



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Simulación del mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor

Olmer Andrés Morales Mora

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2019

Simulación del mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor

Olmer Andrés Morales Mora

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Petróleos

Director:

Ph.D. Juan Manuel Mejía Cárdenas

Línea de Investigación:

Recobro Mejorado y Crudos Pesados

Grupo de Investigación:

Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2019

A Dios, por darme la oportunidad de vivir cada día, dándome la fortaleza necesaria para afrontar los retos y seguir adelante.

A mis padres: Yamiled Mora y Olmer Morales, por el amor y apoyo incondicional ante cualquier dificultad.

A mi hermano Santiago, por mostrarme que el futuro está en nuestras manos, inclusive a su corta edad.

“El único Estado estable es aquel en que todos los ciudadanos son iguales ante la ley.”

Aristóteles

Agradecimientos

Agradezco a Dios, por darme la motivación necesaria para cumplir mis sueños, pese a las adversidades que se presentan día a día. Por darme la salud, gozando cada minuto de la vida. Gracias a mi familia, por su amor incondicional y aliento para culminar cada proyecto en el que me encamino.

Le agradezco a mi director Dr. Juan Manuel Mejía Cárdenas por darme el voto de confianza para encaminarme en este proyecto, así como por su continuo acompañamiento en el desarrollo de esta tesis.

Especial agradecimiento al Ing. Nicolás Bueno por sus colaboración y consejos. Gracias por siempre tener esa disposición de ayudar al prójimo. En el camino hacia el éxito, distintas personas contribuyen en su resultado, y sin duda usted fue un pilar importante de este proceso. Mis más sinceras gratitudes.

Al Grupo de Investigación Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos, gracias por permitirme desarrollar la tesis, recibiendo el apoyo de cada uno de sus integrantes. En especial, a Steven Velásquez y Bryan Pérez, por su constante ayuda en la programación computacional de esta tesis. A Cindy Ortega y Hillmert Solano, por sus valiosas contribuciones a lo largo de la construcción de este documento.

Gracias a Daniela Mañozca, Yeraldin Henao y Julieth Santacruz por su amistad que ha sido un soporte para sobrellevar cada reto que se presenta en mi vida.

Agradezco a Colciencias, la ANH, la Universidad Nacional de Colombia y al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación “Francisco José de Caldas” por su soporte, el cual está enmarcado en el proyecto “Programa nacional de

VIII Simulación del mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor

desarrollo para la optimización de procesos de recobro mejorado térmico con inyección de vapor mediante el uso de nanofluidos” contrato 272 de 2017.

Resumen

El enfoque de este trabajo de investigación es desarrollar un modelo que describa el mejoramiento in-situ usando nanocatalizadores durante procesos de inyección de vapor. Esto se realiza mediante el acople de un simulador numérico térmico – composicional basado en una ecuación de estado y el transporte de nanopartículas en medios porosos junto con un módulo que describa las reacciones de mejoramiento in-situ. Se considera los fenómenos de adsorción y reacción sobre la superficie del catalizador, así como cambios en la porosidad y permeabilidad por la presencia de nanocatalizadores en el medio poroso. El modelo planteado es validado mediante data experimental a nivel de laboratorio.

Palabras clave: Recobro térmico, Inyección de vapor, Nanocatalizadores, Mejoramiento in-situ, Simulación de yacimientos.

Abstract

This research work focuses on the development of a model that describes the in-situ upgrading by using nanocatalysts during steam injection processes. This is done through a thermal-compositional numerical simulator that it's based on an equation of state, nanoparticles transport in porous media and a module that describes the in-situ upgrading reactions. In this thesis, the adsorption phenomena and reaction on the catalysts' surface are considered, as well as changes in porosity and permeability due to the presence of nanocatalysts in the porous medium. The proposed model is validated through experimental data at a laboratory scale.

Keywords: Thermal recovery, Steam injection, Nanocatalysts, In-situ upgrading, Reservoir simulation.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	1
1. Modelo Conceptual	5
1.1 Inyección de Vapor.....	5
1.2 Mejoramiento In-Situ	7
1.3 Catálisis Heterogénea	9
2. Modelo Matemático	15
2.1 Ecuaciones Primarias.....	15
2.2 Ecuaciones Constitutivas	19
2.2.1 Equilibrio Termodinámico	19
2.2.2 Propiedades Termodinámicas de las Fases	19
2.2.3 Viscosidad	20
2.2.4 Variación de Porosidad y Permeabilidad absoluta con temperatura.....	21
2.2.5 Transferencia de Nanocatalizadores entre Fases	22
2.2.6 Catálisis Heterogénea.....	24
2.2.7 Pérdidas de Calor por Estratos Adyacentes.....	26
3. Modelo Numérico	29
3.1 Ecuaciones Diferenciales Discretizadas	29
3.1.1 Restricción de Volumen	29
3.1.2 Transporte de Masa de Componentes en Equilibrio.....	30
3.1.3 Transporte de Masa de Componentes en No-Equilibrio (Nanopartículas)..	30
3.1.4 Transporte de Energía	31
3.2 Acople de Sistema de Ecuaciones Diferenciales	32
3.3 Estrategia de Solución	33
4. Resultados	37
4.1 Datos Experimentales	37
4.1.1 Propiedades Petrofísicas	38
4.1.2 Caracterización del Fluido	38
4.1.3 Protocolo Experimental.....	40
4.2 Validación Experimental.....	40

4.2.1	Modelo de Fluido: 1era – 2da Etapa.....	41
4.2.2	Validación de Inyección de Agua.....	42
4.2.3	Validación de Inyección de Vapor.....	43
4.2.4	Modelo de Fluido: 3ra Etapa.....	45
4.2.5	Validación de Mejoramiento In-Situ	46
5.	Conclusiones y Recomendaciones	53
5.1	Conclusiones	53
5.2	Recomendaciones	54
5.3	Ponencias Orales.....	55
A.	Anexo: Discretización de las ecuaciones primarias	57
A.1.	Restricción de Volumen	57
A.2.	Transporte de Masa de Componentes en Equilibrio	57
A.3.	Transporte de Masa de Componentes en No-Equilibrio (Nanopartículas)	61
A.4.	Transporte de Energía	62
B.	Anexo: Modelo de Fluidos PVT – 1era y 2da Etapa	66
C.	Anexo: Modelo de Fluidos PVT – 3ra Etapa	68
	Bibliografía	71

Lista de figuras

	Pág
Figura 1. Regiones en inyección de vapor	6
Figura 2. Perfil de temperatura en las zonas del yacimiento durante inyección de vapor. .7	7
Figura 3. Tasa de descomposición de los asfáltenos vírgenes n-C7 y con nanocatalizadores de SNi1Pd1. Tomado de [14].....	8
Figura 4. Diagrama del efecto de un catalizador sobre la energía de activación en una reacción exotérmica.	9
Figura 5. Esquema de adsorción de un componente reactivo R1 sobre la superficie de un catalizador.....	10
Figura 6. Tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC. Adaptado de [28]. ...	11
Figura 7. Esquema de reacciones	25
Figura 8. Solución numérica general.	35
Figura 9. Propiedades bloque "id"	36
Figura 10. Cinéticas de fenómenos en no equilibrio (reacciones y transferencias).	36
Figura 11. Análisis SARA del crudo virgen en porcentaje en peso.	38
Figura 12. Análisis SARA del crudo antes de iniciar la tercera etapa. (Datos en porcentaje en peso).	39
Figura 13. Análisis SARA del crudo mejorado posterior a la inyección de nanopartículas y vapor. (Datos en porcentaje en peso).	39
Figura 14. Diagrama del protocolo experimental. Adaptado de [41].	40
Figura 15. Agrupamiento en cuatro pseudo-componentes (SARA).....	41
Figura 16. Densidad de crudo a diferentes temperaturas P = 14.7 psia.....	41
Figura 17. Viscosidad del crudo original a diferentes temperaturas P=14.7 psia	42
Figura 18. Saturación de aceite al finalizar la primera etapa.....	43
Figura 19. Aceite acumulado obtenido en la simulación compara con el reportado experimentalmente.	43
Figura 20. BHFP y BHFT ajustado a inyección de agua caliente para la segunda etapa. 44	44
Figura 21. Aceite acumulado obtenido en la simulación compara con el reportado experimentalmente en la segunda etapa.	45
Figura 22. Perfil de temperatura y saturación de aceite a lo largo del núcleo, concluida la etapa 2.	45
Figura 23. Densidad de crudo a diferentes temperaturas P = 14.7 psia.....	46
Figura 24. Modelo cinético planteado.	47
Figura 25. Curva de concentración de nanopartículas en el efluente (agua).	48

Figura 26. Frente de nanopartículas a través del núcleo justo antes del periodo de remojo. El esquema al lado izquierdo es obtenido mediante Paraview – VTK [42], [43].	49
Figura 27. °API del crudo producido durante inyección de nanopartículas.	49
Figura 28. Comparación de la gravedad API del crudo producido al iniciar y finalizar la tercera etapa.	50
Figura 29. Composición del crudo al finalizar tercera etapa (Experimental vs Simulado).	50
Figura 30. Viscosidad del crudo producido simulado en la tercera etapa.	51
Figura 31. Aceite acumulado en la tercera etapa.	51
Figura 32. Perfil de saturación a lo largo del núcleo al finalizar la tercera etapa de simulación.	52

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Valores estimados para el contenido de asfáltenos n-C7 en crudo virgen, crudo posterior a la inyección de vapor y crudo asistido por nanopartículas. Adaptado de [14]...	8
Tabla 2. Acople de ecuaciones algebraicas con incógnitas a resolver.....	32
Tabla 3. Información del medio poroso empleado en las pruebas dinámicas	38
Tabla 4. Datos de adsorción de asfáltenos sobre nanopartículas bimetálicas de níquel y paladio.	47
Tabla 5. Parámetros cinéticos calibrados.	47
Tabla 6. Parámetros de retención de nanopartículas.....	47
Tabla 4. Propiedades del crudo pesado colombiano.	66
Tabla 5. Coeficientes del polinomio de capacidad calorífica.	67
Tabla 6. Coeficientes de interacción binaria.	67
Tabla 7. Coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad	67
Tabla 4. Propiedades del crudo pesado colombiano.	68
Tabla 5. Coeficientes del polinomio de capacidad calorífica.	69
Tabla 6. Coeficientes de interacción binaria.	69
Tabla 7. Coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad	69

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
N	Moles por volumen de bloque
w	Moles del componente por volumen de la fase
\bar{u}	Flux másico
q	Tasa volumétrica
r	Término de reacciones - Moles del componente generado/consumido por volumen de bloque
\dot{N}	Tasa de transferencia de una fase a otra fase
f	Fugacidad
P	Presión
V	Volumen
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura
Z	Factor de Compresibilidad
A_{eos}	Coefficiente que representa una corrección por fuerzas intermoleculares
B_{eos}	Coefficiente que representa una corrección para el tamaño molecular
\bar{u}	Energía interna
\bar{v}	Volumen específico molar
\bar{C}_v	Capacidad calorífica molar a volumen constante
C	Coefficiente de compresibilidad

Símbolo	Término
β	Coeficiente de expansión térmica
k	Permeabilidad absoluta
k_{ir}	Constante cinética de atrapamiento reversible
k_{ra}	Constante cinética de retención reversible
k_{rd}	Constante cinética de arrastre
k_{value}	Coeficiente de partición
C_{eq}	Concentración de equilibrio
x	Fracción molar
S	Saturación
MW	Peso molecular
m	Masa
k_{rxn}	Constante cinética de reacción
Ea	Energía de activación
A	Factor de frecuencia
\bar{h}	Entalpía molar

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
ϕ	Porosidad
$\bar{\rho}$	Densidad molar
λ	Relación de movilidad
Φ	Potencial de flujo
α	Coeficiente estequiométrico
Λ_T	Coeficiente de conducción total
θ	Temperatura del bloque ubicado en la frontera del yacimiento

Subíndices

Subíndice	Término
------------------	----------------

<i>p</i>	Fase
<i>c</i>	Componente
<i>rxn</i>	Reacción
<i>r</i>	Fase roca
<i>o</i>	Fase aceite
<i>w</i>	Fase agua
<i>g</i>	Fase gas
<i>ref</i>	Condición de referencia
<i>i</i>	Condición inicial
<i>np</i>	Componente Nanopartículas
<i>s1</i>	Sitio 1 – Retención de nanopartículas
<i>s2</i>	Sitio 2 – Retención y removilización de nanopartículas
<i>ads</i>	Adsorbido

Superíndices

Superíndice	Término
--------------------	----------------

<i>gi</i>	Gas ideal
<i>R</i>	Residual

Introducción

En el mundo cerca del 70% de las reservas de petróleo corresponden a yacimientos no convencionales, entre los que se tiene crudos menores a 20 °API, lo que ha motivado a la industria en general a promover la aplicación de métodos de recobro para disponer de este recurso [1]. En Colombia, según Ecopetrol, la producción de petróleo en 2015 fue de 367 millones de barriles de los cuales 194 millones fueron de crudo pesado y extrapesado. Según la proyección realizada por Molina [2], en 2025 el 69% de la producción en Colombia será contribuida por la producción de crudo pesado y extrapesado, lo que justifica que el mundo y Colombia irán en la búsqueda de implementar nuevas técnicas y tecnologías que permitan la extracción de esta clase de petróleo.

La producción de yacimientos de crudo pesado presenta grandes dificultades, ya que propiedades como la viscosidad, dificultan su flujo natural. La recuperación térmica mediante inyección de vapor ha sido una de las opciones más implementadas mundialmente con el fin de mejorar la producción de este tipo de petróleo. La inyección cíclica es implementada durante el periodo inicial de producción y consiste principalmente en tres periodos: inicialmente se inyecta cierta cantidad de vapor de agua, posteriormente el pozo es cerrado y dejado en remojo (crudo y vapor). Finalmente, el mismo pozo es abierto a producción hasta que la tasa de producción decline lo necesario para requerir otro ciclo de inyección. Esta técnica tiene impacto en las cercanías del pozo, donde la transferencia de calor se da de una manera más eficiente durante el remojo. Por otro lado, la inyección continua de vapor se da mediante un pozo inyector que suministra constantemente la suficiente energía para que se den ciertos fenómenos a lo largo del yacimiento hasta obtener con mayor facilidad el petróleo mediante un pozo productor localizado estratégicamente[3].

El recobro térmico involucra necesariamente hablar del transporte de energía, lo que significa la presencia de diferentes mecanismos como la convección por el movimiento de

fluidos en el medio poroso, es decir, por el transporte de masa; adicionalmente la transferencia de calor por conducción, asociado al cambio de temperatura en el yacimiento y los coeficientes pertinentes de conducción inherentes de los fluidos almacenados en el medio poroso y la roca. La radiación y los trabajos sobre las superficies porosas debido a esfuerzos viscosos son con frecuencia despreciables al presentar valores muy pequeños como contribución al cambio de energía ocurrido en el yacimiento. Adicionalmente, es posible asociarse diferentes mecanismos como las pérdidas de calor que pueden ocurrir por medio de las capas adyacentes, el calor asociado a las reacciones químicas del mejoramiento in-situ, presencias de acuíferos térmicos, entre otros[4].

La simulación térmica desde el punto de vista de modelamiento consiste en adicionar una ecuación diferencial al conjunto de ecuaciones que se requiere resolver. Esta ecuación corresponde a un balance de energía y su acople es logrado teniendo en cuenta los efectos de la temperatura sobre las variables de flujo, como movibilidades, expansión de fluidos y roca, así como efectos de vaporización.

Entre las primeras aproximaciones que tenían en cuenta la vaporización de agua y la distribución de temperatura fue la solución secuencial de Shutler [5]. El autor emplea un modelo Black-Oil para el flujo y resuelve las incógnitas típicas (presión y saturaciones) para luego solucionar la ecuación de energía (temperatura), y finalmente la composición de la fase gaseosa (debido a la vaporización del agua). Más tarde, por medio de Coats et al. [6] se diseña un modelo completamente simultáneo. Los autores plantean que la dependencia de la permeabilidad relativa con la temperatura es un factor crítico, así como la orientación de la malla. El modelo implícito descrito fue más eficiente que el modelo explícito previo. Coats et al. [6] involucran las ecuaciones previas de muchos autores para las pérdidas de calor por las rocas adyacentes y otras relaciones de propiedades con temperatura. Una de las primeras aproximaciones a la simulación composicional y térmica, se dio por medio del mismo autor, casi de forma simultánea en que apareció otro estudio de simulación composicional. Coats [7] propone un modelo de fluido hidrocarburo de dos componentes. El primer componente sería una especie de crudo muerto, mientras que el segundo componente, por medio de una relación de equilibrio tabulada, podría estar disuelto como gas, o ser un componente ligero en la fase oleica, o simplemente ser un gas no soluble. Posteriormente, Islam et al. [4] hacen un planteamiento matemático que involucra todos los fenómenos de transporte y transferencia de energía al nivel conceptual y desarrolla una

discretización de las ecuaciones de manera detallada teniendo en cuenta sólo los mecanismos relevantes del proceso. Además, al comparar con las formulaciones anteriores, se pudo concluir que la diferencia principal radica en el manejo de los términos de fuentes y sumideros. Así, mediante este término, la formulación mencionada permite tener en cuenta fácilmente nuevos fenómenos al modelamiento.

Adicional a la mejora de las propiedades físicas del crudo durante el recobro térmico con vapor, se han identificado cambios en la estructura molecular del crudo [8]–[10]. La caracterización de las reacciones de acuatermólisis y su impacto sobre las propiedades del crudo fueron estudiadas principalmente por Hyne [11], que esquematizó las reacciones que involucraban agua, crudo y aumentos de temperatura. Estas reacciones también permitieron entender la aparición de ácido sulfúrico en forma gaseosa cuando el crudo contiene heteroátomos en su estructura, como es común ver en las moléculas de asfáltenos. Debido a la complejidad de las reacciones, se desarrollaron modelos para agrupar componentes y caracterizar las reacciones por medio de pseudo-componentes. Así, el mejoramiento por medio de reacciones de hidrocraqueo se modeló como el cambio de composición de aproximadamente 5 pseudo-componentes en el crudo. Este modelo planteó una serie de 10 reacciones que involucran a todos los pseudo-componentes y cada una de las reacciones está caracterizada por una energía de activación y un factor pre-exponencial definido [12].

Pereira & Larter [13] realizaron un trabajo comparativo entre los beneficios del mejoramiento in-situ y en superficie, incluyendo la idea de generar este tipo de reacciones a nivel de yacimiento durante la inyección de vapor. A partir de este momento, una gran cantidad de experimentos mostraron la viabilidad de implementar catalizadores de tamaño nanométrico para el mejoramiento in-situ aprovechando los métodos típicos de recobro térmico, como SAGD, inyección de vapor o combustión in-situ [14]–[18]. Mediante el uso de diseños experimentales previos en reactores y los modelos cinéticos, los autores Loria et al. [19] demostraron que el modelo cinético planteado por Sánchez et al. [20], [21] permitía reproducir sus resultados con un error absoluto promedio de menos del 7% respecto a sus resultados de laboratorio. En cuanto al impacto de los nanocatalizadores, el modelamiento debía enfocar el efecto catalítico sobre la energía de activación del conjunto de reacciones. Sin embargo, actualmente no se cuenta con una herramienta de

simulación capaz de representar adecuadamente la fenomenología de esta nueva tecnología prominente.

