ_e}{dt} = k_2 (Q_{eq} - Q_e)^2 \quad (2.17)$$

Dónde k_2 es la constante cinética de segundo orden.

Capítulo 3

Formulación matemática

En la primera sección de este capítulo se presenta una descripción general del fenómeno físico al interior de la formación cuando se inyectan nanopartículas como agentes reductores de viscosidad, en operaciones de recobro mejorado de petróleo. Posteriormente, se plantean las ecuaciones básicas que describen la fenomenología presentada. Estas ecuaciones matemáticas consideran las relaciones dinámicas entre el medio poroso, el fluido y las condiciones de flujo presentadas en el sistema. El modelo matemático presentado a continuación, describe los procesos físicos de interés más importantes en el yacimiento. La formación aquí considerada incluye (1) fases fluidas o móviles (2) la matriz porosa y (3) diversos tipos de especies que pueden contener tanto las fases sólidas, como fluidas.

3.1. Descripción general del modelo

En superficie se inyecta un nanofluido que se encuentra compuesto por nanopartículas de alúmina y un fluido de base oleica (vehículo) que es totalmente miscible a condiciones de presión y temperatura de yacimiento (Zabala et al., 2016; GIFSMP, 2012). El tratamiento inyectado entra en contacto con las fases presentes en los primeros pies al interior de la cara del pozo, desplaza el agua de formación y se solubiliza con el crudo gracias a las condiciones de presión y temperatura, y a la miscibilidad que tiene con esta fase del yacimiento. Debido a esta miscibilidad, el nanofluido y el petróleo se consideran en este modelo como una misma fase al interior del yacimiento. El proceso de transporte y mezclado del nanofluido con la fase oleica se representa en la Figura 3.1.

Las nanopartículas ya dispersas en el crudo, interactúan con los asfaltenos disueltos permitiendo la adsorción de los mismos en la superficie funcionalizada de la nanopartícula. Esta adsorción se da por las fuerzas intermoleculares de atracción que existen en la superficie de las nanopartículas y los asfaltenos, como se muestra en la Figura 3.2. Los asfaltenos siendo un tipo de compuestos de alta

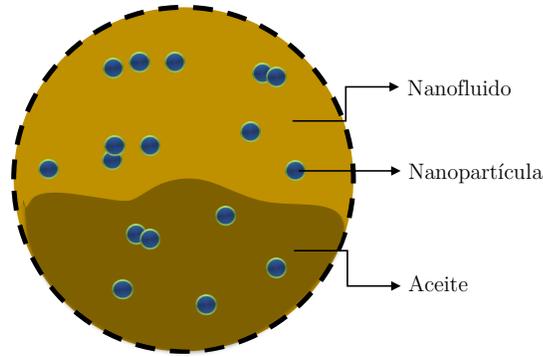


Figura 3.1. Interacción del nanofluido con la fase oleica

polaridad (Mullins, 2007), aportan considerables fuerzas intermoleculares al interior de la fase oleica que se evidencian en su viscosidad, por este motivo, cuando estas fuerzas son removidas se puede reducir los valores de fuerzas de fricción internas en el crudo, reduciendo la viscosidad del mismo.

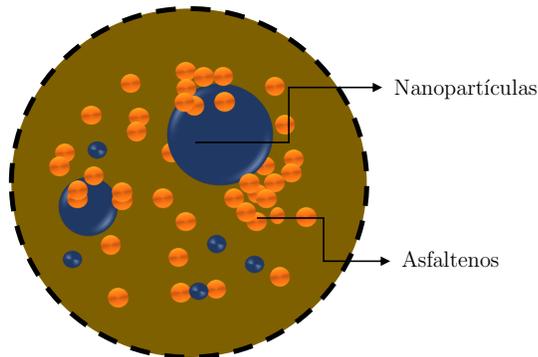


Figura 3.2. Adsorción de asfaltenos sobre la superficie de la nanopartícula.

Así mismo, la nanopartícula en el medio poroso interactúa con la superficie mineral, éstas pueden seguir viajando dispersas en el crudo o pueden retenerse sobre la superficie de la matriz. Esta retención se da debido a fuerzas interfaciales o por entrapamiento en los canales de flujo, dependiendo de la morfología del medio. La retención de las nanopartículas en la superficie de la matriz genera alteración de la humectabilidad volviéndola usualmente más humectable a la fase acuosa, mejorando así la movilidad del crudo en el yacimiento (Ju & Fan, 2009).

Posterior a la operación de estimulación se deja un tiempo de reposo, tiempo en el cual se espera que las nanopartículas que se encuentran al interior adsorban la mayor cantidad de asfaltenos presentes en el crudo, y así mejorar la viscosidad del aceite de manera más eficiente. Culminado ese tiempo de reposo, el pozo vuelve a ser puesto en producción esperando que la reducción en viscosidad y la alteración de la humectabilidad mejore las condiciones de flujo de aceite en el área contactada al interior de la formación.

A continuación, se presenta la distribución de especies propuesta para modelar matemáticamente el proceso físico que se presenta en la operación de estimulación. Se plantea el flujo multifásico/multicomponente de fases continuas y dispersas al interior de la formación productora. Una fase se puede considerar como un conjunto de componentes que se diferencia de otra fase por la presencia de una frontera llamada interface y cuyas propiedades intensivas son iguales en cualquier punto al interior de dicho límite (Ahmed, 2007). Este modelo en primera instancia considera el medio poroso como la fase sólida o matriz (s), a través de la cual se contempla la presencia de tres fases continuas que fluyen simultáneamente al interior del medio poroso: fase oleica (o), fase volátil (g) y fase acuosa (w). Además, dentro del modelo se tiene en cuenta la presencia de tres fases dispersas: nanopartículas que viajan dispersas en la fase oleica (no), nanopartículas que viajan dispersas en la fase acuosa (nw) y nanopartículas que se encuentran retenidas en la matriz (ns). Cada una de las fases propuestas en el modelo se encuentra constituida por un conjunto de componentes como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Distribución de componentes en cada una de las fases del modelo.

Componente / Fase	o	g	w	s	no	nw	ns
Petróleo	x						
Gas	x	x					
Agua			x				
Vehículo	x						
Asfalteno	x				x	x	x
Nanopartícula	x		x	x	x	x	x

Como se observa en la Tabla 3.1, se identifican dentro del modelo seis componentes que se encuentran distribuidos dentro de las fases presentes en la formación: componente petróleo (\bar{o}), gas (\bar{g}), agua (\bar{w}), vehículo (\bar{v}), asfalteno soluble (\bar{a}) y nanopartícula (\bar{n}). En cuanto a la transferencia de componentes, se considera un modelo tipo Black-Oil donde únicamente se presenta la transferencia del gas hacia las fases oleica y volátil. Los asfaltenos que se encuentran en la fase oleica se pueden transferir a las nanopartículas que se encuentran dispersas en la fase oleica y retenidas en la fase matriz. Cabe aclarar que no se considera la agregación de asfaltenos ya que estos compuestos son termodinámicamente muy estables en crudo pesado. Debido a la alta concentración de resinas en este tipo de crudos, estas sirven como agentes estabilizadores e inhibidores de la precipitación.

3.2. Ecuaciones de transporte para flujo multifásico/multicomponente

La ecuación diferencial de conservación de masa, se desarrolla aplicando el principio de conservación de masa sobre un volumen de control o volumen elemental representativo. El balance de masa para una fase j esta dada por (Civan, 2007)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j) + \nabla \cdot (\rho_j \mathbf{u}_j) + \nabla \cdot \mathbf{j}_j - \rho_j \dot{q}_j = 0 \quad (3.1)$$

en donde ε_j es la fracción volumétrica de la fase j en el medio poroso, ρ_j es la densidad de la fase j , \mathbf{u}_j es el flujo de la fase j relativo a la fase sólida, \mathbf{j}_j es transferencia de masa de fase j por dispersión hidráulica y \dot{q}_j es caudal por unidad de volumen.

La ecuación de balance de masa para una especie i en la fase j en el medio poroso esta dada por (Civan, 2007).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) + \nabla \cdot (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{ij} - \rho_j x_{ij} \dot{q}_j = \dot{m}_{i,j \rightarrow j'} \quad (3.2)$$

donde x_{ij} es la fracción másica de la especie i en la fase j , \mathbf{j}_{ij} denota el flujo de masa espontáneo o dispersivo de la especie i en la fase j y $\dot{m}_{i,j \rightarrow j'}$ es la transferencia de masa del componente i desde la fase j hacia la fase j' por unidad de volumen.

La ecuación (3.2) representa unicamente el balance de masa para el componente i en la fase j . El balance de masa para el componente i se debe plantear sobre todas las fases presentes en el medio poroso, sumando la ecuación 3.2 sobre cada una de las fases, la ecuación de transporte para la especie i en el medio poroso:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{j=1}^{n_p} \varepsilon_j \rho_j x_{ij} \right) + \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{n_p} \rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j \right) + \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^{n_p} \mathbf{j}_{ij} \right) - \sum_{j=1}^{n_p} \rho_j x_{ij} \dot{q}_j = 0 \quad (3.3)$$

donde n_p es el número de fases presentes en el medio poroso, incluyendo la fase sólida. En la formulación anterior, las fases tanto sólidas como fluidas se denotan con el subíndice j .

Ecuaciones auxiliares pueden ser escritas como:

$$\varepsilon_s = 1 - \phi \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_j = \phi S_j \quad (3.5)$$

donde ε_s es la fracción volumétrica de la fase sólida, ε_j es la fracción volumétrica de las fases fluidas, ϕ es la porosidad del medio poroso y S_j es la saturación de la j th fase en el espacio poroso. Las ecuaciones de restricción para las fases y especies presentes en el medio poroso están dadas por

$$\sum_j^{n_p} \varepsilon_j = 1.0, \quad \sum_j^{n_p-s} S_j = 1.0, \quad \sum_i x_{ij} = 1.0 \quad (3.6)$$

La ecuación de balance de momentum para la j th fase, puede ser escrita a partir de la ley de Darcy como

$$\mathbf{u}_j = -\frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla \Phi_j \quad (3.7)$$

en donde \mathbf{K} es el tensor de permeabilidad Darcy, μ_j es la viscosidad dinámica, k_{rj} es la permeabilidad relativa, y Φ_j es el potencial de flujo dado por

$$\Phi = \int_{p_o}^p \frac{dp}{\rho} + g(z - z_o) \quad (3.8)$$

donde dp/ρ es el potencial dependiente del fluido, g es la aceleración gravitacional, $g(z - z_o)$ es el potencial del fluido debido a la gravedad y z es la distancia ascendente positiva medida a partir de una profundidad de referencia z_o (Civan, 2007).

3.3. Modelo matemático

Como se discute en la Sección 3.1, en el medio poroso se presenta un flujo simultáneo de tres fases continuas (oleica, volátil y acuosa), tres fases dispersas (N_p en la fase oleica, N_p en la fase acuosa y N_p en la fase matriz) y la fase sólida o matriz, las cuales transportan o retienen múltiples componentes del fluido (petróleo, gas, agua, solvente, asfalteno y nanopartículas). El modelo planteado a continuación toma como base un modelo tipo *Black-Oil* de tres componentes, petróleo, gas y agua, balanceados a condiciones estándar. En este tipo de modelos la fase oleica se considera compuesta por petróleo y gas, la fase volátil se considera únicamente compuesta por gas y la fase acuosa se considera únicamente formada por agua (Ertekin et al., 2001).

La ecuación de transporte para cada uno de los componentes del modelo se determina como se indica en la sección 3.2. A partir de la ecuación (3.3), la ecuación de transporte para el petróleo en el medio poroso esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{o}o}) + \nabla \cdot (\rho_o x_{\bar{o}o} \mathbf{u}_o) - \rho_o x_{\bar{o}o} q_o = 0 \quad (3.9)$$

donde $x_{\bar{o}o}$ es la fracción másica del petróleo en la fase oleica. En modelos tipo *Black-Oil* se considera que los componentes petróleo y agua son inmiscibles, por tal razón, no se presenta una transferencia de masa entre las fases fluidas. Por otro lado, el gas es soluble en la fase oleica pero no en la fase acuosa, por lo tanto, la transferencia de masa del componente gas se da únicamente entre las fases oleica y volátil. La ecuación de transporte en el medio poroso para el gas esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g x_{\bar{g}g} + \varepsilon_o \rho_o x_{\bar{g}o}) + \nabla \cdot (\rho_g x_{\bar{g}g} \mathbf{u}_g + \rho_o x_{\bar{g}o} \mathbf{u}_o) - \rho_g x_{\bar{g}g} q_g - \rho_o x_{\bar{g}o} q_o = 0 \quad (3.10)$$

donde $x_{\bar{g}g}$ y $x_{\bar{g}o}$ es la fracción del componente gas en la fase volátil y oleica, respectivamente. Por último, para el agua no se contempla miscibilidad con ninguno de los otros dos componentes y solo se encuentra presente en la fase acuosa. Asumiendo esto, la ecuación de transporte para el agua en el medio poroso esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_w \rho_w x_{\bar{w}w}) + \nabla \cdot (\rho_w x_{\bar{w}w} \mathbf{u}_w) - \rho_w x_{\bar{w}w} q_w = 0 \quad (3.11)$$

donde $x_{\bar{w}w}$ es la fracción másica de componente agua en la fase acuosa.

Las fases continuas presentes en el medio poroso se encuentran formadas casi en su totalidad por los componentes petróleo, gas y agua, como se expuso anteriormente. En regiones donde se presentan flujos a altas velocidades, el transporte por difusión en fases continuas es mucho menor que el transporte por flujo advectivo (Aarnes et al., 2007; García, 2016). Por esta razón, el modelamiento matemático de los componentes petróleo, gas y agua, no consideran el flujo espontaneo o dispersivo \mathbf{j}_{ij} de los componentes en cada una de las fases continuas, ecuaciones (3.9), (3.10) y (3.11).

En vista de que el tratamiento es inyectado en un nanofluido de base oleica y por pruebas de laboratorio se determinó que es miscible totalmente en aceite, no se considera transferencia de masa del componente nanofluido con ninguna de las otras fases fluidas presentes (Zabala et al., 2016; GIFSMP, 2012). La ecuación de transporte para el nanofluido o vehículo que viaja con las nanopartículas en el medio poroso esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{v}o}) + \nabla \cdot (\rho_o x_{\bar{v}o} \mathbf{u}_o) - \rho_o x_{\bar{v}o} q_o = 0 \quad (3.12)$$

donde $x_{\bar{v}o}$ es la fracción másica de nanofluido en la fase oleica.

El transporte de nanopartículas en el medio poroso no presenta equilibrio termodinámico, por tanto, existe transferencia de masa del componente nanopartícula entre las distintas fases continuas que debe ser modelada mediante modelos cinéticos de transferencia. Dada esta condición de no equilibrio, se plantea una ecuación de transporte por componente para cada una de las fases. La ecuación de transporte de nanopartículas en la fase oleica puede escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{n}o}) + \nabla \cdot (\rho_o x_{\bar{n}o} \mathbf{u}_o) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\bar{n}o} - \rho_o x_{\bar{n}o} q_o = \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} + \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_2} \quad (3.13)$$

donde $x_{\bar{n}o}$ es la fracción másica de nanopartícula en la fase oleica, $\mathbf{j}_{\bar{n}o}$ es el flujo dispersivo de la nanopartícula en la fase oleica, $\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1}$ y $\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_2}$ es la tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase oleica hacia S_1 y S_2 , respectivamente. De manera similar, la ecuación de transporte de nanopartículas en la fase acuosa puede escribirse como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_w \rho_w x_{\bar{n}w}) + \nabla \cdot (\rho_w x_{\bar{n}w} \mathbf{u}_w) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\bar{n}w} - \rho_w x_{\bar{n}w} q_w = \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_1} + \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_2} \quad (3.14)$$

donde $x_{\bar{n}w}$ es la fracción másica de nanopartícula en la fase acuosa, $\mathbf{j}_{\bar{n}w}$ es el flujo dispersivo de la nanopartícula en la fase acuosa, $\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow S_1}$ y $\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow S_2}$ es la tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase acuosa hacia S_1 y S_2 . La acumulación o retención de nanopartículas en S_1 esta dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s x_{\bar{n}s_1}) = \dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow o} + \dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow w} \quad (3.15)$$

donde $x_{\bar{n}s_1}$ es la fracción másica de nanopartículas retenidas en S_1 , $\dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow o}$ y $\dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow w}$ es la tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde S_1 hacia la fase oleica y acuosa, respectivamente. De manera análoga, la acumulación o retención de nanopartículas en S_2 se expresa como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s x_{\bar{n}s_2}) = \dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow o} + \dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow w} \quad (3.16)$$

donde $x_{\bar{n}s_2}$ es la fracción másica de nanopartículas retenidas en S_2 , $\dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow o}$ y $\dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow w}$ es la tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde S_2 hacia la fase oleica y acuosa, respectivamente.

Conforme al modelo conceptual planteado, los asfaltenos que viajan en el medio poroso no presentan problemas de agregación, posterior precipitación y depositación en la superficie de la matriz. Por tal razón, el modelo de transporte del componente asfalteno en la fase oleica se modela como asfalteno soluble

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{a}o}) + \nabla \cdot (\rho_o x_{\bar{a}o} \mathbf{u}_o) - \rho_o x_{\bar{a}o} q_o = \dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow no} + \dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_1} + \dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_2} \quad (3.17)$$

donde $x_{\bar{a}o}$ es la fracción másica de asfalteno en la fase oleica, $\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow no}$ es la tasa másica de asfalteno que se transfiere desde la fase oleica hacia las nanopartículas que viajan en la fase oleica, $\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_1}$ es la tasa másica de asfalteno que se transfiere desde la fase oleica hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y $\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_2}$ es la tasa másica de asfalteno que se transfiere desde la fase oleica hacia las nanopartículas retenidas en S_2 .

