UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Simulación de Procesos de Recobro Químico Mejorado con Inyección de Polímero y Surfactante Potencializados con Nanotecnología

Simulation of chemical enhanced oil recovery processes with polymer and surfactant flooding potentialized with nanotechnology

Cristian Stiven Loaiza Cano

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín, Colombia

2020

Simulación de Procesos de Recobro Químico Mejorado con Inyección de Polímero y Surfactante Potencializados con Nanotecnología

Cristian Stiven Loaiza Cano

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Ingeniería de Petróleos

Director:
Ph.D. Juan Manuel Mejía Cárdenas
Línea de Investigación:
Recobro Mejorado
Grupos de Investigación:
Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos (DFTmp)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Medellín, Colombia
2020

Dedico este importante logro a Dios por acompañarme siempre, incluso cuando no era consciente de su poder. También dedico este esfuerzo a mi madre y a mi amor, gracias a su paciencia, apoyo y entrega he logrado sentirme un hombre realizado.

Agradecimientos

Quiero expresar todo mi sentimiento de gratitud a todas las personas que hicieron posible desarrollar esta Tesis de Maestría. Gracias al extraordinario apoyo que me brindó el Grupo de Investigación en Dinámicas de Flujo y transporte en medios porosos (DFTmp) en cabeza de mi director de proyecto el Ph.D. Juan Manuel Mejía Cárdenas, gracias a su exigencia logré avanzar satisfactoriamente. Puntualmente agradezco a Juan Patiño y Nicolás Bueno porque sin su valioso aporte nada de esto sería una realidad. También agradezco a Hillmert Solano por su generosidad, siempre estuvo dispuesto a colaborar con muy buena voluntad. Adicionalmente, doy gracias a Juan Valencia, Steven Chancí y Santiago Velasquez, porque me apoyaron en varias ocasiones de la mejor manera.

Finalmente, agradezco al Departamento de Procesos y Energía de la Facultad de Minas por financiar el concepto de derechos académicos de mis maestría mediante la beca de Facultad. De igual forma, agradezco al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, Tecnología e Innovación "Francisco José de Caldas", y a la alianza formada por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (MINCIENCIAS), la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) y la Universidad Nacional de Colombia por el financiamiento del "Programa Nacional para el Desarrollo e Implementación de Procesos CEOR con Surfactante, Polímero y CDG Potencializados con Nanotecnología" bajo el acuerdo 064-2018, dentro del cual se enmarca la investigación asociada a esta Tesis de Maestría.

Resumen

En esta Tesis de Maestría se desarrolla un modelo de simulación numérica de yacimientos capaz de simular procesos de recobro químico mejorado mediante inyección de polímeros y surfactantes potencializados con nanotecnología. A partir de la identificación de los principales fenómenos y mecanismos físicos presentes en este tipo de operaciones, se propuso el modelo matemático. Se llevó a cabo una detallada metodología para obtener solución numérica al conjunto de ecuaciones. Finalmente, se construyó una herramienta computacional que permitió simular diferentes casos de estudio. Este modelo se validó satisfactoriamente con datos reportados en literatura especializada, datos de pruebas de laboratorio y resultados obtenidos mediante simuladores comerciales.

Palabras clave: Procesos de recobro químico mejorado, polímeros, surfactantes, nanotecnología, simulación numérica.

Abstract

A model for numerical reservoir simulation capable of modeling chemical Enhanced Oil Recovery processes by polymer and surfactant flooding reinforced with nanotechnology is developed in this Master's Thesis. The mathematical model was proposed from the identification of the main phenomena and physical mechanisms present in this kind of operation. A detailed methodology was carried out to get a numerical solution to that set of equations. Finally, a computational tool was built to simulate different case studies. This model was successfully validated with data reported in specialized literature, laboratory tests data, and results obtained by commercial simulators.

Keywords: Chemical enhanced oil recovery processes, polymer, surfactant, nanotechnology, numerical modeling

Contenido

Agradecimientos vi

Resumen vii

Abstract viii

Contenido ix

Lista de figuras xi

Lista de tablas xiv

Lista de símbolos xvii

1. Introducción 1

2. Antecedentes y Marco Conceptual 6

2.1. Metodología . . . 6

2.2. Estado del arte procesos CEOR con polímero y surfactante potencializados con nanotecnología . . . 7

2.3. Marco Conceptual . . . 9

2.3.1. Descripción general de un proceso CEOR con polímero y surfactante combinado con nanotecnología . . . 10

2.3.2. Transporte de componentes en medios porosos . . . 10

2.3.3. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de polímeros 11

2.3.4. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de surfactantes 13

2.3.5. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de nanopartículas . . . 16

2.3.6. Fenómenos y mecanismos presentes en la interacción polímero/nanopartículas . . . 18

2.3.7. Fenómenos y mecanismos presentes en la interacción surfactante/nanopartículas . . . 20

3. Modelo matemático 23

3.1. Sistema objetivo y distribución fases/componentes . . . 23

3.2. Modelo de fluidos 24
3.3. Ecuaciones gobernantes 25
3.4. Ecuaciones constitutivas 27
3.4.1. Restricciones 27
3.4.2. Ecuación de momentum 28
3.4.3. Reología del polímero 29
3.4.4. Factor de reducción de permeabilidad 31
3.4.5. Volumen poroso inaccesible 31
3.4.6. Degradación de polímero 31
3.4.7. Retención de polímero y surfactante 32
3.4.8. Partición del surfactante 32
3.4.9. Retención y removilización de nanopartículas 33
3.4.10. Sinergia polímero y nanopartículas 34
3.4.11. Sinergia surfactante y nanopartículas 34
3.4.12. Cambios en las propiedades del medio poroso 36
3.4.13. Modelo de Pozos 38

4. Solución numérica **39**
4.1. Herramienta computacional DFTmp SIMULATOR 39
4.2. Discretización 40
4.3. Método de solución 41
4.3.1. Ensamble de ecuaciones y variables de solución 41
4.3.2. Esquema de linealización 42
4.3.3. Solución lineal 43
4.3.4. Implementación computacional 44

5. Validación y Resultados **47**
5.1. Estrategia de validación 47
5.2. Validación del modelo 48
5.2.1. Validación modelo de fluidos 48
5.2.2. Validación módulo nanopartículas 48
5.2.3. Validación módulo polímeros 51
5.2.4. Estudio de la sinergia entre polímero y nanopartículas 52
5.2.5. Validación módulo surfactantes 56
5.2.6. Estudio de la sinergia entre surfactante y nanopartículas 59
5.3. Proceso CEOR con inyección de polímero y nanopartículas a nivel de yacimiento 67
5.4. Proceso CEOR con inyección de surfactante y nanopartículas a nivel de yacimiento 77

6. Conclusiones y Recomendaciones **82**
6.1. Conclusiones 82

6.2. Recomendaciones 83

A. Apéndice: Proyecto comparativo 2 de la SPE **85**

B. Apéndice: Esquema detallado de la solución general **87**

C. Apéndice: Productos generados durante el desarrollo de esta Tesis de Maestría **89**

Bibliografía **91**

Lista de Figuras

2-1. Metodología general de trabajo. 6
2-2. Proceso para la simulación a escala de núcleo. 7
2-3. Volumen de elemento representativo (REV) 11
2-4. Efecto de la relación de movilidad. 12
2-5. Tipos de degradación de polímero. 13
2-6. Fenómeno de adsorción de surfactante. 15
2-7. Efecto de los surfactantes en curvas de permeabilidad relativa. 16
2-8. Mecanismos EOR generados por el uso de nanofluidos. 17
2-9. Mecanismos de interacción polímeros/nanopartículas. 18
2-10.Mejoramiento del desempeño de polímeros por presencia de nanopartículas. . 19
2-11.Esquema de la adsorción de surfactante en presencia de nanopartículas. . . . 20
2-12.Efecto de la nanotecnología sobre la adsorción de surfactante. 21

3-1. Efecto de la nanotecnología sobre la adsorción de surfactante. 23
3-2. Mecanismos EOR generados por el uso de nanofluidos. 36

4-1. Estrategia general para la solución numérica en un modelo computacional. . 40
4-2. Esquema de linealización a través del método de Newton-Raphson. 44
4-3. Diagrama de flujo de la solución general implementada en el modelo computacional. 46

5-1. Fenómenos/mecanismos identificados para la validación de la herramienta de simulación. 47
5-2. Comparación datos de concentración de trazador en el efluente de la prueba de inyección de nanopartículas. 49
5-3. Comparación datos de concentración de nanopartículas en el efluente de la prueba de inyección de nanopartículas. 50
5-4. Comparación factor de recobro de petróleo de un proceso de inyección de polímero tradicional. 52
5-5. Metodología para la evaluación de la sinergia polímero/nanopartículas. . . . 53
5-6. Comparación del factor de recobro de petróleo de procesos de inyección de polímero considerando presencia de nanopartículas. 54
5-7. Perfil de concentración de polímero en el núcleo para procesos de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas. 55

5-8. Comparación datos experimentales y de simulación de la concentración de trazador y surfactante en el efluente. 57
5-9. Comparación datos experimentales y de simulación del recobro de petróleo de un proceso tradicional de inyección de surfactante. 59
5-10.Comparación datos experimentales y de simulación de la concentración de surfactante en el efluente para un proceso de inyección de surfactante con presencia y ausencia de nanopartículas. 60
5-11.Comparación datos experimentales y de simulación del recobro de petróleo de un proceso de inyección de surfactante con presencia y ausencia de nanopartículas. 61
5-12.Concentración de surfactante en la fase acuosa de un proceso de inyección de surfactante con nanopartículas considerando diferentes valores de K_p. 63
5-13.Concentración de surfactante en la fase oleica de un proceso de inyección de surfactante con nanopartículas considerando diferentes valores de K_p. 64
5-14.Predicciones del factor de recobro de procesos de inyección de surfactante con nanopartículas variando la reducción de la IFT. 65
5-15.Predicciones del factor de recobro de procesos de inyección de surfactante con nanopartículas variando la reducción de la IFT y la alteración de humectabilidad. 66
5-16.Comparación del factor de recobro de petróleo de un proceso de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas en un yacimiento homogéneo. 69
5-17.Perfil de la saturación de petróleo al tiempo intermedio de simulación de un proceso de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas. 70
5-18.Perfil de la saturación de petróleo al tiempo final de la simulación en un yacimiento homogéneo. 70
5-19.Perfil de la viscosidad de la fase acuosa de un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento homogéneo. 71
5-20.Comparación del factor de recobro de petróleo para diferentes esquemas de inyección. 73
5-21.Perfil de la saturación de agua de un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento heterogéneo. 74
5-22.Perfil de la viscosidad de la fase acuosa de un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento heterogéneo. 75
5-23.Predicciones de la saturación de petróleo en 3 bloques de simulación diferentes con un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento heterogéneo. 76
5-24.Predicciones de la concentración de polímero en 3 bloques de simulación diferentes con un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento heterogéneo. 77

5-25.Vista general del modelo sectorial de estudio para la evaluación de un proceso de inyección de surfactante y nanopartículas. 78
5-26.Predicciones de la tasa de producción de petróleo de diferentes esquemas de inyección para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a escala de yacimiento. 79
5-27.Predicciones de la producción acumulada de petróleo de diferentes esquemas de inyección para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a escala de yacimiento. 80

A-1. Comparación tasa de producción de petróleo del proyecto comparativo 2 de la SPE. 85
A-2. Comparación corte de agua del proyecto comparativo 2 de la SPE. 86
A-3. Comparación de la presión de fondo de pozo del proyecto comparativo 2 de la SPE. 86

Lista de Tablas

2-1. Efecto de la nanotecnología sobre la medición de IFT. 22

3-1. Matriz de distribución de componentes en cada una de las fases. 24
3-2. Datos de entrada para el cálculo de la adsorción de surfactante. 36

5-1. Condiciones operativas y propiedades núcleo/fluidos de la prueba experimental reportados por Li et al. (2015). 49
5-2. Parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo ajustados para replicar la prueba experimental reportada por Li et al. (2015). 50
5-3. Principales propiedades del núcleo utilizado en la prueba experimental reportada por Seright et al. (2018). 51
5-4. Principales propiedades de fluidos y parámetros operacionales reportados por Seright et al. (2018). 51
5-5. Principales propiedades del núcleo utilizado en las pruebas de inyección de surfactante. 56
5-6. Parámetros de ajuste de la adsorción de surfactante para el proceso CEOR tradicional. 58
5-7. Principales propiedades de fluidos y parámetros operacionales de la prueba experimental. 58
5-8. Parámetros de ajuste de la adsorción de surfactante para el proceso CEOR que incluye nanopartículas. 61
5-9. Casos de estudio para evaluar el impacto de la reducción de IFT y alteración de humectabilidad en el desempeño de un proceso de inyección conjunta de surfactante y nanopartículas. 66
5-10.Nuevos valores de los parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo para simular un proceso CEOR con polímero y nanopartículas a nivel de yacimiento. 67
5-11.Propiedades del modelo de simulación para el caso de inyección de polímero a escala de yacimiento. 68
5-12.Información de las condiciones de los pozos para el caso de inyección de polímero a escala de yacimiento. 68
5-13.Esquemas de inyección propuestos para evaluar el desempeño de procesos CEOR con polímero y nanopartículas. 72

5-14.Propiedades petrofísicas de las capas que conforman el modelo sectorial para la inyección conjunta de surfactante y nanopartículas. 78
5-15.Esquemas de inyección planteados para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a nivel de yacimiento. 79

Lista de símbolos

Esta sección incluye principalmente los símbolos que se utilizan en el Capítulo 3. Se encuentran listados según el orden de aparición. Adicionalmente se incluye una lista de subíndices, superíndices y abreviaturas para facilitar la comprensión del texto.