Por otra parte, las nanopartículas sufren mecanismos de retención en el medio poroso, debido a fuerzas gravitacionales, fuerzas electrostáticas, fuerzas de van der Waals, entre otras. Estas retenciones han mostrado ser función de variables que involucran el medio (porosidad, permeabilidad y mineralogía), los fluidos (velocidad y viscosidad) y las condiciones a las que se encuentran (presión y temperatura). El trabajo reciente más prominente es el modelo de doble sitio activo, en donde las nanopartículas pueden quedar atrapadas por varios mecanismos, y la diferencia radica en que uno de los sitios tiene una retención reversible, mientras que la retención en el otro sitio es irreversible [22]. La importancia de caracterizar estos mecanismos radica en que no sólo puede perderse efectividad catalítica dado que la partícula no avanza a radios profundos del yacimiento, sino que también pueden presentarse pérdidas de inyectividad en el medio, según el tamaño del catalizador que se inyecta en el medio poroso y las propiedades de la roca [23].

La simulación de yacimientos es una herramienta empleada para evaluar el potencial de producción tanto de campos nuevos como los que se encuentra en desarrollo, siempre con el objetivo de reducir tiempos de computo sin perder la representatividad de la solución [24]. En el Grupo de Investigación Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos (DFTmp) se ha venido desarrollando un simulador in-house que permite el acople de diferentes módulos para representar variados procesos en la simulación de yacimientos de hidrocarburos. Para este trabajo en específico se plantea el modelamiento del mejoramiento in-situ describiendo los principales fenómenos mediante un modelo matemático y validando su correcto funcionamiento a través de la reproducción de pruebas experimentales a nivel de laboratorio. El desarrollo de este trabajo surge en la necesidad de modelar una nueva tecnología que aún no ha sido incluida en los simuladores comerciales actualmente. Lo que resultaría en un mayor grado de confiabilidad para sus posteriores implementaciones de pruebas piloto, teniendo en cuenta modelos teóricos, experimentación y casos de campo en una sola herramienta computacional.

1. Modelo Conceptual

Este capítulo pretende dar a conocer desde un punto de vista conceptual, la fenomenología que ocurre durante procesos de inyección de vapor usando nanocatalizadores para mejoramiento in-situ. Inicialmente se abordarán temas relacionados con los mecanismos que ocurren durante la inyección de vapor, la transferencia y generación de calor. Seguidamente, se abordará el tema de mejoramiento in-situ usando nanocatalizadores, y su influencia sobre las propiedades del crudo pesado. Finalmente, se describirá las etapas de la catálisis heterogénea que ocurren en medios porosos.

1.1 Inyección de Vapor

La producción de crudos pesados posee ciertas dificultades, debido a la falta de mecanismos de empuje, así como las propiedades físicas de los fluidos de yacimiento que no promueven su flujo natural. Para esto se aplican algunos métodos de recobro terciario, siendo de mayor frecuencia la inyección de vapor. Con su aplicación, se provee energía en forma de calor y permite mejorar las propiedades de flujo de los fluidos. A nivel de campo, si la inyección del vapor se hace desde el mismo pozo productor, se conoce como inyección cíclica, y consiste en tres etapas: inyección del fluido (vapor), periodo de remojo, y, por último, producción. La magnitud de cada periodo, se determina de acuerdo a las condiciones mismas del yacimiento y a la tasa de declinación que se obtiene una vez es puesto a producción (correspondiente al último periodo del ciclo). Por otro lado, la inyección continua, consiste en dos pozos: uno inyector y otro productor, de tal forma que se tenga un contacto del vapor durante un tiempo constante y prologando, logrando empujar el crudo hacia el pozo productor.

Este método suele ser comparado con la inyección de agua caliente. Entre las ventajas que se obtienen, es el alto contenido de calor que posee el vapor en comparación con el agua caliente. Esto es debido al calor latente, cuya energía representa la energía necesaria

para que el agua cambie de estado a una presión dada, manteniendo constante presión y temperatura [3]. Por otro lado, el volumen que ocupa el vapor es mayor que el agua caliente a las mismas condiciones de presión y temperatura. Lo que permite que se contacte una mayor área de crudo pesado y la transferencia de calor sea más efectiva [3].

Durante la inyección de vapor se presentan cuatro regiones a lo largo del yacimiento objetivo. La zona de vapor es aquella que se forma cerca al pozo inyector, donde ocurre principalmente la destilación de componentes livianos del crudo. A medida que avanza el vapor, este se va condensando, lo que se conoce como la zona caliente multifásica. En este punto, se forma un banco de solvente, donde los componentes livianos se condensan y mezclan nuevamente, esencialmente porque el vapor en ese punto ya no posee el mismo contenido de calor. Así como avanza este frente, va perdiendo energía, llegando a formar una zona de petróleo y agua fría hasta llegar a la temperatura inicial del yacimiento, conocida como zona virgen. En este punto el vapor no suele contactar los fluidos del yacimiento (ver Figura 1 y 2).

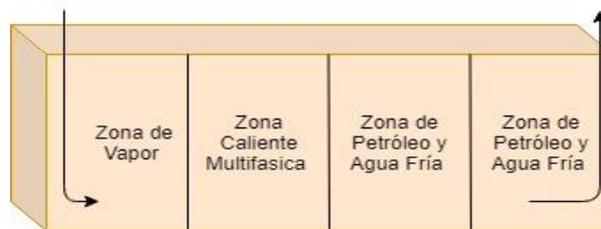


Figura 1. Regiones en inyección de vapor

Durante estas zonas, se presentan distintos mecanismos de desplazamiento que promueven el flujo de los fluidos. Entre ellos se tiene la evaporación de componentes livianos, en el cual la presión parcial del vapor en la fase gas permite que la temperatura de ebullición de los hidrocarburos sea menor. Seguidamente, el empuje por vapor permite reducir la interdigitación viscosa, obteniéndose un recobro adicional entre el 3-5% por el desplazamiento miscible de la fase petróleo. Además, existen mecanismos adicionales como la reducción de la viscosidad, expansión térmica, segregación gravitacional, variación en la permeabilidad relativa y presión capilar, empuje por gas en solución, empuje por la fase petróleo miscible y emulsión.

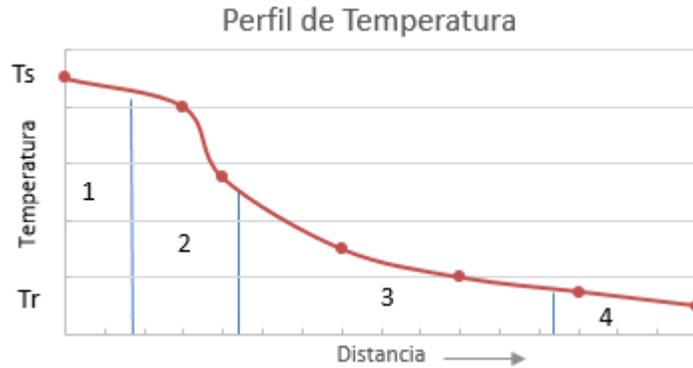


Figura 2. Perfil de temperatura en las zonas del yacimiento durante inyección de vapor. T_s es la temperatura del vapor y T_r es la temperatura del yacimiento original.

1.2 Mejoramiento In-Situ

Durante la inyección de vapor se suministra calor al yacimiento permitiendo que algunas propiedades del fluido sea mejoradas. Sin embargo, la estructura molecular del crudo no es cambiada. Para observar estos último cambios mencionados, es necesario alcanzar temperaturas superiores a 300 °C[8], [25]. La acuatermolisis puede ser representada mediante la siguiente reacción química según Hyne [26]:



En la anterior reacción, se evidencia al formación de ciertos gases que son de gran intereses en la reducción de viscosidad de los crudos pesados. Adicionalmente, se hace uso de donadores de hidrogeno como la tetralina, sin embargo, la inyección de nanocatalizadores durante la inyección de vapor, permiten que el requerimiento de hidrogenos para completar los enlaces quebrados de las macromoleculas pesadas sean completados con el que provee el vapor en si mismo.

Algunos de los beneficios de la acuatermolisis son la mejora de las propiedades de flujo mediante la reducción de viscosidad, atacando a las fracciones más pesadas como lo son los asfaltenos y resinas. Como se observa en la Tabla 1, experimentalmente el uso de esta tecnología presenta resultados prometedores. Adicionalmente la hidrogenación tiene lugar, en donde los componentes menos pesados formados son estabilizados por la cantidad de hidrogeno disponible durante estos procesos. Desde este punto de vista, la selección del catalizador adecuado sera el determinante para inhibir que los radicales libres de las

moléculas livianas formadas no permitan la polimerización de las mismas y resultar en un incremento de viscosidad. Condición no favorable para su producción.

Tabla 1. Valores estimados para el contenido de asfáltenos n-C7 en crudo virgen, crudo posterior a la inyección de vapor y crudo asistido por nanopartículas. Adaptado de [14]

Propiedad	Muestra		
	Crudo Virgen	Crudo posterior a la inyección de vapor	Crudo posterior a la inyección de vapor asistido por nanopartículas
Gravedad API	7.2	8.4	12.1
Viscosidad ($\times 10^4$ Cp @ 25°C)	3.74	3.29	1.54
Asfaltenos n-C7 (%peso)	0	13	47

El uso de catalizadores heterogéneos es implementado con el fin de disminuir la temperatura a la que reaccionan cierta parte de las fracciones más pesadas como resinas. Lo anterior debido, a que la reducción de energía de activación del conjunto de reacciones principales de mejoramiento permite que la barrera de reacción sea superada fácilmente. En la Figura 3 se evidencia como la descomposición de los asfáltenos se da a una temperatura menor cuando los nanocatalizadores son empleados.

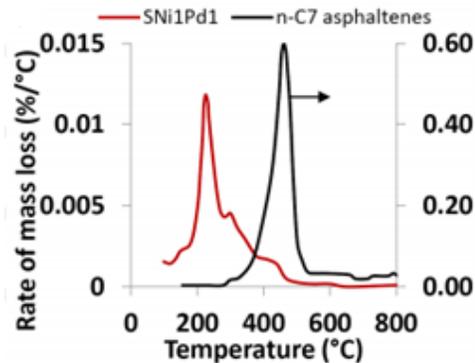


Figura 3. Tasa de descomposición de los asfáltenos vírgenes n-C7 y con nanocatalizadores de SNI1Pd1. Tomado de [14]

1.3 Catálisis Heterogénea

Una reacción química tendrá lugar, una vez se alcance un valor mínimo de energía, denominado Energía de Activación. Entre más grande sea este requerimiento, significa que las fuerzas de traslación, repulsión y vibración son mayores entre los reactivos. Lo que conlleva en un mayor tiempo de reacción para lograr la formación de los productos. Para acelerar las reacciones, suelen usarse catalizadores, que permiten disminuir la energía de activación (ver Figura 4). Los catalizadores pueden ser homogéneos y heterogéneos. Su clasificación dependerá de la fase en la que se encuentren los reactivos y la sustancia catalizadora. Si ambos se encuentran en la misma fase, son llamados catalizadores homogéneos, por el contrario, si sus fases son distintas, son catalizadores heterogéneos.

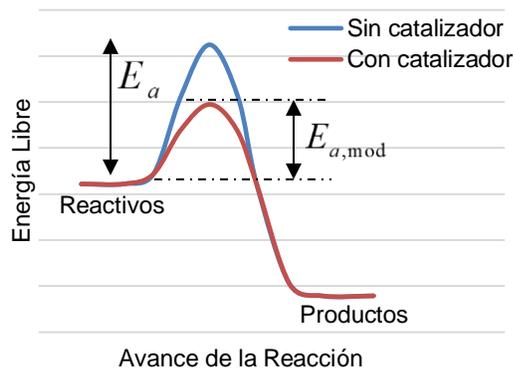


Figura 4. Diagrama del efecto de un catalizador sobre la energía de activación en una reacción exotérmica.

La catálisis heterogénea suele describirse mediante siete pasos: difusión externa de los reactivos desde la fase que los contiene hacia la superficie del catalizador, difusión interna para llegar a los sitios activos, adsorción de los reactivos sobre los sitios activos del catalizador, reacción de superficie, desorción de los productos desde los sitios activos y su posterior difusión interna y externa.

Sin embargo, a nivel micro poro (en milímetros) y donde el cambio en el tiempo de simulación está en el orden de segundos, es posible despreciar el efecto de algunos pasos durante la catálisis heterogénea, cuyo efecto no son determinantes en la representación de la fenomenología [27]. De tal manera, que el modelamiento de la catálisis heterogénea durante este trabajo contemplara principalmente dos pasos: adsorción y reacción-desorción.

La adsorción es el paso donde los componentes reactivos que se encuentran en la fase fluida, son transportados hacia la superficie del catalizador (ver Figura 5). Estas moléculas adsorbidas químicamente pueden formar una monocapa que se caracteriza por estar fuertemente enlazadas con la superficie. Por otro lado, si lo que ocurriese es una fisisorción, las moléculas adsorbidas crean multicapas, que poseen fuerzas de atracción débiles entre el reactivo y la superficie del catalizador. El calor de adsorción es usado como magnitud para identificar el tipo de adsorción que se presenta. Para el caso de la fisisorción, un rango entre 20-40 kJ/mol, mientras que la quimisorción se encuentra entre 40 – 400 kJ/mol [28].

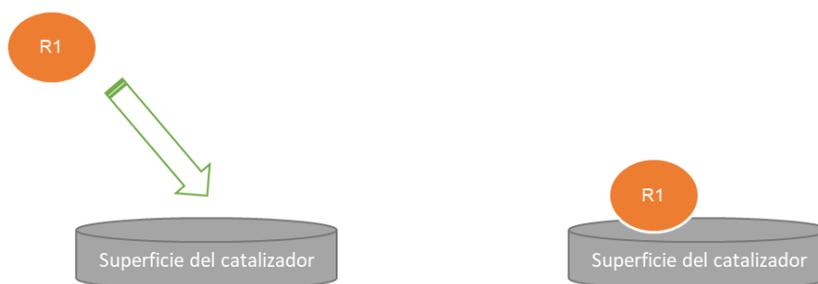


Figura 5. Esquema de adsorción de un componente reactivo R1 sobre la superficie de un catalizador.

Durante la adsorción, cierta cantidad del componente reactivo es adsorbido sobre la superficie del catalizador y otra parte queda fluyendo en la fase origen, a una temperatura y presión determinada. La cantidad de masa del reactivo libre por volumen de la fase, es conocido como concentración en el equilibrio. El anterior valor es determinante de la masa de reactivo que es posible adsorberse sobre la cantidad de catalizador presente a esas condiciones. Los dos parametros son relacionados mediante isotermas de adsorción, que permiten su modelamiento matematico.

Las isotermas de adsorción son clasificadas en seis tipos, cuya forma varia de acuerdo a la estructura porosa del catalizador solido. En la Figura 6 se presentan los distintos tipos de isotermas.

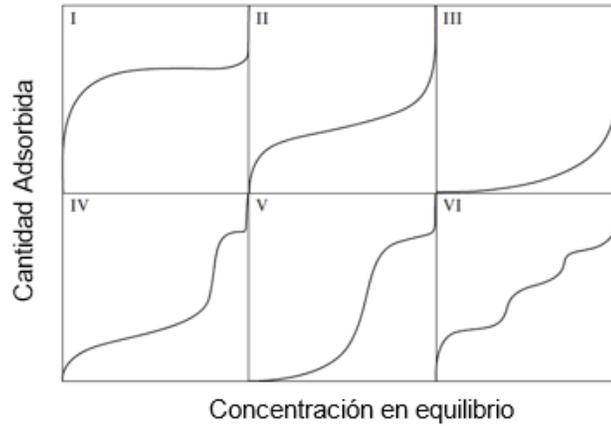
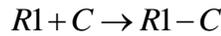


Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC. Adaptado de [28].

De acuerdo a diferentes resultados experimentales de literatura, se ha identificado que los nanocatalizadores usualmente empleados para mejoramiento in-situ presentan un comportamiento de Tipo I [29], [30]. Las isothermas tipo I, son aquellas caracterizadas por presentar quimisorción y suelen ser descritas mediante la ecuación de Langmuir.

Si se considera que el componente R1 sera adsorbido sobre el catalizador C, esto puede ser esquematizado como una reacción que forma un sustrato R1-C:



Seguidamente su expresión de velocidad, suponiendo que la adsorción solo se dara en los sitios activos disponibles, queda como:

$$r_{ads} = k_1 [R1] (1 - N_{ads}) - k_{-1} N_{ads} \tag{1.1}$$

Donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para la adsorción y desorción, respectivamente. $[R1]$ es la concentración del componente reactivo R1, y N_{ads} es la relación entre la masa adsorbida de R1 y la masa de nanocatalizador, representandose como una fracción de superficie de nanocatalizador ocupado por el componente reactivo.

En condiciones de equilibrio, la tasa r_{ads} es cero, y la concentración del componente reactivo R1 se puede denominar como concentración en equilibrio, C_{eq} . Adicionalmente,

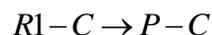
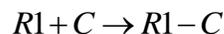
si se denomina $k = \frac{k_1}{k_{-1}}$, reorganizando la ecuación (1.1) queda expresada como:

$$N_{ads} = \frac{kC_{eq}}{1 + kC_{eq}} \quad (1.2)$$

La ecuación (1.2) es conocida como la ecuación de Langmuir, en donde se asume que la interacción entre las moléculas adsorbidas es nula, además la adsorción sucede en una sola capa, esto significa que las moléculas solo pueden ocupar una posición, y todos los sitios que están disponibles para ocupar poseen la misma energía.

Una vez identificado la constante de equilibrio adsorción-desorción es posible modelar en equilibrio la cinética de adsorción mediante la ecuación (1.2). El siguiente paso, considera la reacción que se presenta sobre la superficie del catalizador entre los componentes reactivos. La formación de los productos son desprendidos a su vez de la superficie catalizadora disponiendo sitios activos libres para adsorber nuevas moléculas. Dos mecanismos de reacción sobre la superficie de un catalizador sólido comúnmente se emplean: Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal [28], [31], [32].

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood es el empleado durante el modelamiento de la reacción de esta tesis. Consiste en que “los reactivos (monomoleculares o bimoleculares) se adsorben sobre los sitios activos de una superficie catalítica en un enfoque no-disociativo, y entonces la reacción de superficie ocurre entre las dos moléculas quimiadsorbidas para formar el producto, el cual es desorbido fuera de la superficie.”[28]. Lo anterior puede ser esquematizado mediante:



Sin embargo, la tasa de reacción es obtenida considerando que el paso determinante es la reacción sobre la superficie del catalizador, y que la adsorción y desorción son pasos en cuasi-equilibrio. De tal forma, que la expresión de velocidad estara dada por:

$$r_{rx} = k_{rx} N_{ads} \quad (1.3)$$

La anterior ecuación representa como la velocidad de reacción es dependiente de la cantidad de reactivo adsorbido sobre la superficie del catalizador. Adicionalmente se consideran reacciones de orden uno, en congruencia con diversos autores[20], [33], [34].