Considerando la nanopartícula que viaja en la fase oleica como una fase dispersa, el asfalteno adsorbido en esta fase se puede modelar como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{no} \rho_n x_{\bar{a}no}) + \nabla \cdot (\rho_n x_{\bar{a}no} \mathbf{u}_{no}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\bar{a}no} - \rho_n x_{\bar{a}no} q_{no} = \dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow o} + \dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_1} + \dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_2} \quad (3.18)$$

donde ε_{no} es la fracción volumétrica de nanopartículas en la fase oleica, $x_{\bar{a}no}$ es la fracción másica de asfalteno en las nanopartículas que viajan en la fase oleica, $\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow o}$ es la tasa másica de asfalteno que se transfiere desde las nanopartículas que viajan en la fase oleica hacia la fase oleica, $\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_1}$ y $\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_2}$ es la tasa másica de asfalteno que se transfiere desde las nanopartículas que viajan en la fase oleica hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 , respectivamente. De manera similar la ecuación de transporte para el asfalteno en la nanopartícula que viaja en la fase acuosa se puede expresar como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{nw} \rho_n x_{\bar{a}nw}) + \nabla \cdot (\rho_n x_{\bar{a}nw} \mathbf{u}_{nw}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\bar{a}nw} - \rho_n x_{\bar{a}nw} q_{nw} = \dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_1} + \dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_2} \quad (3.19)$$

donde ε_{nw} es la fracción volumétrica de nanopartículas en la fase acuosa, $x_{\bar{a}nw}$ es la fracción másica de asfalto en las nanopartículas que viajan en la fase acuosa, $\dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_1}$ y $\dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_2}$ es la tasa másica de asfalto que se transfiere desde las nanopartículas que viajan en la fase acuosa hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 , respectivamente. De acuerdo al modelo conceptual, se debe considerar el asfalto que se adsorbe en las nanopartículas que se encuentran retenidas en la superficie de la matriz, las ecuaciones (3.20) y (3.21) presentan las ecuaciones de balance para el componente asfalto que se encuentra en adsorbido en las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 , respectivamente.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{ns_1} \rho_n x_{\bar{a}ns_1}) = \dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow o} + \dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow no} + \dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow nw} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{ns_2} \rho_n x_{\bar{a}ns_2}) = \dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow o} + \dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow no} + \dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow nw} \quad (3.21)$$

donde ε_{ns_1} y ε_{ns_2} es la fracción volumétrica de nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 ; $x_{\bar{a}ns_1}$ y $x_{\bar{a}ns_2}$ es la fracción másica del componente asfalto en las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 ; $\dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow no}$ y $\dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow no}$ es la tasa másica de asfalto que se transfiere desde las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 hacia las nanopartículas que viajan en la fase oleica; $\dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow nw}$ y $\dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow nw}$ es la tasa másica de asfalto que se transfiere desde las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 hacia las nanopartículas que viajan en la fase acuosa.

3.4. Modelos de transferencia de masa

Las ecuaciones (3.9) a (3.21) constituyen el conjunto de ecuaciones diferenciales que modelan matemáticamente el modelo conceptual presentado en la Sección 3.1. A continuación, se presenta de manera detallada el modelamiento de los fenómenos de transferencia asociados a cada uno de estos componentes.

El modelo de retención de nanopartículas que se presenta a continuación es el modelo de doble sitio propuesto por Zhang (2012). La transferencia de nanopartículas hacia la superficie de la matriz contempla dos tipos de retención. En la primera de ellas se presenta una retención o entrapamiento irreversible de las nanopartículas en la superficie 1 de la matriz. La tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase oleica hacia S_1 viene dada por

$$\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} = k_{irr,o} \left(1 - \frac{x_{\bar{n}s_1}}{x_{\bar{n}s_1,max}} \right) x_{\bar{n}o} \varepsilon_o \rho_o \quad (3.22)$$

donde $k_{irr,o}$ es la cinética de entrapamiento superficial irreversible de nanopartículas que viajan en la fase oleica y $x_{\bar{n}s_1,max}$ es la retención máxima de nanopartículas en S_1 . De manera similar, la tasa

másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase acuosa hacia S_1 esta dada por

$$\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_1} = k_{irr,w} \left(1 - \frac{x_{\bar{n}s_1}}{x_{\bar{n}s_1,max}} \right) x_{\bar{n}w} \varepsilon_w \rho_w \quad (3.23)$$

donde $k_{irr,w}$ es la cinética de atrapamiento superficial de nanopartículas que viajan en la fase acuosa. En la superficie 2 de la matriz, se considera que se presenta un fenómeno de retención y arrastre de partículas de realizan simultáneamente. La tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase oleica hacia S_2 viene dada por

$$\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} = k_{ra,o} \left(1 - \frac{x_{\bar{n}s_1}}{x_{\bar{n}s_1,max}} \right) x_{\bar{n}o} \varepsilon_o \rho_o - k_{rd,o} x_{\bar{n}s_2} \varepsilon_s \rho_s \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_o + \varepsilon_w} \right) \quad (3.24)$$

donde $k_{ra,o}$ es la cinética de atrapamiento superficial reversible de nanopartículas que viajan en la fase oleica y $k_{rd,o}$ es la cinética de arrastre superficial de nanopartículas depositadas en S_2 hacia la fase oleica. De manera similar, la tasa másica de nanopartículas que se transfiere desde la fase acuosa hacia S_2 esta dada por

$$\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_2} = k_{ra,w} \left(1 - \frac{x_{\bar{n}s_1}}{x_{\bar{n}s_1,max}} \right) x_{\bar{n}w} \varepsilon_w \rho_w - k_{rd,w} x_{\bar{n}s_2} \varepsilon_s \rho_s \left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_o + \varepsilon_w} \right) \quad (3.25)$$

donde $k_{ra,w}$ es la cinética de atrapamiento superficial reversible de nanopartículas que viajan en la fase acuosa y $k_{rd,w}$ es la cinética de arrastre superficial de nanopartículas depositadas en S_2 hacia la fase acuosa. A partir de las transferencias presentadas hasta este momento, la tasas de transferencia de nanopartículas que se transfiere desde la superficie de la matriz hacia la cada una de las fases se pueden expresar como

$$\dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow o} = -\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} \quad (3.26)$$

$$\dot{m}_{\bar{n},s_1 \rightarrow w} = -\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_1} \quad (3.27)$$

$$\dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow o} = -\dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_2} \quad (3.28)$$

$$\dot{m}_{\bar{n},s_2 \rightarrow w} = -\dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_2} \quad (3.29)$$

Por otro lado, las transferencias de masa asociadas a la adsorción del asfalto soluble en la superficie de la nanopartícula se modelan usando un modelo cinético de primer orden (Franco et al., 2012), tanto para la transferencia de asfalto hacia la nanopartícula que viaja en la fase oleica como para la nanopartícula que se encuentra retenida en la superficie de la matriz. La tasa másica de asfalto que se adsorbe en la superficie de la nanopartícula que viaja en la fase oleica viene dada por

$$\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow no} = k_{\bar{a},o \rightarrow no} (x_{\bar{a}no, equ} - x_{\bar{a}no}) \varepsilon_{no} \rho_n \quad (3.30)$$

donde $x_{\bar{a}no, equ}$ y $x_{\bar{a}no}$ es la concentración de asfalto adsorbida en el equilibrio y en un tiempo t , sobre la superficie de la nanopartícula que viaja en la fase oleica, respectivamente. $k_{\bar{a},o \rightarrow no}$ es

la constante cinética de adsorción del modelo cinético de primer orden. De manera similar, la tasa másica de asfalto que se adsorbe en la superficie de la nanopartícula que se encuentra retenida en S1 y S2 se puede expresar como

$$\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_1} = k_{\bar{a},o \rightarrow ns_1} (x_{\bar{a}ns_1, equ} - x_{\bar{a}ns_1}) \varepsilon_{ns_1} \rho_n \quad (3.31)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow ns_2} = k_{\bar{a},o \rightarrow ns_2} (x_{\bar{a}ns_2, equ} - x_{\bar{a}ns_2}) \varepsilon_{ns_2} \rho_n \quad (3.32)$$

donde $x_{\bar{a}ns_1, equ}$ y $x_{\bar{a}ns_2, equ}$ es la concentración de asfalto adsorbida en el equilibrio sobre la nanopartícula retenida en S1 y S2, respectivamente. $x_{\bar{a}ns_1}$ y $x_{\bar{a}ns_2}$ es la concentración de asfalto adsorbida en un tiempo t sobre la nanopartícula retenida en S1 y S2, respectivamente. $k_{\bar{a},o \rightarrow ns_1}$ y $k_{\bar{a},o \rightarrow ns_2}$ son las constantes cinéticas de adsorción del modelo cinético de primer orden para adsorción que se da hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 . La transferencia del componente asfalto adsorbido en la superficie de la nanopartícula hacia la fase oleica se encuentra dado por

$$\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow o} = -\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow no} \quad (3.33)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},n1 \rightarrow o} = -\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow n1} \quad (3.34)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},n2 \rightarrow o} = -\dot{m}_{\bar{a},o \rightarrow n2} \quad (3.35)$$

En este punto, han sido consideradas las transferencias correspondientes al fenómeno de adsorción que se presenta en la superficie de la nanopartícula. Las ecuaciones (3.18) y (3.19) que modelan el transporte de asfalto en la nanopartícula que viaja en las fases oleica y acuosa, respectivamente, exige modelar la transferencia de asfalto debido a la retención de la nanopartícula en S_1 y S_2 . En ese sentido, la tasa de asfalto hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 desde las nanopartículas que viajan en la fase oleica se pueden escribir como

$$\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_1} = x_{\bar{a}no} \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} \quad (3.36)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},no \rightarrow ns_2} = x_{\bar{a}no} \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_2} \quad (3.37)$$

de manera similar, para el asfalto que viaja en la nanopartícula en fase acuosa hacia las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2

$$\dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_1} = x_{\bar{a}nw} \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_1} \quad (3.38)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},nw \rightarrow ns_2} = x_{\bar{a}nw} \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_2} \quad (3.39)$$

las transferencias inversas de asfalto adsorbido en la superficie de la nanopartícula desde las nanopartículas retenidas en S_1 y S_2 hacia las fases móviles oleica y acuosa se encuentran dadas por

$$\dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow no} = x_{\bar{a}ns_1} \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_1} \quad (3.40)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow no} = x_{\bar{a}ns_2} \dot{m}_{\bar{n},o \rightarrow s_2} \quad (3.41)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},ns_1 \rightarrow nw} = x_{\bar{a}ns_1} \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_1} \quad (3.42)$$

$$\dot{m}_{\bar{a},ns_2 \rightarrow nw} = x_{\bar{a}ns_2} \dot{m}_{\bar{n},w \rightarrow s_2} \quad (3.43)$$

Las ecuaciones (3.22) a (3.43), presentan el conjunto de ecuaciones que modelan los fenómenos de retención de nanopartículas y adsorción de asfaltenos de acuerdo al modelo conceptual propuesto. Este conjunto de ecuaciones complementa las ecuaciones presentadas en el modelo matemático (sección 3.3) y permiten evaluar de manera mas específica cada uno de los fenómenos que se presentan en el medio poroso.

3.5. Evaluación de la porosidad y la permeabilidad absoluta

La retención de nanopartículas en la superficie de la matriz y el bloqueo en las gargantas de poro pueden conducir a un daño de formación que se ve representada en una reducción del espacio poroso y la permeabilidad absoluta del sistema (Ju et al., 2002). La porosidad instantánea esta dada por

$$\phi = \phi_o - \delta\phi \quad (3.44)$$

donde ϕ_o es la porosidad inicial del medio y $\delta\phi$ denota la variación de la porosidad debido a la retención y entrapamiento de las partículas y se expresa como

$$\delta\phi = (x_{\bar{n}s_1} + x_{\bar{n}s_2}) \varepsilon_s \frac{\rho_s}{\rho_n} \quad (3.45)$$

Civan et al. (1989) plantea el comportamiento de la permeabilidad absoluta como una función de la porosidad, que a su vez es función de la cantidad depositada de nanopartículas, y viene dada por

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_o \left(\frac{\phi}{\phi_o} \right)^3 \quad (3.46)$$

donde \mathbf{K}_o es la permeabilidad inicial del medio.

3.6. Alteración de la humectabilidad y evaluación de la permeabilidad relativa

El concepto de humectabilidad hace referencia a la preferencia que tiene la matriz de entrar en contacto con una fase u otra, donde la fase preferente se conoce como fase humectante (Hu & Huang, 2017). En las formaciones de hidrocarburos se considera que la matriz puede ser humectable al agua,

humectable al aceite o puede tener una humectabilidad intermedia. Como se menciona en el capítulo anterior, la humectabilidad de la matriz se ve alterada debido a la retención de las nanopartículas en la superficie mineral, teniendo así un comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa antes y otro después del tratamiento, como se muestra en la Figura 3.3.

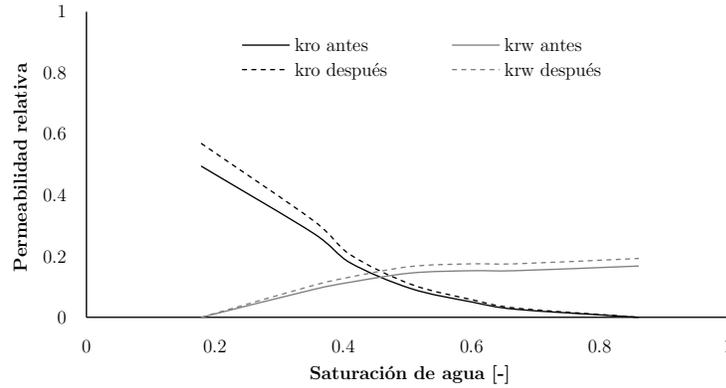


Figura 3.3. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento

Para representar estos cambios de humectabilidad en forma dinámica, se hace necesario plantear un modelo de humectabilidad mixta en función de la cantidad retenida de nanopartículas en el medio poroso (El-Amin et al., 2015). La permeabilidad relativa se puede expresar como una función lineal del área superficial cubierta por la nanopartícula así

$$k_{rj} = k_{rj}^a + \frac{k_{rj}^d - k_{rj}^a}{a_{sp}} a_{tot} \quad (3.47)$$

donde k_{rj}^a y k_{rj}^d es la permeabilidad relativa de la fase j antes y después del tratamiento, a_{sp} corresponde al área específica del medio poroso y a_{tot} es la superficie total en contacto con los fluidos. Para el cálculo del área específica en el medio poroso Hu & Huang (2017) proponen la siguiente correlación

$$a_{sp} = 5051\phi \left(\frac{\phi}{K} \right)^{1/2} \quad (3.48)$$

El área superficial en contacto con los fluidos por unidad de volumen se puede calcular a partir de

$$a_{tot} = \frac{6\beta}{d} \delta\phi \quad (3.49)$$

Capítulo 4

Solución numérica

En el contenido de este capítulo, se desarrolla la estrategia de solución numérica planteada para el sistema de ecuaciones presentado en el Capítulo 3. El método de volúmenes finitos (Finite Volume Method – FVM su sigla en inglés) transforma o representa un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones algebraicas. El proceso de discretización usando el FVM, consiste en integrar las ecuaciones de flujo dadas en derivadas parciales y transformarlas en ecuaciones de balance dentro de un elemento o volumen de control. Esto implica cambiar las integrales de superficie y de volumen en relaciones algebraicas discretas sobre los elementos y sus superficies, obteniendo así un conjunto de ecuaciones semi-discretizadas (Moukalled et al., 2015). Posteriormente, se determina el perfil de interpolación para aproximar la variación de las variables dentro del volumen de control. De esta manera, se hace posible relacionar los valores de las variables en las superficies del elemento con los valores en el centro del volumen de control, llegando así a un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales.

En la segunda sección de este capítulo, se presenta el método de Newton como estrategia de solución al sistema de ecuaciones no lineales resultante luego de aplicar el FVM a las ecuaciones diferenciales parciales del modelo. Además, se presenta el algoritmo de solución usado por el simulador de flujo para resolver el modelo numérico propuesto.

4.1. Formulación en volúmenes finitos

Como se mencionó anteriormente, el proceso de discretización en volúmenes finitos consiste en integrar las ecuaciones diferenciales parciales sobre los elementos en los cuales ha sido dividido el dominio físico del problema. En nuestro caso, la ecuación de balance de masa en un volumen de

control para una especie i en la j th fase en el medio poroso esta dada por la ecuación (4.1).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) + \nabla \cdot (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) + \nabla \cdot \mathbf{j}_{ij} - \rho_j x_{ij} \dot{q}_j = \dot{m}_{i,j \rightarrow j'} \quad (4.1)$$

como se observa en la ecuación anterior, el modelamiento de los fenómenos de transporte en el medio poroso se realiza en estado no estacionario, es decir, las variables asociadas al flujo además de cambiar en el espacio también cambian en el tiempo.