Símbolos

Símbolo	**Término**
M	Relación de movilidad
λ_w	Movilidad del agua
λ_o	Movilidad del petróleo
μ_w	Viscosidad del agua
μ_o	Viscosidad del petróleo
k_{rw}	Permeabilidad relativa al agua
k_{ro}	Permeabilidad relativa al petróleo
N_c	Número capilar
ν	Velocidad Darcy
σ	Tensión interfacial entre el agua y el petróleo
ϕ	Porosidad
S	Saturación
ρ	Densidad
χ	Concentración másica
j	Término de flux asociado al transporte no advectivo o a la dispersión hidrodinámica
q	Flujo por producción o inyección en los pozos
$\dot{m}$	Transferencia de masa de un componente entre fases
b	Inverso del factor volumétrico de formación
Rv	Relación gas/aceite volatilizado
Rs	Gas disuelto en la fase oleica
$\dot{r}_{\bar{p},w\rightarrow rxn}$	Término de transferencia de masa debido a la degradación de polímero
ε	Fracción volumétrica
P	Presión
P_c	Presión capilar
K	Permeabilidad absoluta

Símbolo	Término
Φ	Potencial de flujo
g	Aceleración gravitacional
z	Altura
μ_w^0	Viscosidad de la solución acuosa a una tasa de corte tendiendo a cero
μ_w	Viscosidad original del agua
μ_w^{app}	Viscosidad aparente de la solución acuosa
λ	Tiempo de relajación del polímero
γ	Tasa de corte
γ_{eq}	Tasa de corte equivalente
A_{p1}	Constante de ajuste para cálculo de reología del polímero
A_{p2}	Constante de ajuste para cálculo de reología del polímero
A_{p3}	Constante de ajuste para cálculo de reología del polímero
C_p	Concentración de polímero en la solución acuosa
C_{sep}	Salinidad efectiva del polímero
S_p	Constante de ajuste para cálculo de reología del polímero
α	Parámetro empírico para cálculo de reología del polímero
n_c	Constante empírica para cálculo de reología del polímero
n	Índice de comportamiento de flujo
t	Índice de consistencia
K_a	Factor de frecuencia de degradación mecánica
K_b	Factor de frecuencia de degradación química
$\varkappa$	Parámetro de ajuste para cálculo de degradación de polímero
E_a	Energía de activación
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura
K_p	Coeficiente de partición o distribución del surfactante
x_s^o	Concentración de surfactante en la fase oleica
y_s^w	Concentración de surfactante en la fase acuosa
K_{irr}	Cinética de retención superficial irreversible para las nanopartículas
K_{ra}	Cinética de retención superficial reversible para las nanopartículas
K_{rd}	Cinética de arrastre superficial para las nanopartículas
μ_p	Viscosidad de la solución que contiene polímero y nanopartículas
$\zeta_{(\chi_{\bar{n},w})}$	Factor incremental de viscosidad
K_{b_p}	Factor de frecuencia de degradación química del polímero sin nanopartículas
K_{b_pn}	Factor de frecuencia de degradación química del polímero con nanopartículas
a_{sp}	Área superficial del medio poroso
a_{tot}	Área superficie específica de las nanopartículas
β	Esfericidad
P_{wf}	Presión del pozo

Símbolo	Término
r_w	Radio del pozo
r_e	Radio de drenaje

Subíndices

Subíndice	Término
o	Fase oleica
g	Fase gaseosa
w	Fase acuosa
s	Fase roca
$\bar{o}$	Componente aceite
$\bar{g}$	Componente gas
$\bar{w}$	Componente agua
$\bar{p}$	Componente polímero
$\bar{s}$	Componente surfactante
$\bar{n}$	Componente nanopartículas
sc	Condiciones estándar
max	Máximo(a)
0	Original

Superíndices

Superíndice	Término
ads	Adsorción
eq	Equilibrio
b	Antes
a	Después

Abreviaturas

Abreviatura	Término
EOR	Recobro mejorado de petróleo
$CEOR$	Recobro químico mejorado de petróleo
CDG	Geles de dispersión coloidal
IFT	Tensión interfacial
CMC	Concentración micelar crítica

Abreviatura	**Término**
REV	Volumen de elemento representativo
BOM	Modelo *Black Oil*
$XBOM$	Modelo *Black Oil* extendido
RRF	Factor de reducción de permeabilidad
IPV	Volumen poroso inaccesible
IPV	Volumen poroso inaccesible
VP	Volúmenes porosos
VPI	Volúmenes porosos inyectados

1. Introducción

Según el informe *Panorama Energético Mundial 2018* de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) se estima que la demanda de energía a nivel global para el año 2040 habrá incrementado un treinta por ciento (30 %) aproximadamente (International Energy Agency, 2018). Además, el balance del mercado petrolero mundial muestra un paulatino crecimiento de la demanda, mientras que la oferta tiene una propensión a la baja. A cierre de 2018, se registró una demanda de 100.1 millones de barriles de petróleo al día mientras que la oferta se ubicó en 101.3 millones de barriles de petróleo (International Energy Agency, 2018). Este escenario exige la implementación oportuna de iniciativas que aumenten la producción global de hidrocarburos y, así mismo, aseguren el suministro para la población mundial.

Las técnicas de recobro mejorado de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) han sido ampliamente estudiadas e implementadas para aumentar la producción de los campos petroleros debido a la efectividad para extraer los hidrocarburos remantes en el yacimiento. A nivel global, han sido desarrollados diferentes proyectos de recobro mejorado de tipo térmico, químico, microbiano y combinaciones de éstos. Los resultados han sido, en términos generales, satisfactorios. Algunas cifras señalan que cerca del ochenta por ciento (80 %) de este tipo de proyectos resultaron ser exitosos o promisorios y menos del dos por ciento (2 %) fueron desafortunados (Alvarado and Manrique, 2010; Manrique et al., 2010).

Para Colombia, el panorama es bastante diferente ya que sólo hasta ahora se está poniendo en marcha diversas tecnologías de recuperación mejorada. Algunas proyecciones indican que la aplicación de procesos EOR incorporarán 600 millones de barriles a las reservas de petróleo, volumen cercano a los hallazgos realizados en Colombia entre 2009 y 2017 (Portafolio, 2018a). Además, el factor de recobro promedio de los campos petroleros en el país es cercano al diecinueve por ciento (19 %), cifra inferior a la media mundial que es del treinta por ciento (30 %) aproximadamente (Muggeridge et al., 2014). Bajo esta coyuntura, el sector energético colombiano tiene la gran oportunidad de implementar técnicas de recobro mejorado que permitan aumentar las reservas de petróleo. Según datos oficiales, en el año 2018 las reservas llegaron a 1958 millones de barriles de petróleo que en términos de vida media corresponde a solamente 6,2 años (Portafolio, 2018b).

Dentro del conjunto de tecnologías EOR, se destacan los procesos de recobro químico mejo-

rado de petróleo (CEOR, por sus siglas en inglés), debido a su capacidad para mejorar las condiciones de flujo de los hidrocarburos en los yacimientos (Sheng, 2010). La inyección de químicos como polímeros, surfactantes y nanopartículas modifican la interacción entre los fluidos del yacimiento, la roca y los fluidos inyectados con el fin de garantizar relaciones de movilidad favorables. De esta manera, se garantiza un barrido macroscópico y microscópico eficiente, permitiendo mayor recuperación de petróleo (Sheng, 2015; Sheng et al., 2015).

La inyección de polímeros es una tecnología CEOR ampliamente estudiada y desarrollada desde hace más de 50 años (Standnes and Skjevrak, 2014). Debido a las extensas investigaciones realizadas sobre ésta, es considerada como una tecnología probada comercial y técnicamente. La adición de polímeros aumenta la viscosidad de la fase acuosa inyectada en el yacimiento, favoreciendo su relación de movilidad. Como consecuencia, la eficiencia de barrido volumétrico dentro del yacimiento mejora considerablemente por la reducción de la interdigitación viscosa, la disminución de la permeabilidad relativa al agua y la obtención de un perfil de inyección con mayor eficiencia de barrido (Sheng et al., 2015). Sin embargo, la inyección de polímeros continúa presentando algunos efectos adversos durante su implementación pese a todas las aplicaciones que se han realizado a nivel de laboratorio y de campo. Uno de ellos es la adsorción sobre el medio poroso. Algunas interacciones en el yacimiento ocasionan que el polímero sea retenido en las gargantas de los poros o se adsorba sobre la superficie de la roca. Estas pérdidas afectan directamente el desempeño del proceso de recobro mejorado ya que disminuye la capacidad para aumentar la viscosidad de la fase desplazante (agua). Por otro lado, la degradación del polímero por acción de agentes químicos, mecánicos y biológicos restringe la efectividad del proceso global. Para operaciones de recobro mejorado, es fundamental que las cadenas poliméricas se conserven lo más estables posibles durante su transporte por el medio poroso.

Por otro lado, los surfactantes son materiales químicos ampliamente utilizados para reducir el aceite atrapado en los yacimientos. La inyección de surfactantes permite incrementar la eficiencia de desplazamiento, afectando directamente el barrido microscópico (Kamal et al., 2017). El principal objetivo de inyectar este tipo de sustancias es disminuir la tensión interfacial entre el agua inyectada y el petróleo del yacimiento, lo cual conlleva a la reducción del petróleo residual (Amin and Peyman, 2015). Como consecuencia de las múltiples interacciones que tienen los surfactantes con los fluidos y la roca en el medio poroso, se presenta el fenómeno de adsorción. La pérdida de surfactante a menudo hace que la tecnología sea económicamente inviable ya que limita su efectividad y aumenta los costos operacionales. Por lo tanto, reducir la adsorción de los surfactantes sobre la superficie del medio poroso influye en el éxito de la operación (Wu et al., 2017).

En los últimos años, la nanotecnología ha ganado un espacio importante en la industria de los hidrocarburos. La aplicación de tecnologías en forma de nanomateriales ofrece pro-

piedades estratégicas que permiten su aplicación a condiciones de yacimiento con un riesgo menor de generar daño de formación adicional (Ayatollahi et al., 2012; Bennetzen et al., 2014; Khezrnejad et al., 2015). Múltiples estudios experimentales y teóricos han mostrado aplicaciones nanotecnológicas específicas para incrementar el factor de recobro (Hendraningrat et al., 2012; Shah et al., 2009) como consecuencia de la reducción de tensión interfacial entre el agua y el petróleo (Torsater et al., 2012), modificación de la viscosidad de los fluidos del yacimiento (Ogolo et al., 2012; Shah et al., 2009; Zhang et al., 2010), disminución de la saturación residual del crudo (Hendraningrat et al., 2013b, 2012), y alteración de la humectabilidad del medio poroso (Hendraningrat et al., 2013a; Karimi et al., 2012; Ogolo et al., 2012).

Aprovechando las bondades que ofrece la nanotecnología, algunos investigadores han propuesto añadir nanopartículas a procesos EOR tradicionales con el objeto de mejorar su desempeño y garantizar mayor recuperación de hidrocarburos. Procesos de inyección de polímeros combinados con nanopartículas permiten que el comportamiento sea más estable (menos degradación), presenten un mejor comportamiento reológico (incluso bajo condiciones de altas temperaturas y salinidades), se incremente la eficiencia de barrido debido a la alteración de la humectabilidad del medio, y recupere mayor cantidad de petróleo (Cheraghian, 2016; Cheraghian et al., 2014; Giraldo et al., 2017; Hu et al., 2017; Khalilinezhad et al., 2016, 2017; Llanos et al., 2018; Maghzi et al., 2014, 2011; Yousefvand and Jafari, 2015). Experimentalmente, varios trabajos han permitido evaluar el mejoramiento del comportamiento de un proceso de inyección de surfactantes cuando se añaden nanopartículas. El principal efecto observado es la disminución de la adsorción de surfactante sobre la superficie sólida como consecuencia de la sinergia entre ambos químicos. Todas las investigaciones reportadas hasta el momento, demostraron que la adsorción estática y dinámica decrece considerablemente y el factor de recobro de petróleo es mayor en comparación a una técnica tradicional de inyección de surfactante (Ahmadi, 2016; Ahmadi and Shadizadeh, 2012, 2013; Amin and Peyman, 2015; Emadi et al., 2017; Khabashesku et al., 2017; Le et al., 2011; Nourafkan et al., 2018; Rahimi and Adibifard, 2015; Suleimanov et al., 2011; Suresh et al., 2018; Wu et al., 2017).

La simulación numérica es ampliamente utilizada en la industria petrolera debido a su capacidad para acoplar fenómenos físicos y evaluar integralmente el desempeño de diferentes procesos. Por consiguiente, a través de ésta se podría predecir el comportamiento de un núcleo, pozo, sector del yacimiento o todo un campo ante la aplicación de las tecnologías CEOR estudiadas en esta Tesis de Maestría. Actualmente no existen simuladores comerciales que modelen procesos de inyección de polímero o surfactante potencializados con nanotecnología. Bajo este escenario, se abre la puerta al diseño de herramientas numéricas *in-house* que permitan la identificación y descripción de la fenomenología que surge de las interacciones entre polímero, surfactante y nanopartículas con los fluidos del yacimiento y el medio poroso. Así mismo, se podrían plantear estrategias para la conexión de los datos experimentales

obtenidos en laboratorio, con la futura implementación en campo a través de procesos de escalamiento cuidadosamente diseñados.