Por otro lado, es necesario tener en cuenta como la constante de velocidad de reacción es afectada por parametros como la energía de activación, el factor pre-exponencial y la temperatura. Para esto se emplea la ecuación de Arrhenius:

$$k_{rx} = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1.4)$$

Donde, Ea es la energía de activación, R es la constante universal de los gases en unidades consistentes, T es la temperatura en unidades absolutas y A es el factor pre-exponencial.

2. Modelo Matemático

En este capítulo se describe matemáticamente los diferentes fenómenos y mecanismos que tienen lugar durante un proceso de inyección de vapor usando nanocatalizadores para mejoramiento in-situ. Inicialmente, un conjunto de ecuaciones primarias es planteada, teniendo en cuenta la conservación de masa, momentum y energía. Seguidamente, los mecanismos a modelar son representados mediante ecuaciones algebraicas, llamadas ecuaciones constitutivas, las cuales permiten completar el sistema. Entendiendo que, durante el proceso a modelar, habrá efectos térmicos importantes, es necesario involucrar una ecuación de estado que permita identificar el equilibrio termodinámico que se debe respetar entre las fases presentes en el bloque de simulación. Posteriormente, se describe ciertas propiedades que son fuertemente afectadas por la temperatura, así como el modelamiento de la catálisis heterogénea, que tiene especial importancia en este trabajo.

2.1 Ecuaciones Primarias

Con el fin de acoplar los diferentes mecanismos, considerando la conservación de volumen, masa y energía, se plantean las ecuaciones primarias. Inicialmente, la ecuación de restricción de volumen permite evaluar la consistencia del volumen ocupado por las fases fluidas en el espacio poroso bajo condiciones determinadas. Para una formulación molar, esto puede representarse como:

$$\sum_{p=1}^{n_p-1} \frac{N_p}{\bar{\rho}_p} - \phi = 0 \quad (2.1)$$

Donde, N_p son las moles de la fase por volumen de bloque, y $\bar{\rho}_p$ es la densidad molar de la fase en moles por volumen de fase. De tal manera que ambos términos están por

volumen de bloque. Es necesario especificar, que esta ecuación posteriormente nos permitirá determinar la presión de los fluidos.

Seguidamente, el flujo de masa dentro de un medio poroso es planteado mediante la ley de conservación de masa, así como la ley de Darcy para el transporte de fluidos. La ecuación es descrita para un sistema multi-componente usando una formulación molar. El componente puede estar presente entre las tres fases fluidas: aceite, agua y gas. Debido a que tendremos un proceso de mejoramiento in-situ que consta de un módulo de reacciones, es necesario involucrar dentro del balance de masa, este término asociado.

$$\frac{\partial}{\partial t}(N_c) + \text{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) + \dot{q}_c + r_c = 0 \quad (2.2)$$

El primer término corresponde a la acumulación de masa y es expresado como el número de moles N del componente c . El segundo término describe el flujo de masa total por componente donde $w_{c,p}$ son las moles del componente c por volumen de la fase p , \vec{u}_c es el flux másico el cual es relacionado con la ecuación de Darcy. Es necesario aclarar que, para este estudio, el flujo por dispersión no fue tomado en cuenta. El tercer término se relaciona con fuentes y/o sumideros. \dot{q}_c es la tasa volumétrica del componente c relacionada a los pozos inyectores y/o productores por unidad de volumen. Para las reacciones, r corresponde a las moles del componente c que se están generando o consumiendo.

Considerando la conservación del momentum, el flujo de fluidos en medios permeables es representado usando la ley de Darcy, la cual es expresada para cada fase como:

$$\vec{u}_p = -\lambda_p \mathbf{K} \nabla \Phi_p \quad (2.3)$$

Siendo λ_p la movilidad de la fase, \mathbf{K} es el tensor de permeabilidad y $\nabla \Phi_p$ es el potencial de flujo.

El modelo matemático está conformado por cuatro fases, de las cuales tres son fluidas y son numeradas como: (1) aceite, (2) agua, (3) gas; y una fase no fluida: roca (4).

Adicionalmente, se cuenta con una formulación composicional molar, permitiendo detallar en algunos efectos sobre las propiedades de los fluidos debido a cambios composicionales por temperatura y reacciones.

En el caso de mejoramiento in-situ, es necesario inyectar nanocatalizadores que propicien las reacciones de acuatermolisis a una temperatura cercana a las alcanzadas durante la inyección de vapor. Para esto, las nanopartículas pueden transferirse entre las distintas fases. Su modelado se realiza en no equilibrio, bajo la premisa de que los nanocatalizadores no se transfieren lo suficientemente rápido en un mismo delta tiempo de simulación. Por tal motivo, es necesario contar con un numero de ecuaciones equivalente a la cantidad de fases en las que hay condiciones de no-equilibrio. A continuación, se muestra una ecuación generalizada de transporte de nanopartículas en no-equilibrio para una fase p :

$$\frac{\partial}{\partial t}(N_{np,p}) + \text{div}(w_{np,p} \bar{u}_p) + \dot{q}_{np,p} = \sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} \quad (2.4)$$

Donde $N_{np,p}$ son las moles de nanopartículas en la fase p , $w_{np,p}$ son las moles de nanopartículas en la fase p por volumen de la fase p , $\dot{N}_{np,j \rightarrow p}$ es la tasa de transferencia de nanopartículas desde una fase j hacia la fase p , en unidades de moles por volumen de bloque por unidad de tiempo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que si la transferencia se da desde la fase p hacia la fase j , un signo negativo es involucrado. Lo anterior, para indicar una disminución de cantidad de nanopartículas que fue transferida hacia otras fases.

Al ser una operación de recobro térmico, donde los fluidos inyectados se encuentran a una temperatura sustancialmente mayor a la temperatura original del yacimiento, es necesario involucrar una ecuación de transporte de energía. En este caso, se consideró equilibrio térmico local, de tal manera que los fluidos del yacimiento en cada bloque de simulación o volumen de control (VC) están a la misma temperatura que la fase no-fluida.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{p=1}^{n_p} N_p \bar{u}_p \right) + \text{div} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \bar{u}_p \right) + \text{div}(\Lambda_T \nabla T) + Q_s = 0 \quad (2.5)$$

El primer término de la anterior ecuación se refiere a la acumulación de energía interna que es calculado sobre todas las fases presentes en el medio poroso (roca, aceite, agua y

gas), donde \bar{u}_p es la energía interna molar de la fase p . El segundo término es asociado al flujo de energía por convección, la cual se da debido al movimiento de los fluidos, en este caso solo para las fases fluidas. Las propiedades $\bar{\rho}_p$ y \bar{h}_p son la densidad y entalpía molar de la fase p . Seguidamente, Λ_T es el coeficiente de conducción total, el cual representa la conductividad en conjunto de todas las fases en el volumen de control (fluidas y no-fluida).

El término de fuentes y/o sumideros se representa como:

$$Q_s = \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \dot{q}_p + \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} + Q_{ob} \quad (2.6)$$

La anterior ecuación permite representar tres mecanismos considerados como fuentes y/o sumideros. El primero término cuantifica la energía que los fluidos producidos y/o inyectados acarrean. Conservando la formulación molar, es necesario usar algunas propiedades molares para tener unidades consistentes en la ecuación.

El segundo término se relaciona con el calor emitido o requerido para las diversas reacciones que se dan en el medio poroso. En este caso específico, el conjunto de reacciones de mejoramiento in-situ, las cuales son endotérmicas, se cuantifica como un sumidero en cada VC donde la reacción pueda darse.

Por último, se tiene la energía que puede disiparse a través de las capas límite del yacimiento hacia los otros estratos. Para esto se usó un modelo semi – analítico que se detallara más adelante. En el esquema propuesto, se tuvo en cuenta que los estratos superior e inferior serían aquellos responsables de las pérdidas de calor.

2.2 Ecuaciones Constitutivas

Este conjunto de ecuaciones que a continuación se describirán, permitirán tener en cuenta los mecanismos principales durante la inyección de vapor con nanocatalizadores para mejoramiento in-situ de crudo pesado. Al involucrar este tipo de expresiones algebraicas, es posible conformar un sistema de ecuaciones acorde al número de incógnitas que se desean resolver.

2.2.1 Equilibrio Termodinámico

Cuando se tiene un sistema que es constantemente perturbado por presión y temperatura, es necesario determinar la proporción en que cada componente está presente en las fases existentes. La restricción de equilibrio termodinámico es descrita mediante la igualdad de fugacidades de cada componente en todas las fases en equilibrio (ver ecuación (2.7))

$$f_{1,c} = f_{2,c} = \dots = f_{p,c} \quad (2.7)$$

La anterior expresión, fue generalizada para un componente c que está presente en P fases. Aquí es necesario involucrar una ecuación de estado (EoS) que permita obtener los coeficientes de fugacidad, así como todas las funciones termodinámicas del fluido.

$$PV_p = N_p RT Z_p \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8) es una EoS para la para la fase P donde se incluye el factor de compresibilidad Z_p , este término permite tener en cuenta la desviación presente por la no idealidad del sistema. Para esto, la ecuación (2.8) se puede expresar como una EoS cubica Peng Robinson (ver ecuación (2.9)), cuyos parámetros son determinados a través de la regla de mezcla de Van der Waals.

$$Z_p = \frac{Z_p}{Z_p - B_{eos,p}} - \frac{Z_p A_{eos,p}}{\left(Z_p + (1 - \sqrt{2})B_{eos,p}\right)\left(Z_p + (1 + \sqrt{2})B_{eos,p}\right)} \quad (2.9)$$

2.2.2 Propiedades Termodinámicas de las Fases

A partir de la ecuación de estado mencionada anteriormente, es posible determinar las diferentes propiedades termodinámicas de cada fase fluida presente en el medio poroso. De tal forma, que las diferentes variables de la ecuación de balance de energía sean tenidas en cuenta.

La entalpía molar de la fase es encontrada aplicando la teoría de la entalpía residual, donde la entalpía de gas ideal molar de la fase es obtenida como una ponderación de la entalpía de gas ideal de cada componente presente en la fase, y posteriormente se le es adicionado la propiedad residual molar, como se expresa a continuación:

$$\bar{h}_p = \bar{h}_p^{gi} + \bar{h}_p^R \quad (2.10)$$

Posteriormente, la energía interna es posible determinarse mediante la ecuación fundamental:

$$\bar{u}_p = \bar{h}_p - P\bar{v}_p \quad (2.11)$$

Para la fase no fluida, en este caso, la roca, se debe cuantificar la energía interna. Suponiendo que la capacidad calorífica molar es independiente con la temperatura, se tiene que:

$$\bar{u}_r = \bar{C}_{v,r} (T - T_{ref}) \quad (2.12)$$

2.2.3 Viscosidad

Con base a la composición arrojada por la EoS a unas condiciones de presión y saturación, se determina la viscosidad mediante el método de Lohrenz-Bray-Clark[35], para la fase oleica y gaseosa.

$$\mu^p = \mu^{p*} + 1/\xi^p ((\rho_r^p)^4 - 1 \times 10^{-4}) \quad (2.13)$$

Donde, ρ_r^p es un polinomio de grado 4 que está en términos de la densidad reducida:

$$\rho_r^p = A_0 + A_1 \rho_r + A_2 (\rho_r)^2 + A_3 (\rho_r)^3 + A_4 (\rho_r)^4 \quad (2.14)$$

A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 son los coeficientes del polinomio que suelen ser ajustados mediante el modelo de fluidos. La densidad reducida es expresa mediante la definición de estados correspondientes como:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{critica}} \quad (2.15)$$

La densidad crítica para una mezcla se puede obtener con base al volumen crítico de cada componente:

$$\rho_{critica} = \frac{1}{\sum_{c=1}^{n_c} z_c V_{critica,c}} \quad (2.16)$$

Adicionalmente, para obtener el parámetro de viscosidad de mezcla del gas disuelto se determina mediante la siguiente correlación:

$$\mu^{p*} = \frac{\sum_{c=1}^{n_c} z_c \mu_c^* (MW)_c^{\frac{1}{2}}}{\sum_{c=1}^{n_c} z_c (MW)_c^{\frac{1}{2}}} \quad (2.17)$$

De acuerdo, a los intervalos de temperatura reducida, es posible realizar las siguientes correcciones:

$$\begin{aligned} T_{r,c} \leq 1.5 \text{ ----- } \mu_c^* &= \frac{34 \times 10^{-5} T_{rc}^{0.94}}{\xi_c} \\ T_{r,c} > 1.5 \text{ ----- } \mu_c^* &= \frac{17.78 \times 10^{-5} (4.58 T_{rc} - 1.67)^{\frac{5}{8}}}{\xi_c} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Donde, el parámetro ξ^p es obtenido mediante:

$$\xi^p = \frac{\left(\sum_{c=1}^{n_c} z_c T_{critica,c} \right)^{1/6}}{\left(\sum_{c=1}^{n_c} z_c MW_c \right)^{1/2} \left(\sum_{c=1}^{n_c} z_c P_{critica,c} \right)^{2/3}} \quad (2.19)$$

Y para cada componente, ξ_c quedaría:

$$\xi_c = \frac{\left(T_{critica,c} \right)^{1/6}}{\left(MW_c \right)^{1/2} \left(P_{critica,c} \right)^{2/3}} \quad (2.20)$$

2.2.4 Variación de Porosidad y Permeabilidad absoluta con temperatura

Partiendo de la definición de porosidad, como la fracción de volumen de poros interconectados en la roca, es necesario considerar algunos efectos por presión y temperatura que pueden ocasionar ligeros cambios en esta propiedad. Para esto, se aplica una formulación elástica lineal, expresada en la ecuación:

$$\phi = \phi_{ref} \exp \left[C_r (P - P_{ref}) - \beta_r (T - T_{ref}) \right] \quad (2.21)$$

Otra propiedad física directamente afectada es la permeabilidad. Usando Carman-Kozeny [36], la cual considera estos cambios como una función de la porosidad.

$$k = k_i \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right)^A \left(\frac{1-\phi_i}{1-\phi} \right)^2 \quad (2.22)$$

El parámetro A es una constante de ajuste que puede tomar valores entre 0 y 10.

2.2.5 Transferencia de Nanocatalizadores entre Fases

La nanopartícula se presenta como una especie que puede estar presente en todas las fases. Para esto, es necesario modelar su transporte entre cada fase fluida y no-fluida. Se tendrán en cuenta tres modelos de transferencia: modelo de retención de Zhang, coeficiente de partición e interceptación.

El modelo de retención elaborado por Zhang [37], considera dos sitios de retención en la matriz: reversible e irreversible. El primero tiene la capacidad de retener cierta cantidad en el medio poroso que puede ser re-movilizado hacia las fases fluidas. El sitio irreversible, se puede denominar como un “acumulador” de nanopartículas que una vez se retienen, no se re-movilizan. Para el sitio irreversible, si se considera que la retención solo se dará desde la nanopartícula que se encuentra en la fase agua, se tiene:

$$\dot{N}_{np,w \rightarrow s1} = k_{ir} \left(1 - \frac{N_{np,s1}}{N_{np,max,s1}} \right) N_{np,w} \quad (2.23)$$

Siendo k_{ir} la constante cinética de atrapamiento reversible en s^{-1} , $N_{np,s1}$ son las moles de nanopartícula en el sitio uno por volumen del bloque, $N_{np,max,s1}$ son las moles de nanopartícula que máximo se pueden retener en el sitio uno por volumen de bloque, $N_{np,w}$ son las moles de nanopartícula que se encuentran en la fase agua por volumen de bloque, y $\dot{N}_{np,w \rightarrow r}$ es la velocidad de transferencia de la nanopartícula desde la fase agua hacia el sitio uno, en unidades de moles de nanopartícula por volumen de bloque por tiempo.

Para el sitio reversible, denominado sitio dos, asumiendo que la transferencia entre el sitio uno y la fase agua, se tiene:

$$\dot{N}_{np,w \rightarrow s2} = k_{ra} \left(1 - \frac{N_{np,s2}}{N_{np,max,s2}} \right) N_{np,w} - k_{rd} N_{np,s2} \left(\frac{S_w}{S_w + S_o} \right) \quad (2.24)$$

Para cuantificar la tasa de transferencia de moles de nanopartículas por volumen bloque hacia el sitio dos, $\dot{N}_{np,w \rightarrow s2}$, se tienen el fenómeno de retención y re-movilización superficial hacia las fases fluidas, en este caso, solo fase agua. k_{ra} , es la constante cinética de retención reversible de nanopartículas y k_{rd} , es la constante cinética de arrastre de nanopartículas retenidas en el sitio dos, ambas en unidades de s^{-1} .

Por otro lado, sabiendo que las nanopartículas usadas durante operaciones de mejoramiento in-situ poseen una afinidad mixta por las dos fases líquidas presentes (agua y aceite), se estableció que la transferencia entre ambas fases se daba en equilibrio, mediante un coeficiente de partición, definido como:

$$k_{value} = \frac{x_{Np,o}}{x_{Np,w}} \quad (2.25)$$

El k_{value} está en función de temperatura y presión. Dependiendo de la información experimental, es posible considerar diferentes condiciones operativas, y tener un mayor ajuste de como esto afecta la afinidad de la nanopartícula a cada fase líquida. $x_{Np,o}$ es la fracción molar de nanopartículas en la fase aceite y $x_{Np,w}$ es la fracción molar de nanopartículas en la fase agua, la cual es tomada como fase de referencia.

En el momento que la nanopartícula está presente en la fase gas, esta se encuentra en pequeñas gotas de solución acuosa que son transferidas hacia las fases líquidas, una vez colisionan. Este fenómeno es denominado interceptación [38], el cual depende de la proporción del volumen disponible de flujo de la fase gas y de la cantidad de nanopartículas presente en la dispersión (ver ecuación (2.26)).

$$\dot{N}_{np,g \rightarrow w} = k_f N_{np,g} \quad (2.26)$$

Donde, k_f es la constante cinética de transferencia de nanopartículas por interceptación en s^{-1} , $N_{np,g}$ son las moles de nanopartículas en la fase gas por volumen de bloque.

2.2.6 Catálisis Heterogénea

Con el fin de modelar las reacciones de mejoramiento in-situ que ocurren sobre la superficie del nanocatalizador, dos etapas determinantes son tenidas en cuenta: adsorción de los componentes hidrocarburos sobre la superficie del nanocatalizador y reacción-desorción de los productos de reacción [27].

La adsorción es modelada mediante isothermas de Langmuir, considerando que la agregación de los componentes hidrocarburos (reactivos) sobre la nanopartícula es monocapa. Adicionalmente, se ha encontrado en diferentes experimentos, que la condición de equilibrio es alcanzada en tiempos tempranos [30], [39]. De tal forma, que una vez la nanopartícula se encuentre en la fase de reacción con el reactivo respectivo, estará a la concentración de equilibrio.

$$C_{eq} = \frac{x_{c,p} N_p MW_c}{\phi S_p} \quad (2.27)$$

Donde $x_{c,p}$ es la fracción molar del componente c que reacciona en la fase p , N_p son las moles de la fase p por volumen de bloque, MW_c es el peso molecular del componente c , C_{eq} es la concentración en equilibrio como masa del componente c por volumen de fase p .