4.1.1. Aproximación de las integrales de volumen

El primer paso en la discretización es la integración de las ecuaciones en un elemento C de volumen V_c . Integrando la ecuación (4.1) sobre un elemento C del dominio, se obtiene

$$\int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dV + \int_{V_c} \nabla \cdot (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) dV + \int_{V_c} \nabla \cdot (\mathbf{j}_{ij}) dV - \int_{V_c} (\rho_j x_{ij} \dot{q}_j) dV = \int_{V_c} (\dot{m}_{i,j \rightarrow j'}) dV \quad (4.2)$$

El teorema de la divergencia (también conocido como el teorema de Gauss) declara que el flujo neto de un campo vectorial \mathbf{v} , a través de una superficie cerrada es igual al volumen total de todas sus fuentes y sumideros (es decir, la integral de volumen de su divergencia) sobre la región dentro de la superficie (Versteeg & Malalasekera, 2007).

$$\int_{V_c} (\nabla \cdot \mathbf{v}) dV = \oint_{\partial V_c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \oint_{\partial V_c} \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} \quad (4.3)$$

donde ∂V denota la superficie sobre el volumen V_c . Haciendo uso del teorema de la divergencia en la ecuación (4.2), los términos de flujo por convección y difusión se pueden expresar como integrales de superficie, así

$$\int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dV + \oint_{\partial V_c} (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) \cdot d\mathbf{S} + \oint_{\partial V_c} (\mathbf{j}_{ij}) \cdot d\mathbf{S} - \int_{V_c} (\rho_j x_{ij} \dot{q}_j) dV = \int_{V_c} (\dot{m}_{i,j \rightarrow j'}) dV \quad (4.4)$$

Las integrales de superficie que denotan el transporte en los términos de convección y difusión están dadas por

$$\oint_{\partial V_c} (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) \cdot d\mathbf{S} = \sum_{f \sim f(V_c)} \left(\int_f (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) \cdot d\mathbf{S} \right) \quad (4.5)$$

$$\oint_{\partial V_c} (\mathbf{j}_{ij}) \cdot d\mathbf{S} = \sum_{f \sim f(V_c)} \left(\int_f (\mathbf{j}_{ij}) \cdot d\mathbf{S} \right) \quad (4.6)$$

en las ecuaciones (4.5) y (4.6), la integral de superficie en la frontera de C esta dada por la suma de los flujos en cada una de las caras del elemento C . Usando la cuadratura de Gauss con un solo punto

de integración para evaluar la integral en la cara f del elemento se tiene

$$\int_f (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) \cdot d\mathbf{S} = \int_f (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{n}) dS \approx (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j)_f \cdot \mathbf{S}_f \quad (4.7)$$

$$\int_f (\mathbf{j}_{ij}) \cdot d\mathbf{S} = \int_f (\mathbf{j}_{ij} \cdot \mathbf{n}) dS \approx (\mathbf{j}_{ij})_f \cdot \mathbf{S}_f \quad (4.8)$$

donde S_f es el área transversal de flujo de la cara f .

Nuevamente adoptando una cuadratura de Gauss con un solo punto de integración para evaluar la integral de volumen en los términos de fuentes y transferencia, respectivamente.

$$\int_{V_c} (\rho_j x_{ij} q_j) dV = V_c (\rho_j x_{ij} \dot{q}_j) = \rho_j x_{ij} q_j \quad (4.9)$$

$$\int_{V_c} (\dot{m}_{i,j \rightarrow j'}) dV = V_c (\dot{m}_{i,j \rightarrow j'}) = m_{i,j \rightarrow j'} \quad (4.10)$$

donde q_j es el flujo volumétrico de la fase j y $m_{i,j \rightarrow j'}$ es la transferencia de masa del componente i desde la fase j hacia la fase j' . La aproximación bajo una cuadratura de Gauss con un solo punto de integración es aproximación de segundo orden y puede ser aplicada en modelos de dos y tres dimensiones (Moukalled et al., 2015).

En estado no estacionario el termino temporal en la ecuación (4.1) se debe integrar sobre el volumen del elemento C . Integrando sobre el volumen del elemento C el termino temporal de la ecuación (4.4) se tiene

$$\int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dV = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{V_c} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dV \right) = \frac{\partial (\overline{\varepsilon_j \rho_j x_{ij}})}{\partial t} V_c \quad (4.11)$$

donde

$$\overline{\varepsilon_j \rho_j x_{ij}} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \varepsilon_j \rho_j x_{ij} dV = (\varepsilon_j \rho_j x_{ij})_c + O(\Delta^2) \quad (4.12)$$

Sustituyendo el resultado obtenido en la ecuación (4.12) en la ecuación (4.11) se obtiene

$$\int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dV = V_c \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) \quad (4.13)$$

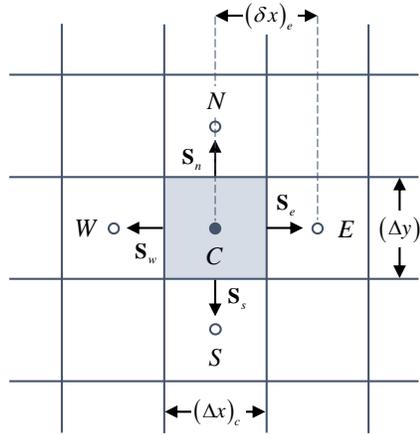


Figura 4.1. Malla ortogonal uniforme.

4.1.2. Discretización de los flujos de convección y difusión

Continuando con el proceso de discretización considere un elemento C en una malla ortogonal uniforme de dos dimensiones como se muestra en la Figura 4.1.

A partir del resultado obtenido en la ecuación (4.7), el flujo por convección que se da a través de las caras del elemento C se puede aproximar como

$$\nabla \cdot (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j) = \sum_{f \sim nb(C)} (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j)_f \cdot \mathbf{S}_f \quad (4.14)$$

donde \mathbf{u}_j se define como

$$\mathbf{u}_j = -\frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla \Phi_j \quad (4.15)$$

reemplazando la ecuación (4.15) en la ecuación (4.14) se tiene

$$\sum_{f \sim nb(C)} (\rho_j x_{ij} \mathbf{u}_j)_f \cdot \mathbf{S}_f = \sum_{f \sim nb(C)} \left(-\rho_j x_{ij} \frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla \Phi_j \right)_f \cdot \mathbf{S}_f \quad (4.16)$$

A partir de la ecuación (4.16), el flujo por convección para la cara e del elemento C de la Figura 4.1 está dado por

$$Flux_e^{conv} = \left(-\rho_j x_{ij} \frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla \Phi_j \right)_e \cdot \mathbf{S}_e \quad (4.17)$$

donde el vector superficie normal a la cara e se puede expresar como

$$\mathbf{S}_e = +(\Delta y)_e \mathbf{i} = \|\mathbf{S}_e\| \mathbf{i} = S_e \mathbf{i} \quad (4.18)$$

entonces el flujo por convección en la cara e está dado por

$$Flux_e^{conv} = \left(-\rho_j x_{ij} \frac{k_{rj}}{\mu_j} \cdot \mathbf{K} \cdot \nabla \Phi_j \right)_e \cdot \mathbf{S}_e \quad (4.19)$$

Asumiendo que el tensor de permeabilidad \mathbf{K} es un tensor diagonal: $\mathbf{K} = \text{diag}(K_x, K_y)$ entonces la ecuación (4.19) se puede escribir como:

$$Flux_e^{conv} = - \left(\rho_j x_{ij} \frac{k_{rj}}{\mu_j} \right)_e (K \Delta y)_e \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x} \right)_e \quad (4.20)$$

el gradiente de Φ_j en la cara e a lo largo de la dirección \mathbf{i} se puede aproximar suponiendo que cambia linealmente entre nodo C y el nodo E como sigue

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_e = \frac{\Phi_{j,E} - \Phi_{j,C}}{\delta x} \quad (4.21)$$

entonces el flujo por convección a través de la cara e del elemento C se expresa como

$$Flux_e^{conv} = - \left(\rho_j x_{ij} \frac{k_{rj}}{\mu_j} \right)_e \left(\frac{k \Delta y}{\delta x} \right)_e (\Phi_{j,E} - \Phi_{j,C}) = -G_e^{conv} (\lambda_j \rho_j x_{ij})_e (\Phi_{j,E} - \Phi_{j,C}) \quad (4.22)$$

donde G_e^{conv} se conoce como el factor de forma del flujo por convección y λ_j es la movilidad de la fase j , y se definen como

$$G_e^{conv} = \left(\frac{k \Delta y}{\delta x} \right)_e \quad (4.23)$$

$$\lambda_j = \frac{k_{rj}}{\mu_j} \quad (4.24)$$

Siguiendo un procedimiento totalmente análogo al flujo por convección, el flujo difusivo en la cara e del elemento C se puede expresar como:

$$Flux_e^{diff} = -G_e^{diff} (\varepsilon_j \rho_j)_e (x_{ij,E} - x_{ij,C}) \quad (4.25)$$

donde G_e^{diff} es el factor de forma del flujo por difusión y se define como

$$G_e^{diff} = \left(\frac{D_{ij} \Delta y}{\delta x} \right)_e \quad (4.26)$$

Procediendo de manera similar para todas las caras tales que $f \sim nb(C)$, el flujo por convección y difusión a través de las fronteras de C se puede expresar como

$$\nabla \cdot (\rho_j x_{ij} - \mathbf{u}_j) = \sum_{f \sim nb(C)} (G_e^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \quad (4.27)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_{ij} = - \sum_{f \sim nb(C)} (G_e^{diff} \varepsilon_j \rho_j \Delta x_{ij})_f \quad (4.28)$$

donde

$$(\Delta \Phi_j)_f = (\Phi_{j,F} - \Phi_{j,C}) = (P_{j,F} - P_{j,C}) - \gamma_{j,f} (Z_F - Z_C) \quad (4.29)$$

$$(\Delta x_{ij})_f = (x_{ij,F} - x_{ij,C}) \quad (4.30)$$

4.1.3. Aproximación de las integrales de tiempo

El término temporal en la ecuación (4.1) no solo se debe integrar sobre el volumen del elemento C , además se hace necesario integrarlo en un intervalo de tiempo. Integrando la ecuación (4.4) en el tiempo en un intervalo t a $t + \Delta t$, se obtiene

$$\int_t^{t+\Delta t} V_c \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) dt - \int_t^{t+\Delta t} \left[\sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \right] dt - \int_t^{t+\Delta t} \left[\sum_{f \sim nb(C)} (G^{diff} \varepsilon_j \rho_j \Delta x_{ij})_f \right] dt - \int_t^{t+\Delta t} \rho_j x_{ij} q_j dt = \int_t^{t+\Delta t} m_{i,j \rightarrow j'} dt \quad (4.31)$$

Si el argumento de una integral es una variable explícita de la variable de integración, en este caso el tiempo, la integral puede evaluarse de manera analítica (Abou-Kassem et al., 2006). La dependencia del tiempo en los argumentos de las integrales en la ecuación (4.31) se encuentran de manera implícita dentro de la función.

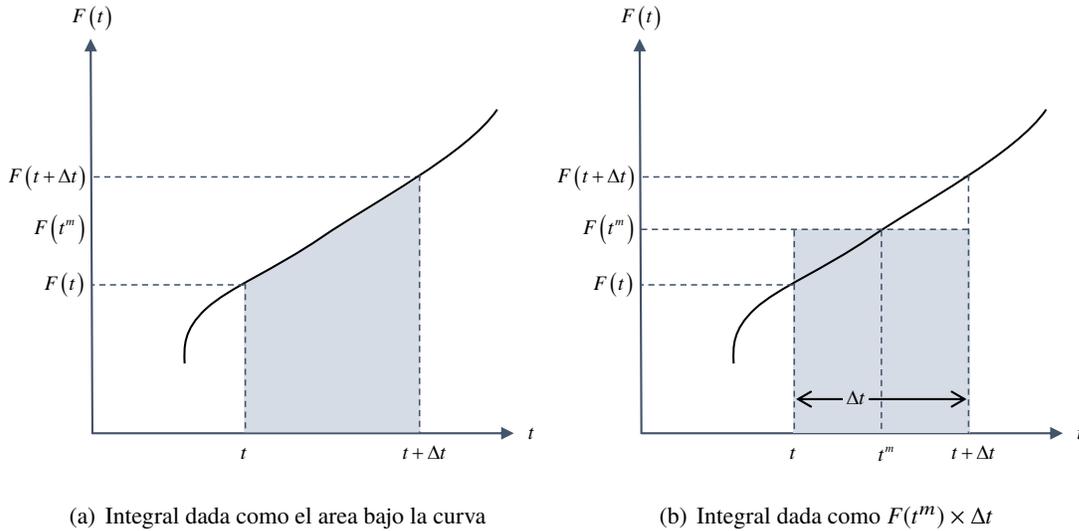


Figura 4.2. Representación de la integral de una función como el área bajo la curva.

Considere la integral

$$\int_t^{t+\Delta t} F(t) dt \quad (4.32)$$

como se muestra en la Figura 4.2, la integral es igual al área bajo la curva en el intervalo t a $t + \Delta t$. Esta área es igual al área del rectángulo (Figura 4.2) de dimensiones $F(t^m)$, donde F es evaluado al

tiempo t^m y $t \leq t^m \leq t + \Delta t$

$$\int_t^{t+\Delta t} F(t) dt = \int_t^{t+\Delta t} F(t^m) dt = F(t^m) \int_t^{t+\Delta t} dt = F(t^m)(t + \Delta t - t) = F(t^m)\Delta t \quad (4.33)$$

de esta manera, el valor de la integral puede ser calculado si se conoce el valor de $F(t^m)$. Sin embargo, el valor de $F(t^m)$ no se conoce y por lo tanto debe ser aproximado. El área bajo la curva puede ser aproximada por alguno de los siguientes tres métodos, como se muestra en la Figura 4.3.

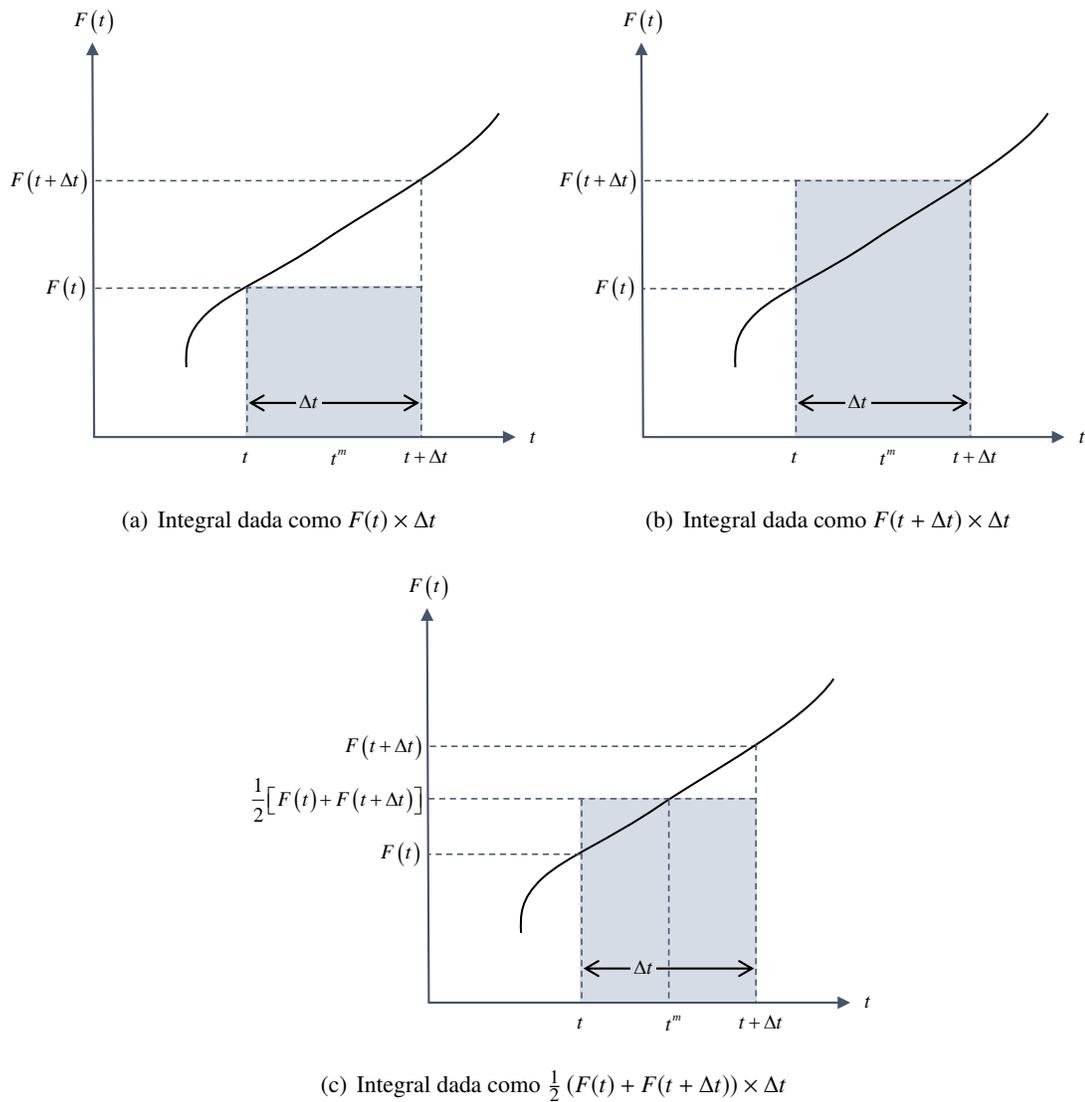


Figura 4.3. Aproximación de la integral de una función

Retomando, las integrales en la (4.31) de los términos de flujo por convección, flujo por difusión,

fuentes/sumideros y el termino de transferencia, haciendo $m = t + \Delta t$ se pueden aproximar como sigue

$$V_c \left[(\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^{t+\Delta t} - (\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^t \right] + \sum_{f \sim nb(C)} \left[(G^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \right]^m \Delta t \\ + \sum_{f \sim nb(C)} \left[(G^{diff} \varepsilon_j \rho_j \Delta x_{ij})_f \right]^m \Delta t + [\rho_j x_{ij} q_j]^m \Delta t = [m_{i,j \rightarrow j'}]^m \Delta t \quad (4.34)$$

dividiendo la ecuación anterior por Δt se tiene

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) + \sum_{f \sim nb(C)} \left[(G^{conv} \lambda_j \rho_j x_{ij} \Delta \Phi_j)_f \right]^m \\ + \sum_{f \sim nb(C)} \left[(G^{diff} \varepsilon_j \rho_j \Delta x_{ij})_f \right]^m + [\rho_j x_{ij} q_j]^m = [m_{i,j \rightarrow j'}]^m \quad (4.35)$$

donde

$$\Delta t (\varepsilon_j \rho_j x_{ij}) = \left[(\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^{t+\Delta t} - (\varepsilon_j \rho_j x_{ij})^t \right]$$

La ecuación (4.35) es la ecuación algebraica discretizada que se obtiene luego de aplicar el FVM a la ecuación diferencial parcial para un componente i en la j th fase, ecuación (4.1).