El desarrollo de esta Tesis de Maestría tuvo como motivación principal contribuir al fortalecimiento de la industria energética del país y el mundo en general. Según la búsqueda realizada en bibliotecas especializadas a la fecha de entrega de este documento, no hay disponible ningún trabajo de simulación numérica de yacimientos que considere una técnica de inyección de surfactante combinada con nanopartículas. En cuanto a la inyección de polímeros, solamente hay un trabajo publicado en 2019 el cual propuso un modelo matemático para evaluar la sinergia con nanopartículas tomando como base la interacción entre polímeros y surfactantes (Druetta and Picchioni, 2019a). Por lo tanto, el aporte de esta investigación es el desarrollo de una herramienta computacional pionera en su tipo, capaz de modelar los principales fenómenos y simular a escala de campo lo que ocurre en yacimiento cuando se implementan procesos CEOR tradicionales combinados con nanopartículas.

Bajo este contexto, es importante mencionar que este trabajo hace parte de un esfuerzo conjunto que se ha estado llevando a cabo en el Grupo de Investigación en Dinámicas de Flujo y Transporte en Medios Porosos (DFTmp) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Desde hace algunos años, se construye una herramienta de simulación computacional que integra diferentes módulos para modelar procesos de recuperación mejorada, producción, perforación y/u optimización (Bueno, 2019; Díez, 2019; Morales, 2019; Solano, 2019; Velásquez, 2019). Así mismo, esta investigación hace parte del proyecto 064-2018 de COLCIENCIAS titulado “Programa Nacional para el Desarrollo e Implementación de Procesos CEOR con Surfactante, Polímero y CDG Potencializados con Nanotecnología”. Esta iniciativa responde a la necesidad de unificar esfuerzos por parte de la industria, la academia y el gobierno colombiano para buscar soluciones que garanticen el suministro energético del país a través del fortalecimiento de tecnologías de recobro mejorado.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un modelo numérico que considere los fenómenos más relevantes presentes en la inyección de polímeros y surfactantes potencializados con nanotecnología en procesos CEOR.

Objetivos Específicos

- Elaborar un modelo conceptual que describa la fenomenología del comportamiento de los componentes y fases involucradas a partir de las interacciones que surgen a nivel de yacimiento.

- Construir un modelo matemático y numérico que involucre las ecuaciones gobernantes de transporte y transferencia con las ecuaciones constitutivas necesarias para describir todo el proceso de recobro mejorado.
- Programar el conjunto de ecuaciones resultantes y acoplarlo a la herramienta computacional del grupo de investigación DFTmp.
- Validar el modelo propuesto a través de la comparación de casos implementados en simuladores comerciales, pruebas de laboratorio o información reportada en la literatura.

Estructura de la tesis

El **Capítulo 2** presenta un modelo conceptual construido a partir de los antecedentes experimentales y de simulación. A través de la identificación del sistema objeto de estudio, la selección de los componentes/fases presentes en el yacimiento, la descripción de los fenómenos y mecanismos derivados de las interacciones fluido/fluido y roca/fluido, se plantea el modelamiento de procesos CEOR con inyección de polímeros, surfactantes y nanopartículas.

El **Capítulo 3** describe detalladamente el conjunto de ecuaciones gobernantes y auxiliares que conforman el modelo matemático. De esta manera, todos los fenómenos y mecanismos descritos en el modelo conceptual son cuidadosamente representados.

El **Capítulo 4** contiene el ensamble de ecuaciones y el método de solución numérico propuesto en esta investigación. Todas las estrategias implementas se describen con el objetivo de entender todo el proceso de discretización, linealización y solución del conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales presentados en el Capítulo 3.

El **Capítulo 5** recopila los resultados obtenidos con el modelo propuesto en esta investigación. La validación de la herramienta de simulación se realiza mediante la comparación de resultados reportados en pruebas experimentales, literatura especializada y/o simuladores comerciales. Finalmente, otros casos de estudio fueron planteados para evaluar el impacto de la tecnología CEOR propuesta a nivel de yacimiento.

El **Capítulo 6** presenta las conclusiones y recomendaciones derivadas del trabajo presentado en esta Tesis de Maestría.

2. Antecedentes y Marco Conceptual

En esta sección se describe inicialmente la metodología general de trabajo llevada a cabo en esta investigación. Todos los procedimientos ejecutados y los resultados obtenidos son presentados en cada uno de los siguientes capítulos y secciones. Posteriormente, se muestra brevemente los principales antecedentes de la ejecución y modelamiento de procesos de recobro químico mejorado combinados con la aplicación de la nanotecnología. Así mismo, se describe detalladamente la fenomenología que será considerada para la estructuración del modelo matemático de la sección 3.

2.1. Metodología

En esta Tesis de Maestría se desarrolla e implementa un modelo de simulación numérica de yacimientos con un enfoque fenomenológico sólido para simular procesos de recuperación mejorada con inyección de polímeros, surfactantes y nanopartículas en yacimientos de hidrocarburos. Esta investigación se abordó bajo una metodología articulada (Bear, 2018), siguiendo una serie de etapas que permitieron dar cumplimiento a los objetivos propuestos. La Figura **2-1** muestra las etapas generales que conformaron la metodología de trabajo.

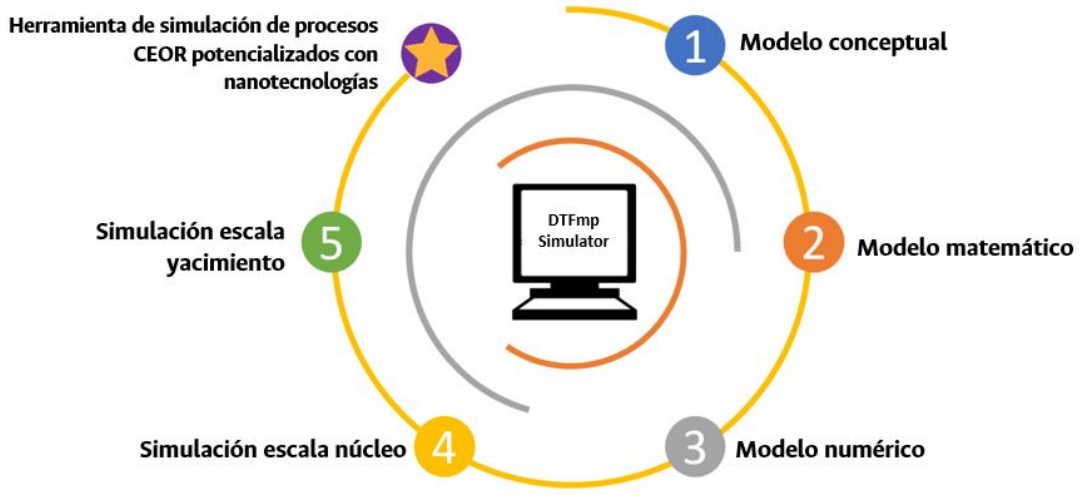

Figura 2-1. Metodología general de trabajo adoptada en el desarrollo de esta Tesis de Maestría.

Inicialmente, se planteó un modelo conceptual que representa el proceso físico real; los principales fenómenos y mecanismos fueron identificados y delimitados como punto de partida. Para lograr el cumplimiento de esta primera etapa fue necesario realizar una búsqueda amplia de los trabajos teóricos y experimentales realizados en el área de recobro mejorado y la inclusión de la nanotecnología como agente potencializador.

Luego, a través de un modelo matemático se integraron todos los principios físicos considerados en la parte inicial. En total fueron planteadas más de 10 ecuaciones diferenciales parciales, no lineales, altamente acopladas entre sí, en 3 dimensiones y dependientes del tiempo (transiente).

La tercera etapa consistió en la implementación de una estrategia de solución numérica para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales obtenido. Además, se describen los pasos seguidos para la incorporación de la solución en código computacional y el fortalecimiento de la herramienta de simulación construida por el grupo de investigación DFTmp.

Figura 2-2. Proceso para la simulación a escala de núcleo.

Finalmente, las etapas 4 y 5 ponen a prueba la capacidad del modelo numérico propuesto para modelar procesos CEOR a diferentes escalas. Inicialmente se realizaron varios ejercicios de validación y calibración a partir de resultados experimentales, pruebas reportadas en literatura, y casos de estudio montados en simuladores comerciales. La Figura **2-2** muestra el proceso llevado a cabo en los ejercicios que fueron planteados a escala de núcleo. De esta manera se verificó la representatividad de los mecanismos y fenómenos considerados, y se aseguró la idoneidad de los resultados entregados por el simulador. Posteriormente, a través de un cuidadoso ejercicio de escalamiento, se plantearon diferentes escenarios de aplicación de procesos CEOR con nanotecnología a escala de campo con el fin de realizar predicciones y determinar el impacto de las diferentes variables que están presentes.

2.2. Estado del arte procesos CEOR con polímero y surfactante potencializados con nanotecnología

La nanotecnología actualmente es utilizada en un amplio rango de aplicaciones en la industria del *Oil & Gas*, incluyendo las áreas de exploración, perforación y completamiento, estimulación y producción, EOR, y refinamiento (Agista et al., 2018). Debido a la capacidad

que tienen las nanopartículas para cambiar los mecanismos de recuperación de petróleo y desbloquear el petróleo atrapado en el medio poroso, varios estudios reportados en literatura han confirmado el mejoramiento del desempeño de tecnologías CEOR a través de la inclusión de la nanotecnología (Ali et al., 2018).

Como consecuencia de las extremas condiciones de algunos yacimientos de petróleo (altas temperaturas y presiones, sustancias químicas dañinas e incluso presencia de bacterias), el desempeño de las tecnologías de inyección de polímero se reduce considerablemente (Maghzi et al., 2014). Por esta razón, algunos investigadores han estudiado el efecto de agregar nanopartículas a los polímeros con el fin de lograr un mejor comportamiento de su flujo en medios porosos. Algunas de las investigaciones han demostrado que la adsorción de polímeros sobre la superficie de la roca puede reducirse considerablemente debido a la sinergia polímero/nanopartícula (Cheraghian et al., 2014; Khalilinezhad et al., 2016). Otros estudios han reportado el cambio en la condición de humectabilidad del medio poroso por presencia de nanopartículas (Maghzi et al., 2011; Yousefvand and Jafari, 2015); por consiguiente, el rendimiento de la inyección de polímero es mayor en comparación a inyectarlo en solitario. El aumento de la viscosidad del agua inyectada al yacimiento es la principal función de las soluciones poliméricas. Algunos reportes indican que la viscosidad de la fase acuosa tiene un incremento importante por las interacciones que surgen entre ambas especies químicas (Cheraghian, 2016; Giraldo et al., 2017; Hu et al., 2017; Maghzi et al., 2014). Finalmente, otros estudios han estado dirigidos a la evaluación de la estabilidad del polímero en presencia de nanomateriales. A través de múltiples pruebas experimentales, se ha logrado establecer que las nanopartículas tienen la capacidad de reducir la degradación del polímero por causa de efectos térmicos, químicos y mecánicos (Cheraghian, 2016; Giraldo et al., 2017; Hu et al., 2017). Por lo anterior, las investigaciones que evaluaron el efecto de la combinación de nanopartículas con polímeros siempre mostraron mayor recuperación de petróleo en comparación con técnicas de inyección de solo agua y/o solo polímero.

A nivel de modelamiento de procesos CEOR con polímero y nanopartículas, son escasas las investigaciones que hasta el momento han sido desarrolladas. Un primer trabajo fue reportado en 2016, los autores investigaron experimental y numéricamente los efectos que generan las nanopartículas sobre el comportamiento de flujo de las soluciones poliméricas en medios porosos (Khalilinezhad et al., 2016). La estrategia para modelar esta nueva técnica CEOR no fue detallada y no consideraron el efecto sobre la disminución de la degradación del polímero. Posteriormente, algunos de estos autores presentaron un trabajo con el mismo enfoque, variando algunas condiciones operativas pero sin detallar la estrategia de modelamiento adoptada (Khalilinezhad et al., 2017). Finalmente, Druetta and Picchioni (2019a) desarrollaron un modelo matemático para un dominio 2D, con dos fases y cinco componentes. La estretegia de modelamiento se basó en un trabajo anterior, que consideraba la interacción entre polímero/surfactante. Para este caso, el surfactante se reemplazó por nanopartículas. A

pesar que no informaron resultados validados del trabajo, es un aporte valioso para entender los mecanismos físicos que influyen en una técnica de inyección de polímero que considera la aplicación de la nanotecnología.

Respecto a la inyección de surfactantes en el yacimiento, varios estudios experimentales han demostrado la importancia de incluir nanotecnología como agente para optimizar su desempeño. La concentración micelar crítica (CMC) es una propiedad fundamental para evaluar el comportamiento de los surfactantes. La tensión intefacial (IFT) entre el agua y el petróleo alcanza su valor más bajo justo en el punto correspondiente a la CMC (Amin and Peyman, 2015). En este sentido, algunos investigadores han reportado que añadir nanopartículas a una inyección de surfactante provoca que la CMC disminuya, la IFT se reduce y como consecuencia hay una mayor recuperación de petróleo (Ahmadi et al., 2016; Emadi et al., 2017). La adsorción del surfactante sobre la superficie del medio poroso es el factor que más dificulta un buen desempeño de la tecnología. Es por esto que controlar la pérdida de surfactante en el yacimiento es uno de los principales factores al momento de determinar el éxito o fracaso de un proyecto de inyección de surfactante (Amin and Peyman, 2015). La evaluación del mejoramiento que puede presentar este proceso CEOR en presencia de nanomateriales se ha planteado de dos maneras. Primero, cuando han utilizado las nanopartículas como pre-tratamiento. Estas investigaciones comprobaron que inyectar inicialmente la solución de nanopartículas y posteriormente la inyección de surfactantes reduce notablemente la adsorción del surfactante (Khabashesku et al., 2017; Suresh et al., 2018). Otros estudios se han enfocado en analizar la sinergia que puede originarse al inyectar en conjunto ambos químicos. En este sentido la gran mayoría de resultados han hecho énfasis en evaluar cómo la interacción del surfactante con las nanopartículas reduce su adsorción estática y dinámica, lo cual permite un aumento significativo del aceite recuperado (Ahmadi, 2016; Ahmadi and Shadizadeh, 2012; Le et al., 2011; Nourafkan et al., 2018; Rahimi and Adibifard, 2015; Wu et al., 2017).