Para conocer la cantidad de reactivo que es adsorbido sobre la superficie del catalizador, se procede hacer una estimación usando la data experimental. Este dato es obtenido en kilogramos de reactivo por kilogramos de nanocatalizador. Debido a que la formulación usada en la presente tesis es molar, se realiza la siguiente conversión:

$$N_{ads} = \frac{m_c}{m_{np}} \frac{MW_{np}}{MW_c} N_{np,p} \quad (2.28)$$

Siendo $N_{np,p}$ las moles de nanopartículas en la fase p por volumen de bloque, y N_{ads} son las moles del componente adsorbido por volumen de bloque. Mediante la ecuación (2.28) es posible cuantificar el componente reactivo “efectivo”, el cual será tenido en cuenta para las reacciones de mejoramiento.

La reacción-desorción es modelado mediante una reacción de primer orden que considera la influencia de la energía de activación, para que la reacción tenga lugar. Usando la ecuación de Arrhenius, la constante cinética de la reacción se determina como:

$$k_{rx} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2.29)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, Ea es la energía de activación, R es la constante universal de los gases en unidades consistentes con la expresión, T es la temperatura absoluta.

Determinado la constante cinética de la reacción, es necesario cuantificar que tanto se está generando y consumiendo cada componente que esté involucrado en la reacción. Si consideramos, que un componente c_i es un componente hidrocarburo que puede ser producto de una reacción j y reactivo para otra reacción l , resulta el siguiente esquema:

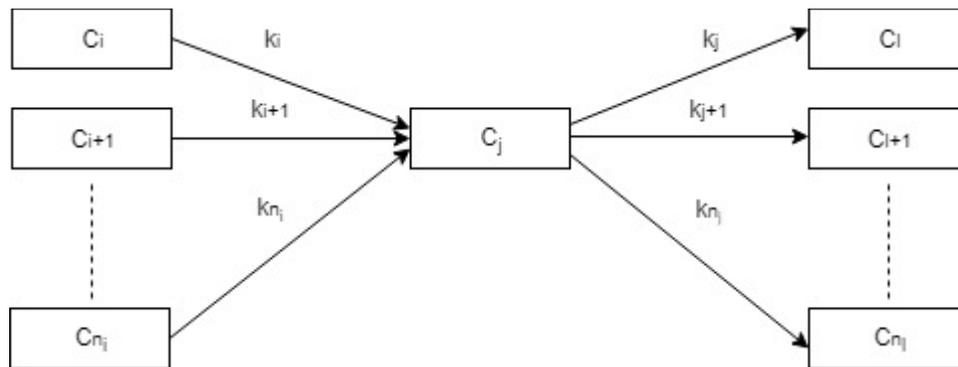


Figura 7. Esquema de reacciones

Expresado matemáticamente para el componente c_j , como:

$$r_c = \sum_i^{n_i} k_i \alpha_i N_{c_i,ads} - \sum_j^{n_j} k_j N_{c_j,ads} \quad (2.30)$$

Donde n_i son el número total de reacciones donde el componente c_j es un producto (es decir, la generación del componente), n_j son el número total de reacciones donde el componente c_j es un reactivo (es decir, el consumo del componente). k_i y k_l son las constantes cinéticas de reacción de orden uno, $N_{c_i,ads}$ y $N_{c_j,ads}$ son las moles del

componente reactivo en cada reacción adsorbidas sobre el nanocatalizador por volumen de bloque, α_i es el coeficiente pseudo - estequiométrico, el cual es definido en la ecuación (2.31) , r_c es la tasa de generación y consumo de cada componente asociado a las reacciones, y que se encuentra en la ecuación (2.6).

$$\alpha_i = \frac{MW_i}{MW_j} \quad (2.31)$$

La anterior expresión permite que las moles del componente c_i sean convertidas en moles del componente c_j , asumiendo que la masa que reacciona del componente c_i es convertida totalmente en masa del componente c_j .

Para la parte del balance de energía asociada al término de reacciones, es necesario establecer el valor de la entalpía de reacción para cada una de las modeladas, como se observa en la ecuación (2.6). Donde el término r_{rxn} , son las moles del componente reaccionando sobre la superficie del nanocatalizador en una sola reacción, equivalente a lo que se tiene en el segundo término de la ecuación (2.30).

$$r_{rxn} = k_j N_{c_j,ads} \quad (2.32)$$

2.2.7 Pérdidas de Calor por Estratos Adyacentes

Vinsome & Westerveld [40] plantean un modelo semi – analítico, que permite calcular las pérdidas de calor hacia las capas adyacentes (superior e inferior), considerando que la transferencia de calor solo se da por conducción. El perfil de temperatura entre estos estratos se obtiene de:

$$T_{(t,z)} = (\theta + pz + qz^2) e^{-z/d} \quad (2.33)$$

Siendo θ es la temperatura del bloque ubicado en la frontera del yacimiento verticalmente, p y q son parámetros de ajuste, d es la longitud de difusión. Este último término, es definido como:

$$d = \frac{\sqrt{\alpha t}}{2} \quad (2.34)$$

Donde α es la difusión térmica (ecuación (2.27)), expresado como la relación entre la conductividad térmica y el calor específico del estrato adyacente (capa y base).

$$\alpha = \frac{\Lambda_{ob}}{C_{p,ob}} \quad (2.35)$$

En el siguiente capítulo se expresará la ecuación discretizada para obtener la tasa de transferencia de calor hacia las capas adyacentes.

3. Modelo Numérico

A lo largo de este capítulo, se pretende mostrar el procedimiento para la solución del conjunto de ecuaciones diferenciales planteadas en el modelo matemático, lo que permitirá una facilidad en la implementación mediante un código computacional. Inicialmente, se mostrará las ecuaciones diferenciales discretizadas mediante volúmenes finitos, resultando en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. Posteriormente se muestra el acople del sistema de ecuaciones diferenciales con sus respectivas incógnitas. Finalmente, se hace énfasis en la estrategia de solución empleada, mediante el método de Newton.

3.1 Ecuaciones Diferenciales Discretizadas

La discretización de las ecuaciones se realiza aplicando el método de volúmenes finitos y su procedimiento se especifica en el Anexo A.

A continuación, se mostrará las ecuaciones discretizadas finalmente. Donde n es el tiempo actual, $n+1$ el tiempo a estimar y VC es el volumen de control.

3.1.1 Restricción de Volumen

Tomando la ecuación que representa la restricción de volumen, e integrándola en espacio y tiempo, se obtiene:

$$\int_{\Delta t} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right) dt = \left(\left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right)^{n+1} - \left(\sum_{p=1}^{n_p} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right)^n \right) |\Delta t| \quad (3.1)$$

3.1.2 Transporte de Masa de Componentes en Equilibrio

La discretización de la ecuación es obtenida por cada termino presente en la ecuación de transporte de masa, resultando:

- Acumulación:

$$\int_{VC} \int_{\Delta t} dN_c dV = (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) \int_{VC} dV = (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) VC \quad (3.2)$$

- Advección:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt = \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^K (\Phi_{p,l} - \Phi_{p,j}) \right) \right) |\Delta t| \quad (3.3)$$

- Pozos:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_c dV dt = \int_{\Delta t} q_c dt = q_c |\Delta t| \quad (3.4)$$

- Reacciones:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} r_c dV dt = r_c VC \Delta t \quad (3.5)$$

3.1.3 Transporte de Masa de Componentes en No-Equilibrio (Nanopartículas)

La discretización de la ecuación es obtenida por cada termino presente en la ecuación de transporte de masa, en este caso para el transporte de nanopartículas en el medio poroso, resultando:

- Acumulación:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_{np,p}) dV dt = (N_{np,p}^{t+\Delta t} - N_{np,p}^t) VC \quad (3.6)$$

- Advección:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} (w_{np,p} \vec{u}_p) dV dt = \int_{\Delta t} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^K (\Phi_{p,l} - \Phi_{p,j}) \right) dt \quad (3.7)$$

- Pozos:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_{np,p} dV dt = \int_{\Delta t} q_{np,p} dt = q_{np,p} |\Delta t| \quad (3.8)$$

- Transferencia de la nanopartícula entre fases:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} dV dt = \Delta t * VC \left(\sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} \right) \quad (3.9)$$

3.1.4 Transporte de Energía

La discretización de la ecuación es obtenida por cada termino presente en la ecuación de transporte de energía:

- Convección:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \bar{u}_p \right) dV dt = \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} \bar{\rho}_{p,s}^{n+1} \bar{h}_{p,s}^{n+1} A_s \lambda_{p,s}^{n+1} \alpha_s^{n+1} (\Phi_{p,l}^{n+1} - \Phi_{p,j}^{n+1}) \right) \right) |\Delta t| \quad (3.10)$$

- Conducción:

$$- \int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} (\Lambda_T \nabla T) dV dt = - |\Delta t| \sum_{s=1}^{n_s} \Lambda_{T,s}^{n+1} \alpha_s^{n+1} A_s (T_l^{n+1} - T_j^{n+1}) \quad (3.11)$$

- Acumulación:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{p=1}^{n_p} N_p \bar{u}_p \right) dV dt = \left[\sum_{p=1}^{n_p} (N_p^{t+\Delta t} \bar{u}_p^{t+\Delta t} - N_p^t \bar{u}_p^t) \right]_{VC} VC \quad (3.12)$$

- Pozos:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \dot{q}_p dV dt = |\Delta t| \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p q_p \quad (3.13)$$

- Reacciones:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} dV dt = |\Delta t| VC * \left[\sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn}^{n+1} \bar{h}_{rxn}^{n+1} \right]_{VC} \quad (3.14)$$

- Perdidas de calor por los estratos adyacentes:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} Q_{ob} dV dt = |\Delta t| VC * Q_{ob,j} \quad (3.15)$$

3.2 Acople de Sistema de Ecuaciones Diferenciales

El conjunto de ecuaciones seleccionadas para solucionar las variables primarias, permiten que las variables secundarias sean encontradas fácilmente, resultando en una identificación completa del estado de los fluidos. Una formulación global es empleada, donde las variables a resolver son la presión de la fase aceite, el número de moles totales de cada componente por volumen de bloque y la entalpía total de los fluidos. Cada una de estas variables está acoplada a una ecuación primaria mediante la cual es resuelta (ver Tabla 2).

Con respecto al transporte de las nanopartículas, se sabe que, para este estudio, podrá estar fluyendo en las fases líquidas (agua y aceite) y retenida en la roca. De tal manera, que para resolver la concentración de la especie en las fases agua y aceite, se plantea una fase de referencia (en este caso, la fase agua), en donde la concentración en dicha fase será la incógnita principal. Lo anterior sucede debido a que la transferencia entre dichas fases es en equilibrio. Por otro lado, la retención de las nanopartículas en la roca es contemplada mediante cinéticas de transferencia entre las fases fluidas y la roca, en no equilibrio, lo que involucra una ecuación de balance de la especie en la fase roca.

Lo que permite concluir que el número total de ecuaciones para la nanopartícula será igual al número de fases en las que se encuentra en no equilibrio. Aquellas que estén en equilibrio serán sumadas a la fase de referencia.

Lo explicado anteriormente resulta en el siguiente vector de incógnitas:

$$x = [p_o, N_c, \dots, N_{nc}, \bar{h}, x_{np,w}, x_{np,r}] \quad (3.16)$$

Tabla 2. Acople de ecuaciones algebraicas con incógnitas a resolver.

Ecuación diferencial	Incógnita asociada
Restricción de Volumen	Presión de la fase aceite
Transporte de Masa	Moles totales del componente por volumen de bloque
Transporte de energía	Entalpía total de los fluidos
Transporte de Masa de Nanopartículas en las fases líquidas	Moles de nanopartículas por volumen de bloque en la fase de referencia
Transporte de Masa de Nanopartículas en la fase roca	Moles de nanopartículas por volumen de bloque en la fase roca

3.3 Estrategia de Solución

El conjunto de ecuaciones seleccionadas para solucionar las variables primarias corresponde a un sistema no lineal, siendo necesario emplear el método de Newton, resultando en un sistema lineal. El algoritmo de solución, se basa en usar los valores de las variables primarias al tiempo actual, n , como supuestos valores en el futuro, $n+1$, trascurriendo los diferentes cambios presentes en el sistema. El método es explicado por las siguientes ecuaciones [38]:

$$R(X) = 0 \quad (3.17)$$

$$X = \left[p_o, N_1, \dots, N_{n_c}, h, x_{np,w}, x_{np,r} \right] \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial X} \right)^v (X^{v+1} - X^v) = -R^v \quad (3.19)$$

Seguidamente, se construye un sistema de ecuaciones lineales, conformada por los residuales de las ecuaciones primarias y su variación con respecto a las variables primarias (incógnitas) para cada bloque de simulación, como se muestra en la ecuación (3.20).

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial R_{V,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{V,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{V,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{V,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{V,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{V,p}}{\partial x_{np,r,p}} \\ \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{M,1,p}}{\partial x_{np,r,p}} \\ \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{M,n_c,p}}{\partial x_{np,r,p}} \\ \frac{\partial R_{E,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{E,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{E,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{E,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{E,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{E,p}}{\partial x_{np,r,p}} \\ \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{NPF,p}}{\partial x_{np,r,p}} \\ \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial P_{o,p}} & \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial N_{1,p}} & \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial N_{n_c,p}} & \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial h_p} & \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial x_{np,w,p}} & \frac{\partial R_{NPR,p}}{\partial x_{np,r,p}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta P_{o,p} \\ \Delta N_{1,p} \\ \Delta N_{n_c,p} \\ \Delta h_p \\ \Delta x_{np,r} \\ \Delta x_{np,w} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} R_{V,p} \\ R_{M,1,p} \\ R_{M,n_c,p} \\ R_{E,p} \\ R_{NPF,p} \\ R_{NPR,p} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Donde los subíndices V, M, E, NPF, NPR en los residuales corresponden a la ecuación correspondiente: restricción de volumen, transporte de masa, transporte de energía, transporte de nanopartículas en fases fluidas y transporte de nanopartículas en fase roca.

El jacobiano del sistema está conformado por las derivadas de los residuales con respecto a la variación de cada variable primaria, siendo las ecuaciones primarias discretizadas igualadas a cero. Como es sabido, una vez la suposición es empleada, el valor de residual no será cero. Sin embargo, en el momento que la solución converja este valor se acercará más a cero, dentro de una tolerancia máxima definida. Con base a la ecuación (3.20) el cambio relativo es calculado para cada residual respecto a las incógnitas (variables primarias). Adicionalmente, se debe tener en cuenta que las variaciones en los residuales deben ser también calculados en los bloques adyacentes al bloque donde se está realizando el cálculo.

En la Figura 8 se muestra la solución numérica general que se maneja en el simulador del Grupo de Investigación DFTmp. Como se observa, se emplea un refinamiento en el tiempo, esto debido a que cuando en el paso del tiempo establecido se generan cambios en las variables demasiado grandes, los residuales no logran converger. Para esto, se corta el tiempo, y nuevamente es evaluado los residuales de tal manera que se reduzcan los cambios en las variables. Si el sistema es resuelto, el siguiente paso del tiempo podrá ser incrementado dependiendo del cambio de las variables.

En la Figura 9 se muestra específicamente la parte correspondiente al cálculo de las propiedades en cada bloque, una vez se resuelven las variables primarias. Es muy importante esta rutina en el código de simulación, debido a que permite conocer en detalle las condiciones de todas las propiedades en el bloque en el que se encuentre resolviendo las ecuaciones. Como se observa, algunas salidas importantes corresponden a las fracciones molares, relaciones volumétricas de cada fase presentes, y temperatura.

En la Figura 10 se muestra las cinéticas de fenómenos en no equilibrio, que este caso consiste en la transferencia en no equilibrio de la nanopartícula entre las fases fluidas y la fase roca (modelo de doble sitio). Adicionalmente, se especifica la sección del módulo de

mejoramiento in-situ, donde se tiene en cuenta la velocidad de reacción para modelar la catálisis heterogénea adecuadamente.

Finalmente, es importante mencionar que el desarrollo de esta tesis, consistió en adicionar módulos a un simulador que se encuentra en constante construcción. Lo que permite obtener una herramienta computacional lo suficientemente robusta para modelar este tipo de nuevas tecnologías, que aún no son posibles representarse mediante los simuladores comerciales existentes. Siendo un producto único en el mundo, que permitiría afrontar los nuevos retos en la producción de crudos pesados en Colombia.

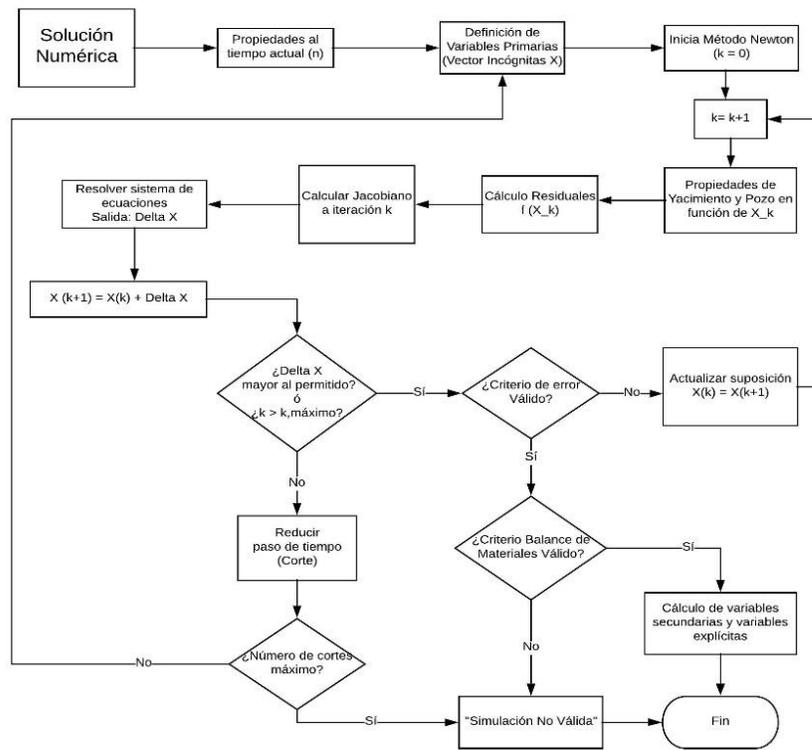


Figura 8. Solución numérica general.