4.2. Sistema de ecuaciones y selección de variables principales

El conjunto de ecuaciones diferenciales formado por las ecuaciones (3.9) a (3.21), modela los fenómenos de transporte y transferencia que se presentan en el medio poroso de acuerdo al modelo conceptual presentado en la Sección 3.1. Para resolver de forma numérica este sistema de ecuaciones se hace necesario aplicar el FVM a cada una de las ecuaciones siguiendo el procedimiento en descrito en la sección anterior. En las ecuaciones (4.36) a (4.48) el subíndice m se omite teniendo en cuenta que la aproximación de la integral de tiempo se hace a $m = t + \Delta t$.

Aplicando el FVM a la ecuación (3.9), el transporte del componente petróleo en la fase oleica de acuerdo con la ecuación (4.35) se expresa como

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{o}o}) - \sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_o \rho_o x_{\bar{o}o} \Delta \Phi_o)_f - \rho_o x_{\bar{o}o} q_o = 0 \quad (4.36)$$

de manera similar, la versión discretizada de la ecuación diferencial para el transporte de los componentes gas y agua están dadas por

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_g \rho_g x_{\bar{g}g} + \varepsilon_o \rho_o x_{\bar{g}o}) \\ - \sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_g \rho_g x_{\bar{g}g} \Delta \Phi_g + G^{conv} \lambda_o \rho_o x_{\bar{g}o} \Delta \Phi_o)_f - \rho_g x_{\bar{g}g} q_g - \rho_o x_{\bar{g}o} q_o = 0 \quad (4.37)$$

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_w \rho_w x_{\bar{w}w}) - \sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_w \rho_w x_{\bar{w}w} \Delta \Phi_w)_f - \rho_w x_{\bar{w}w} q_w = 0 \quad (4.38)$$

La ecuación (3.12) modela el transporte del nanofluido o vehículo en el cual viajan las nanopartículas en el medio poroso. Aplicando el FVM la forma discretizada de esta ecuación se puede escribir como

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{v}o}) - \sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_o \rho_o x_{\bar{v}o} \Delta \Phi_o)_f - \rho_o x_{\bar{v}o} q_o = 0 \quad (4.39)$$

El modelo de transporte y retención de nanopartículas en el medio poroso se encuentra dado por las ecuaciones (3.13) a (3.16). La ecuación discretizada para el componente nanopartículas que viaja en el aceite

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{n}o}) - \sum_{f \sim nb(C)} \left(G^{conv} \lambda_o \rho_o x_{\bar{n}o} \Delta \Phi_o + G^{diff} \varepsilon_o \rho_o \Delta x_{\bar{n}o} \right)_f \\ - \rho_o x_{\bar{n}o} q_o - m_{\bar{n},o \rightarrow s_1} - m_{\bar{n},o \rightarrow s_2} = 0 \end{aligned} \quad (4.40)$$

de manera similar, para las nanopartículas que viajan en la fase acuosa

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_w \rho_w x_{\bar{n}w}) - \sum_{f \sim nb(C)} \left(G^{conv} \lambda_w \rho_w x_{\bar{n}w} \Delta \Phi_w + G^{diff} \varepsilon_w \rho_w \Delta x_{\bar{n}w} \right)_f \\ - \rho_w x_{\bar{n}w} q_w - m_{\bar{n},w \rightarrow s_1} - m_{\bar{n},w \rightarrow s_2} = 0 \end{aligned} \quad (4.41)$$

a partir de las ecuaciones (3.15) y (3.16), luego de aplicar volúmenes finitos las ecuaciones de transporte y retención del componente nanopartícula en el Sitio 1 y Sitio 2 están dadas por

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_s \rho_s x_{\bar{n}s_1}) - m_{\bar{n},s_1 \rightarrow o} - m_{\bar{n},s_1 \rightarrow w} = 0 \quad (4.42)$$

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_s \rho_s x_{\bar{n}s_2}) - m_{\bar{n},s_2 \rightarrow o} - m_{\bar{n},s_2 \rightarrow w} = 0 \quad (4.43)$$

El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que modela el transporte y la adsorción del componente asfalteno en el medio esta dado por las ecuaciones (3.17) a (3.21). Aplicando el FVM descrito en la sección anterior, para el componente asfalteno que viaja en la fase oleica

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_o \rho_o x_{\bar{a}o}) - \sum_{f \sim nb(C)} (G^{conv} \lambda_o \rho_o x_{\bar{a}o} \Delta \Phi_o)_f \\ - \rho_o x_{\bar{a}o} q_o - m_{\bar{a},o \rightarrow no} - m_{\bar{a},o \rightarrow ns_1} - m_{\bar{a},o \rightarrow ns_2} = 0 \end{aligned} \quad (4.44)$$

para el asfalteno adsorbido en la nanopartícula que viaja en la fase oleica

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{\Delta t} \Delta_t (\varepsilon_{no} \rho_n x_{\bar{a}no}) - \sum_{f \sim nb(C)} \left(G^{conv} \lambda_{no} \rho_n x_{\bar{a}no} \Delta \Phi_{no} + G^{diff} \varepsilon_{no} \rho_n \Delta x_{\bar{a}no} \right)_f \\ - \rho_n x_{\bar{a}no} q_{no} - m_{\bar{a},no \rightarrow o} - m_{\bar{a},no \rightarrow ns_1} - m_{\bar{a},no \rightarrow ns_2} = 0 \end{aligned} \quad (4.45)$$

de manera similar para el asfalteno adsorbido en la nanopartícula que viaja en la fase acuosa

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_{nw} \rho_n x_{\bar{a}nw}) - \sum_{f \sim nb(C)} \left(G^{conv} \lambda_{nw} \rho_n x_{\bar{a}nw} \Delta \Phi_{nw} + G^{diff} \varepsilon_{nw} \rho_n \Delta x_{\bar{a}nw} \right)_f - \rho_n x_{\bar{a}nw} q_{nw} - m_{\bar{a},nw \rightarrow ns_1} - m_{\bar{a},nw \rightarrow ns_2} = 0 \quad (4.46)$$

aplicando volúmenes finitos las ecuaciones de transporte y transferencia del componente asfalteno que se encuentra adsorbido en la nanopartícula depositada en el Sitio 1 y Sitio 2, respectivamente.

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_{ns_1} \rho_n x_{\bar{a}ns_1}) - m_{\bar{a},ns_1 \rightarrow o} - m_{\bar{a},ns_1 \rightarrow no} - m_{\bar{a},ns_1 \rightarrow nw} = 0 \quad (4.47)$$

$$\frac{V_c}{\Delta t} \Delta t (\varepsilon_{ns_2} \rho_n x_{\bar{a}ns_2}) - m_{\bar{a},ns_2 \rightarrow o} - m_{\bar{a},ns_2 \rightarrow no} - m_{\bar{a},ns_2 \rightarrow nw} = 0 \quad (4.48)$$

El sistema de ecuaciones conformado por las ecuaciones (4.36) a (4.48) es un sistema de ecuaciones de la forma $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ de naturaleza no lineal. El esquema de solución sigue una solución simultanea del sistema de ecuaciones (SS), donde el vector de incógnitas del sistema se encuentran dado por

$$\mathbf{x} = [p_o, S_g, S_w, x_{\bar{v}o}, x_{\bar{n}o}, x_{\bar{n}w}, x_{\bar{n}s_1}, x_{\bar{n}s_2}, x_{\bar{a}o}, x_{\bar{a}no}, x_{\bar{a}nw}, x_{\bar{a}ns_1}, x_{\bar{a}ns_2}]^T \quad (4.49)$$

4.3. Método de solución

Como se menciona en la sección anterior, la discretización del modelo matemático presentado en el Capítulo 3 mediante el FVM resulta en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. Uno de los métodos más usados para la solución de sistemas de ecuaciones no lineales es el método de Newton. El método de Newton es un algoritmo para encontrar aproximaciones de los ceros o raíces de una función real (Mathews et al., 2000). Dada una función $f(x)$ continua y sea tal que $f(x^{v+1}) = 0$. Para encontrar x^{v+1} , es posible desarrollar la función $f(x)$ en series de Taylor para un punto x^v :

$$f(x) = f(x^v) + f'(x^v)(x - x^v) + (x - x^v)^2 \frac{f''(x^v)}{2!} + \dots \quad (4.50)$$

si se trunca el desarrollo de la serie a partir del término de segundo grado y se evalúa en $x = x^{v+1}$ se tiene

$$f(x^{v+1}) = f(x^v) + f'(x^v)(x^{v+1} - x^v) \quad (4.51)$$

finalmente, si x^{v+1} se aproxima a la raíz se tiene que $f(x^{v+1}) \approx 0$, entonces

$$x^{v+1} = x^v - \frac{f(x^v)}{f'(x^v)} \quad (4.52)$$

donde x^{v+1} es la v th estimación de la solución y x^v es la aproximación inicial a la solución y $f(x^v)$.

Reorganizando la ecuación (4.52) se obtiene

$$f'(x^v) \Delta x = -f(x^v) \quad (4.53)$$

donde $\Delta x = x^{v+1} - x^v$. La Figura 4.4 muestra la interpretación geométrica del método de Newton aplicado a una función de una variable. Dado un valor inicial estimado de la solución x^0 , es posible estimar un valor x^1 próximo a la solución, el cual se obtiene como el intercepto de la tangente en x^0 con el eje x , como se observa en la Figura 4.4.

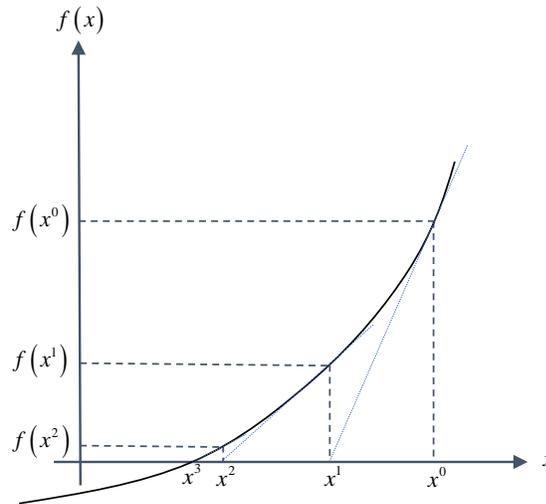


Figura 4.4. Interpretación geométrica del método de Newton.

como se observa $f(x^1) \neq 0$, por tanto, se hace necesario seleccionar x^1 como la nueva aproximación a la solución para calcular una nueva aproximación a la raíz de la función. Este proceso iterativo se realiza hasta que $f(x^{v+1}) \approx 0$.

El sistema de ecuaciones presentado en la sección 4.2 es un sistema de ecuaciones no lineales de múltiples variables. El método de Newton para una sola variable puede ser extendido para encontrar las raíces del sistema en un problema de múltiples variables. Considerando un sistema de ecuaciones no lineales de forma general, este se puede expresar como

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.54)$$

donde \mathbf{F} es el conjunto de ecuaciones no lineales y \mathbf{x} es conjunto de variables del sistema. De manera similar al procedimiento aplicado en la deducción del método de Newton para funciones de una variable, se tiene

$$\mathbf{A}^v \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}^v) \quad (4.55)$$

donde $\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{x}^{v+1} - \mathbf{x}^v)$ y \mathbf{A}^v es llamada la matriz jacobiano del sistema y se expresa como

$$\mathbf{A}^v = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_m}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_m}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (4.56)$$

siendo $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ un conjunto de m funciones no lineales, es decir $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = (F_1(\mathbf{x}), \dots, F_m(\mathbf{x}))$ y y_i un conjunto de n variables tales que $y_i = F_i(x_1, \dots, x_n)$. La solución del sistema de ecuaciones no lineales requiere el cálculo de la matriz jacobiano para cada aproximación de la solución. En este trabajo el cálculo de las derivadas de la matriz jacobiano se realiza de forma numérica de acuerdo a la ecuación (4.57).

$$\frac{\partial y_m}{\partial x_n} = \frac{y_m(x_n + \epsilon) - y_m(x_n)}{\epsilon} \quad (4.57)$$

La ecuación (4.55) es el sistema de ecuaciones lineales obtenido luego de aplicar el método de Newton al sistema de ecuaciones no lineales $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$. Cualquier método de solución directa o iterativa puede ser utilizado para resolver el sistema de ecuaciones presentado en la ecuación (4.55).

4.4. Algoritmo de solución

Para dar solución al modelo numérico planteado se hizo necesario el desarrollo de una herramienta computacional que implementa un simulador de yacimientos para flujo multifásico/multicomponente. El algoritmo 4.1 presenta los pasos seguidos por el programa computacional para resolver de forma numérica el modelo matemático planteado en el Capítulo 3.

Algoritmo 4.1: Algoritmo de solución seguido en la herramienta computacional

```

1 Inicio del programa ;
2 Lectura de datos ;
3 Calcular propiedades que no dependen del tiempo ;
4 Hacer  $t = 0$  ;
5 Asignar condiciones iniciales  $\mathbf{x}^{t=0}$  ;
6 while  $t < t_{end}$  do
7   Calcular las propiedades del fluido y del medio poroso al nivel de tiempo anterior  $t$ ;
8   Hacer  $v = 0$  ;
9   Definir el vector de incógnitas al nivel de tiempo siguiente como  $\mathbf{x}^{v=0} = \mathbf{x}^t$ ;
10  while  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^{v+1}) > tol$  do
11    Calcular las propiedades del fluido y del medio poroso a la iteración  $v$ ;
12    Calcular el residual del sistema de ecuaciones  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^v)$ ;
13    Calcular la Matriz Jacobiano  $\mathbf{A}^v$  asociada al sistema  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^v)$ ;
14    Resolver el sistema de ecuaciones lineales  $\mathbf{A}^v \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{F}(\mathbf{x}^v)$ ;
15    Actualizar el vector de incógnitas a la iteración siguiente  $\mathbf{x}^{v+1} = \mathbf{x}^v + \Delta \mathbf{x}$ ;
16    Evaluar  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^{v+1})$  ;
17     $\mathbf{x}^v = \mathbf{x}^{v+1}$  ;       $v = v + 1$ 
18  Evaluar balance de materiales  $EBM$  ;
19  if  $EBM > tol$  then
20    Reducir  $\Delta t$  ;
21     $\mathbf{x}^v = \mathbf{x}^t$  ;
22    Volver al paso 7
23  Definir el vector de incógnitas para el nuevo ciclo de tiempo  $\mathbf{x}^t = \mathbf{x}^{t+\Delta t}$ ;
24   $t = t + \Delta t$  ;
25  Imprimir resultados al tiempo  $t$  ;
26 Fin del programa;

```

Capítulo 5

Resultados y análisis

En la primera parte de este capítulo se presenta la validación del modelo matemático planteado con pruebas experimentales realizadas por el Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie Michael Polanyi (GIFSMP), y se hace el ajuste de los parámetros del modelo de transporte y retención de nanopartículas. Posteriormente se realiza el escalado de las condiciones de flujo que se presentan en las pruebas de laboratorio a condiciones de yacimiento. Finalmente, en la última sección se realiza la simulación de diferentes esquemas de estimulación en un modelo de pozo en coordenadas cilíndricas, donde se realizan sensibilidades a las variables del modelo.

5.1. Validación con pruebas experimentales

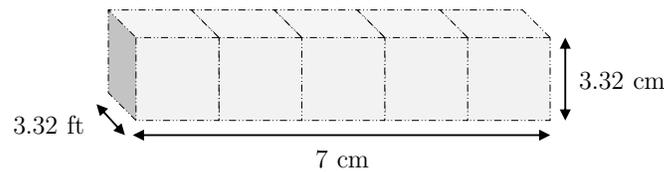
En esta sección se presenta la validación del modelo matemático propuesto en el Capítulo 3 con pruebas de laboratorio realizadas por el GIFSMP (2012). Mediante esta prueba se evalúa el efecto del uso de nanopartículas sobre la movilidad del crudo y la humectabilidad del medio poroso. Como resultado de la prueba se obtienen las curvas de permeabilidad relativa y el recobro de crudo antes y después del tratamiento. La prueba llevada a cabo se compone de cinco etapas como se muestra en la Tabla 5.1.