Al momento de la entrega de esta Tesis de Maestría no se reportaba en literatura ningún estudio que modelara y/o simulara procesos de inyección conjunta de surfactante y nanopartículas. Por lo tanto, el aporte de esta investigación al entendimiento fenomenológico de este tipo de tecnologías emergentes es considerable.

2.3. Marco Conceptual

El modelo físico o conceptual es una descripción precisa de los fenómenos y mecanismos físicos que deben ser considerados para modelar procesos CEOR con polímero, surfactante y nanopartículas. En esta sección, se toma en cuenta los principales avances experimentales y de simulación publicados en anteriores investigaciones con el objeto de presentar un modelo numérico sólido y capaz de representar la fenomenología que toma lugar en el yacimiento.

2.3.1. Descripción general de un proceso CEOR con polímero y surfactante combinado con nanotecnología

Para el proceso de recobro propuesto, se inyectan tres agentes adicionales al agua de inyección: polímeros, surfactantes y nanopartículas. Bajo diversos mecanismos de transporte de masa, estos componentes viajan a través del medio poroso e interactúan con los fluidos y la roca del yacimiento. Son dos procesos CEOR evaluados en esta investigación. En el primero interactúan los polímeros con nanopartículas. En este caso, las soluciones poliméricas además de aumentar la viscosidad del fluido de acarreo y favorecer el barrido macroscópico, interactuan con la superficie de las nanopartículas mediante un mecanismo de adsorción, esto con el fin de potencializar el aumento de la fuerza de la red viscoelástica, disminuir la adsorción del polímero sobre la roca y estabilizar los polímeros ante la acción de agentes químicos y mecánicos. La segunda técnica de recobro mejorado considera la acción conjunta de surfactantes y nanomateriales. Los surfactantes favorecen el barrido microscópico ya que mediante difusión se posicionan en la interfase petróleo-agua, con el fin de reducir la tensión interfacial (Olajire, 2014). Cuando interactúan en sinergia con las nanopartículas, es posible potenciar su desempeño debido a la disminución de pérdida de surfactante a causa del fenómeno de adsorción.

2.3.2. Transporte de componentes en medios porosos

Un medio poroso es un dominio espacial formado parcialmente por un esqueleto sólido y por espacios vacíos ocupados por uno o más fluidos (Bear, 2018). Esta definición se extiende del concepto de medio continuo, el cual no pierde sus propiedades cuando se divide infinitamente, es decir, sus propiedades son continuas en todo punto (Bear, 2018). Sin embargo, esta definición tiene su incidencia acorde a la escala en que se estudien los diversos fenómenos de transporte. Para el alcance de este trabajo investigativo, se adapta el concepto de volumen de elemento representativo (REV, por sus siglas en inglés). Como se muestra en la Figura **2-3**, corresponde al valor a partir del cual es posible asignar propiedades intrínsecas puntuales que describen el transporte en el medio poroso (Bear, 2018).

En general, los fluidos almacenados en el yacimiento se encuentran en estado estable. La aplicación de diferentes campos sobre el dominio físico, es decir el medio poroso, genera perturbaciones. Así, los fluidos se pueden desplazar debido a efectos gravitacionales, cambios de presión, alteraciones de saturación o capilaridad, entre otros. Cada componente identificado en la Tabla **3-1** estará asociado a una ecuación de flujo cuyo mecanismo de transporte predominante es la advección, es decir, el flujo que se da principalmente por gradientes de presión. Este modelo de simulación considera válida la ley de conservación de momentum en medios porosos o ley de Darcy para describir la cantidad de movimiento.

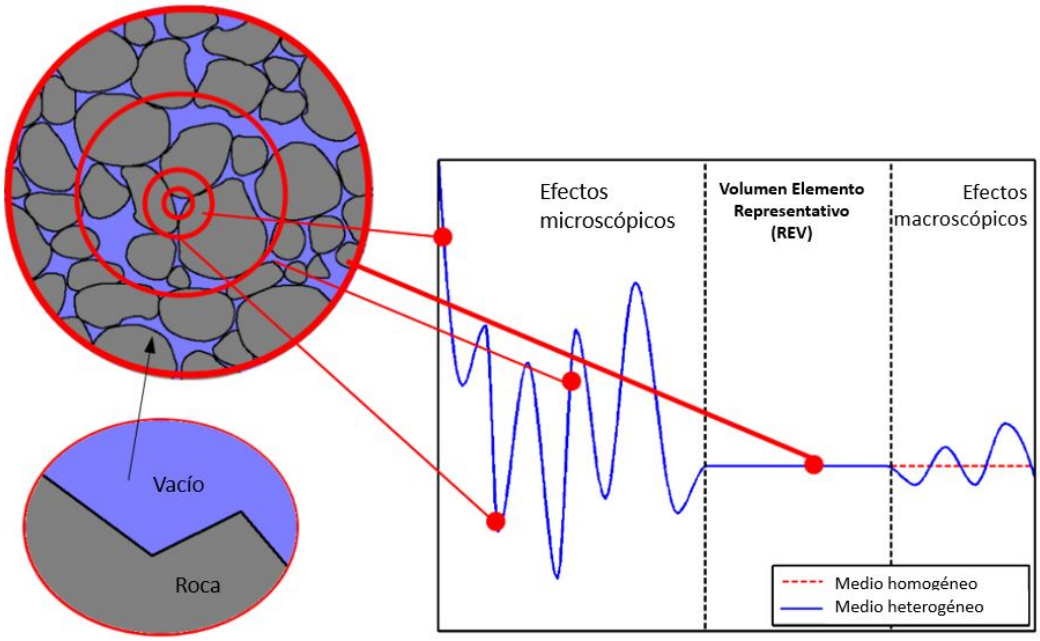

Figura 2-3. Volumen de elemento representativo (REV) ilustrado a través de la porosidad tomado de Lie and Mallison (2013).

2.3.3. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de polímeros

El modelamiento de la inyección de polímero en medios porosos debe describir el aumento de la viscosidad de la fase inyectada, el cambio de la relación de movilidad agua/petróleo y el comportamiento reológico. Debido a que estos líquidos contienen moléculas de alto peso molecular con muchos grados de libertad internos, el comportamiento de las soluciones poliméricas es cualitativamente diferente de los fluidos newtonianos (Bird, 2002). Como consecuencia del incremento de la viscosidad del agua, hay una mayor eficiencia de barrido volumétrico dentro del yacimiento. Esta situación puede explicarse a partir del concepto de relación de movilidad (M), definida por la ecuación 2-1. Donde λ_w y λ_o son las movilidades del agua y aceite, μ_o y μ_w las viscosidades del aceite y agua y k_{rw} y k_{ro} el punto final de la permeabilidad relativa al agua y al aceite, respectivamente (Standnes and Skjevrak, 2014).

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\mu_o k_{rw}}{\mu_w k_{ro}} \tag{2-1}$$

El criterio de estabilidad para el desplazamiento inmiscible de aceite por agua se cuantifica por la relación de movilidad. Cuando la M es mayor que 1 (ver Figura **2-4**), el agua crea canales preferenciales de flujo (fenómeno conocido como interdigitación viscosa). Por lo tanto, a través de la aplicación de polímeros es posible lograr procesos de desplazamiento más eficientes (relación de movilidad menor que 1) (Standnes and Skjevrak, 2014).

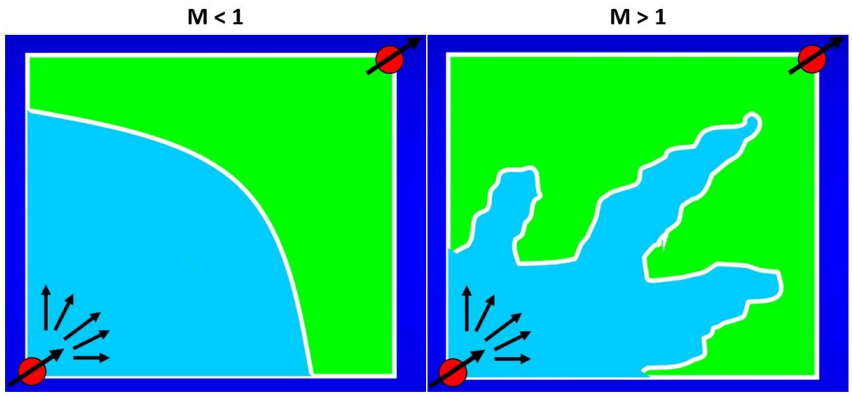

Figura 2-4. Efecto de la relación de movilidad sobre la eficiencia de barrido areal tomado de Seright (1999).

De otro lado, algunas interacciones en el yacimiento ocasionan que el polímero sea retenido en el medio poroso. Como consecuencia llega una menor cantidad de polímero al banco de petróleo, esto ocasiona que la eficiencia global del proceso sea menor. La retención de polímero incluye el atrapamiento mecánico, la retención hidrodinámica y la adsorción (Sheng, 2010). La retención por atrapamiento mecánico depende de la distribución de tamaño de gargantas en el medio poroso, ya que las moléculas más grandes se alojan en canales de flujo estrechos (Sheng, 2010). La retención hidrodinámica depende de la velocidad de flujo. Físicamente se puede entender como el proceso donde las moléculas se encuentran atrapadas y estancadas temporalmente a causa de las fuerzas hidrodinámicas de arrastre. A pesar que conceptualmente la retención de polímero considera estos dos primeros mecanismos, la realidad es que el tercero es el mecanismo de mayor importancia en procesos EOR. La adsorción de polímero se origina de las interacciones entre sus moléculas y la superficie sólida. De esta manera, las moléculas de polímero se unan a la superficie de la roca, principalmente por adsorción física, fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno (Sheng, 2010). La pérdida de polímero causada por la retención debe ser considerada en el modelamiento propuesto en esta Tesis de Maestría por el impacto directo que tiene sobre el desempeño del proceso. Físicamente la adsorción depende de la concentración y peso molecular del polímero, la salinidad efectiva, permeabilidad del yacimiento, tipo de roca, entre otros factores (Yuan et al., 2010).

Finalmente, como consecuencia de la acción de múltiples agentes la estructura molecular de las poliacrilamidas pueden romperse. Para operaciones de recobro, es fundamental conservar las propiedades del polímero durante su flujo en el yacimiento. Es por esto que múltiples investigadores han propuesto diferentes alternativas para estudiar experimental y numéricamente el fenómeno de degradación de polímero (Åsen et al., 2018; Brakstad et al., 2016; Ferreira et al., 2017; Fortenberry et al., 2017; Jouenne et al., 2018; Theriot et al., 2018).

La Figura **2-5** señala todos los tipos de degradación que puede sufrir el polímero en el ya-

cimiento durante operaciones CEOR. La degradación mecánica se origina por altas tasas de flujo, principalmente en los perforados del pozo o en dispositivos reguladores de presión debido al aumento de los esfuerzos cortantes sobre las macromoléculas del polímero. También se evidencia en la región del yacimiento cercana al pozo por donde es inyectado. Esta degradación es más severa cuando las distancias de flujo son largas y el yacimiento posee zonas de baja permeabilidad, ya que el esfuerzo al que es sometido el polímero durante su paso entre los poros de la roca será mayor (Sheng, 2010). La degradación de tipo químico es causada por la presencia de radicales libres como el O_2, H_2S y algunos metales (Floerger, 2015). En particular, la presencia de O_2 promueve las reacciones de óxido-reducción. Este efecto se observa con mayor influencia a altas temperaturas y altas concentraciones de oxígeno, sin embargo, a bajas temperaturas, el efecto del O_2 sobre el polímero no es muy significativo y puede estar estable durante largo tiempo (Ray and Cooney, 2018). Por lo anterior, la degradación química es afectada directamente por la temperatura. Finalmente, la estabilidad del polímero se ve comprometida por la degradación de tipo térmico. Este fenómeno se origina por la hidrólisis del polímero y la precipitación con cationes divalentes. Es la que mayor incidencia puede tener dentro del yacimiento porque se asocia al tiempo de exposición del polímero bajo las condiciones de temperatura específicas. Para el desarrollo de esta investigación se propone una expresión que relaciona el efecto en conjunto que tiene la degradación química y térmica del polímero en el medio poroso.