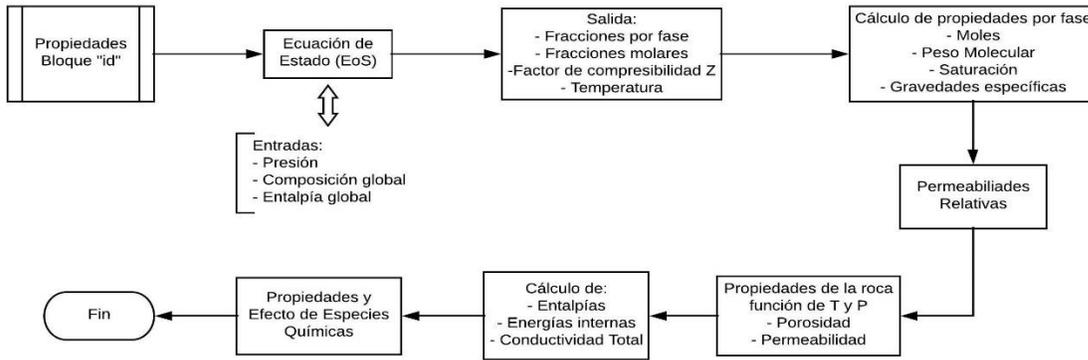


Figura 9. Propiedades bloque "id"

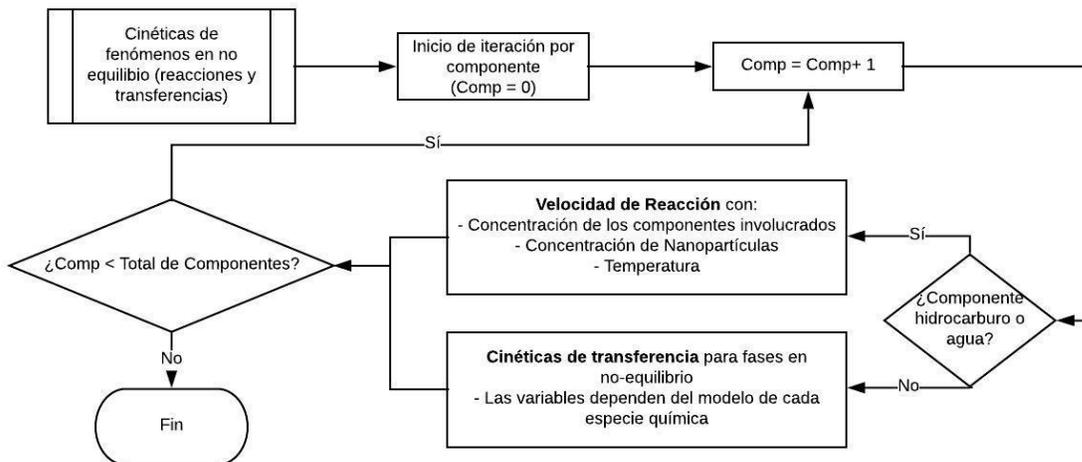


Figura 10. Cinéticas de fenómenos en no equilibrio (reacciones y transferencias).

4. Resultados

En el presente capítulo se plantea los resultados obtenidos mediante la implementación del módulo térmico y mejoramiento in-situ para la simulación a escala de núcleo de un caso obtenido de literatura. Inicialmente es mostrado el escenario experimental, posteriormente cada etapa del protocolo experimental es simulada, mostrando un ajuste adecuado con los recobros obtenidos. Finalmente, detalles de las propiedades de fluido mejorados son mostradas.

4.1 Datos Experimentales

Para la validación del modelo matemático planteado en esta tesis, fueron usados los datos experimentales así como los resultados obtenidos en la tesis de maestría denominada "Efecto de nanopartículas en procesos con inyección de vapor a diferentes calidades" [41]. Su trabajo consistió en evaluar el mejoramiento in-situ mediante el uso de dos nanocatalizadores durante la inyección de vapor a diferentes calidades a nivel de núcleo. Sin embargo, para esta validación se empleó la data relacionada con la prueba experimental de la nanopartícula bimetálica de níquel y paladio (AlPd1Ni1). Se incluyen medidas petrofísicas, caracterización del fluido, protocolo de las pruebas dinámicas, así como análisis de los efluentes.

4.1.1 Propiedades Petrofísicas

La información del medio poroso empleado para la nanopartícula bimetálica, se encuentra en la Tabla 3.

Tabla 3. Información del medio poroso empleado en las pruebas dinámicas

Propiedades	
Longitud (cm)	60
Diámetro (cm)	2.5
Porosidad (%)	38
K absoluta (mD)	9080

4.1.2 Caracterización del Fluido

El fluido empleado durante las pruebas corresponde a un crudo pesado de 6.9 °API cuya viscosidad a 25°C y tasa de corte de 10 s⁻¹, corresponde a 2.42 x 10⁶ cP. En la Figura 11 se muestra el análisis SARA del respectivo fluido.

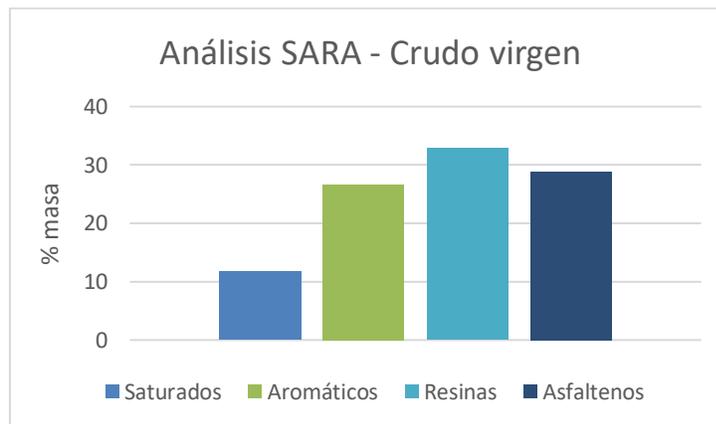


Figura 11. Análisis SARA del crudo virgen en porcentaje en peso.

Al finalizar la etapa de inyección de vapor y antes de inyectar el nanofluido, la muestra de crudo presenta una gravedad °API de 7.9, correspondiente al análisis SARA mostrado en la Figura 12.

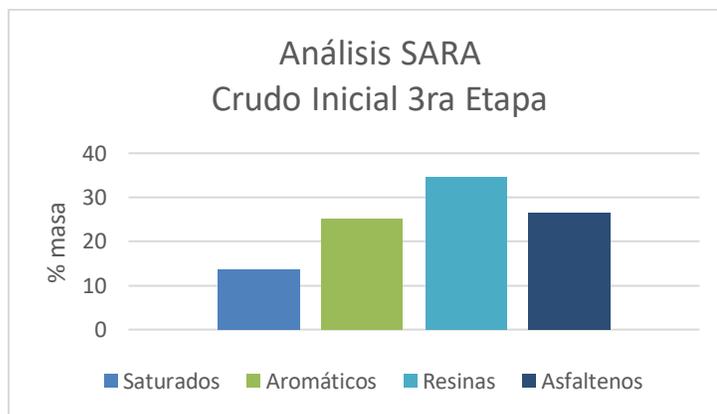


Figura 12. Análisis SARA del crudo antes de iniciar la tercera etapa. (Datos en porcentaje en peso).

Una vez termina la aplicación del protocolo experimental a nivel dinámico en su totalidad, una muestra de crudo es recolectada y analizada, obteniendo un valor de 13.3 °API y una viscosidad de 2.99×10^3 cP a 25 °C y tasa de corte de 10 s^{-1} . En la Figura 13 se esquematiza el respectivo análisis SARA.

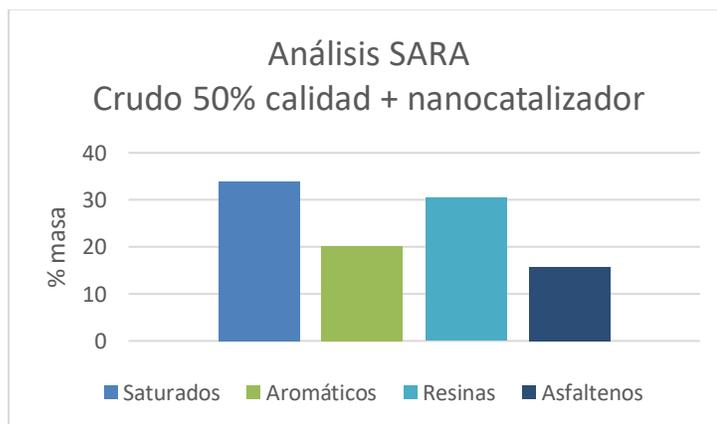


Figura 13. Análisis SARA del crudo mejorado posterior a la inyección de nanopartículas y vapor. (Datos en porcentaje en peso).

4.1.3 Protocolo Experimental

El diseño de la prueba planteado en la tesis de maestría de la Ingeniera Luisana Cardona[41], contempla tres etapas principalmente. En el esquema que se muestra a continuación, en resumen, el protocolo experimental. Se debe tener en cuenta que la simulación del proceso inicia con el núcleo saturado 100% de aceite. Adicionalmente, el tren de tratamiento con tetralina, fue omitido una vez que el simulador aún no tiene la capacidad de describir este tipo de reacciones.

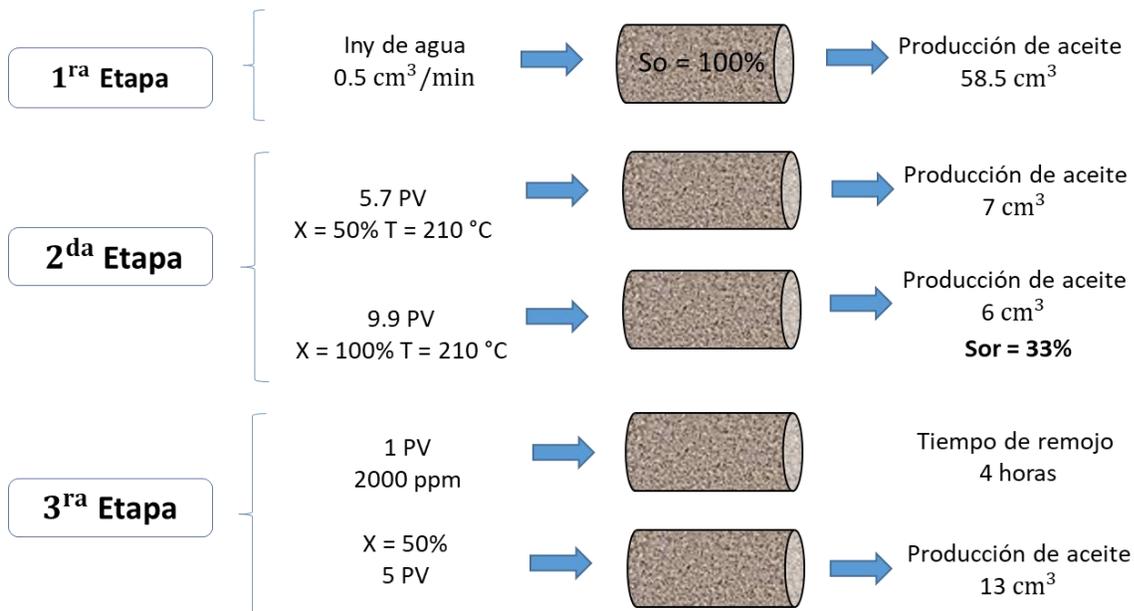


Figura 14. Diagrama del protocolo experimental. Adaptado de [41].

El medio poroso al inicio de la prueba tenía una temperatura de 85 °C, manteniendo una contrapresión de 265 psi. La tasa de inyección de los fluidos líquidos se mantuvo a 0.5 cm³/min. Así como un flujo másico de agua (vapor y líquida) de 1.16 Kg/min. El montaje experimental puede ser encontrado en la mencionada tesis [41].

4.2 Validación Experimental

Cada etapa fue simulada con el fin de representar adecuadamente en su totalidad la prueba y de esta manera calibrar el modelo programado dentro de la suite del simulador in-house del grupo de investigación Dinámicas de Fluido y Transporte en medios porosos (DFTmp).

4.2.1 Modelo de Fluido: 1era – 2da Etapa

Usando la composición detallada de un crudo pesado colombiano se procedió a realizar el agrupamiento en cuatro pseudo-componentes que corresponden a Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. Sin embargo, es necesario aclarar que este agrupamiento propuesto no necesariamente corresponde a los resultados obtenidos experimentalmente en cada grupo de compuestos (análisis SARA). Por lo tanto, se procede a sumir que la fracción más ligera (menos peso molecular) correspondería a la fracción de saturados obtenidos experimentalmente (ver Figura 15). En el Anexo B se muestran las propiedades de los componentes, coeficientes del polinomio para capacidad calorífica, coeficientes de interacción binaria y coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad de Lohrenz-Bray-Clark.

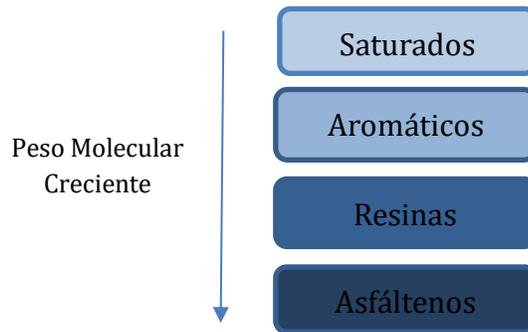


Figura 15. Agrupamiento en cuatro pseudo-componentes (SARA).

A continuación, se esquematiza el ajuste obtenido con respecto a la densidad y viscosidad del crudo virgen reportada en laboratorio [41].

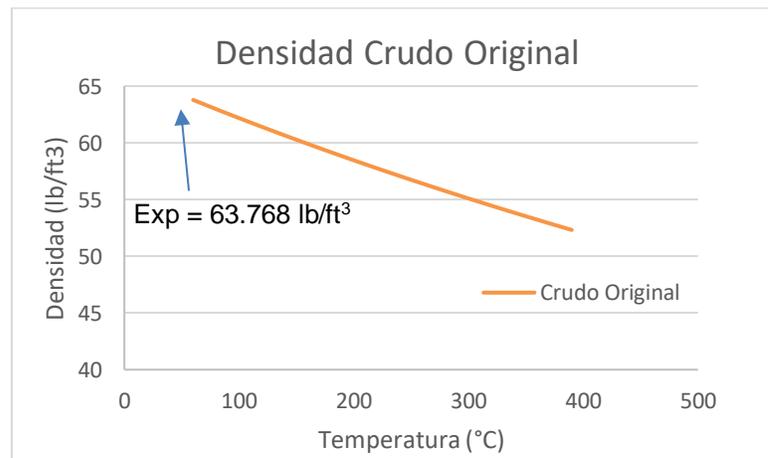


Figura 16. Densidad de crudo a diferentes temperaturas P = 14.7 psia.

La densidad y viscosidad del crudo original simulada es de 63.7805 lb/ft³ y 2.429 x 10⁶ cP, respectivamente. Obteniéndose errores del 0.39% y 0.40% comparados con los valores experimentales reportados. Este modelo de fluidos fue introducido como input en nuestro simulador composicional para correr las dos primeras etapas.

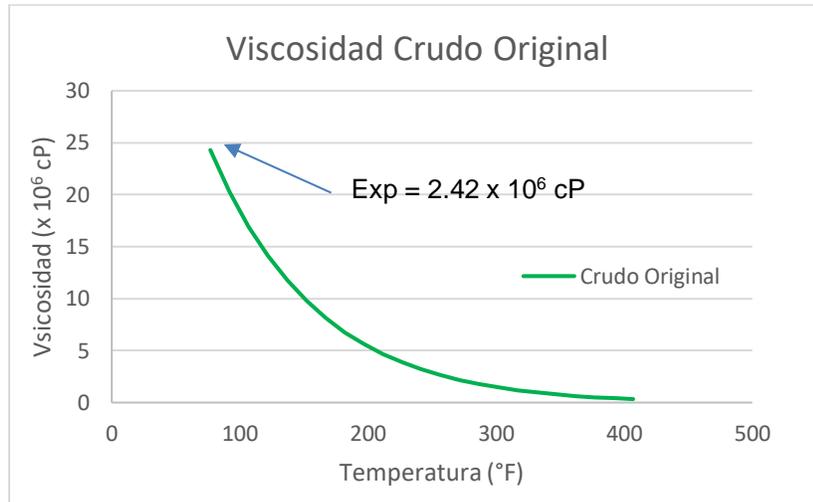


Figura 17. Viscosidad del crudo original a diferentes temperaturas P=14.7 psia

4.2.2 Validación de Inyección de Agua

La primera etapa esquematizada en la sección de “protocolo experimental” representa un caso sencillo de recobro con agua fría (temperatura igual a la de núcleo, 85 °C). Las propiedades petrofísicas del núcleo fueron tenidas en cuenta. Las condiciones de la inyección se mantuvieron a tasa constante de 0.5 cm³/min, asegurando que las presiones de inyección estén en el orden de las usadas en laboratorio.

En la Figura 18 se muestra el estado final de saturación a lo largo del núcleo. Evidenciándose que queda entre un valor cercano al reportado experimentalmente ($S_{or}=0.45$), como se esperaba la saturación a lo largo de todo el núcleo no es uniforme, una vez la prueba de desplazamiento inicia.

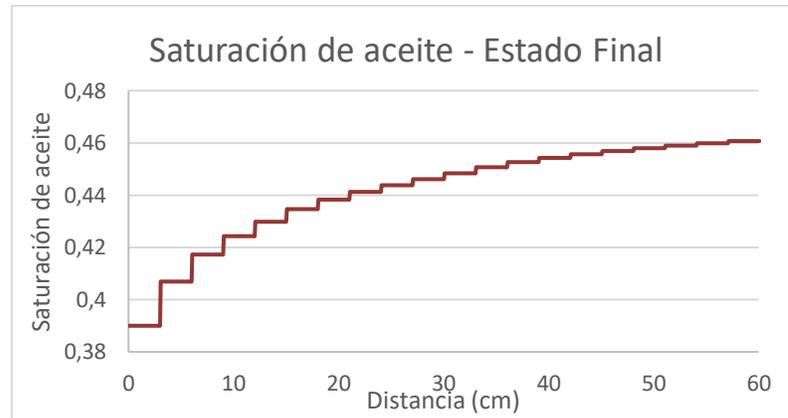


Figura 18. Saturación de aceite al finalizar la primera etapa.

El aceite recuperado acumulado es mostrado en la Figura 19 comparado con el valor reportado experimentalmente, una vez que se inyectan 20 VP de agua fría. La variación con respecto al valor experimental es menor al 0.1%.

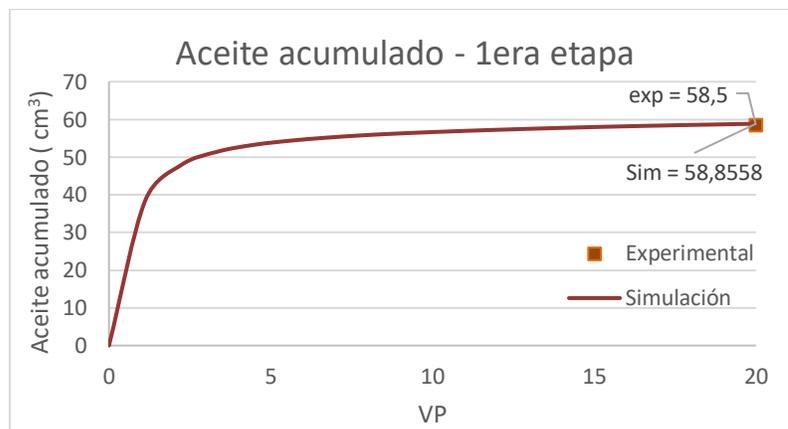


Figura 19. Aceite acumulado obtenido en la simulación compara con el reportado experimentalmente.