Inicialmente con la muestra a saturación irreducible de agua S_{wr} se inyectan 0.3 volúmenes porosos de pre-tratamiento para acondicionar el medio poroso. En la etapa dos se inyectan 0.3 volúmenes porosos de nanofluido a una concentración de 2000 ppm, para posteriormente dejar el sistema en reposo durante un tiempo 4 horas. En la etapa cuatro de la prueba se simula el medio poroso en sentido de producción inyectando 20 volúmenes porosos de aceite en dirección contraria a la inyección del nanofluido. En la etapa cinco de la prueba se inyecta agua para construir las curvas de permeabilidad relativa y la curva de recobro en el núcleo luego del tratamiento. Finalmente, en

Tabla 5.1. Etapas prueba de laboratorio realizadas por el GIFSMP (2012).

Etapa	Descripción	Sentido	Tiempo de Inyección [min]
1	Inyección 0.3 VP de pre-flujo	Inyección	9.5
2	Inyección de 0.3 VP de nanofluido	Inyección	9.5
3	Remojo	-	240
4	Inyección de 20 VP de aceite	Producción	635.5
5	Inyección de 20 VP de agua	Producción	635.5
6	Inyección de 20 VP de aceite	Producción	635.5

la etapa seis de la prueba se inyecta aceite para evaluar la perdurabilidad del tratamiento haciendo seguimiento de la permeabilidad efectiva del aceite a S_{wr} . Una representación de núcleo como malla de simulación se presenta en la Figura 5.1.

**Figura 5.1.** Representación del núcleo como malla de simulación.

La propiedades del núcleo y las condiciones operacionales bajo las cuales se realizó la prueba se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Información del núcleo y condiciones de la prueba.

Parámetro	Valor
Longitud [cm]	7
Diámetro [cm]	3.75
Porosidad [-]	0.2055
Volumen Poroso [cc]	15.887
Permeabilidad [mD]	622
Presión de poro [psi]	3002
Temperatura [°F]	210
°API del crudo	8
Caudal de inyección [cc/min]	0.5

El GIFSMP evaluó los cambios de viscosidad en el crudo a diferentes concentraciones de nanofluido. La Figura 5.2 presenta los resultados obtenidos. Además, también se llevaron a cabo pruebas de adsorción de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas. A partir de estas, se ajustan los

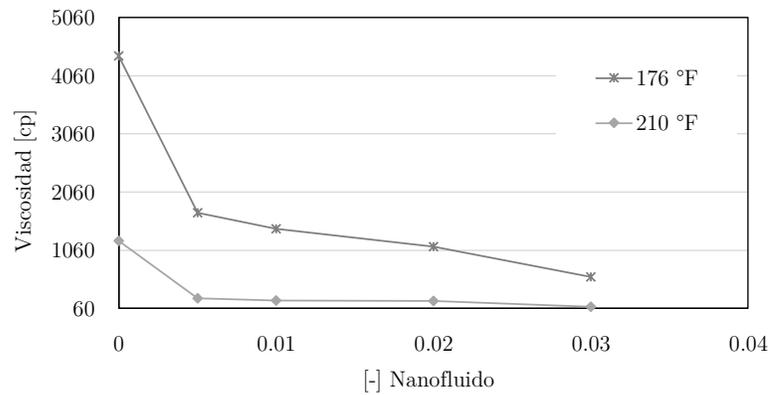


Figura 5.2. Cambio de viscosidad en función de la dosificación de nanofluido.

parámetros del modelo cinético de primer orden como se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Cinética de adsorción de asfaltenos en nanopartículas de Alúmina.

C Inicial [ppm]	Nads,max Exp [mg/g]	Nads,eq [mg/g]	K [1/min]
0	0	0	0
250	22.9	7.46	0.0379
750	45.2	28.2	0.0385
1500	48.2	33.41	0.0211

En laboratorio se obtienen las curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento durante la etapa cinco de la prueba. La Figura 5.3 muestra estas curvas donde se observa que el tratamiento mejora la permeabilidad del crudo y disminuye la saturación irreducible de aceite.

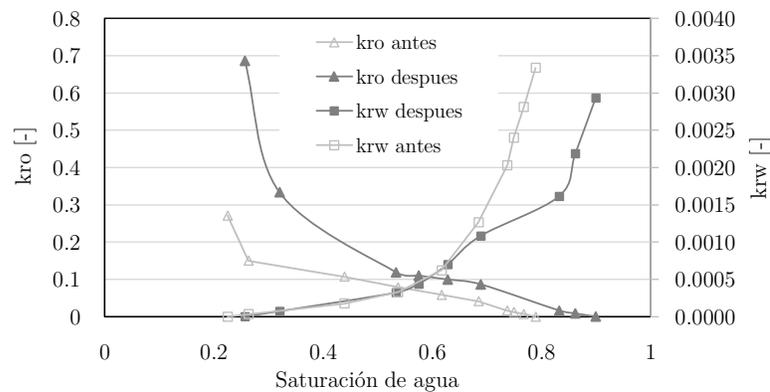


Figura 5.3. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento.

Las cinéticas de retención del modelo de doble sitio se tomaron como parámetro de ajuste durante

la simulación ya que no se tiene información de laboratorio con la cual se puedan determinar. Por otro lado, la retención máxima sobre la superficie de la roca se determinó a partir del área superficial de la roca y la nanopartícula. La Tabla 5.4 presenta los parámetros ajustados del modelo de doble sitio.

Tabla 5.4. Parámetros del modelo de retención de nanopartículas.

Parámetro	Valor
k_{irr} [1/s]	4.0E-4
k_{ra} [1/s]	1.0E-4
k_{rd} [1/s]	4.0E-5
$x_{\bar{n}s_1,max}$ [g/g]	1.0638E-5
$x_{\bar{n}s_2,max}$ [g/g]	2.0212E-4

Para garantizar que los resultados obtenidos durante la simulación de la prueba experimental sean independientes del número de elementos usados en la discretización, se realiza una sensibilidad en el número de bloques en la dirección de flujo. Los resultados de esta sensibilidad se muestran en la Figura 5.4.

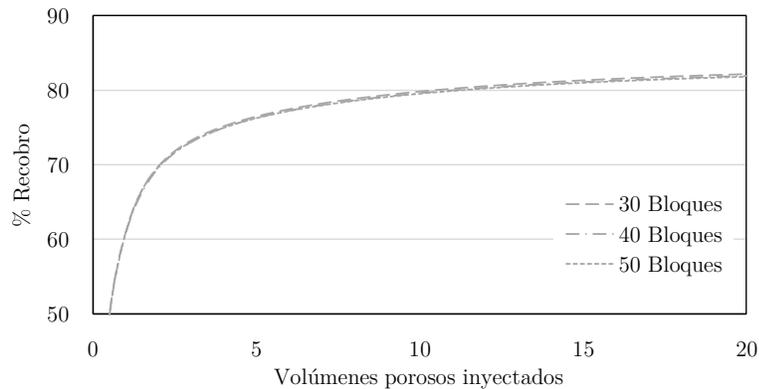


Figura 5.4. Efecto del número de bloques en factor de recobro simulado.

De la Figura 5.4 se observa que los resultados de la simulación no tienen variación significativa cuando la discretización del núcleo se realiza con 40 y 50 bloques. Por otro lado, se observa que los resultados de la simulación usando una discretización de 30 bloques tiene una ligera variación en el porcentaje de recobro final (0.26 %). Los resultados presentados a continuación se realizan con una malla en una dimensión usando una discretización de 40 bloques en la dirección de flujo y un tamaño de paso del tiempo variable en un rango de 1 a 380 segundos, dependiendo de las condiciones de flujo durante la simulación.

En etapa cinco de la prueba de desplazamiento descrita en la Tabla 5.1, se obtiene la curva de

recobro luego del tratamiento. Los resultados de la simulación de la curva de recobro antes y después del tratamiento comparados con los valores obtenidos en laboratorio se muestran en la Figura 5.5.

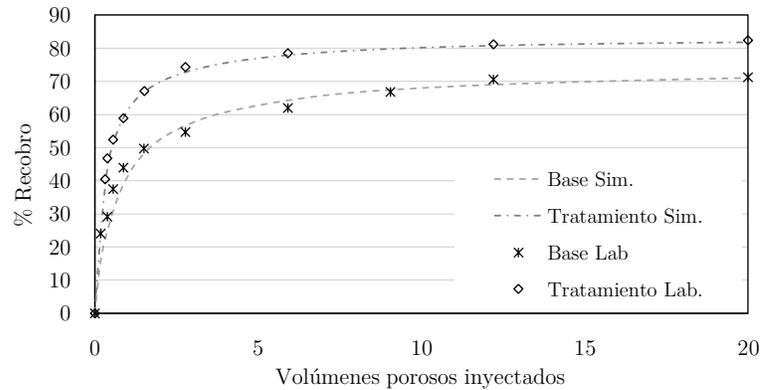


Figura 5.5. Curva de recobro experimental y simulada, antes y después del tratamiento.

En la etapa seis de la prueba de laboratorio se hace seguimiento a la permeabilidad efectiva del aceite a S_{wr} para evaluar la perdurabilidad del tratamiento. Los resultados de la simulación comparados con los valores obtenidos en laboratorio se presentan en la Figura 5.6.

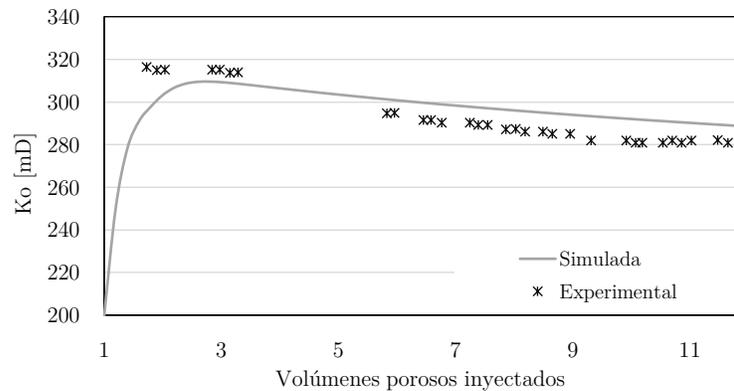


Figura 5.6. Permeabilidad efectiva al aceite después del tratamiento.

De las figuras 5.5 y 5.6 se observa que los resultados de simulación reproducen de forma adecuada el comportamiento de la curva de recobro y la permeabilidad efectiva al aceite medidas en laboratorio. De esta forma, se considera que el modelo conceptual y el modelo matemático planteado para describir los fenómenos descritos en la inyección de nanopartículas para recobro de crudo pesado representan de forma adecuada los procesos que ocurren al interior del medio poroso y por tal razón se considera como validado.

Durante la segunda etapa de la prueba, el nanofluido se inyecta al medio poroso y se presentan los

fenómenos de transporte y retención de las nanopartículas que viajan en el nanofluido. La Figura 5.7 presenta la distribución de nanopartículas en cada una de las fases a distintos tiempos de la segunda etapa de la prueba

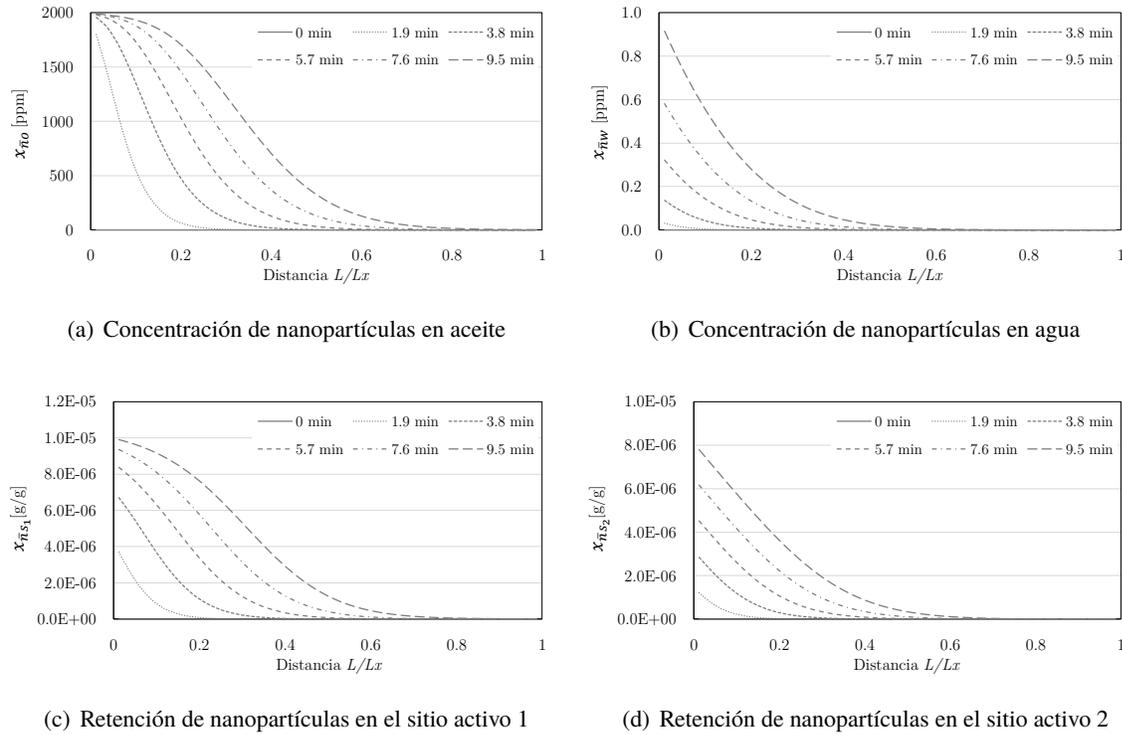


Figura 5.7. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la segunda etapa de la prueba.

En la Figura 5.7 se observa como las nanopartículas viajan en el tratamiento se retienen en la superficie de la matriz en los sitios activos 1 y 2, llegando a hacer contacto con cerca de la mitad del espacio poroso.

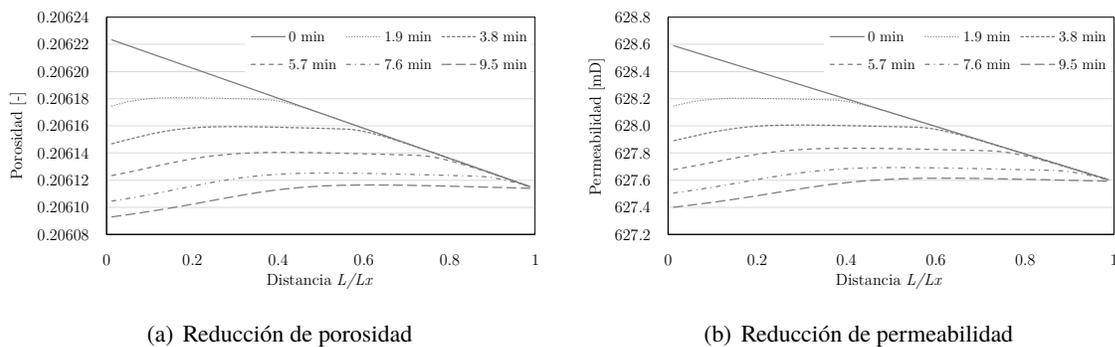


Figura 5.8. Cambios de la porosidad y la permeabilidad absoluta en el núcleo durante la segunda etapa de la prueba.

La retención de las nanopartículas en la superficie de la matriz genera cambios en la porosidad y permeabilidad del medio. La Figura 5.8 muestra el comportamiento de la porosidad y la permeabilidad durante la segunda etapa de la prueba. En esta, se muestra claramente que la retención de nanopartículas en la superficie de la roca no genera cambios significativos en porosidad y la permeabilidad del medio evaluado en éste estudio. Por ésta razón no se seguirán presentando resultados de cambios de porosidad y permeabilidad en lo que resta del documento.

Durante la etapa de remojo se presentan fenómenos importantes de retención y transferencia de componentes en el medio poroso. La Figura 5.9 presenta el comportamiento de las nanopartículas durante esta etapa.