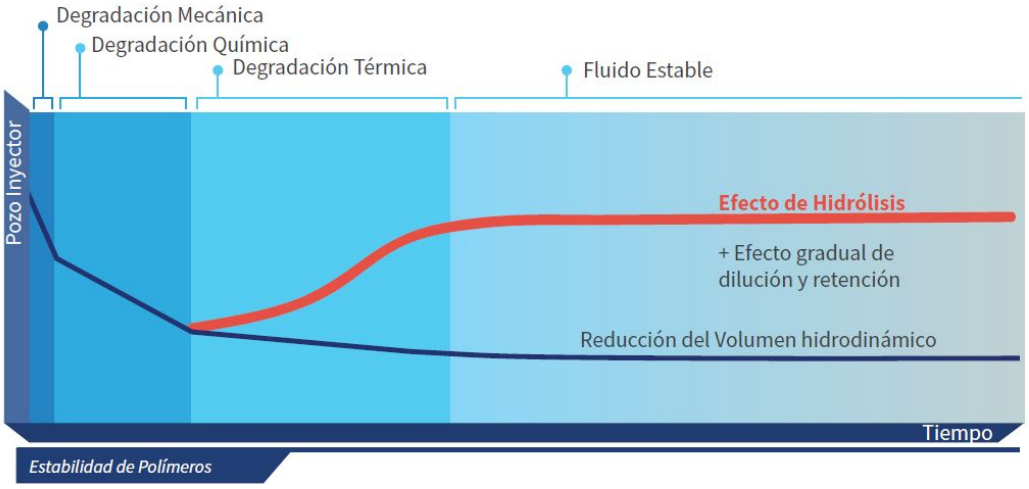

Figura 2-5. Tipos de degradación de polímero en el yacimiento tomado de Floerger (2015).

2.3.4. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de surfactantes

Los surfactantes son compuestos orgánicos anfifílicos, es decir, están compuestos por una cadena de hidrocarburos (grupo hidrofóbico, la cola) y un grupo hidrofílico polar (la cabe-

za) (Sheng, 2010). El modelamiento de la inyección de surfactante en medios porosos debe considerar las interacciones y efectos que este puede generar en la interfase fluido/fluido y roca/fluido, dependiendo el objetivo del proceso. Varios trabajos han sido publicados con el fin de modelar numéricamente procesos EOR con surfactantes (Bidner and Porcelli, 1996; Bidner and Savioli, 2002; Druetta and Picchioni, 2019c; Keshtkar et al., 2016; Lotfollahi et al., 2015; Nolen et al., 1973). A partir de enfoques de fluidos tipo *black-oil* y composicional, y validando los resultados con información experimental, los investigadores han tenido en cuenta la influencia de los surfactantes sobre el comportamiento de fases, la IFT, condición de humectabilidad, presión capilar, adsorción, permeabilidades relativas, entre otros mecanismos.

Uno de los aspectos más relevantes a considerar en procesos de inyección de surfactante es comprender cómo se distribuyen los componentes en las fases, lo que se denomina comportamiento de fases del sistema (Druetta and Picchioni, 2019c). En los sistemas agua/petróleo los surfactantes se reparten entre la fase acuosa y la fase oleica de acuerdo con su solubilidad en ambas fases (Catanoiu et al., 2011). Gran parte de las investigaciones publicadas sobre este tema señalan que la inyección de surfactante puede modelarse razonablemente bien a través de un diagrama de fases ternario, en el que el componente químico se encuentra en el ápice, y el agua y el petróleo ocupan los vértices inferiores (Druetta and Picchioni, 2019b). Esto es fundamental cuando se evidencia formación de microemulsiones en el sistema, es decir, hay presencia de emulsiones termodinámicamente estables las cuales generan bajas tensiones interfaciales (Broens, 2015). Sin embargo, cuando la concentración de surfactante es baja, no se puede encontrar evidencia de una fase intermedia, y la cantidad de surfactante en las fases en exceso se convertiría en una fracción más significativa del total (Nelson, 1981). Además, teniendo en cuenta que en procesos CEOR se utiliza el surfactante en baja concentración para lograr mayor efectividad de la tecnología (Delshad et al., 2006; Xie et al., 2005), no siempre es necesario utilizar un diagrama de tres fases sino más bien un modelo que considere dos fases (oleica y acuosa). De esta manera, muchas investigaciones sugieren la aproximación del comportamiento de fases a solo dos a través de una relación de equilibrio. El modelamiento de la concentración de surfactante en la fase oleica y el que está presente en la fase acuosa, en condiciones de equilibrio, se conoce como coeficiente de partición o distribución (Catanoiu et al., 2011).

Al igual que los polímeros, los surfactantes pueden adsorberse sobre la superficie del medio poroso. Esto ocurre cuando se forman monómeros y/o micelas sobre la superficie de la roca (Druetta and Picchioni, 2019c). La pérdida de surfactante puede atribuirse a tres procesos: precipitación, adsorción y atrapamiento de la fase. Sin embargo, experimentalmente es difícil separar cada uno de los mecanismos. Por consiguiente, la pérdida total de surfactante se reporta bajo el término de retención. Algunas investigaciones enfocadas en este aspecto han mostrado que la precipitación y el atrapamiento de la fase pueden ser controlados a

través de la selección de surfactantes tolerantes a temperatura y sal, y ajustando parámetros relevantes. Pero el fenómeno de adsorción dentro del yacimiento no puede evitarse (Kamal et al., 2017). El control de la retención del surfactante en el yacimiento es uno de los factores más importantes en la determinación del éxito o fracaso de un proyecto (Sheng, 2010). Es por esto que para modelar adecuadamente un proceso CEOR que incluye el efecto de la nanotecnología, la cuantificación de la adsorción del surfactante debe ser considerada.

Un aspecto importante a considerar asociado al mecanismo de adsorción de surfactante es el cambio o alteración que puede generar en la condición de humectabilidad o mojabilidad del yacimiento. Como consecuencia de este fenómeno, las curvas de permeabilidad relativa sufren modificaciones como por ejemplo la disminución de la saturación residual de petróleo y/o el aumento de la permeabilidad relativa al agua (Sheng, 2015). Es imperativo cuantificar este impacto ya que las permeabilidades relativas influyen en la ecuación de Darcy, específicamente en las velocidades de fase y, por lo tanto, condicionan la eficiencia de la recuperación de petróleo (Druetta and Picchioni, 2019c).

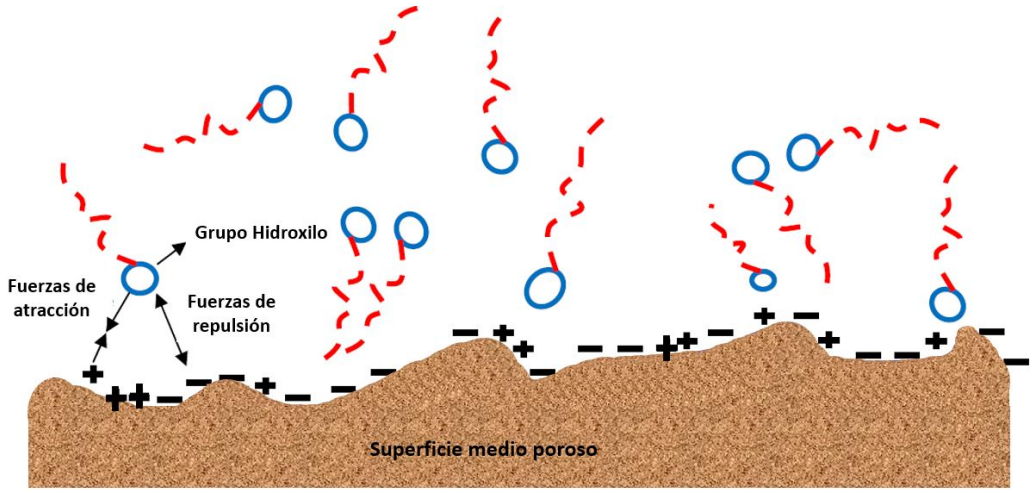

Figura 2-6. Fenómeno de adsorción de surfactante sobre la superficie del medio poroso adaptado de Ahmadi and Shadizadeh (2013).

La principal función de los surfactantes es reducir la tensión interfacial entre las fases oleica y acuosa, de allí la necesidad de considerar en el modelamiento de este tipo de procesos EOR el impacto sobre las saturaciones residuales de las fases, las permeabilidades relativas y la presión capilar. Para explicar este concepto, es oportuno considerar el número capilar que es una expresión adimensional que relaciona las fuerzas viscosas con las capilares.

$$N_c = \frac{\nu \mu_w}{\sigma} \tag{2-2}$$

La ecuación 2-2 muestra que la capilaridad (N_c) es una función de la velocidad Darcy (ν), la viscosidad del agua (μ_w) y la IFT entre el agua y el aceite (σ) (Demirbas et al., 2015).

La reducción de la IFT depende del tipo y concentración de surfactante y/o co-surfactante, características del petróleo, los efectos de la salinidad, presión y temperatura, el comportamiento dinámico de la IFT, entre otros (Sheng, 2010). Si las condiciones operacionales garantizan salinidad y concentración de surfactante óptimas, es posible alcanzar valores bajos o ultrabajos de IFT. Desde el punto de vista económico y operativo, esta condición podría garantizar un desempeño exitoso del proceso.

A través de pruebas experimentales, varios investigadores han demostrado que a medida que el N_c aumenta, las saturaciones residuales disminuyen (Sheng, 2015). En el mismo sentido, las saturaciones residuales dependen de la IFT en un sistema petróleo-agua. Por consiguiente agregar surfactante podría aumentar el Nc hasta más de mil veces, ya que la IFT disminuye de 20 o 30 mN/m a valores en el órden de 10^{-3} mN/m (Sheng, 2015). Reducir la saturación residual de petróleo mejora considerablemente el desempeño de este tipo de tecnologías, ya que las saturaciones residuales determinan la eficiencia de los procesos EOR.

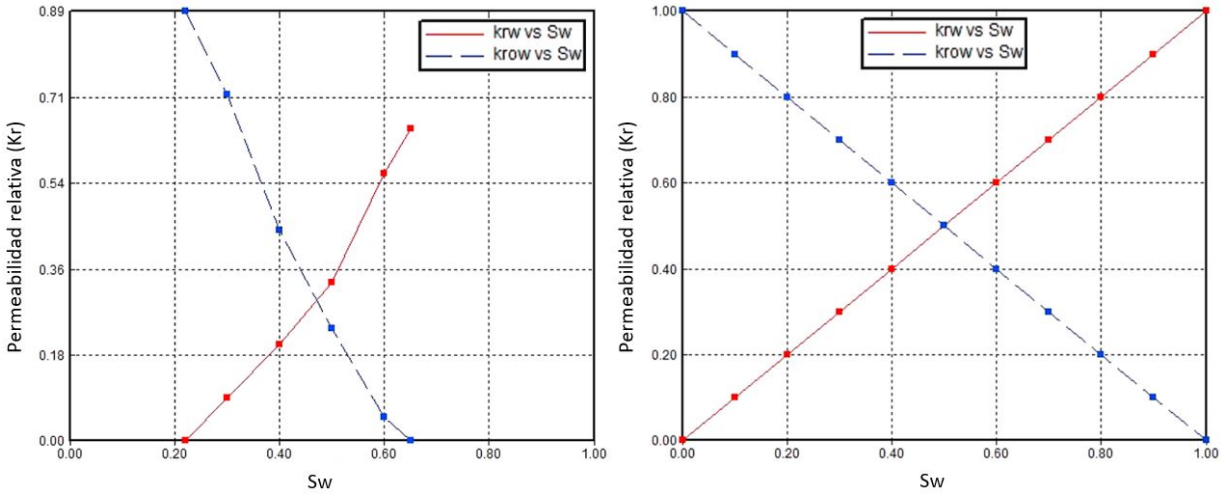

Figura 2-7. Efecto de los surfactantes en las curvas de permeabilidad relativa tomado de Keshtkar et al. (2016).

2.3.5. Fenómenos y mecanismos presentes durante la inyección de nanopartículas

La nanotecnología ha surgido en la última década como una alternativa importante para mejorar los diferentes procesos en la industria del petróleo y el gas (Khalil et al., 2017). Las nanopartículas se definen como partículas con rangos de tamaño de 1 nm a 100 nm (Krishnamoorti et al., 2006), las cuales muestran algunas características útiles como agentes EOR debido a su tamaño ultra pequeño, alta relación superficie/volumen, bajo costo y poca afectación al medio ambiente (Sun et al., 2017). Hoy en día, las aplicaciones de nanomateriales en

procesos EOR se pueden resumir en tres enfoques principales: nanofluidos, nanocatalizadores y nanoemulsiones (Sun et al., 2017). Para el enfoque de esta Tesis de Maestría corresponde hacer énfasis en los mecanismos que puede generar el uso de nanofluidos, entre los que se cuentan: presión disyuntiva, taponamiento de los canales de poro, reducción de la relación de movilidad de los fluidos inyectados, disminución de la IFT, alteración de humectabilidad, y prevención de la precipitación de asfaltenos (Sun et al., 2017). Sin embargo, al considerar las interacciones que surgen de la inyección conjunta de nanopartículas con los polímeros o los surfactantes, los mecanismos objeto de interés para los procesos evaluados en este trabajo investigativo son: alteración de la mojabilidad o humectabilidad inicial del yacimiento, disminución de la IFT por la sinergia con los surfactantes, y reducción de la relación de movilidad del agua inyectada para el proceso de inyección de polímeros.