4.2.3 Validación de Inyección de Vapor

Durante esta etapa se propuso inyectar vapor a dos calidades diferentes durante 15.6 VP. Sin embargo, se identificó que, a las condiciones de inyección suministradas experimentalmente, es decir, temperatura de inyección y calidad, no se lograba mantener la presión de inyección dentro del rango de saturación ($T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presión de saturación es 276.63 psia).

Por lo tanto, se procedió a inyectar agua caliente a la temperatura mencionada experimentalmente, evidenciando que la presión de inyección se mantuviera en rangos usados en laboratorio. La tasa de inyección fue ajustada a $2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. En Figura 20 se muestra como la presión de fondo, así como la temperatura durante toda la etapa de inyección de agua caliente.

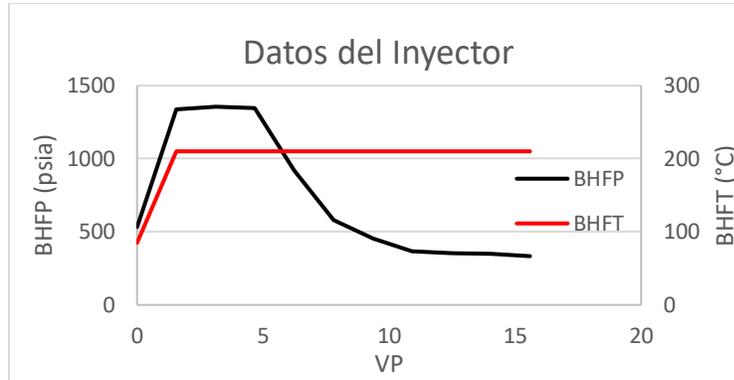


Figura 20. BHFP y BHFT ajustado a inyección de agua caliente para la segunda etapa.

Una vez finalizada la etapa, se obtuvo un recobro de aceite adicional que ajustó con un error menor al 0.1% respecto a la data experimental reportada al finalizar la inyección de vapor a calidad del 100% (ver Figura 21). Adicionalmente, el efecto de temperatura mejorando la movilidad del fluido, así como el cambio en las permeabilidades relativas, puede observarse en el perfil de temperatura al finalizar la etapa, quedando zonas a temperaturas cercanas a las de inyección (ver Figura 22). Temperatura que es suficiente para que el nanocatalizador pueda ser inyectado en la etapa siguiente y actué mejorando la composición del crudo.

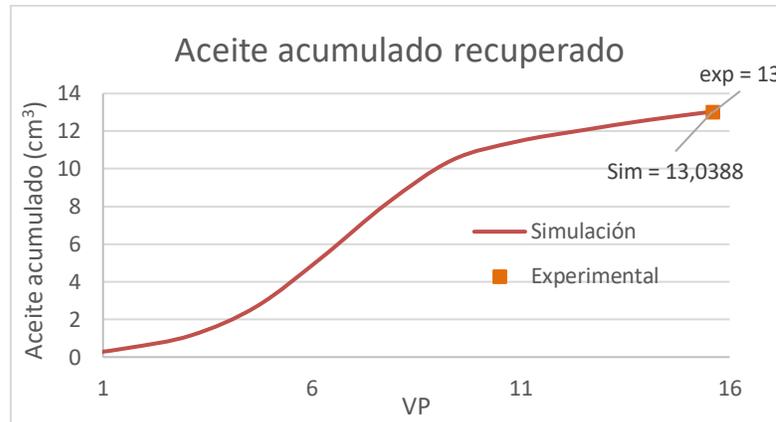


Figura 21. Aceite acumulado obtenido en la simulación compara con el reportado experimentalmente en la segunda etapa.

La saturación de aceite a lo largo del núcleo queda a condiciones residuales cercanas al 33% en los primeros centímetros del núcleo. Por otro lado, aún queda cantidad de aceite móvil que es difícilmente recuperado en las zonas cercanas al productor, debido a que se requiere gran cantidad de agua caliente para lograr movilizar el fluido de alta viscosidad. Es ahí donde las nanopartículas entran a hacer su efecto de mejoramiento logrando movilizar fácilmente este petróleo remanente y mejorar las curvas Kr para extraer mayor cantidad de petróleo de medio poroso.

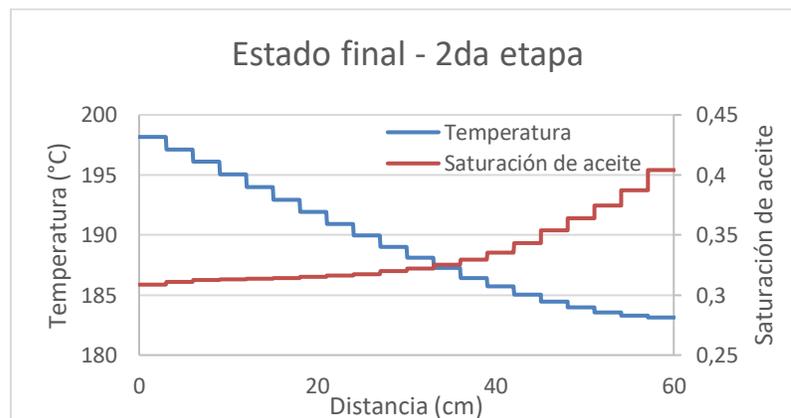


Figura 22. Perfil de temperatura y saturación de aceite a lo largo del núcleo, concluida la etapa 2.

4.2.4 Modelo de Fluido: 3ra Etapa

Para ser altamente representativos en esta etapa, la cual corresponde al objetivo principal de la tesis, se procedió a realizar un ajuste del modelo de fluidos con el fin de describir adecuadamente el crudo que se encontraba al iniciar la tercera etapa. Las propiedades de

los componentes, coeficientes del polinomio para capacidad calorífica, coeficientes de interacción binaria y coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad de Lohrenz-Bray-Clark son mencionados en el Anexo C. La composición del crudo se detalla en la Sección 4.1.2. A continuación, se esquematiza el ajuste obtenido con respecto a la densidad del crudo virgen reportada en laboratorio para la muestra de crudo al finalizar la segunda etapa [41].

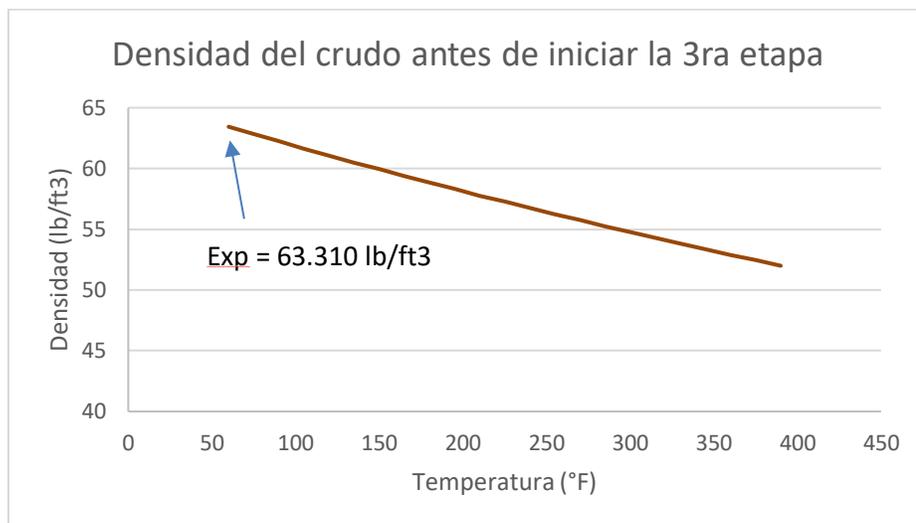


Figura 23. Densidad de crudo a diferentes temperaturas P = 14.7 psia.

La densidad del crudo original simulada es de 63.4344 lb/ft³, correspondiente a un error menor del 1%. Este modelo de fluidos fue introducido como input en nuestro simulador composicional para correr la tercera etapa.

4.2.5 Validación de Mejoramiento In-Situ

Para la validación del mejoramiento in-situ es necesario tener en cuenta las curvas de adsorción de asfáltenos en presencia de las nanopartículas bimetálicas, las cuales fueron tomadas de la misma tesis [41]. Estos datos son mostrados en la Tabla 4, los cuales corresponden a una isoterma de Langmuir.

Tabla 4. Datos de adsorción de asfáltenos sobre nanopartículas bimetálicas de níquel y paladio.

C_e (mg/L)	q (mg/m ²)	N_{ads} (mg/g)
200	0.51186	33.75717
300.39	0.69492	45.82997
401.15	0.88559	58.40466
500	1.032157	68.07072
600	1.167661	77.00724
700	1.288487	84.9757
1000	1.58341	104.4259

Seguidamente, es necesario establecer un modelo cinético de reacciones que permita predecir el cambio en la composición. De acuerdo a la composición reportada (ver Figura 12 y Figura 13), se identificó el siguiente esquema junto con sus valores de energía de activación y factor pre-exponencial, aplicando un módulo de regresión.

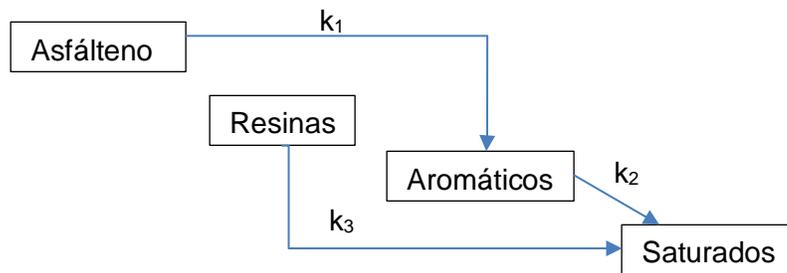


Figura 24. Modelo cinético planteado.

Tabla 5. Parámetros cinéticos calibrados.

Parámetro	Rx 1	Rx 2	Rx 3
E_a (J/mol)	63.3876	86.5251	93.3876
A (h ⁻¹) x 10 ²	0.497468	0.000487	0.000091

Por otro lado, es necesario ajustar previamente los parámetros de retención de las nanopartículas en el modelo de doble sitio. Para este caso fueron usados los siguientes parámetros mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de retención de nanopartículas.

Parámetro	Sitio 1	Sitio 2
k_{ir} (s ⁻¹)	9.40×10^{-3}	-
K_{ra} (s ⁻¹)	-	3.11×10^{-3}
K_{rd} (s ⁻¹)	-	2.00×10^{-8}
$[S_{max}]$	5.26×10^{-5}	1.45×10^{-5}

En la Figura 25 se presenta la curva de concentración de nanopartículas en el efluente, específicamente para la fase agua. Los valores son reportados como una relación de la concentración de nanopartículas en la fase agua del efluente con respecto a la concentración de nanopartículas inyectadas. Como se observa el transporte de la nanopartícula no llega a la relación de 1.0, lo que indica que cierta cantidad de nanopartículas está siendo transferida hacia la fase aceite, así como retenida en el medio poroso. Igualmente, se muestra que, durante el periodo de inyección de nanopartículas, la nanopartícula rompe en el efluente con poca cantidad producida, garantizando así que la cantidad de catalizador inyectado estará distribuido a lo largo del núcleo.

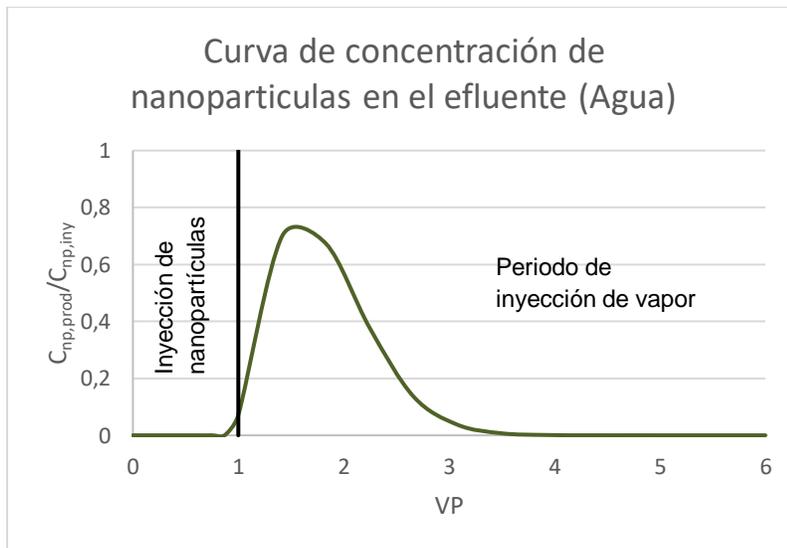


Figura 25. Curva de concentración de nanopartículas en el efluente (agua).

Considerando que la afinidad del catalizador corresponde a un 70% en la fase aceite y un 30% en la fase agua, se estiman unos coeficientes de partición entre las fases aceite y agua con base a las propiedades del crudo y de la nanopartícula empleada, obteniendo un valor de 33.68 que es constante para todo el rango de la simulación. En la Figura 26 se muestra el avance de la nanopartícula en la fase aceite justo antes de la etapa de remojo. Lo anterior permite visualizar su transporte a lo largo del núcleo. Las altas concentraciones de nanopartículas en la fase aceite, se deben a que el volumen de esta fase a lo largo del núcleo se encuentra en saturaciones bajas, representando un volumen pequeño para contener gran cantidad de nanopartículas que le son transferidas mediante el coeficiente de partición planteado.

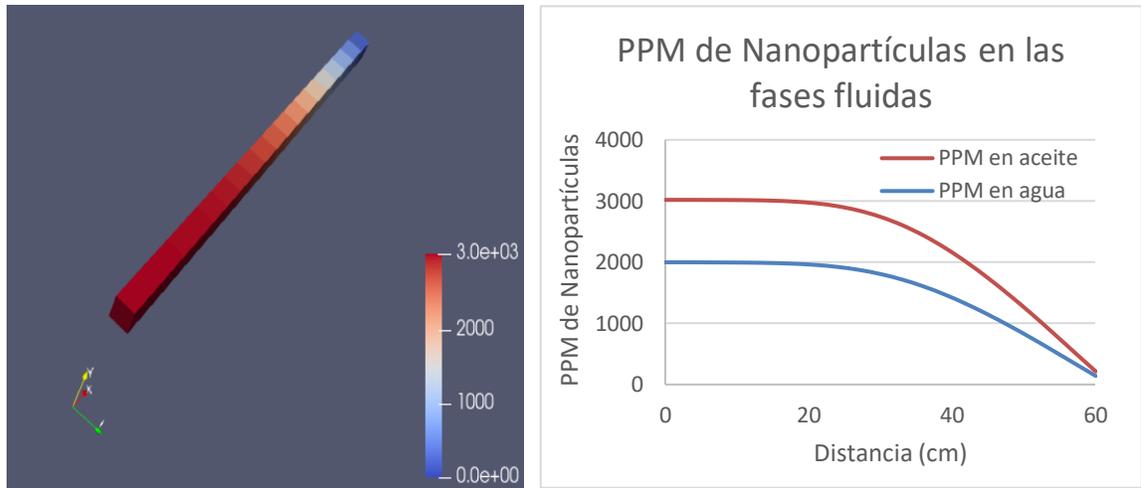


Figura 26. Frente de nanopartículas a través del núcleo justo antes del periodo de remojo. El esquema al lado izquierdo es obtenido mediante Paraview – VTK [42], [43].

Al terminar la tercera etapa correspondiente al protocolo experimental, se procede a reportar las propiedades de los fluidos producidos, así como la cantidad de aceite recuperado.

En la Figura 27 se muestra la gravedad API del crudo durante la inyección de nanopartícula (1VP). Evidenciándose que la calidad del crudo producido corresponde a 7.66 °API. Este resultado presenta una variación del 3.8% respecto a la °API reportada de crudo obtenido al finalizar la segunda etapa (7.9 °API). Es de esperarse que el crudo aun no presente mejoras en la °API, puesto que el crudo producido durante este periodo corresponde al fluido desplazado en los últimos centímetros del núcleo, donde la nanopartícula no ha logrado contactar.

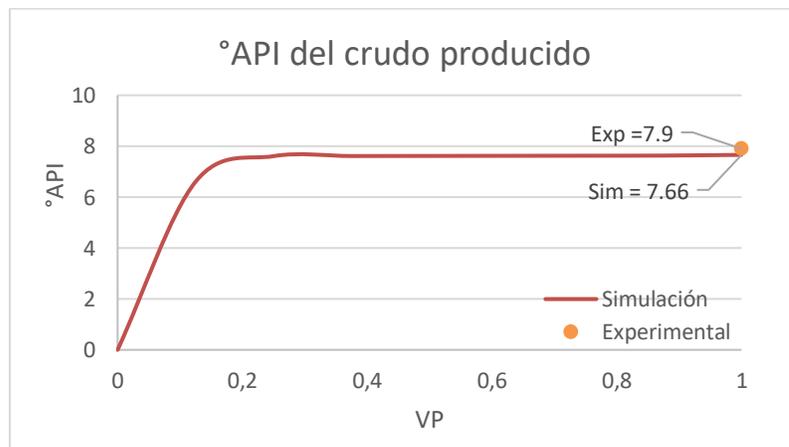


Figura 27. °API del crudo producido durante inyección de nanopartículas.

Una vez termina el periodo de remojo de cuatro (4) horas, se procede a evaluar la calidad del crudo mejorado. Teniendo un resultado de 12.6°API (Ver Figura 28). Este incremento de gravedad API refleja el cambio en composición por la adsorción de asfáltenos sobre las nanopartículas, así como la temperatura necesaria para que las reacciones logren darse. En la Figura 29, se evidencia la composición del crudo producido mediante el simulador in-house comparada con la reportada experimentalmente en la Sección 4.1.2. Obteniéndose errores menores al 8% con respecto a cada fracción estudiada.

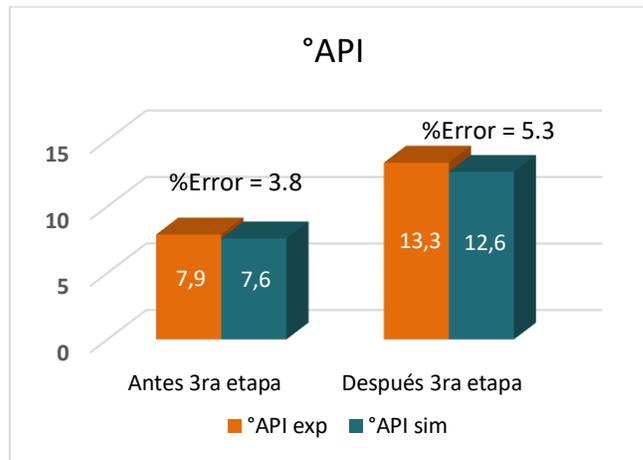


Figura 28. Comparación de la gravedad API del crudo producido al iniciar y finalizar la tercera etapa.