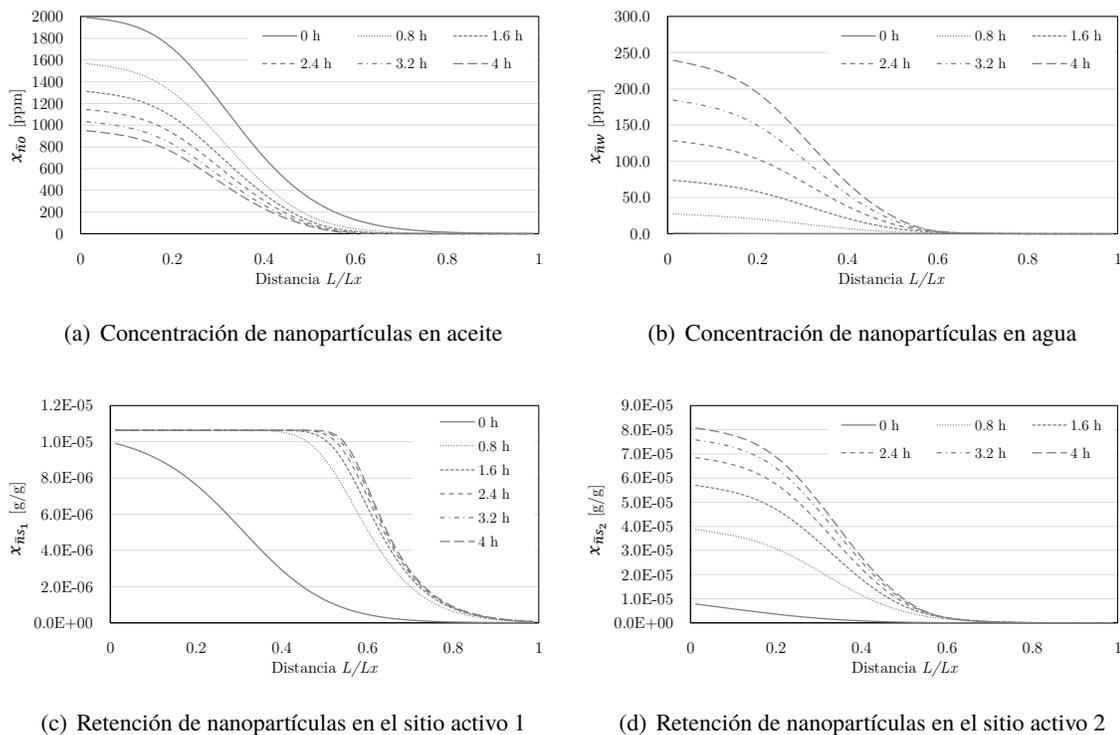


Figura 5.9. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la tercera etapa de la prueba.

En la Figura 5.9 (a) se observa como las nanopartículas que inicialmente se encuentran en el crudo se transfieren a la superficie de la roca, disminuyendo así la concentración de nanopartículas en el crudo con el tiempo. La Figura 5.9 (b) muestra el aumento en la concentración de nanopartículas en la fase acuosa. En la Figura 5.9 (c) se evidencia el aumento en la cantidad retenida de nanopartículas en el sitio activo 1 debido a la transferencia de estas desde la fase oleica como se mencionó anteriormente. De igual forma, en la Figura 5.9 (d) se observa un aumento en la cantidad retenida de nanopartículas

en el sitio activo 2 de la roca, este aumento se debe también a la transferencia de nanopartículas que se encuentran dispersas en el crudo.

Debido a las condiciones de no flujo durante la etapa de remojo, el fenómeno de adsorción de asfaltenos sobre la superficie de la nanopartícula se hace importante que en otras etapas de la prueba. La Figura 5.10 muestra el comportamiento de este fenómeno al interior del núcleo en el tiempo.

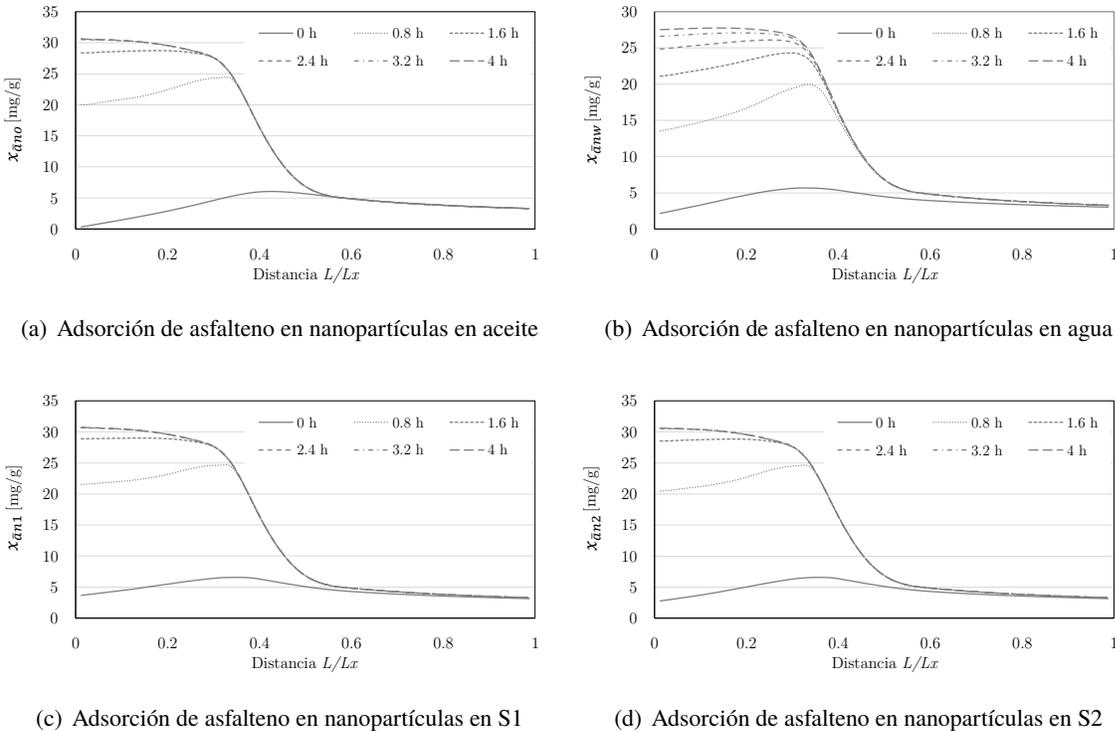


Figura 5.10. Distribución de asfaltenos adsorbidos en el núcleo durante la tercera etapa de la prueba.

En la Figura 5.10 se observa para cada uno de los casos que la concentración de asfaltenos en la superficie de la nanopartícula es mayor en la cara de inyección del núcleo. Los resultados obtenidos en la simulación son acordes con los resultados de las pruebas de laboratorio mostrados en la Tabla 5.3. Conforme a estos resultados, la capacidad de adsorción en el equilibrio es mayor a mayor concentración de nanopartículas. En este caso, la cara de inyección del núcleo presenta una mayor concentración de nanopartículas en el crudo de acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 5.9.

En la quinta etapa de la prueba se realiza la inyección de agua en el sentido de producción. La Figura 5.11 muestra el comportamiento de las nanopartículas que viajan en las fases móviles y que se encuentran retenidas en la superficie de la roca.

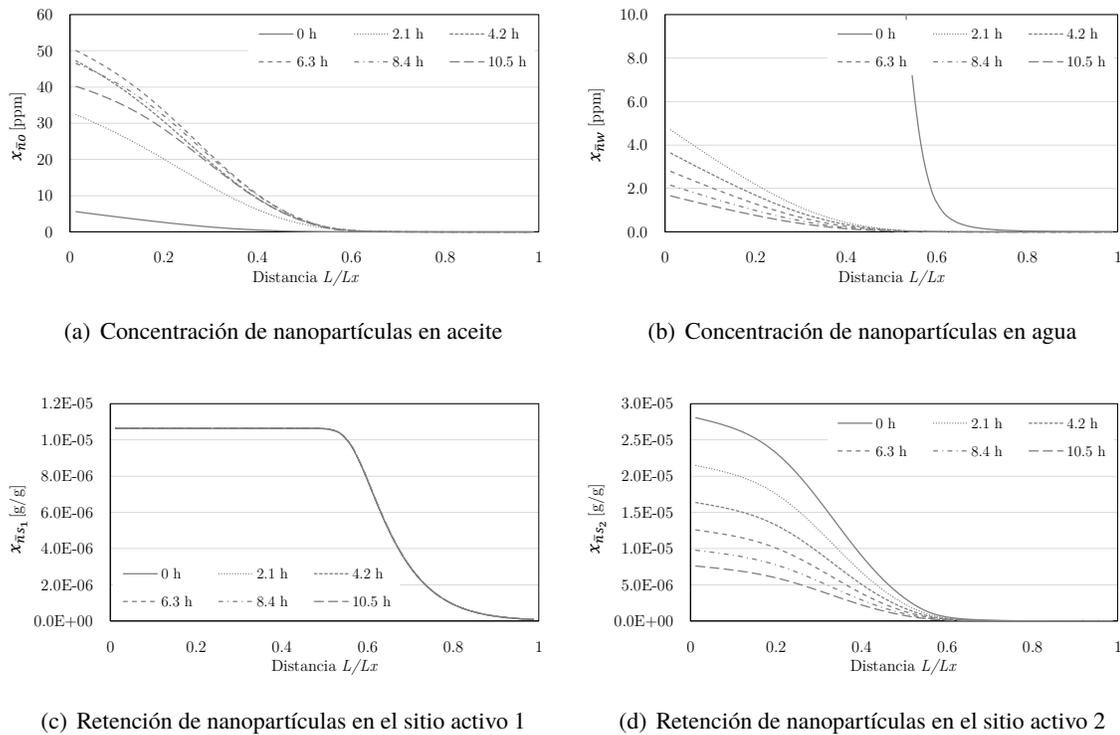


Figura 5.11. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la quinta etapa de la prueba.

El agua que se inyecta al medio poroso genera un desprendimiento de las nanopartículas que se encuentran retenidas en el sitio activo 2 de la roca, las cuales se transfieren al crudo y al agua presentes en el medio poroso, disminuyendo así la cantidad retenida como se observa en la Figura 5.11 (d). Las nanopartículas liberadas se transfieren al agua y al crudo que fluyen a través del núcleo. En la Figura 5.11 (a) se observa un aumento en la concentración de nanopartículas en el crudo a medida que avanza la inyección de agua, esto se debe a la disminución del volumen de crudo en el medio poroso. De manera similar, la Figura 5.11 (b) muestra una disminución en la concentración de nanopartículas en el agua, puesto que el volumen de agua en el medio poroso aumenta y no se tienen nanopartículas dispersas en el agua de inyección. Finalmente, la Figura 5.11 (c) muestra como la distribución de nanopartículas retenidas en el sitio activo 1 no presenta cambio dado que la retención en el sitio 1 es irreversible según el modelo.

En la última etapa de la prueba se realiza el desplazamiento de crudo en sentido de producción. La Figura 5.12 muestra el comportamiento de las nanopartículas que viajan en las fases móviles y que se encuentran retenidas en la superficie de la roca durante esta etapa de la prueba.

La Figura 5.12 (a) muestra una disminución en el tiempo de la concentración de nanopartículas

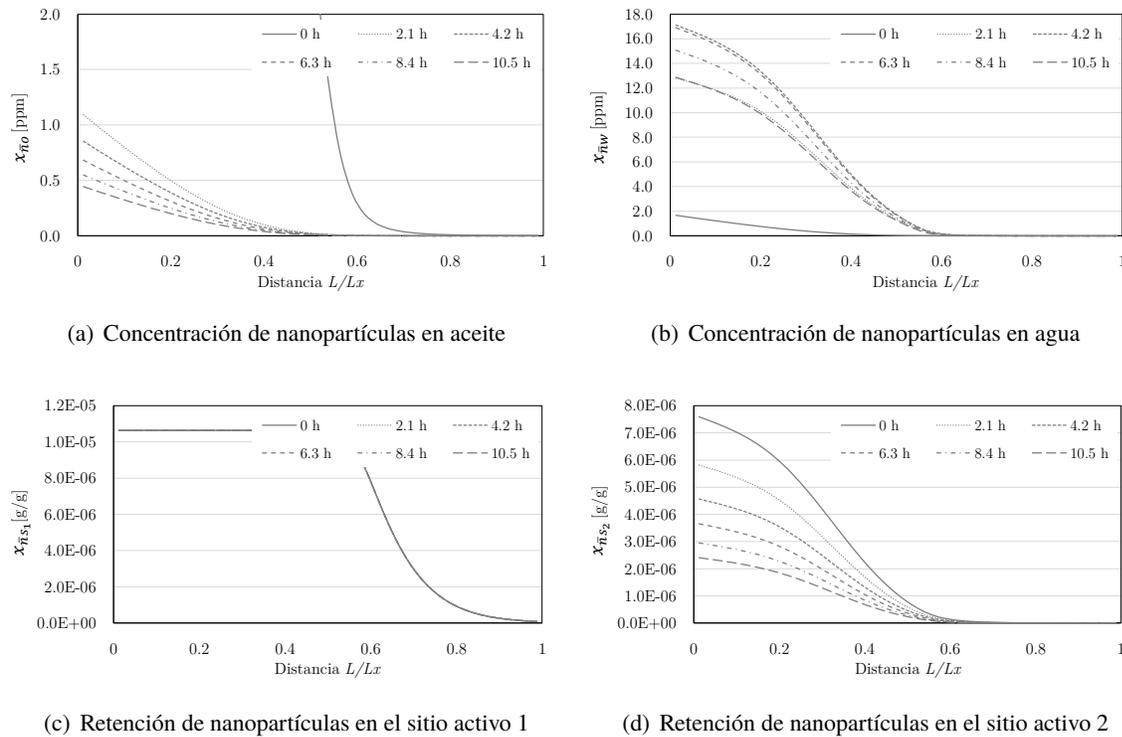


Figura 5.12. Distribución de nanopartículas en el núcleo durante la sexta etapa de la prueba.

presentes en el crudo, dado que se tiene una inyección de crudo original de formación. Con la inyección de crudo se presenta un desplazamiento del agua presente al tiempo cero de la etapa, disminuyendo hasta valores de saturación irreducible de agua, aumentando así la concentración de nanopartículas en el agua como se muestra en la Figura 5.12 (b). Las Figuras 5.12 (c) y 5.12 (d) muestran la distribución de nanopartículas retenidas en el sitio activo 1 y 2, respectivamente.

Durante la última etapa de la prueba se hace importante evaluar la perdurabilidad del tratamiento. La restauración de la permeabilidad efectiva al crudo luego del tratamiento se presentó en la Figura 5.6. En la Figura 5.13 se muestra el comportamiento de la viscosidad del crudo en la zona tratada.

5.2. Escalado a condiciones de yacimiento

Las propiedades y parámetros del modelo definidos en la sección anterior son válidos a escala de núcleo. Para llevar estos resultados a una escala mayor se hace necesario ajustar estas propiedades y parámetros a la escala de la malla de simulación con la que se va a representar el fenómeno a nivel de yacimiento. Siguiendo el procedimiento planteado por (Islam et al., 1989), la relación

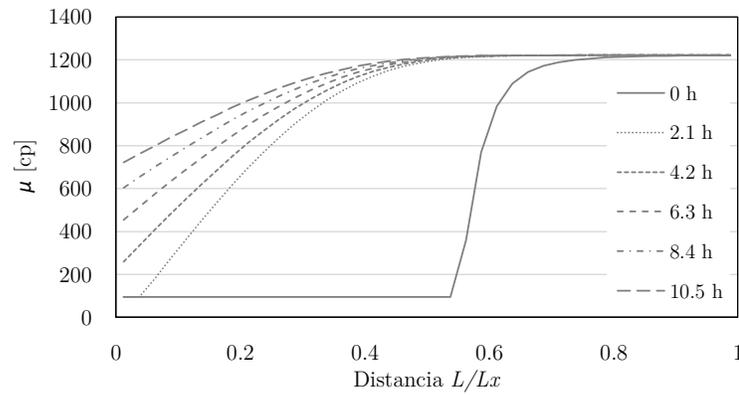


Figura 5.13. Viscosidad del crudo durante la sexta etapa de la prueba.

campo/laboratorio entre las propiedades y parámetros del modelo se determina como se muestra en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Estrategia de escalamiento de laboratorio a campo. Adaptado de (Islam et al., 1989)

Propiedad	Relación Campo/Laboratorio
Longitud	R_L
Ancho	R_L
Altura	R_L
Porosidad	1.0
Permeabilidad	1.0
Tasa de Inyección	R_L^2
Caída de Presión	R_L
Tiempo	R_L
Velocidad	1.0
Cinéticas de retención	$1.0/R_L$

El factor de escalamiento R_L se define como el tamaño del bloque en campo sobre el tamaño del bloque en laboratorio, así:

$$R_L = \frac{\text{campo}}{\text{lab}} \quad (5.1)$$

Como estrategia de escalamiento se plantea modelar una geometría similar a la que se ajustó en las pruebas de laboratorio, pero a una escala mayor. El objetivo final del escalamiento es llevar estos parámetros a una malla en coordenadas cilíndricas para simular el comportamiento de los fenómenos cuando un pozo se somete a una estimulación con nanofluidos reductores de viscosidad. El tamaño del bloque en la dirección de flujo radial se distribuye de forma logarítmica desde el radio interno (radio del pozo) hasta el radio externo de la malla. Se espera que la penetración del tratamiento al

interior del pozo no supere los primeros 15 ft, donde los tamaños de bloque son menores a los 5 ft. Por tal razón, el tamaño del bloque en la dirección de flujo que se define para el escalamiento de la prueba de laboratorio se toma como 2 ft. El factor de escalamiento para la prueba está dado por

$$R_L = \frac{2.0 \text{ ft}}{0.00574 \text{ ft}} = 348.34$$

A partir de factor de escalamiento calculado se determinan las nuevas dimensiones de la nueva geometría. En la Figura 5.14 se representa la malla de simulación a escala de campo.

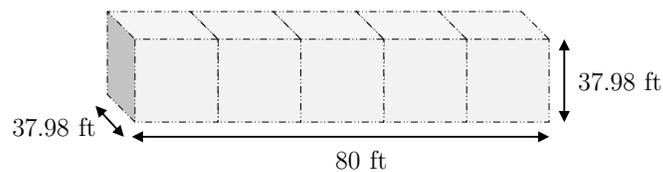


Figura 5.14. Escalamiento de malla a condiciones de yacimiento.