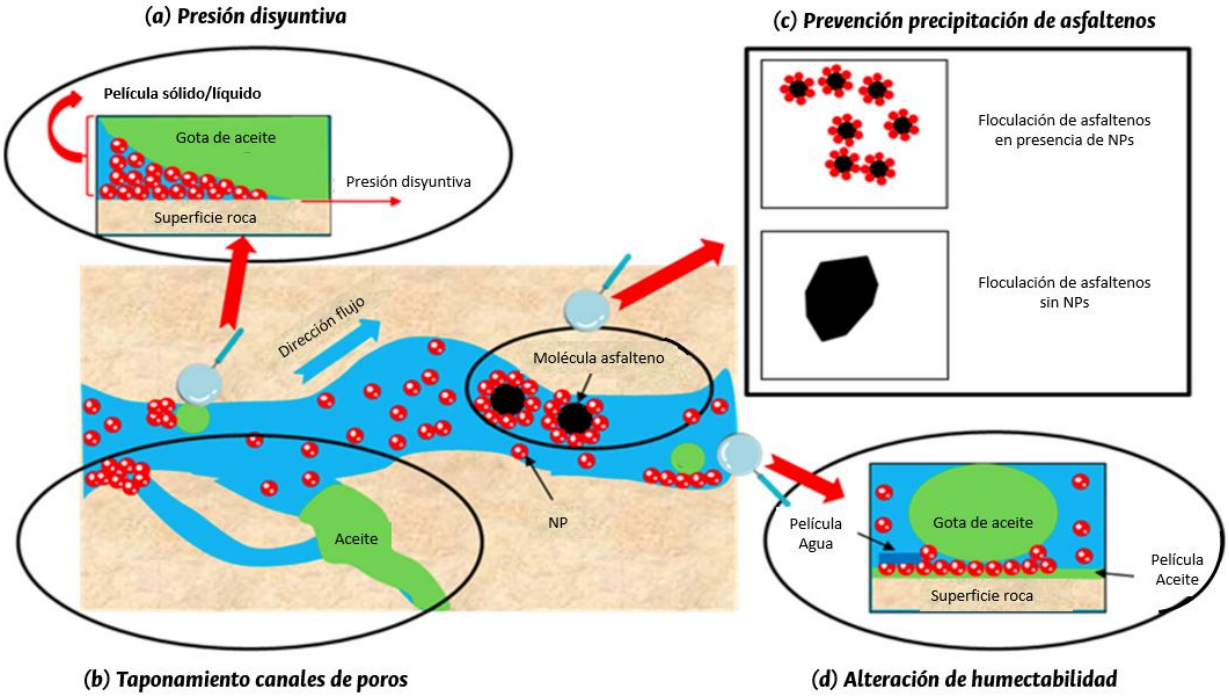

Figura 2-8. Esquema de los mecanismos EOR generados por el uso de nanofluidos tomado de Sun et al. (2017).

Los nanofluidos se distribuyen en el medio poroso por diferentes mecanismos (Tajmiri and Ehsani, 2017). Una vez las nanopartículas ingresan al yacimiento, algunas de ellas pueden quedar retenidas en la superficie de la roca debido a la acción de fuerzas eléctricas, superficiales, capilares y de otro tipo (Civan, 2015). De acuerdo a resultados experimentales reportados en la literatura, el fenómeno de depositación de este tipo de partículas no es un proceso instantáneo, sigue una velocidad cinética (Bayat et al., 2015; Elimelech and O'Melia, 1990; Wang et al., 2012).

La alteración de la humectabilidad o mojabilidad del yacimiento se refleja directamente en cambios de las curvas de permeabilidad relativa por efectos sobre la presión capilar, la dispersión, la saturación de agua irreducible, el desplazamiento de petróleo, y la saturación de petróleo reducible (Ali et al., 2018). Para el alcance de esta investigación, a partir de la humectabilidad inicial se podrá determinar la magnitud de la alteración total de la humectabilidad a través de una función de interpolación que toma en cuenta las curvas de permeabilidad relativa originales y las reportadas después de la inyección de los nanofluidos.

2.3.6. Fenómenos y mecanismos presentes en la interacción polímero/nanopartículas

El estudio detallado de las interacciones de compuestos poliméricos y nanopartículas en la misma fase acuosa es un tema relativamente nuevo (Druetta and Picchioni, 2019a). La estrategia adoptada en este trabajo investigativo para modelar la sinergia entre ambos químicos, se basó en los resultados experimentales reportados en dos publicaciones recientes (Giraldo et al., 2017; Hu et al., 2017). Las pruebas fueron desarrolladas con soluciones de poliacrilamida hidrolizada (conocida como HPAM) y nanopartículas de sílice (SiO_2). Siguieron varios protocolos para analizar el fenómeno de adsorción entre ambos componentes, el aumento de la viscosidad, el mejoramiento de la estabilidad del polímero por acción de la temperatura, la sal y la tasa de corte (*shear rate*). De esa manera, demostraron el mejoramiento del desempeño de los polímeros debido al fortalecimiento de las propiedades reológicas.

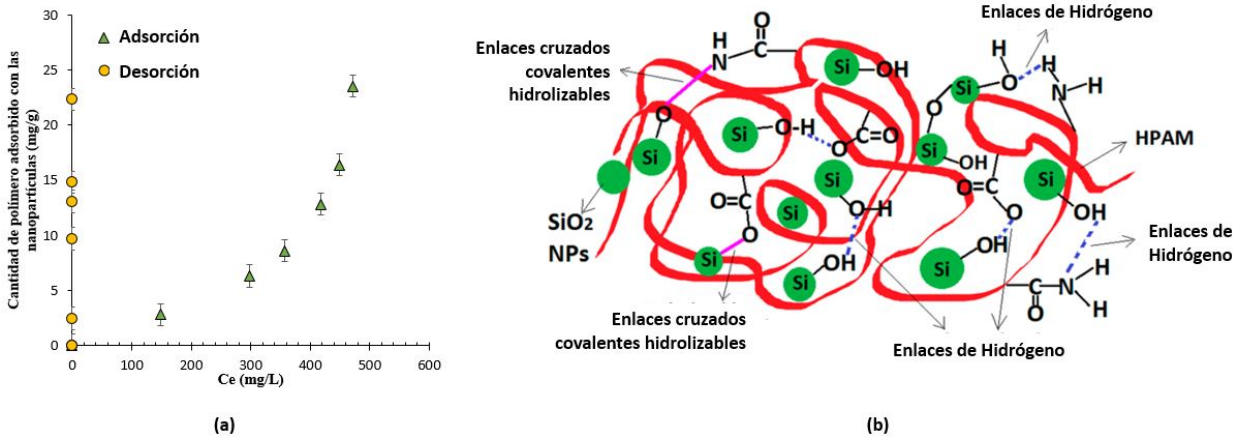

Figura 2-9. (a) Isoterma de adsorción de polímero sobre nanopartículas reportado por Giraldo et al. (2017), (b) Esquema de las interacciones potenciales entre nanopartículas de SiO_2 y polímero HPAM reportado por Hu et al. (2017).

El primer enfoque del estudio experimental desarrollado por Giraldo et al. (2017) y Hu et al. (2017) fue la interacción entre las nanopartículas y las cadenas poliméricas. A través de tres métodos distintos Giraldo et al. (2017) obtuvieron isotermas de adsorción y desorción de

ambos químicos. Concluyeron que este fenómeno se debe a las fuerzas intermoleculares entre los componentes más polares del agregado de polímero (principalmente grupos funcionales) y los grupos de silanol presentes en las nanopartículas de SiO_2 (Giraldo et al., 2017). Como muestra la Figura **2-9**a este fenómeno de adsorción es un proceso irreversible. A partir de espectroscopía FTIR, Hu et al. (2017) descubrieron que existen enlaces cruzados covalentes entre las nanopartículas y el polímero. La Figura **2-9**b es un esquema de las interacciones potenciales entre ambos componentes.

Dos mecanismos se derivan de la interacción física/química entre las nanopartículas y el polímero. El primero es el aumento de viscosidad de la solución polimérica como consecuencia del fortalecimiento de la red viscoelástica. A partir de la información experimental reportada en ambas investigaciones, dependiendo de las condiciones operativas, la presencia de nanopartículas puede incrementar la viscosidad hasta más del 100 % (ver Figura **2-10**a). El otro fenómeno colateral es el mejoramiento del comportamiento reológico ante agentes desestabilizantes. La inclusión de nanopartículas permite disminuir considerablemente la degradación o inestabilidad de los polímeros por efectos de temperatura, tasa de corte y salinidad. La Figura **2-10**b muestra el grado de degradación de una solución de polímero (500 mg/L) variando la concentración de nanopartículas en ausencia de oxígeno, datos reportados por Giraldo et al. (2017).

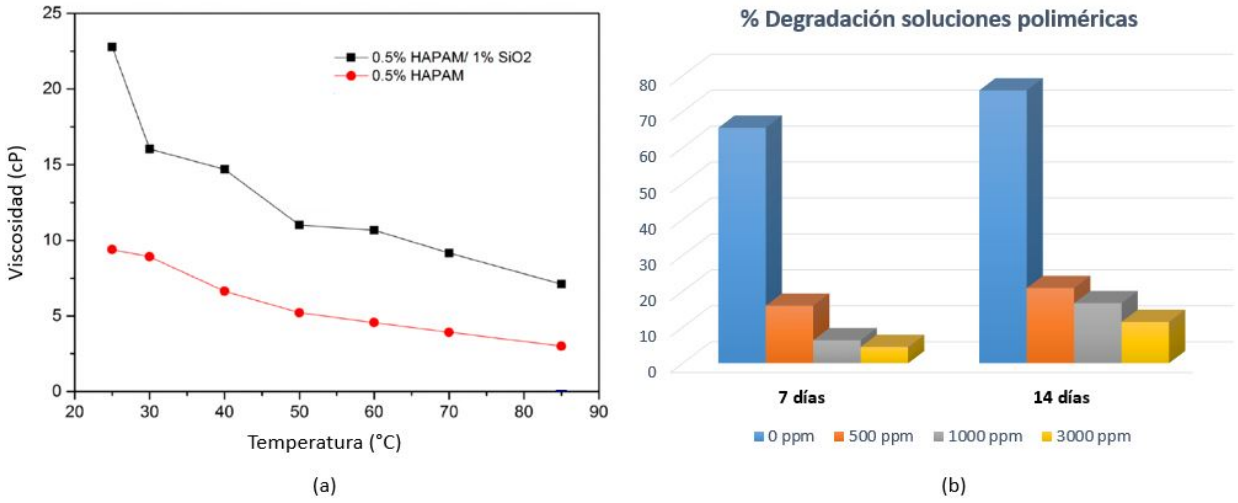

Figura 2-10. (a) Efecto de la temperatura sobre las viscosidades efectivas de soluciones poliméricas con y sin nanopartículas reportado por Hu et al. (2017), (b) Porcentaje de degradación de soluciones poliméricas variando concentración de nanopartículas bajo una atmósfera inerte reportado por Giraldo et al. (2017).

2.3.7. Fenómenos y mecanismos presentes en la interacción surfactante/nanopartículas

La metodología implementada para modelar el proceso CEOR con surfactante y nanopartículas se basa en los diferentes estudios experimentales que han sido reportados (Ahmadi, 2016; Ahmadi et al., 2016; Ahmadi and Shadizadeh, 2013; Amin and Peyman, 2015; Emadi et al., 2017; Rahimi and Adibifard, 2015; Wu et al., 2017). La mayoría de las pruebas se realizaron utilizando surfactantes aniónicos. Esto se explica porque es el tipo de surfactante más ampliamente utilizado en procesos CEOR debido a su baja adsorción sobre rocas areniscas (Sheng, 2010). Adicionalmente, el alcance de esta Tesis de Maestría no son yacimientos carbonatados, por consiguiente no se trabaja con surfactantes catiónicos los cuales son los indicados para ese tipo de roca (Sheng, 2010). En cuanto a la naturaleza de las nanopartículas los estudios fueron realizados utilizando ambos tipos: hidrofílicas e hidrofóbicas. Sin embargo, el objetivo de este trabajo son las de tipo hidrofílico debido a que presentan mejor desempeño al combinarse con el surfactante.

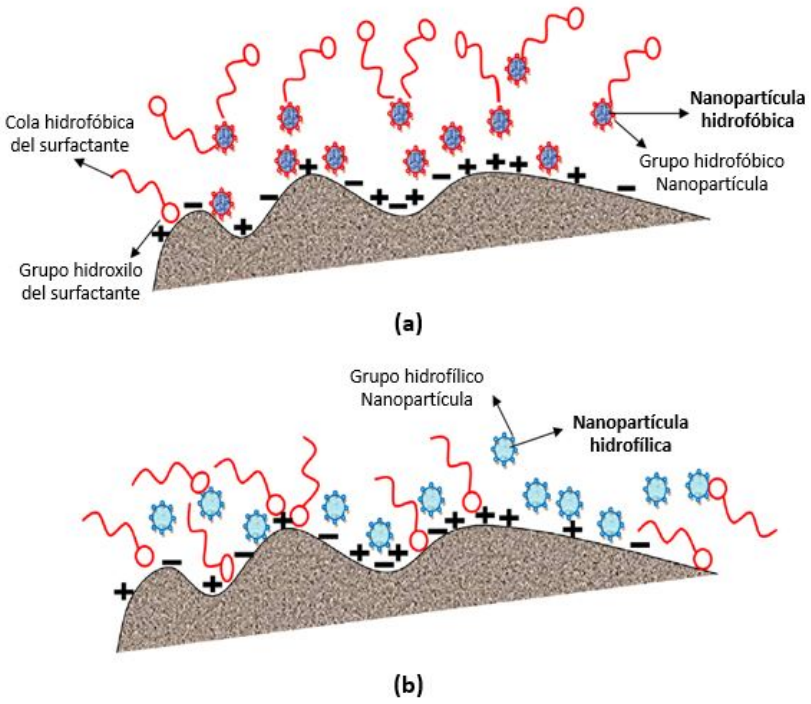

Figura 2-11. Esquema de un proceso de adsorción de surfactante en presencia de (a) nanopartículas hidrofóbicas y (b) nanopartículas hidrofílicas reportado por Ahmadi and Shadizadeh (2013).