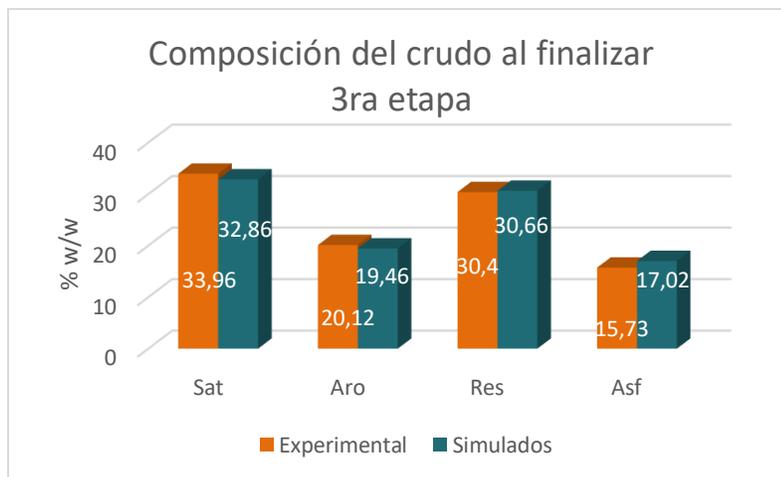


Figura 29. Composición del crudo al finalizar tercera etapa (Experimental vs Simulado).

Seguidamente, el efecto en mejoramiento repercute en la mejora de movilidad por el decrecimiento en la viscosidad. En la Figura 30, se esquematiza la viscosidad del crudo producido posterior al tiempo de remojo, como se observa, cae hasta un valor de 1655. 21 cP, que comparado con el valor del crudo virgen (2.317×10^6 cP) representa una reducción del 99.93%. La reducción anterior concuerda con lo que se reportó experimentalmente, validando que los cambios composicionales obtenidos mediante el simulador representan la fenomenología del proceso.

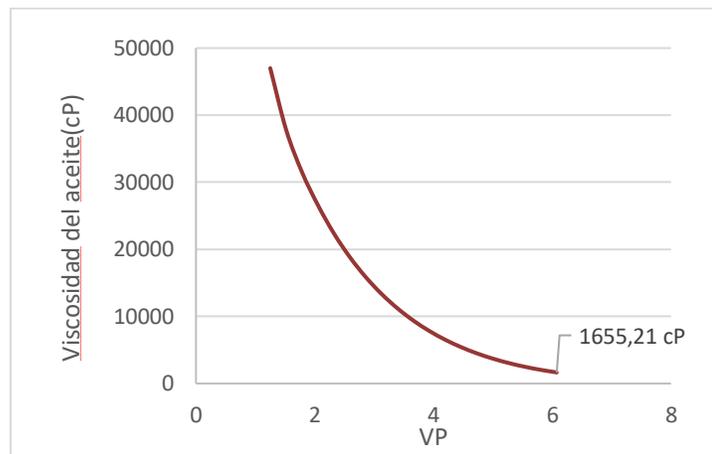


Figura 30. Viscosidad del crudo producido simulado en la tercera etapa.

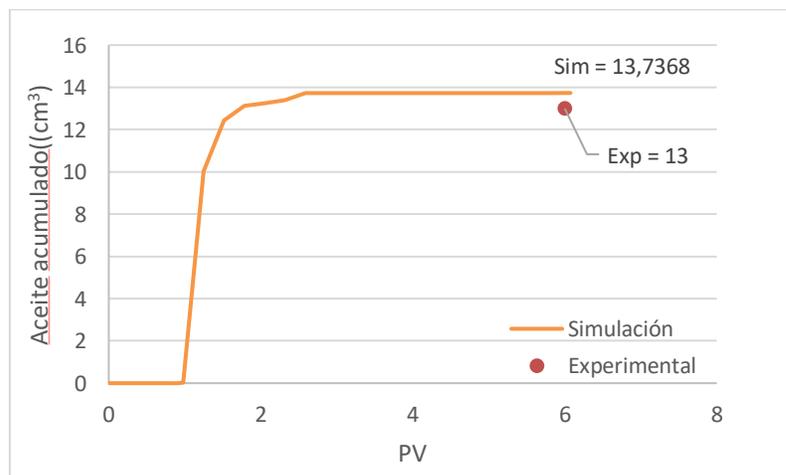


Figura 31. Aceite acumulado en la tercera etapa.

El aceite acumulado obtenido es representado en la Figura 31, presentando un error del 0.23% con respecto al dato experimental. El perfil de saturaciones es mostrado en la Figura 32 al finalizar la tercera etapa. Este grafico permite contrarrestar que las condiciones finales de núcleo simuladas corresponden en un valor promedio a la reportadas experimentales ($S_{or} = 0.20$) para el caso de la nanopartícula bimetálica.

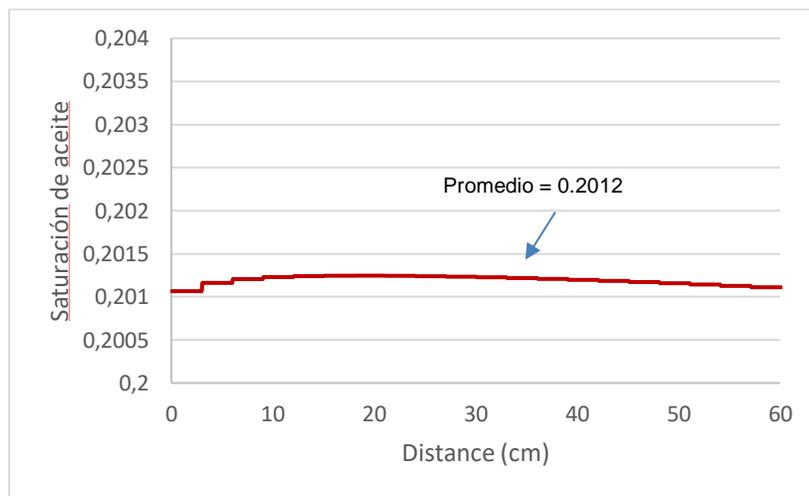


Figura 32. Perfil de saturación a lo largo del núcleo al finalizar la tercera etapa de simulación.

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se desarrolló un modelo fenomenológico que permite reproducir los efectos térmicos y de mejoramiento in-situ cuando se aplican procesos de inyección de vapor usando nanocatalizadores en crudos pesados. Este modelo es termo – composicional, multifásico, y describe adecuadamente el transporte de nanopartículas en el medio poroso, así como su transferencia entre las fases líquidas y entre cualquier fase líquida y la roca. Adicionalmente, permite reproducir la catálisis heterogénea que ocurre cuando los nanocatalizadores se encuentran en la fase aceite, mediante la adsorción y reacción-desorción de los componentes hidrocarburos.

Un modelo conceptual fue elaborado teniendo en cuenta los principales fenómenos que se dan en el mejoramiento in-situ durante procesos de inyección de vapor. El transporte de energía en el medio poroso fue considerado en equilibrio térmico local. Sus mecanismos de transporte fueron la conducción, convección, energía consumida y/o generada por las reacciones de mejoramiento, calor transportado mediante la inyección y/o producción de los fluidos, así como las pérdidas de calor por los estratos adyacentes. Además, se planteó un módulo de mejoramiento in-situ considerando la adsorción tipo Langmuir y la reacción-desorción mediante el modelo de la ecuación de Arrhenius y su posterior expresión de velocidad.

Se construyó un modelo matemático y numérico, teniendo en cuenta las ecuaciones primarias y constitutivas que permiten modelar el mejoramiento in-situ, junto con el

transporte de energía a lo largo del medio poroso. Las ecuaciones gobernantes permitieron tener en cuenta el flujo de masa, así como el de energía. Así mismo, mediante las ecuaciones constitutivas se acoplaron los diferentes fenómenos presentes en la catálisis heterogénea, así como la transferencia de las nanopartículas entre las fases presentes en el yacimiento. Por último, se discretizó el conjunto de ecuaciones mediante la técnica de volúmenes finitos, para así plantear una estrategia de solución mediante el método de Newton. Lo anterior permitió crear un sistema lineal totalmente acoplado.

Se incorporó el módulo de mejoramiento in-situ acoplado con lo previamente desarrollado en el simulador del grupo de investigación Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos. La programación se realizó en lenguaje Fortran, y el pseudocódigo fue claramente esquematizado. Esto permite tener una herramienta cada vez más robusta para los avances y retos que presentan la implementación de nuevas tecnologías.

El modelo logra validarse correctamente empleando datos experimentales a escala de núcleo, en las cuales utilizaron nanocatalizadores para mejoramiento in-situ de crudos pesados en procesos de inyección de vapor. Los resultados obtenidos muestran un ajuste en las tres etapas de las diferentes propiedades reportadas en el trabajo experimental. Los volúmenes de aceite recuperado presentaron un error por debajo del 1%. Perfiles de saturación al finalizar cada etapa fueron comparados con los datos experimentalmente, logrando una reproducción adecuada del estado final en cada etapa. La proporción en el decrecimiento de la viscosidad obtenida en la simulación ajusto adecuadamente lo observado experimentalmente. Además, cambios en gravedad API fueron modelados, con un error cerca del 5% con respecto a lo reportado al finalizar el protocolo experimental. La composición del crudo final detallada mediante el simulador mostró resultados cercanos a los obtenidos mediante el correspondiente análisis SARA experimental, con un error menor del 8% en todas las fracciones.

5.2 Recomendaciones

Teniendo en cuenta la ejecución de esta tesis de investigación se plantean las siguientes recomendaciones para futuros trabajos:

- Escalar los parámetros obtenidos durante esta simulación a escala de núcleo a una escala de yacimiento, donde se pueda evaluar el impacto de la implementación de esta tecnología. Se propone establecer esquemas de inyección cíclica y continua permitiendo evaluar la eficiencia de la tecnología.
- Controlar la presión y temperatura durante la ejecución de los protocolos experimentales, con el fin de evaluar la presencia de vapor a diferentes calidades a lo largo del núcleo.
- Obtener una caracterización PVT detallada del crudo trabajado durante la parte experimental. Para este tipo de procesos donde los cambios composicionales son claves para evaluar el impacto en el mejoramiento in-situ, es de vital importancia contar con un ajuste representativo del fluido a simular.
- Realizar pruebas de inyección de nanopartículas, evaluando transferencias entre las fases líquidas y su retención, en el mismo medio poroso donde se realizan las pruebas dinámicas de mejoramiento in-situ. Resultando en una calibración más exitosa de los módulos programados en el simulador in-house.
- Plantear un análisis de sensibilidad de diferentes parámetros que pueden impactar en el recobro adicional de aceite, así como en la mejora de las propiedades del crudo. Entre estos se sugiere, inyectar vapor a diferentes calidades, variar la concentración de nanopartículas inyectadas, cambiar esquemas de inyección (continua y cíclica), reacciones de segundo orden considerando el efecto que tiene el medio poroso, así como la interacción entre los donadores de hidrógeno durante este tipo de procesos.

5.3 Ponencias Orales

En el marco de esta tesis, se realizaron las siguientes presentaciones como ponente principal y co-autoría:

- O. A. Morales, N. Bueno, and J. M. Mejía, “Case study: Modeling of in-situ upgrading of a heavy oil from The Llanos Orientales basin during cyclic steam stimulation processes.”, *SPE Technical Conference 2018: Engineering, innovation and competitiveness in the O&G Industry*. 13 – 17 August 2018. Medellín, Colombia
- O. A. Morales, N. Bueno, B. S. Pérez, and J. M. Mejía, “Numerical optimization of in-situ upgrading experimental tests with nanocatalysts by using a thermal-

compositional simulator coupled with nanoparticle transport to increase heavy oil recovery.”, *40th annual IEA EOR TCP: Enhanced Oil Recovery Technology Collaboration Programme*. 16-20 September 2019. Cartagena de Indias, Colombia.

- N. Bueno, O. A. Morales, and J. M. Mejía, “Practical kinetic coupling to multi-component and multi-phase flow transport during in-situ heavy oil upgrading processes using an equation of state-based numerical reservoir simulation.”, *SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition*. 17 – 19 September 2019. Abu Dhabi, United Arab Emirates.

A. Anexo: Discretización de las ecuaciones primarias

La discretización planteada en espacio y tiempo para el modelo matemático es realizada mediante el método de volúmenes finitos, considerando las heterogeneidades de las propiedades a lo largo del yacimiento.

A.1. Restricción de Volumen

Conociendo la ecuación que representa esta restricción, mencionado en el modelo matemático (ver ecuación (2.1)), se tiene que:

$$\sum_{p=1}^{n_p-1} \frac{N_p}{\bar{\rho}_p} - \phi = 0 \quad (\text{A.1})$$

La anterior ecuación debe cumplirse en cada volumen de control, por lo tanto, su integración se realiza únicamente en el tiempo, resultando en:

$$\int_{\Delta t} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right) dt = \left(\left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right)^{n+1} - \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(\frac{N_p}{\bar{\rho}_p} \right) - \phi \right)^n \right) |\Delta t| \quad (\text{A.2})$$

A.2. Transporte de Masa de Componentes en Equilibrio

El flujo de los componentes en equilibrio es representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_c) + \text{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \bar{u}_p) + \dot{q}_c + r_c = 0 \quad (\text{A.3})$$

Esta ecuación es discretizada en espacio y tiempo, integrando sobre un volumen de control y un intervalo de tiempo, quedando expresado como se denota a continuación:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_c) dV dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_c dV dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} r_c dV dt = 0 \quad (\text{A.4})$$

Cada término de la anterior ecuación es discretizada por separado.

- Acumulación

Partiendo del termino expresado en la ecuación (A.4), se aplica el teorema de Fubini:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_c) dV dt = \int_{VC} \int_{\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} (N_c) dt dV \quad (\text{A.5})$$

Resultando:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_c) dV dt = \int_{VC} \int_{\Delta t} dN_c dV \quad (\text{A.6})$$

Efectuando la discretización en el espacio:

$$\int_{VC} \int_{\Delta t} dN_c dV = \int_{VC} (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) dV \quad (\text{A.7})$$

Finalizando con la integral de tiempo, considerando que la acumulación no depende del volumen, se tiene que:

$$\int_{VC} (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) dV = (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) \int_{VC} dV = (N_c^{t+\Delta t} - N_c^t) VC \quad (\text{A.8})$$

- Transporte por advección:

Inicialmente, el termino de transporte por advección es discretizado usando el teorema de la divergencia de Gauss, resultando:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt = \int_{\Delta t} \int_{\partial VC} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) \cdot \vec{n} dA dt \quad (\text{A.9})$$

Reorganizando:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt = \int_{\Delta t} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \int_{\partial VC} (w_{c,p} \vec{u}_p) \cdot \vec{n} dA \right) dt \quad (\text{A.10})$$

La integral de área es resuelta sumando el flujo que se obtiene en las diferentes caras, n_s del volumen de control, quedando:

$$\int_{\partial VC} (w_{c,p} \vec{u}_p) \cdot \vec{n} dA = \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} (\vec{u}_p \cdot \vec{n}) A_s \quad (\text{A.11})$$

Reescribiendo la ecuación (2.3), se obtiene:

$$\vec{u}_{p,l} = -\vec{K}_s \frac{k_{r,p,s}}{\mu_{p,s}} \vec{\nabla} \Phi_{p,s} \quad (\text{A.12})$$

Siendo \vec{K}_s es la permeabilidad en la cara l , $k_{r,p,s}$ es la permeabilidad relativa de la fase p en la cara s , $\mu_{p,s}$ es la viscosidad de la fase p en la cara s y $\vec{\nabla} \Phi_{p,l}$ es el potencial de flujo de la fase p en la cara s . Reemplazando la ecuación (1.8) en (1.7), resulta:

$$\int_{\partial VC} (w_{c,p} \vec{u}_p) \cdot \vec{n} dA = -\sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} \left(\vec{K}_s \frac{k_{r,p,s}}{\mu_{p,s}} \vec{\nabla} \Phi_{p,s} \cdot \vec{n}_s \right) A_s \quad (\text{A.13})$$

Siendo \vec{K}_s^T el transpuesto del tensor de permeabilidad en la cara s , es posible obtener lo siguiente:

$$\vec{K}_s \vec{\nabla} \Phi_{p,s} \cdot \vec{n}_s = \vec{\nabla} \Phi_{p,s} \cdot \vec{K}_s^T \vec{n}_s \quad (\text{A.14})$$

Denominando a $\vec{\omega}_s^k = \vec{K}_s^T \vec{n}_s$ y sabiendo que el gradiente de potencial debe ser basado en los centroides, es posible reconstruirlo mediante un vector director unitario que une los centroides en línea recta.

$$\vec{\omega}_s^k = \alpha_s^k \vec{d}_s^k \quad (\text{A.15})$$

Donde:

$$\alpha_s^k = \frac{\vec{\omega}_s^k \cdot \vec{n}_s}{\vec{d}_s^k \cdot \vec{n}_s} \quad (\text{A.16})$$

Reemplazando la definición de la ecuación (A.15) en la ecuación (A.14), se obtiene:

$$\int_{\partial VC} (w_{c,p} \vec{u}_p) \cdot \vec{n} dA = -\sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^k \left(\vec{\nabla} \Phi_{p,s} \cdot \vec{d}_s^k \right) \quad (\text{A.17})$$

Siendo:

$$\vec{\nabla} \Phi_{p,s} \cdot \vec{d}_s^k = \Phi_{p,l} - \Phi_{p,j} \quad (\text{A.18})$$

Sustituyendo la anterior solución en la ecuación (A.10)

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt = \int_{\Delta t} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^K (\Phi_{p,l} - \Phi_{p,j}) \right) \right) dt \quad (\text{A.19})$$

Por último, la integral de tiempo es resuelta, quedando la discretización en espacio y tiempo como:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} \vec{u}_p) dV dt = \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^K (\Phi_{p,l} - \Phi_{p,j}) \right) \right) |\Delta t| \quad (\text{A.20})$$

- Fuentes y sumideros

Tomando el termino definido para fuentes y sumideros en la ecuación (A.4), se procede a discretizar en tiempo y espacio, quedando de la siguiente forma:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_c dV dt = \int_{\Delta t} q_c dt = q_c |\Delta t| \quad (\text{A.21})$$

Siendo q_c la tasa molar del componente en los pozos inyectores y/o productores, expresada como:

$$q_c = \sum_{p=1}^{n_p-1} (w_{c,p} q_p) \quad (\text{A.22})$$

Para obtener la tasa de cada fase que se está inyectado y/o produciendo se aplica el modelo de pozos de Peaceman[44]:

$$q_{p,j} = WI_j \lambda_{p,j} (\Phi_{p,j} - P_{wf,j}) \bar{\rho}_p \quad (\text{A.23})$$

Como se observa en la anterior ecuación, un término es adicionado, con el fin de que la tasa de la fase este en unidades molares. De tal forma, $\bar{\rho}_p$ es la densidad molar de la fase.

- Reacciones

La generación y/o consumo del componente c , se considera que no depende del incremento del tiempo ni del volumen de control, por lo tanto, la discretización de la ecuación resulta:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} r_c dV dt = r_c VC \Delta t \quad (\text{A.24})$$

A.3. Transporte de Masa de Componentes en No-Equilibrio (Nanopartículas)

Partiendo de la ecuación mostrada en el modelo matemático para el transporte de nanopartículas en el medio poroso, se procede a realizar la discretización en un volumen de control VC y un delta de tiempo Δt .