Las otras propiedades que se escalan a partir de las relaciones presentadas en la Tabla 5.5 se presentan en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Escalamiento de propiedades de laboratorio a campo.

Parámetro/Propiedad	Laboratorio	Campo
Longitud [ft]	0.2296	80
Ancho [ft]	0.1090	37.98
Altura [ft]	0.1090	37.98
Porosidad [-]	0.2055	0.2055
Permeabilidad [mD]	622	622
Tasa de Inyección [bpd]	0.0045	549.52
Tiempo [d]	1.5	523.8
k_{irr} [1/s]	4.0E-4	1.15E-6
k_{ra} [1/s]	1.0E-4	2.87E-7
k_{rd} [1/s]	4.0E-5	1.15E-7

A partir de las nuevas propiedades y parámetros de ajuste presentados en la Tabla 5.6 se simula la geometría presentada en la Figura 5.14. La curva de recobro obtenida a partir del escalamiento de la prueba original de laboratorio se presenta en la Figura 5.15

Como se observa en la Figura 5.15, el comportamiento de la curva de recobro para la nueva geometría escalada a condiciones de yacimiento se ajusta satisfactoriamente al porcentaje de recobro máximo obtenido a nivel de laboratorio. A partir de este resultado, se concluye que los parámetros

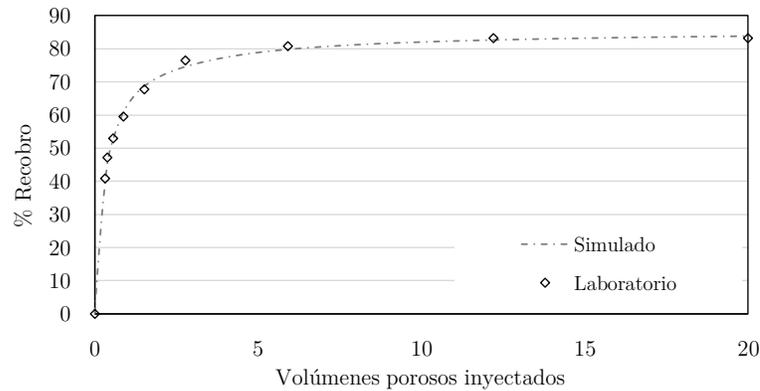


Figura 5.15. Escalamiento de malla a condiciones de yacimiento.

del modelo se encuentran ajustados a nivel de campo, permitiendo modelar operaciones de inyección de nanofluidos reductores de viscosidad en yacimientos de crudo pesado a nivel de pozo.

5.3. Simulación a escala de pozo

A continuación se presenta el modelamiento de la inyección de nanofluidos reductores de viscosidad a escala de pozo. Debido a que no se cuenta con información completa de pilotos realizados en campo, no es posible realizar la validación del modelo a escala de pozo. Por esta razón, los resultados presentados en esta sección representan un escenario de estimulación a escala de pozo supuesto. El escenario planteado se compone de 4 etapas como se describe en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Etapas del escenario de estimulación a escala de pozo

Etapa	Descripción	Tiempo[días]
1	Producción natural del pozo a BHFP constante @ 1400 <i>psi</i>	300
2	Inyección de 200 Bbl de tratamiento	1
3	Remojo	1
4	Post-producción del pozo a BHFP constante @ 1400 <i>psi</i>	365

El modelo de simulación considera flujo en la dirección radial del pozo. Al igual que en la sección 5.1 se realiza la sensibilidad en el número de bloques para garantizar la independencia de los resultados con respecto al número de bloques usados en la discretización. Los resultados que se presentan a continuación se realizan con una malla de 20 bloques en la dirección radial. La distribución espacial de la malla se define de forma logarítmica, teniendo un mejor refinamiento en las zonas cercanas al pozo. Una representación del pozo a modelar como malla de simulación se muestra en la Figura 5.16.

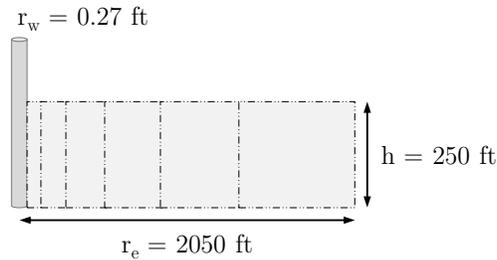


Figura 5.16. Representación del pozo como malla de simulación.

Las propiedades del pozo y las condiciones operacionales de la estimulación se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Información del pozo y condiciones de la estimulación.

Parámetro	Valor
Radio externo [ft]	2050
Radio del pozo [ft]	0.27
Espesor [ft]	250
Porosidad [-]	0.18
Permeabilidad [mD]	470
Presión de poro [psi]	3002
Viscosidad del crudo [cP]	173.5
°API del crudo	12
Temperatura [°F]	210
Saturación inicial de agua [-]	0.28

Las curvas de permeabilidad relativa antes y después del tratamiento, los parámetros del modelo de retención de nanopartículas y las curvas de los cambios de viscosidad en función del nanofluido son tomadas de las pruebas de laboratorio presentadas en la sección 5.1.

La estimulación del pozo consiste en la inyección de 200 Bbls de tratamiento a una concentración de 2000 ppm de nanopartículas. La inyección se realiza a una tasa constante de 200 Bbl/d (día 0 a día 1 de la simulación), posteriormente se cierra el pozo durante un día para simular la etapa de remojo (día 1 a día 2 de la simulación). La Figura 5.17 muestra la distribución de nanopartículas en cada una de las fases presentes en la formación durante las etapas de inyección y remojo de la estimulación.

La Figura 5.17 muestra las nanopartículas alcanzan un radio de penetración cercano a los 5 ft. Como se observa en la Figura 5.17 (a) durante la etapa de remojo se presenta una disminución en la concentración de nanopartículas en el crudo debido a la transferencia que se presenta a la superficie

de la roca. La Figura 5.17 (b) muestra un aumento en la concentración de nanopartículas en el agua residual presente en la cara de la formación. En la Figura 5.17 (c) y (d) muestran la distribución de nanopartículas retenidas en el sitio activo 1 y 2, respectivamente.

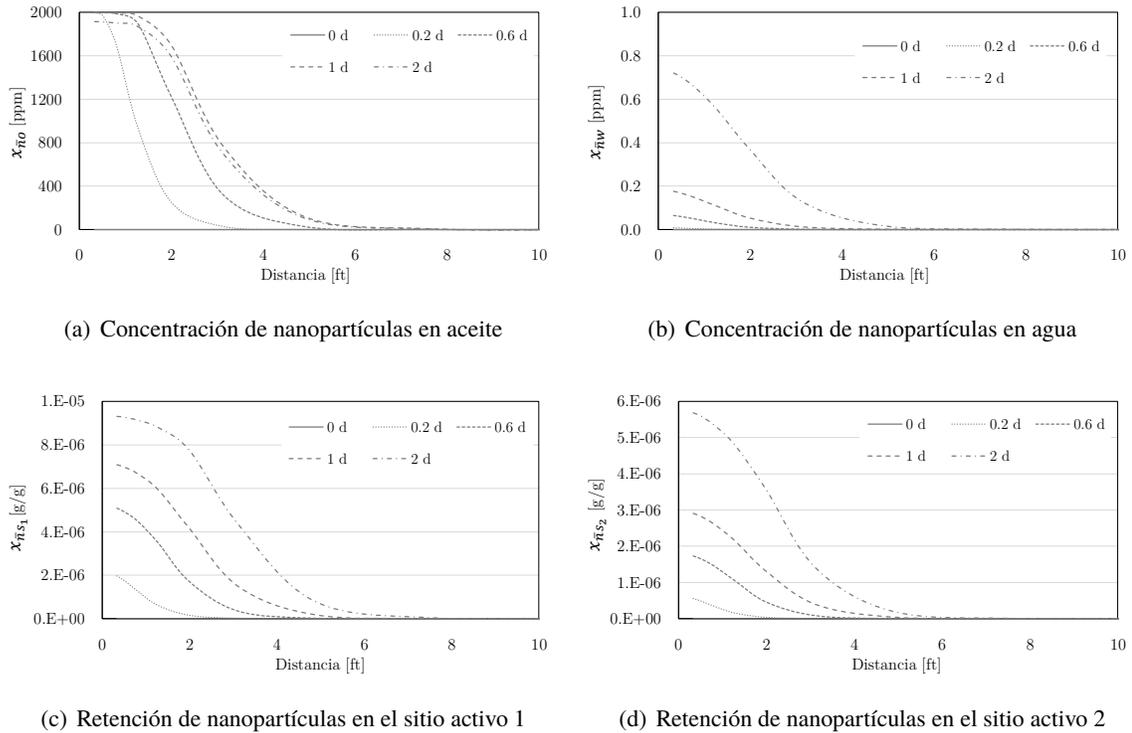
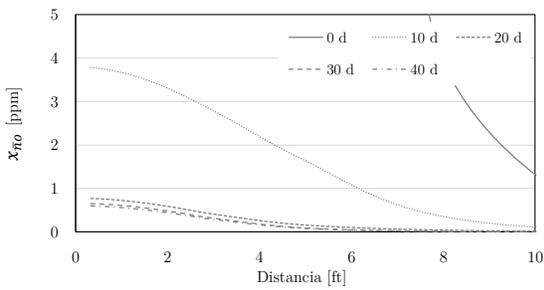
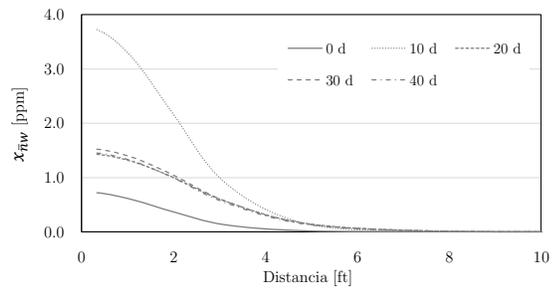


Figura 5.17. Distribución de nanopartículas al interior de la formación durante la etapa de inyección.

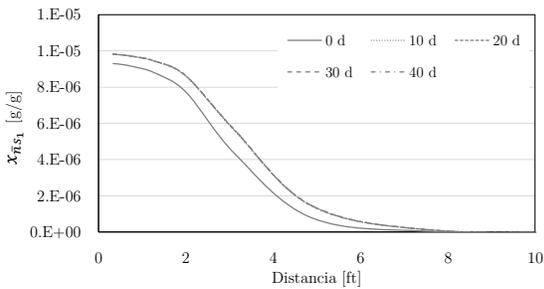
Luego de la etapa de remojo el pozo es puesto nuevamente en producción a presión de fondo constante. La Figura 5.18 muestra la distribución de nanopartículas en cada una de las fases presentes en la formación durante la etapa de producción. En la Figura 5.18 (a) se observa una rápida disminución en la concentración de nanopartículas en el crudo, dado que el crudo en los primeros pies de la formación luego de la estimulación es el que presenta mayor contenido de nanopartículas y este es el que primero se produce. De manera similar, el contenido de nanopartículas en el agua de la formación presenta un comportamiento similar al crudo como se observa en la Figura 5.18 (a). Por otro lado, las nanopartículas retenidas en la superficie de la roca se libran de forma progresiva mientras el pozo se encuentra en producción como se muestra en la Figura 5.18 (d). La distribución de nanopartículas retenidas el sitio activo 1 no presenta cambios significativos, debido a que la retención es función de la concentración de nanopartículas presentes en las fases móviles y luego de 10 días de producción es relativamente baja.



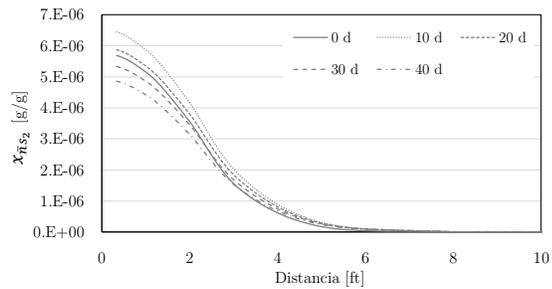
(a) Concentración de nanopartículas en aceite



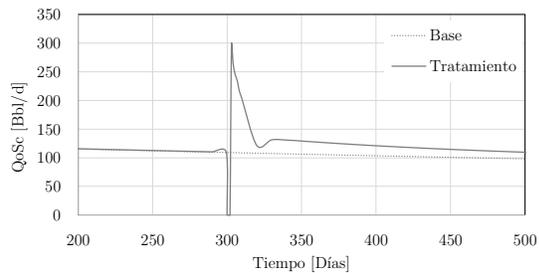
(b) Concentración de nanopartículas en agua



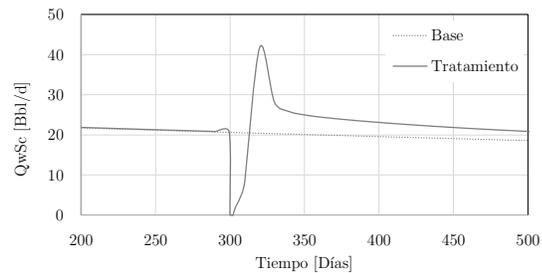
(c) Retención de nanopartículas en el sitio activo 1



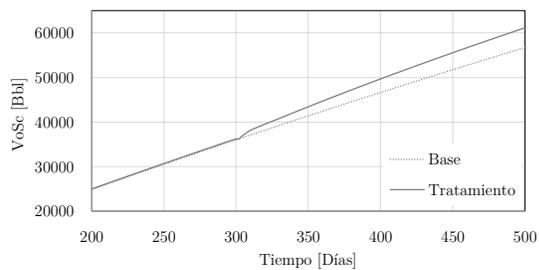
(d) Retención de nanopartículas en el sitio activo 2

Figura 5.18. Distribución de nanopartículas al interior de la formación durante la etapa de producción.

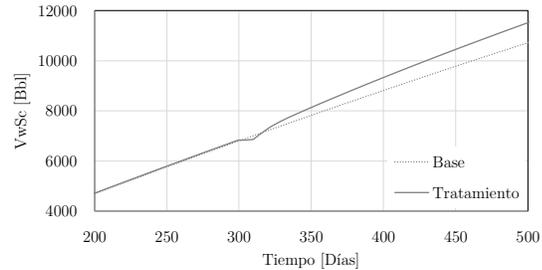
(a) Caudal de producción de crudo



(b) Caudal de producción de agua



(c) Producción acumulada de crudo



(d) Producción acumulada de agua

Figura 5.19. Producción de crudo y agua, antes y después de la estimulación.

Durante la etapa de producción los caudales de producción de crudo y agua aumentan como se muestra en la Figura 5.19. En la Figura 5.19 (a) se observa que luego de la estimulación al tiempo $t = 300$ días se presenta un incremento inicial de la producción de crudo de 110 a 300 Bbl/d, donde se alcanza la línea de producción base nuevamente a los 500 días de producción. La Figura 5.19 (c) muestra el volumen de crudo acumulado luego de la estimulación, donde se obtiene un recobro incremental de 4255 Bbl con respecto a la línea base. De manera similar, la producción agua presenta un incremento inicial de la producción de 20 a 40 Bbl/d y un recobro incremental de 768 Bbls con respecto a la línea base, como lo muestra la Figura 5.19 (b) y (d) respectivamente.

Luego de la operación de estimulación las nanopartículas retenidas en la superficie de la matriz se liberan generando cambios en la viscosidad del crudo presente en la zona estimulada. La Figura 5.20 muestra el comportamiento en el tiempo de la viscosidad del crudo producido a condiciones de yacimiento.

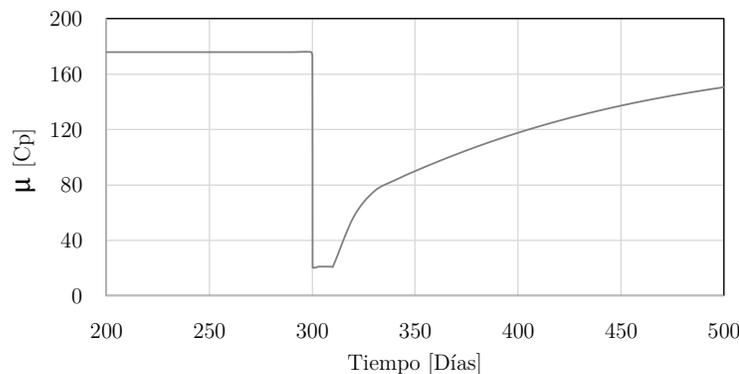


Figura 5.20. Viscosidad del crudo producido a condiciones de yacimiento.

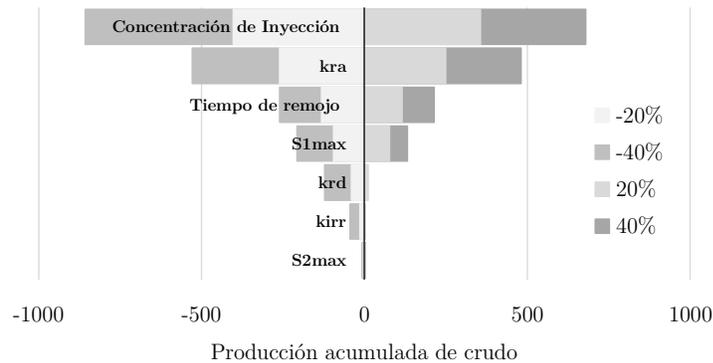
En la Figura 5.20 se observa que luego de alcanzar la línea base de producción (200 días luego de la estimulación), la viscosidad del crudo en la cara del pozo aún se ve afectada por el remanente de nanopartículas en el medio poroso. Este efecto en la reducción de la viscosidad del crudo mediante el escenario simulación planteado, mantiene una tendencia similar a los resultados obtenidos en campo por Zabala et al. (2016).