A diferencia de la interacción que surge entre polímeros y nanopartículas, los resultados indican que hay muy baja adsorción de moléculas de surfactante sobre la superficie de las nanopartículas (Ahmadi et al., 2016; Wu et al., 2017). La inclusión de nanotecnología modi-

fica el balance de fuerzas entre los grupos funcionales de ambos químicos (ver Figura **2-11**). Debido a la carga eléctrica negativa similar de los surfactantes y la superficie de los nanomateriales, se genera repulsión electrostática entre las mismas moléculas de surfactante (Ahmadi et al., 2016). Estos estudios señalan que dependiendo el tipo de nanopartícula, su número de grupos hidroxilos influye directamente en las interacciones con los surfactantes. Esto se debe a la creación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de los surfactantes (Ahmadi and Shadizadeh, 2013). Todas las pruebas reportadas señalan que las nanopartículas hidrofílicas tienen un comportamiento más favorable (mejor interacción) con los surfactantes que las de tipo hidrofóbico (Ahmadi, 2016; Ahmadi et al., 2016; Ahmadi and Shadizadeh, 2013; Rahimi and Adibifard, 2015).

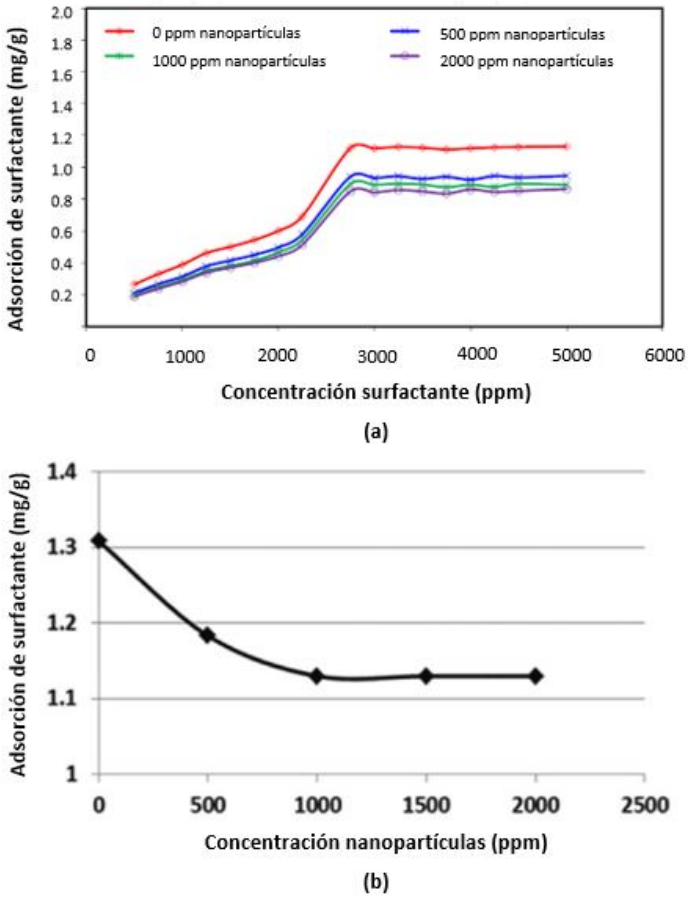

Figura 2-12. (a) Comparación de isotermas de adsorción de surfactante a diferentes concentraciones de nanopartículas hidrofílicas reportado por Ahmadi (2016) (b) Adsorión de surfactante a CMC en función de la concentración de nanopartículas reportado por Amin and Peyman (2015).

Como consecuencia de la sinergia entre los surfactantes y las nanopartículas, el fenómeno de adsorción disminuye considerablemente. El aumento del grupo hidroxilo por presencia

de nanomateriales implica un incremento en la carga negativa de la superficie de la roca. Esto significa que aumentar la concentración de nanopartículas puede aumentar la fuerza de repulsión entre la carga negativa de la cabeza del surfactante y la carga negativa de la superficie de la roca (Ahmadi, 2016). Dependiendo de la concentración y naturaleza del surfactante y las nanopartículas, las condiciones operacionales, el tipo de medio poroso, el nivel de disminución de adsorción de surfactante sobre la roca puede variar (ver Figura **2-12**a). En el mismo sentido, existe una concentración óptima de nanopartículas donde la disminución del fenómeno de adsorción es la máxima posible (ver Figura **2-12**b).

La disminución de pérdida de surfactante implica un mejor desempeño del proceso global ya que hay mayor reducción de la IFT entre el petróleo y el agua. Así mismo, hay alteración de las curvas de permeabilidad relativa, disminución de la saturación residual de petróleo y mayor recuperación de hidrocarburos. De igual forma, la CMC al ser más baja en un sistema surfactante/nanopartículas podría influir para que la operación sea técnica y económicamente viable. La Tabla **2-1** presenta los resultados de diferentes escenarios teniendo en cuenta el impacto de la nanoctecnología sobre la disminución de la IFT en un proceso de recobro químico con inyección de surfactante.

No.	NPs	Surfactante	Relación	IFT (dina/cm)
1		Salmuera		24
2	SiO_2	-	10:00	12
3	SiO_2	XSA-1416D	0:10	0.079
4	SiO_2	XSA-1416D	4:06	0.019
5	SiO_2	SS16-47A	0:10	0.017
6	SiO_2	SS16-47A	2:08	0.004
7	SiO_2	IAMS-M2-P	0:10	0.196

Tabla 2-1. Evaluación del impacto de la nanotecnología en la disminución de la IFT para diferentes escenarios de prueba reportado por Le et al. (2011)

3. Modelo matemático

Las nociones matemáticas para modelar los fenómenos y mecanismos descritos detalladamente en el modelo conceptual de la sección 2.3, se presentan en este capítulo. Todas las ecuaciones gobernantes y auxiliares necesarias para describir el flujo e interacciones de todos los componentes presentes en los procesos CEOR evaluados en este trabajo de investigación se especifican detalladamente.

3.1. Sistema objetivo y distribución fases/componentes

El sistema de interés para el desarrollo de esta investigación es el yacimiento. El cual consta de rocas porosas y permeables por las cuales fluyen fuidos multifásicos-multicomponentes. Un yacimiento de hidrocarburos puede ser caracterizado a partir de sus propiedades físicas como la porosidad, la permeabilidad, la compresibilidad de la roca, entre otras. Como se observa en la Figura **3-1**, la inyección de los nanofluidos se realiza desde superficie a través de los pozos de inyección. El alcance de la investigación es el medio poroso, por lo tanto, es necesario considerar las interacciones entre los componentes químicos inyectados, los fluidos originales (*in-situ*) del yacimientos y sus relaciones con la superficie de la roca.

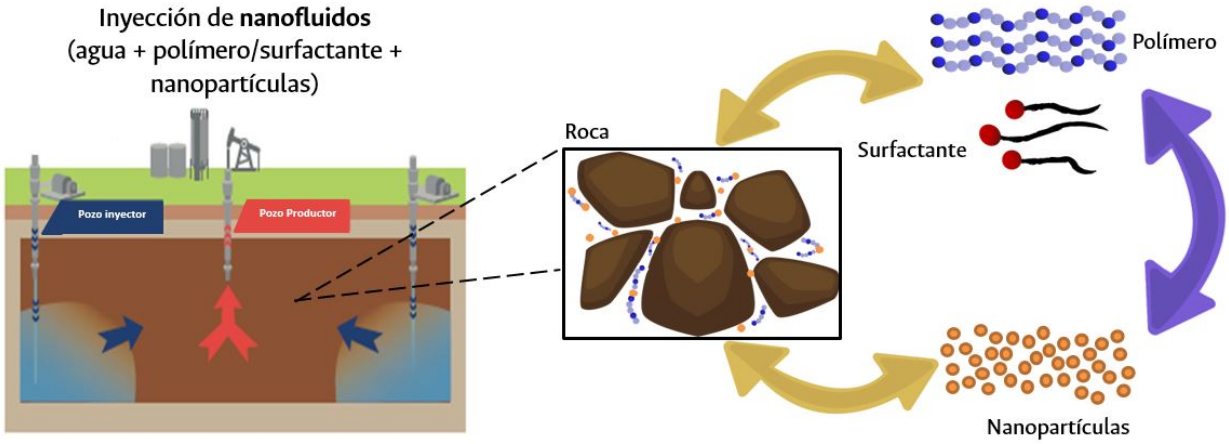

Figura 3-1. Esquema del sistema objetivo de evaluación adaptado de Floerger (2015).

Con el objeto de facilitar el análisis fenomenológico, el modelamiento matemático desarrollado en esta Tesis de Maestría se divide en cuenta cuatro (4) fases y seis (6) componentes. La Tabla **3-1** presenta la distribución de fases y componentes de los procesos CEOR estudiados.

Tabla 3-1. Matriz de distribución de componentes en cada una de las fases.

	Fases			
Componentes	Oleica (o)	Gaseosa (g)	Acuosa (w)	Roca (s)
Aceite ($\bar{o}$)	X	X		
Gas ($\bar{g}$)	X	X		
Agua ($\bar{w}$)			X	
Polímero ($\bar{p}$)			X	X
Surfactante ($\bar{s}$)	X		X	X
Nanopartículas ($\bar{n}$)	X		X	X

3.2. Modelo de fluidos

Para el alcance de esta Tesis de Maestría, el flujo multifásico en el yacimiento se modela con un modelo tipo *Black Oil* extendido (XBOM) (Ertekin et al., 2001). Esta decisión se justifica porque los procesos de recuperación considerados en este estudio no son sensitivos a los cambios composicionales en los fluidos de yacimiento. Es decir, la composición de las fases oleica y gasesosa serán consideradas constantes en el rango de aplicación de los casos de estudio. Adicionalmente, en proyectos de inyección de polímero la composición del crudo no es un parámetro crítico para su implementación (Sheng, 2010). Para tecnologías que inyectan alcalino y surfactante debe prestarse atención a la composición del fluido (Sheng, 2010), pero en esta investigación se trabajará con un tipo de crudo y surfactante que respaldan la decisión de emplear un modelo tipo XBOM. Con este planteamiento, los fluidos dentro del medio poroso pueden representarse en solo tres pseudocomponentes: aceite, gas y agua. Las fases dentro del yacimiento son consideradas estables, no existe intercambio másico entre el agua y las fases hidrocarburos (petróleo con gas en solución y gas libre) (Abou-Kassem et al., 2006; Ertekin et al., 2001). Sin embargo, sí se considera transferencia de masa en equilibrio desde el aceite al gas (gas disuelto, definido como Rs) y desde el gas al aceite (Rv, que corresponde al aceite volatilizado).

La expresión general para representar el transporte de los componentes se presenta en la ecuación 3-1. Incluye los términos de acumulación, advección, flujo dispersivo, fuentes/sumideros y las transferencias particulares.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_p \rho_p \chi_{\bar{i},p}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_p \chi_{\bar{i},p} \overrightarrow{u_p}\right) + \nabla \cdot \overrightarrow{j_{\bar{i},p}} - \rho_p \chi_{\bar{i},p} q_p = \dot{m}_{\bar{i},p_1 \to p_2} \tag{3-1}$$

Donde ϕ es la porosidad, S_p es la saturación, ρ_p es la densidad, $\chi_{\bar{i},p}$ es la concentración másica del componente i en la fase p, u_p es el flujo de la fase, $j_{\bar{i},p}$ es el término de flux asociado al transporte no advectivo o a la dispersión hidrodinámica, q_p es el flujo por producción o inyección en los pozos y $\dot{m}_{\bar{i},p_1 \to p_2}$ es la transferencia de masa del componente i desde la fase p_1 hasta la fase p_2. El subíndice $\bar{i}$ denota los componentes y p las fases.

3.3. Ecuaciones gobernantes

El modelo desarrollado en este trabajo plantea el flujo multifásico y multicomponente de fases continuas en el medio poroso. Recordando la distribución de fases/componentes descrito en la sección 3.1, este modelo considera el medio poroso como la fase sólida o matriz (s), además de las fases fluidas propias del modelo BOM: fase oleica (o), fase volátil o gaseosa (g) y fase acuosa (w). Los componentes a considerar dependen del proceso CEOR evaluado, inyección de polímero o inyección de surfactante, ambos mejorados con nanopartículas. Según el caso, pueden ser considerados los siguientes componentes: aceite ($\bar{o}$), gas ($\bar{g}$), agua ($\bar{w}$), polímero ($\bar{p}$), surfactante ($\bar{s}$), nanopartículas ($\bar{n}$).

Acorde a la conservación de masa, las ecuaciones de balance de masa local para los componentes petróleo, gas y agua se presentan a continuación.
Para el petróleo:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_o \rho_{o,sc} b_o + R_v \phi S_g \rho_{g,sc} b_g\right) + \nabla \cdot \left(\rho_{o,sc} b_o u_o + R_v \rho_{g,sc} b_g u_g\right) - \rho_{o,sc} b_o q_o = 0 \tag{3-2}$$

Para el gas:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_g \rho_{g,sc} b_g + R_s \phi S_o \rho_{o,sc} b_o\right) + \nabla \cdot \left(\rho_{g,sc} b_g u_g + R_s \rho_{o,sc} b_o u_o\right) - \rho_{g,sc} b_g q_g - \rho_{o,sc} b_o q_o = 0 \tag{3-3}$$

Para el agua:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_w \rho_{w,sc} b_w\right) + \nabla \cdot \left(\rho_{w,sc} b_w u_w\right) - \rho_{w,sc} b_w q_w = 0 \tag{3-4}$$

donde b es el inverso del factor volumétrico de formación, Rv es la relación gas/aceite volatilizado, Rs es el gas disuelto en la fase oleica. El subíndice sc indica condiciones estándar.