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_{np,p}) + \text{div}(w_{np,p} \vec{u}_p) + \dot{q}_{np,p} = \sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned} \int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_{np,p}) dV dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} \text{div}(w_{np,p} \vec{u}_p) dV dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_{np,p} dV dt = \\ \int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} dV dt \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

- Acumulación

De forma análoga a la discretización realizada para componentes en equilibrio mostrada en las ecuaciones (A.7) y (A.8), el termino de acumulación para la nanopartícula resulta:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (N_{np,p}) dV dt = (N_{np,p}^{t+\Delta t} - N_{np,p}^t) VC \quad (\text{A.27})$$

- Adectivo:

La discretización de este término es igual a la realizada para los componentes en equilibrio dado en la ecuación (A.20), de tal manera que:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \text{div}(w_{np,p} \vec{u}_p) dV dt = \int_{\Delta t} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} w_{i,p} A_s \lambda_{p,s} \alpha_s^K (\Phi_{p,l} - \Phi_{p,j}) \right) dt \quad (\text{A.28})$$

- Fuentes y sumideros:

Sabiendo que $\dot{q}_{np,p}$ corresponde a la tasa molar de la nanopartícula en la fase P por volumen de bloque, la discretización en espacio y tiempo queda como:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \dot{q}_{np,p} dV dt = \int_{\Delta t} q_{np,p} dt = q_{np,p} |\Delta t| \quad (A.29)$$

Donde:

$$q_{np,p} = w_{np,p} q_p \quad (A.30)$$

La tasa molar de la fase inyectada y/o producida es obtenida mediante el modelo de Peaceman, dado en la ecuación (A.23).

- Transferencia de la nanopartícula entre fases:

Con base a la discretización realizada en el término de reacciones (ver ecuación (A.24)), se procede a realizar la integral en espacio y tiempo para el termino de transferencia:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} dV dt = \Delta t * VC \left(\sum_{j \neq p}^{n_p-1} \dot{N}_{np,j \rightarrow p} \right) \quad (A.31)$$

A.4. Transporte de Energía

La ecuación (2.5) describe el transporte de energía, considerando equilibrio térmico local. La discretización realizada sobre un volumen de control VC y en un intervalo de tiempo, Δt , es a continuación detallada:

$$\begin{aligned} & \int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{p=1}^{n_p} N_p \bar{u}_p \right) dV dt - \int_{\Delta t} \int_{VC} \text{div} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \bar{u}_p \right) dV dt - \int_{\Delta t} \int_{VC} \text{div} (\Lambda_T \nabla T) dV dt \\ & + \int_{\Delta t} \int_{VC} Q_s dV dt = 0 \end{aligned} \quad (A.32)$$

- Acumulación de energía interna:

La discretización de este término es análogo a lo realizado en el término de acumulación de masa. Observando la solución obtenida en la ecuación (A.8), se tiene que:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{p=1}^{n_p} N_p \bar{u}_p \right) dV dt = \left[\sum_{p=1}^{n_p} \left(N_p^{t+\Delta t} \bar{u}_p^{t+\Delta t} - N_p^t \bar{u}_p^t \right) \right]_{VC} \quad (A.33)$$

- Convección

Este término es resuelto aplicando la misma metodología que se realizó para la discretización del termino advectivo en la ecuación de transporte de masa (obtenido en la ecuación (A.20)). Es necesario especificar que el flujo de energía se propone solucionar implícitamente.

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div} \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \bar{u}_p \right) dV dt = \left(\sum_{p=1}^{n_p-1} \left(- \sum_{s=1}^{n_s} \bar{\rho}_{p,s}^{n+1} \bar{h}_{p,s}^{n+1} A_s \lambda_{p,s}^{n+1} \alpha_s^{n+1} (\Phi_{p,l}^{n+1} - \Phi_{p,j}^{n+1}) \right) \right) |\Delta t| \quad (A.34)$$

- Conducción

Partiendo de la integral de volumen explicada en las ecuaciones (A.17) y (A.18), la discretización para el termino de conducción, resulta:

$$\int_{VC} -\operatorname{div}(\Lambda_T \nabla T) dV = - \sum_{s=1}^{n_s} \Lambda_{T,s} A_s (\vec{\nabla} T_s \cdot \vec{n}_A) \quad (A.35)$$

Como se sabe, este flujo por conducción se da por el gradiente de temperatura entre los centroides de los bloques, por lo tanto, la discretización sigue análogamente el procedimiento detallado en la ecuación (A.20).

$$\int_{VC} -\operatorname{div}(\Lambda_T \nabla T) dV = - \sum_{s=1}^{n_s} \Lambda_{T,s} \alpha_s A_s (T_l - T_j) \quad (A.36)$$

Posteriormente, la integral de tiempo es realizada, teniendo en cuenta que la temperatura es resuelta implícitamente.

$$-\int_{\Delta t} \int_{VC} \operatorname{div}(\Lambda_T \nabla T) dV dt = -|\Delta t| \sum_{s=1}^{n_s} \Lambda_{T,s} \alpha_s^{n+1} A_s (T_l^{n+1} - T_j^{n+1}) \quad (A.37)$$

- Fuentes y sumideros:

Sabiendo que Q_s se encuentra en la ecuación (A.32), representando el termino de fuentes y sumideros, conformado por el calor suministrado y/o retirados por los fluidos inyectados y/o producidos, el calor de reacción y el flujo de calor hacia los estratos adyacentes, se tiene que:

$$Q_s = \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \dot{q}_p + \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} + Q_{ob} \quad (A.38)$$

Iniciando la discretización con el término asociado al flujo de calor debido a los fluidos inyectados y/o producidos, se tiene que;

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p \dot{q}_p dV dt = |\Delta t| \sum_{p=1}^{n_p-1} \bar{\rho}_p \bar{h}_p q_p \quad (A.39)$$

Donde q_p es la tasa molar de la fase P , obtenida mediante la ecuación de Peaceman (ver ecuación (A.23)).

El segundo término de la ecuación (A.38), representa el calor generado y/o consumido durante las reacciones. La discretización de este término en el espacio resulta,

$$\int_{VC} \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} dV = VC \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} \quad (A.40)$$

Resolviendo la integral en el tiempo de forma implícita:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} \sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn} \bar{h}_{rxn} dV dt = |\Delta t| VC * \left[\sum_{rxn=1}^{n_{rxn}} r_{rxn}^{n+1} \bar{h}_{rxn}^{n+1} \right]_{VC} \quad (A.41)$$

Por último, el termino que se refiere a las pérdidas de calor por el overburden es discretizado. Suponiendo que el flujo de calor se da en las fronteras de los estratos superior e inferior del yacimiento, la integral en tiempo y espacio es:

$$\int_{\Delta t} \int_{VC} Q_{ob} dV dt = |\Delta t| VC * Q_{ob,j} \quad j\{z=0; z=l\} \quad (A.42)$$

Siendo j los bloques ubicados en las fronteras superior e inferior del yacimiento. Para estimar el flujo de calor que se presenta hacia los estratos adyacentes, un modelo semi-

analítico es acoplado. La descripción en detalle se encuentra en la sección del modelo matemático.

B. Anexo: Modelo de Fluidos PVT – 1era y 2da Etapa

En este anexo se detalla las propiedades del crudo inicial agrupado en cuatro pseudocomponentes: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. Se muestran las propiedades de cada pseudocomponente, coeficientes del polinomio para capacidad calorífica, coeficientes de interacción binaria y coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad, respectivamente.

Tabla 7. Propiedades del crudo pesado colombiano.

Pseudo-componentes	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
Factor Acéntrico	0.47568	0.6765789	1.3159	1.4502877
Presión Crítica (psi)	522.7614	250.4222322	147.8733858	110.103
Temperatura Crítica (K)	460.02	723.231	794.550	928.290
Peso Molecular	90.418824	204.48878	366.24215	1118
Volumen Crítico (cm ³ /g)	4.0242882	3.9693622	3.8226684	1.8970229
Volumen Crítico para Cálculos de Viscosidad (cm ³ /g)	1.97691136	7.14349609	13.69694886	8.49229043
Factor de compresibilidad de Rackett	0.300	0.242	0.230	0.292
Volume Shift	0.10516376	0.11498180	0.24482372	0.24710781
Coef. de Temperatura Volume Shift (1/°F)	0	0	0	-0.00154
Temperatura de Ebullición (R)	651.029	993.725	1279.190	1795.079

Tabla 8. Coeficientes del polinomio de capacidad calorífica.

Coeficientes	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
CP ₁	-1.873	-21.83	-17.24	-141.2
CP ₂	0.5260	1.268	2.210	5.817
CP ₃	-0.0001228	-0.0004937	-0.0008319	-0.002294
CP ₄	-9.649E-08	0	0	0
CP ₅	3.52842E-11	0	0	0

Tabla 9. Coeficientes de interacción binaria.

	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
Saturados	0	0.01591709	0.0440155	0.07373275
Aromáticos	0.01591709	0	0.00739138	0.02270277
Resinas	0.0440155	0.00739138	0	0.00429995
Asfáltenos	0.07373275	0.02270277	0.00429995	0

Tabla 10. Coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad

Coeficientes del polinomio	
A₀	0.11784
A₁	0.026914
A₂	0.077676
A₃	-0.063890405
A₄	0.0080028582

C. Anexo: Modelo de Fluidos PVT – 3ra Etapa

En este anexo se detalla las propiedades del crudo para la tercera etapa agrupado en cuatro pseudocomponentes: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. Se muestran las propiedades de cada pseudocomponente, coeficientes del polinomio para capacidad calorífica, coeficientes de interacción binaria y coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad, respectivamente.

Tabla 11. Propiedades del crudo pesado colombiano.

Pseudo-componentes	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
Factor Acéntrico	0.927940	1.017304	1.050025	1.157582
Presión Crítica (psi)	400.980	383.376	379.319	479.257
Temperatura Crítica (K)	519.137	641.639	581.125	658.329
Peso Molecular	268.043	318.043	338.043	398.043
Volumen Crítico (cm ³ /g)	3.9216740	3.8154338	3.3248062	2.7745158
Volumen Crítico para Cálculos de Viscosidad (cm ³ /g)	0.42064197	3.94946993	3.74603290	3.18575661
Factor de compresibilidad de Rackett	0.327	0.306	0.311	0.334
Volume Shift	-0.3181681	-0.24612217	-0.26887545	-0.2998784
Coef. de Temperatura Volume Shift (1/°F)	-0.00157	-0.00121	-0.00133	-0.00148
Temperatura de Ebullición (R)	1060.156	1166.477	1271.903	1467.207

Tabla 12. Coeficientes del polinomio de capacidad calorífica.

Coeficientes	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
CP ₁	16.5002	-2.0285	-55.4751	-79.0049
CP ₂	1.59316	1.90818	2.02273	2.10261
CP ₃	-0.00056038	-0.000697931	-0.000828157	-0.00083494
CP ₄	0	0	0	0
CP ₅	0	0	0	0

Tabla 13. Coeficientes de interacción binaria.

	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos
Saturados	0	0	0.016840886	0.008155626
Aromáticos	0	0	0.028171559	0.00869335
Resinas	0.016840886	0.028171559	0	0.003038934
Asfáltenos	0.008155626	0.00869335	0.003038934	0

Tabla 14. Coeficientes del polinomio para el modelo de viscosidad.

Coeficientes del polinomio	
A₀	0.90783664
A₁	0.026866206
A₂	2.0658935
A₃	-1.01724
A₄	0.0014022

Bibliografía

- [1] H. Alboudwarej, J. J. Felix, S. Taylor, R. Badry, C. Bremner, B. Brough, C. Skeates, A. Baker, D. Palmer, K. Pattison, M. Beshry, P. Krawchuk, G. Brown, R. Calvo, J. A. Cañas Triana, R. Hathcock, K. Koerner, T. Hughes, D. Kundu, *et al.*, “La importancia del petróleo pesado,” *Oilf. Rev.*, vol. 18, pp. 38–59, 2013.
- [2] A. Molina, “La era de los crudos pesados en Colombia,” 2015. [Online]. Available: <http://bit.ly/2uscyVr>.
- [3] P. S. Sarathi and D. K. Olsen, *Practical Aspects of Steam Injection Processes: A Handbook for Independent Operators*. Bartlesville: National Institute for Petroleum and Energy Research, 1992.
- [4] M.R.Islam, M. E. Hossain, and M. Shabbir, *Advanced Petroleum Reservoir Simulation*. 2016.
- [5] N. D. Shutler, “Numerical, three-phase simulation of the Linear steamflood process,” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 9, no. 02, pp. 232–246, 1969.
- [6] K. H. Coats, W. D. George, C. Chu, and B. E. Marcum, “Three-dimensional simulation of steamflooding,” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 14, no. 6, pp. 573–592, 1974.
- [7] K. H. Coats, “A Highly Implicit Steamflood Model,” *SPE J.*, vol. 18, no. 05, pp. 369–383, 1978.
- [8] O. Muraza and A. Galadima, “Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development,” *Fuel*, vol. 157, pp. 219–231, 2015.
- [9] J. A. Arboleda Lamus, Á. M. Castillo Cubillos, and S. F. Muñoz Navarro, “Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos,” *El Reventón Energético*, vol. 16, no. 1, pp. 57–69, 2018.
- [10] B. P. Tumanyan, N. N. Petrukhina, G. P. Kayukova, D. K. Nurgaliev, L. E. Foss, and G. V Romanov, “Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 84,

- no. 11, pp. 1145–1175, 2015.
- [11] J. B. Hyne, *Aquathermolysis : a synopsis of work on the chemical reaction between water (steam) and heavy oil sands during simulated steam stimulation*, no. no 50. Alberta Oil Sands Technology and Research Authority., 1986.
- [12] S. Sanchez, M. A. Rodriguez, and J. Ancheyta, “Kinetic model for moderate hydrocracking of heavyoils,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 9409–9413, 2005.
- [13] P. Pereira-Almao and S. Larter, “An integrated approach to on site/in situ upgrading,” *Energy Inst. - 19th World Pet. Congr. 2008 A World Transit. Deliv. Energy Sustain. Growth*, vol. 1, 2008.
- [14] C. A. Franco, L. Cardona, S. H. Lopera, J. M. Mejía, and F. B. Cortés, “Heavy Oil Upgrading and Enhanced Recovery in a Continuous Steam Injection Process Assisted by Nanoparticulated Catalysts,” *SPE Improv. Oil Recover. Conf.*, pp. 1–16, 2016.
- [15] P. Pereira-Almao, “In situ upgrading of bitumen and heavy oils via nanocatalysis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 90, no. 2, pp. 320–329, 2012.
- [16] Y. Hamedi Shokrlu and T. Babadagli, “Kinetics of the In-Situ Upgrading of Heavy Oil by Nickel Nanoparticle Catalysts and Its Effect on Cyclic-Steam-Stimulation Recovery Factor,” *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 17, no. 03, pp. 355–364, 2014.
- [17] C. N. Hovsepian, L. Carbognani Ortega, and P. Pereira-Almao, “Laboratory Two-Dimensional Experimental Simulation of Catalytic in Situ Upgrading,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 5, pp. 3652–3659, 2016.
- [18] V. M. Rodriguez-DeVecchis, L. Carbognani Ortega, C. E. Scott, and P. Pereira-Almao, “Thermal upgrading of Athabasca bitumen in porous media: Limitations and kinetic modelling,” *Fuel*, vol. 208, pp. 566–575, 2017.
- [19] H. Loria, G. Trujillo-Ferrer, C. Sosa-Stull, and P. Pereira-Almao, “Kinetic modeling of bitumen hydroprocessing at in-reservoir conditions employing ultradispersed catalysts,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1364–1372, 2011.
- [20] J. Ancheyta, S. Sánchez, and M. A. Rodríguez, “Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review,” *Catal. Today*, vol. 109, no. 1–4, pp. 76–92, 2005.
- [21] S. Sanchez, M. A. Rodriguez, and J. Ancheyta, “Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 9409–9413, 2005.
- [22] T. Zhang, “Modeling of nanoparticle transport in porous media,” The University of

- Texas at Austin, 2012.
- [23] Y. Hamed Shokrlu and T. Babadagli, "In-Situ Upgrading of Heavy Oil/Bitumen During Steam Injection by Use of Metal Nanoparticles: A Study on In-Situ Catalysis and Catalyst Transportation," *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 16, no. 03, pp. 333–344, 2013.
- [24] R. Zaydullin, D. V. Voskov, S. C. James, H. Henley, and A. Lucia, "Fully compositional and thermal reservoir simulation," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 63, 2014.
- [25] S. K. Maity, J. Ancheyta, and G. Marroquín, "Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 2809–2816, 2010.
- [26] J. B. Hyne, J. W. Greidanus, J. . Tyrer, D. Verona, C. Rizek, P. D. Clark, R. A. Clarke, and J. Koo, "Aquathermolysis of heavy oils," in *2nd Int. Conf. Heavy Crude and Tar Sands*, 1982, pp. 404–411.
- [27] R. Schlögl, *Heterogeneous catalysis*, vol. 54, no. 11. Elsevier Inc., 2015.
- [28] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis*, vol. 54, no. 96. Elsevier Inc., 1970.
- [29] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: Adsorption study and displacement test on porous media," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 6, 2013.
- [30] C. Franco, E. Patiño, P. Benjumea, M. A. Ruiz, and F. B. Cortés, "Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina," *Fuel*, vol. 105, pp. 408–414, 2013.
- [31] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, "Catalytic Processes , 2nd Edition," vol. 85, no. February, 2007.
- [32] R. J. Wijngaarden, A. Kronberg, and K. R. Westerterp, *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*. 1998.
- [33] H. Loria, G. Trujillo-Ferrer, C. Sosa-Stull, and P. Pereira-Almao, "Kinetic modeling of bitumen hydroprocessing at in-reservoir conditions employing ultradispersed catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1364–1372, 2011.
- [34] S. Sánchez, M. A. Rodríguez, and J. Ancheyta, "Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 25, pp. 9409–9413, 2005.
- [35] T. Yang, K. Christoffersen, and E. Ivarrud, "LBC Viscosity Modeling of Gas

- Condensate to Heavy Oil,” 2007.
- [36] L. W. Lake, *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall, 1989.
- [37] T. Zhang, “Modeling of nanoparticle transport in porous media,” The University of Texas at Austin, 2012.
- [38] J. Valencia, “Modelamiento del flujo y generación de espumas en medios porosos usando surfactante disperso en gas,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [39] N. N. Nassar, “Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4116–4122, 2010.
- [40] P. K. W. Vinsome and J. Westervled, “A Simple Method for Predicting Cap and Base Rock Heat Losses in Thermal Reservoir Simulators,” *J. Can. Pet. Eng.*, pp. 87–90, 1980.
- [41] L. Cardona, “Efecto de Nanopartículas en Procesos con Inyección de Vapor a Diferentes Calidades.,” Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [42] J. Ahrens, B. Geveci, and C. Law, “ParaView: An end-user tool for large-data visualization,” *Vis. Handb.*, vol. 836, pp. 717–731, 2005.
- [43] W. Schroeder, K. Martin, and B. Lorensen, *Visualization toolkit: an object-oriented approach to 3D graphics*, 4th ed. 2006.
- [44] D. W. Peaceman, “Interpretation of Well-Block Pressures in Numerical Reservoir Simulation(includes associated paper 6988),” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 18, no. 03, pp. 183–194, Jun. 1978.