Finalmente se plantea evaluar una sensibilidad de los principales parámetros del modelo y algunas variables operacionales de la operación. En la Tabla 5.9 se muestran los diferentes escenarios planteados para cada una de las variables que se pretenden evaluar. En total se plantean 28 casos de simulación donde se varía uno a uno cada parámetro con el objetivo de determinar cual o cuales de estos tiene un mayor impacto en el recobro final de petróleo luego de la estimulación.

Tabla 5.9. Sensibilidad de los principales parámetros del modelo.

Parametros	Base	+20 %	+40 %	-20 %	-40 %
Tiempo de remojo [d]	1	1.2	1.4	0.8	0.6
k_{irr} [1/s]	1.15E-6	1.38E-6	1.61E-6	9.20E-7	6.90E-7
k_{ra} [1/s]	2.87E-7	3.44E-7	4.02E-7	2.30E-7	1.72E-7
k_{rd} [1/s]	1.15E-7	1.38E-7	1.61E-7	9.20E-8	6.90E-8
$\bar{x}_{ns1,max}$ [g/g]	1.06E-05	1.27E-5	1.48E-5	8.48E-6	6.36E-6
$\bar{x}_{ns2,max}$ [g/g]	2.02E-04	2.42E-4	2.83E-4	1.62E-4	1.21E-4
Concentración de inyección [ppm]	2000	2400	2800	1600	1200

Los resultados de la sensibilidad para cada uno de los parámetros evaluados se presentan en la Figura 5.21.

**Figura 5.21.** Incremento en la producción acumulada de crudo.

En la Figura 5.21 se determina que los tres parámetros que tienen mayor impacto en la producción acumulada de crudo luego de la estimulación son: la concentración de inyección de nanopartículas, la cinética de retención en el sitio activo 2 y el tiempo de remojo del tratamiento luego de la inyección.

Capítulo 6

Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones que surgen luego del desarrollo de este trabajo.

- Se desarrollo un modelo matemático para simular las interacciones físico-químicas que ocurren durante la inyección de nanofluidos reductores de viscosidad en yacimientos de crudo pesado. Teniendo en cuenta los fenómenos de transferencia de transporte, retención y transferencia de masa mas importantes al interior de la formación.
- El modelo matemático planteado fue implementado en un simulador de yacimientos de pseudo-componentes y validado satisfactoriamente con pruebas de laboratorio.
- El modelo conceptual y el modelo matemático propuestos representan significativamente los fenómenos de transporte y retención de la estimulación de pozos productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad.
- El modelo de transporte y retención de nanopartículas representa adecuadamente los cambios de humectabilidad y al reducción de viscosidad observada en los resultados obtenidos en la curva de recobro de las pruebas de laboratorio.
- Se realizó exitosamente el escalado de los parámetros cinéticos, de condiciones de pruebas de laboratorio a condiciones de yacimiento.

A partir de la elaboración de este trabajo, se plantean algunas recomendaciones para mejorar el modelo propuesto y representar de manera mas adecuada los fenómenos de transporte y transferencia involucrados en este tipo de operaciones.

- Implementar un modelo de asfaltenos mas riguroso para describir el comportamiento ante cambios de presión y temperatura.

- Mejorar los protocolos de las pruebas experimentales para determinar los parámetros cinéticos del modelo de retención de nanopartículas en presencia de dos fases.

Bibliografía

- Aarnes, J. E., Gimse, T., & Lie, K.-A. (2007). Chapter 9 - An introduction to the numerics of flow in porous media using matlab. In G. Hasle, K.-A. Lie, & E. Quak (Eds.), *Geometric Modelling, Numerical Simulation, and Optimization: Applied Mathematics at SINTEF* (pp. 265–306). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Abou-Kassem, J. H., Ali, S. F., & Islam, M. R. (2006). Chapter 2 - Single-phase fluid flow equations in multidimensional domain. In J. H. Abou-Kassem, S. F. Ali, & M. R. Islam (Eds.), *Petroleum Reservoir Simulations* (pp. 7 – 41). Gulf Publishing Company.
- Ahmadi, M., Habibi, A., Pourafshari, P., & Ayatollahi, S. (2011). Zeta potential investigation and mathematical modeling of nanoparticles deposited on the rock surface to reduce fine migration. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-142633-MS. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, 25-28 September, Manama, Bahrain.
- Ahmed, T. (2007). Chapter 6 - Flow assurance. In T. Ahmed (Ed.), *Equations of State and PVT Analysis* (pp. 457 – 533). Houston: Gulf Publishing Company, first edition.
- Bai, Y. & Bai, Q. (2010). Chapter 16 - Wax and asphaltenes. In B. Yong & B. Qiang (Eds.), *Subsea Engineering Handbook* (pp. 483 – 504). Boston: Gulf Professional Publishing.
- Barron, A. R. (2008). Chapter 1 - History of nanotechnology. In R. University (Ed.), *Nanotechnology for the Oil and Gas Industry* (pp. 29 – 66). Houston, Texas: Gulf Professional Publishing.
- Bera, A. & Belhaj, H. (2016). Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - a comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1284 – 1309.
- Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M., & Simunek, J. (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research*, 38(12).

- Cao, N., Mohammed, M. A., & Babadagli, T. (2015). Wettability alteration of heavy-oil/bitumen containing carbonates using solvents, high pH solutions and nano/ionic liquids. *Offshore Technology Conference*. OTC-26068-MS. OTC Brasil, 27-29 October, Rio de Janeiro, Brazil.
- Chen, X., Feng, Q., Liu, W., & Sepehrnoori, K. (2017). Modeling preformed particle gel surfactant combined flooding for enhanced oil recovery after polymer flooding. *Fuel*, 194, 42 – 49.
- Cheraghian, G. & Hendraningrat, L. (2016a). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part a: effects of nanoparticles on interfacial tension. *International Nano Letters*, 6(2), 129–138.
- Cheraghian, G. & Hendraningrat, L. (2016b). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part b: effects of nanoparticles on flooding. *International Nano Letters*, 6(1), 1–10.
- Civan, F. (2007). Chapter 7 - Multiphase and multispecies transport in porous media. In F. Civan (Ed.), *Reservoir Formation Damage* (pp. 177 – 190). Burlington: Gulf Professional Publishing, second edition.
- Civan, F., Knapp, R. M., & Ohen, H. A. (1989). Alteration of permeability by fine particle processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 3(1), 65 – 79.
- Darabi, H. (2014). *Development of a Non-Isothermal Compositional Reservoir Simulator to Model Asphaltene Precipitation, Flocculation, and Deposition and Remediation*. PhD thesis, The University of Texas at Austin.
- El-Amin, M., Salama, A., & Sun, S. (2015). Numerical and dimensional analysis of nanoparticles transport with two-phase flow in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 128, 53 – 64.
- El-amin, M. F., Salama, A., & Sun, S. (2012). Modeling and simulation of nanoparticle transport in a two-phase flow in porous media. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-154972-MS. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, Noordwijk, The Netherlands.
- El-Amin, M. F., Sun, S., & Salama, A. (2013). Enhanced oil recovery by nanoparticles injection: Modeling and simulation. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-164333-MS. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, 10-13 March, Manama, Bahrain.

- Ertekin, T., Abou-Kassem, J. H., & King, G. R. (2001). Chapter 9 - Multiphase-flow simulation in petroleum reservoirs. In A. Spivak & J. E. Killough (Eds.), *Basic Applied Reservoir Simulation* (pp. 218 – 307). Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, first edition.
- Esmailzadeh, P., Bahramian, A., & Fakhroueian, Z. (2011). Adsorption of anionic, cationic and nonionic surfactants on carbonate rock in presence of zro2 nanoparticles. *Physics Procedia*, 22, 63 – 67.
- Franco, C., Patiño, E., Benjumea, P., Ruiz, M. A., & Cortés, F. B. (2012). Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel*, 105, 408 – 414.
- Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media. *Energy & Fuels*, 27(5), 2899.
- García, B. F. (2016). Modelamiento de la remediación e inhibición del daño de formación por asfaltenos usando tratamientos dispersos en gas de inyección. Master's thesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- GIFSMP (2012). *Uso de nanofluidos como reductores de viscosidad del crudo pesado castilla*. Technical report, Universidad Nacional de Colombia.
- Guo, K., Li, H., & Yu, Z. (2016). In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. *Fuel*, 185, 886 – 902.
- Habibi, A., Al-Hadrami, H. K. H., Al-ajmi, A. M., Al-wahaibi, Y. M., & Ayatollahi, S. (2012). Effect of mgo nanofluid injection into water sensitive formation to prevent the water shock permeability impairment. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-157106-MS. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, Noordwijk, The Netherlands.
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128 – 138.
- Hendraningrat, L. & Shidong, L. (2012). A glass micromodel experimental study of hydrophilic nanoparticles retention for eor project. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-159161-MS. SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition, 16-18 October, Moscow, Russia.

- Hu, X. & Huang, S. (2017). *Physical Properties of Reservoir Rocks*, (pp. 7–164). Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg.
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 211 – 217.
- Islam, M., Ali, S., et al. (1989). New scaling criteria for polymer, emulsion and foam flooding experiments. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(04).
- Iwasaki, T., Slade, J., & Stanley, W. E. (1937). Some notes on sand filtration [with discussion]. *Journal (American Water Works Association)*, 29(10), 1591–1602.
- Joshi, N. B., Mullins, O. C., Jamaluddin, A., Creek, J., & McFadden, J. (2001). Asphaltene precipitation from live crude oil. *Energy & Fuels*, 15, 979 – 986.
- Ju, B., Dai, S., Luan, Z., Zhu, T., Su, X., & Qiu, X. (2002). A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-77938-MS. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10 October, Melbourne, Australia.
- Ju, B. & Fan, T. (2009). Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. *Powder Technology*, 192(2), 195 – 202.
- Kapusta, S., Balzano, L., & Riele, P. M. T. (2011). Nanotechnology applications in oil and gas exploration and production. *International Petroleum Technology Conference*. IPTC-15152-MS. International Petroleum Technology Conference, 15-17 November, Bangkok, Thailand.
- Li, S. & Torseater, O. (2015). Experimental investigation of the influence of nanoparticles adsorption and transport on wettability alteration for oil wet berea sandstone. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-172539-MS. SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, 8-11 March, Manama, Bahrain.
- Luo, P. & Gu, Y. (2007). Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*, 86(7–8), 1069 – 1078.
- Mathews, J. H., Fink, K. D., Escolano, P. J. P., Carrión, A. F., & Márquez, M. C. (2000). *Métodos numéricos con Matlab*, volume 2. Prentice Hall.

- Matroushi, M. A., Pourafshary, P., & Wahaibi, Y. A. (2015). Possibility of nanofluid/gas alternating injection as an eor method in an oil field. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-177434-MS. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 9-12 November, Abu Dhabi, UAE.
- Moradi, B., Pourafshary, P., Farahani, F. J., Mohammadi, M., & Emadi, M. A. (2015). Application of SiO_2 nano particles to improve the performance of water alternating gas eor process. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-178040-MS. SPE Oil & Gas India Conference and Exhibition, 24-26 November, Mumbai, India.
- Moukalled, F., Mangani, L., & Darwish, M. (2015). Chapter 5 - The finite volume method. In *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab* (pp. 103–135). Springer Publishing Company, Incorporated.
- Mousavi, M., Abdollahi, T., Pahlavan, F., & Fini, E. H. (2016). The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil. *Fuel*, 183, 262 – 271.
- Mousavi-Dehghani, S. A., Mirzayi, B., & Vafaie-Sefti, M. (2008). Polymer solution and lattice theory applications for modeling of asphaltene precipitation in petroleum mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(03), 523–534.
- Mullins, O. C. (2007). Chapter 1 - Petroleomics and structure–function relations of crude oils and asphaltenes. In *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics* (pp. 1 – 16). New York, NY: Springer Science & Business Media, first edition.
- Muraza, O. & Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, 157, 219 – 231.
- Murphy, M. J. (2012). *Experimental Analysis of Electrostatic and Hydrodynamic Forces Affecting Nanoparticle Retention in Porous Media*. PhD thesis, The University of Texas at Austin.
- Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy & Fuels*, 25(3), 1017–1023.
- Odedele, T. (2014). Synthesis and applications of nanomaterials in enhanced oil recovery. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-172448-MS. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 5-7 August, Lagos, Nigeria.
- Roustaiei, A., Moghadasi, J., Bagherzadeh, H., & Shahrabadi, A. (2012). An experimental investigation of polysilicon nanoparticles' recovery efficiencies through changes in interfacial tension and

- wettability alteration. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-156976-MS. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, Noordwijk, The Netherlands.
- Satter, A. & Iqbal, G. M. (2016). Chapter 17 - Enhanced oil recovery processes: thermal, chemical, and miscible floods. In A. Satter & G. M. Iqbal (Eds.), *Reservoir Engineering* (pp. 313 – 337). Boston: Gulf Professional Publishing.
- ShamsiJazeyi, H., Miller, C., Wong, M., Tour, J., & Verduzco, R. (2014). Polymer-coated nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 131.
- Singh, H., Hosseini, S. A., & Javadpour, F. (2012). Enhanced CO₂ storage in deep saline aquifers by nanoparticles: Numerical simulation results. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-156983-MS. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, Noordwijk, The Netherlands.
- Solaimany-Nazar, A. R. & Zonnouri, A. (2011). Modeling of asphaltene deposition in oil reservoirs during primary oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3–4), 251 – 259.
- Speight, J. G. (2009). Chapter 5 - Exploration and general methods for oil recovery. In J. G. Speight (Ed.), *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands* (pp. 133 – 184). Gulf Publishing Company.
- Speight, J. G. (2013a). Chapter 3 - Properties and evaluation. In J. G. Speight (Ed.), *Heavy Oil Production Processes* (pp. 37 – 62). Boston: Gulf Professional Publishing.
- Speight, J. G. (2013b). Chapter 4 - Nonthermal recovery of heavy oil. In J. G. Speight (Ed.), *Heavy Oil Production Processes* (pp. 63 – 92). Boston: Gulf Professional Publishing.
- Speight, J. G. (2016). Chapter 1 - Heavy oil and tar sand bitumen. In J. G. Speight (Ed.), *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands (Second Edition)* (pp. 3 – 48). Boston: Gulf Professional Publishing, second edition.
- Suleimanov, B., Ismailov, F., & Veliyev, E. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 431 – 437.
- Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2016). Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. *Fuel*, 184, 222 – 232.
- Tarboush, B. J. A. & Husein, M. M. (2012). Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 378(1), 64 – 69.

- Versteeg, H. & Malalasekera, W. (2007). Chapter 2 - Conservation laws of fluid motion and boundary conditions. In P. Hall (Ed.), *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method* (pp. 9–39). Pearson Education Limited, second edition.
- Whitfield, S. (2015). Modeling the behavior of asphaltenes. *Oil and Gas Facilities*, 4(1), 20–27. SPE-0215-0020-OGF.
- You, Z., Aji, K., Badalyan, A., & Bedrikovetsky, P. (2012). Effect of nanoparticle transport and retention in oilfield rocks on the efficiency of different nanotechnologies in oil industry. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-157097-MS. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 12-14 June, Noordwijk, The Netherlands.
- Yu, J., An, C., Mo, D., , Liu, N., & Lee, R. (2012). Study of adsorption and transportation behavior of nanoparticles in three different porous media. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-153337-MS. SPE Improved Oil Recovery Symposium, 14-18 April, Tulsa, Oklahoma, USA.
- Yu, J., Berlin, J. M., Lu, W., , Zhang, L., Kan, A. T., Zhang, P., Walsh, E. E., Work, S., , Chen, W., Tour, J., Wong, M., & Tomson, M. B. (2010). Transport study of nanoparticles for oilfield application. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-131158-MS. SPE International Conference on Oilfield Scale, 26-27 May, Aberdeen, UK.
- Zabala, R., Acuna, H., Cortes, F., Patino, J., Cespedes, C., Mora, E., Botero, O., & Guarin, L. (2013). Application and evaluation of a nanofluid containing nanoparticles for asphaltenes inhibition in well cpsx14. *Offshore Technology Conference*. OTC-24310-MS. OTC Brasil, 29-31 October, Rio de Janeiro, Brazil.
- Zabala, R., Franco, C., Cortés, F., et al. (2016). Application of nanofluids for improving oil mobility in heavy oil and extra-heavy oil: A field test. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*: Society of Petroleum Engineers.
- Zhang, K., Seetahal, S., Hu, Y., Zhao, C., Hu, Y., Wu, K., Chen, Z., Alexander, D., Tarboush, B. J. A., & Husein, M. M. (2016). A way to improve water alternating gas performance in tight oil reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*. SPE-180858-MS. SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference, 13-15 June, Port of Spain, Trinidad and Tobago.
- Zhang, T. (2012). *Modeling of Nanoparticle Transport in Porous Media*. PhD thesis, The University of Texas at Austin.

Zhang, T., Roberts, M., Bryant, S., & Huh, C. (2009). Foams and emulsions stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications. *Society of Petroleum Engineers*. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 20-22 April, The Woodlands.