Para estos tres componentes no se considera ninguna transferencia porque son modelados en equilibrio. Además, no se tendrá en cuenta para ninguno de los seis componentes dinámicas no advectivas, es decir, el término de dispersión mecánica y difusión molecular ya que su impacto es mucho menor que el flux advectivo. Esta decisión se toma a partir de los fenómenos principales que toman lugar en los procesos evaluados en este trabajo.

Los polímeros están presentes en la fase acuosa y en la fase matriz. El término de transferencia incluye los mecanismos de adsorción y degradación descritos en la sección 2.3.3. La ecuación 3-5 corresponde al transporte de polímero en la fase acuosa y la ecuación 3-6 representa las moléculas de polímero adheridas sobre la superficie del medio poroso.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_w \rho_w \chi_{\bar{p},w}\right) + \nabla \cdot \left(\rho_w \chi_{\bar{p},w} u_w\right) - \rho_w \chi_{\bar{p},w} q_w = \dot{m}_{\bar{p},w\to s} + \dot{r}_{\bar{p},w\to rxn} \tag{3-5}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\left(1-\phi\right)\rho_s\chi_{\bar{p},s}\right) = -\dot{m}_{\bar{p},w\to s} + \dot{r}_{\bar{p},w\to rxn} \tag{3-6}$$

Donde $\chi_{\bar{p},w}$ es la concentración de polímero en la fase acuosa, $\chi_{\bar{p},s}$ es la concentración de polímero en la fase roca, $\dot{m}_{\bar{p},w\to s}$ es el término de transferencia de masa desde el polímero presente en la fase acuosa hacia la roca y $\dot{r}_{\bar{p},w\to rxn}$ es el término de transferencia de masa debido a los procesos de degradación de polímero.

Respecto a los surfactantes, las ecuaciones que representan su comportamiento en el medio poroso son similares a las definidas para los polímeros. El surfactante se transporta y se transfiere en las fases acuosa y oleica, además está presente en la fase matriz. Para el modelamiento propuesto en esta Tesis, el término de transferencia incluye mecanismos de sorción. También existe la posibilidad de modelar la partición del surfactante en las diferentes fases en condiciones de equilibrio. La ecuaciones 3-7 y 3-8 representan el transporte de surfactante en las fases fluidas y la ecuación 3-9 corresponde a la cantidad de surfactante retenida en la superficie de la matriz sólida.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_w\rho_w\chi_{\bar{s},w}\right) + \nabla\cdot\left(\rho_w\chi_{\bar{s},w}u_w\right) - \rho_w\chi_{\bar{s},w}q_w = \dot{m}_{\bar{s},w\to s} \tag{3-7}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_o\rho_o\chi_{\bar{s},o}\right) + \nabla\cdot\left(\rho_o\chi_{\bar{s},o}u_o\right) - \rho_o\chi_{\bar{s},o}q_o = \dot{m}_{\bar{s},o\to s} \tag{3-8}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\left(1-\phi\right)\rho_s\chi_{\bar{s},s}\right) = -\dot{m}_{\bar{s},w\to s} - \dot{m}_{\bar{s},o\to s} \tag{3-9}$$

Donde $\chi_{\bar{s},w}$ es la concentración de surfactante en la fase acuosa, $\chi_{\bar{s},o}$ es la concentración de surfactante en la fase oleica, $\chi_{\bar{s},s}$ es la concentración de surfactante en la fase sólida, $\dot{m}_{\bar{p},w\to s}$ es el término de transferencia de masa de surfactante desde la fase acuosa hacia la roca y $\dot{m}_{\bar{s},o\to s}$ es la transferencia de masa de surfactante presente en la fase oleica hacia la roca.

Finalmente, las nanopartículas son inyectadas al yacimiento dispersas o disueltas en la solución polimérica y en la solución que contiene surfactante. Teniendo en cuenta que el fenómeno de depositación o retención de este tipo de partículas no es un proceso instantáneo sino que sigue una velocidad cinética (Bayat et al., 2015; Elimelech and O'Melia, 1990; Wang et al., 2012), se ha decidido modelar su transporte y transferencia en desequilibrio. Para el alcance de este trabajo, se adoptó el modelo de doble sitio activo propuesto por Zhang (2012). A partir de una evaluación exhaustiva de diferentes modelos para representar la retención de nanopartículas de sílice, Zhang (2012) encontró buena correspondencia entre los datos del modelo de doble sitio activo y datos experimentales de pruebas realizadas en núcleos con diferentes características de medio poroso. De esta manera, la retención y removilización de nanopartículas sobre la superficie de la roca puede darse en regiones donde puede suponerse un fenómeno de retención reversible y otras donde aplica el concepto de irreversibilidad.

Las ecuaciones para modelar el transporte de nanopartículas son las mismas para los dos procesos CEOR estudiados en este trabajo. La ecuaciones 3-10 y 3-11 respresentan el flujo de nanopartículas en las fases oleica y acuosa, respectivamente.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_o \rho_o \chi_{\bar{n},o}\right) \nabla \cdot \left(\rho_o \chi_{\bar{n},w} u_o\right) - \rho_o \chi_{\bar{n},o} q_o = \dot{m}_{\bar{n},o\to s_1} + \dot{m}_{\bar{n},o\to s_2} \tag{3-10}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\phi S_w \rho_w \chi_{\bar{n},w}\right) \nabla \cdot \left(\rho_w \chi_{\bar{n},w} u_w\right) - \rho_w \chi_{\bar{n},w} q_w = \dot{m}_{\bar{n},w\to s_1} + \dot{m}_{\bar{n},w\to s_2} \tag{3-11}$$

Donde $\chi_{\bar{n},o}$ y $\chi_{\bar{n},w}$ son las concentraciones de nanopartículas en las fases oleica y acuosa, $\dot{m}_{\bar{n},o\to s_1}$ y $\dot{m}_{\bar{n},w\to s_1}$ son los términos de transferencia de masa de nanopartículas desde la fase oleica y acuosa hacia el sitio o región del medio poroso donde se presenta un fenómeno de retención irreversible (de ahora en adelante llamado sitio 1), y $\dot{m}_{\bar{n},o\to s_2}$ y $\dot{m}_{\bar{n},w\to s_2}$ son los términos de transferencia de nanopartículas desde la fase oleica y acuosa hacia el sitio o lugar de la superficie de la roca que supone un proceso de retención reversible (en adelante llamado sitio 2). En el mismo sentido, las ecuaciones 3-12 y 3-13 son las ecuaciones de balance de masa para considerar la presencia de nanopartículas sobre la superficie del medio poroso, es decir, en los sitios activos 1 y 2, respectivamente.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\left(1-\phi\right)\rho_s \chi_{\bar{n},s_1}\right) = -\dot{m}_{\bar{n},w\to s_1} - \dot{m}_{\bar{n},o\to s_1} \tag{3-12}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\left(1-\phi\right)\rho_s \chi_{\bar{n},s_2}\right) = -\dot{m}_{\bar{n},w\to s_2} - \dot{m}_{\bar{n},o\to s_2} \tag{3-13}$$

3.4. Ecuaciones constitutivas

Con el objetivo de dar solución al sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales definidas en la sección anterior, diferentes expresiones se proponen a partir de relaciones entre las variables físicas.

3.4.1. Restricciones

Las siguientes expresiones auxiliares son necesarias para establecer balances de volumen macroscópicos.

La concentración volumétrica global del componente $\bar{i}$ se define por,

$$\chi_{\bar{i}} = \sum_{p}^{n_p} S_p \varepsilon_{\bar{i},p} \tag{3-14}$$

donde $\varepsilon_{\bar{i},p}$ representa la fracción volumétrica del componente $\bar{i}$ en la fase p.

La restricción de volumen para las fases se plantea como,

$$\sum_{p}^{n_p} \varepsilon_p = 1 \tag{3-15}$$

donde ε_p es la fracción volumétrica de la fase. Para las fases fluidas (oleica, acuosa, gaseosa) se define como sigue,

$$\varepsilon_j = \phi S_p \tag{3-16}$$

mientras que para la fase sólida o roca se establece por la ecuación 3-17.

$$\varepsilon_s = 1 - \phi \tag{3-17}$$

La saturación de las fases fluidas debe cumplir la condición de,

$$\sum_{p}^{n_p} S_j = 1 \tag{3-18}$$

La fracción másica de cada uno de los componentes cumple que,

$$\sum_{\bar{i}}^{n_{\bar{i}}} \chi_{\bar{i},p} = 1 \tag{3-19}$$

La presión capilar se define como la diferencia de presión entre la fase no humectante de un medio y la fase que sí lo es. Es función de la distribución volumétrica de fases en el volumen poroso. En simulación de yacimientos se usan dos tipos de presiones capilares: la presión capilar aceite/agua ($P_{c,ow}$) y la presión capilar aceite/gas ($P_{c,go}$). Estas se definen como sigue,

$$P_{c,go} = P_g - P_o = f(S_g) \tag{3-20}$$

$$P_{c,ow} = P_o - P_w = f(S_o) \tag{3-21}$$

donde P_g, P_o y P_w son las presiones de la fase volátil, oleica y acuosa, respectivamente.

3.4.2. Ecuación de momentum

La relación entre la velocidad lineal y las fuerzas actuando sobre un volumen determinado de fluido están dadas por el balance conservativo del momento. Las fuerzas de cuerpo (fuerza

gravitacional) y las aceleraciones por convección, están condensadas en la ecuación 3-22, aplicada para flujo multifásico en medios anisotrópicos.

$$\overrightarrow{u}_p = -\overline{\overline{K}}\frac{k_{r_p}}{\mu_p}\overrightarrow{\nabla}\Phi_p \tag{3-22}$$

Donde $\overrightarrow{u}_p$ es la velocidad de flujo de la fase p en el volumen de control, $\overline{\overline{K}}_d$ es el tensor de permeabilidad absoluta en el volumen de control, k_{r_p} es la permeabilidad relativa de la fase p dentro del volumen de control, μ_p es la viscosidad de la fase p en el volumen de control, Φ_p es el potencial de flujo de la fase p dentro del volumen de control. Finalmente, el gradiente de potencial de flujo se define por la ecuación 3-23.

$$\Delta\Phi_p = \Delta P_p - \rho_p g \Delta z \tag{3-23}$$

donde ΔP_p es la diferencia entre la presión de referencia y la presión de la fase p, g es la magnitud de la aceleración gravitacional y Δz es la diferencia de altura.

3.4.3. Reología del polímero

Los polímeros requieren un modelo reológico especial debido a que su comportamiento corresponde al de un fluido no newtoniano. Hay muchos modelos utilizados para describir este tipo de reología. En esta Tesis de Maestría se trabajó con el modelo de Carreau (Carreau, 1972), el cual ha sido ampliamente utilizado para modelar este tipo de procesos. Teniendo en cuenta que son varios factores los que afectan el comportamiento de la viscosidad de una solución polimérica, se escogieron aquellos que tienen un impacto más relevante en el proceso de inyección.

Efecto de la salinidad y la dureza sobre la viscosidad: Este efecto se tiene en cuenta utilizando la ecuación de Flory-Huggins (ecuación 3-24). Lo que esta ecuación implica es que la viscosidad de una solución con poliméro a una tasa de corte tendiendo a cero depende de la concentración de polímero y la dureza de forma cúbica.

$$\mu_w^0 = (\mu_w \left(1 + \left(A_{p1}C_p + A_{p2}C_p^2 + A_{p3}C_p^3\right) C_{sep}^{S_p}\right) \tag{3-24}$$

donde μ_w^0 es la viscosidad de la solución acuosa a una tasa de corte tendiendo a cero, μ_w es la viscosidad original del agua, A_{p1}, A_{p2} y A_{p3} son constantes de ajuste, C_p es la concentración de polímero en la solución acuosa, C_{sep} es la salinidad efectiva del polímero y S_p es otra constante de ajuste que se obtiene de graficar $(\mu_w^0 - \mu_w)/\mu_w$ versus C_{sep} en un gráfico log-log, la pendiente (incluyendo signo) de la recta resultante es el valor de S_p.

Efecto del cizallamiento sobre la viscosidad: El perfil reológico de una solución polimérica es función de la velocidad de corte y del esfuerzo de corte aplicados. Para este caso

se planteó el uso del modelo de Carreau, definido por la ecuación 3-25.

$$\mu_w^{app} = \frac{\mu_w^0 - \mu_w^\infty}{(1 + (\lambda\gamma)^\alpha)^{n_c}} + \mu_w^\infty \tag{3-25}$$

Donde μ_w^{app} es la viscosidad aparente de la solución acuosa, μ_w^∞ es la viscosidad de la solución acuosa medida a una tasa de corte tendiendo al infinito, λ es el tiempo de relajación del polímero, γ es la tasa de corte (*shear rate*), α es un parámetro empírico al cual usualmente se le asigna un valor de 2, n_c es una constante empírica específica del polímero calculada a partir de la siguiente expresión,

$$n_c = -\frac{n-1}{\alpha} \tag{3-26}$$

donde n es el índice de comportamiento de flujo.

El tiempo de relajación del polímero (λ) puede estimarse utilizando la ecuación 3-27.

$$\lambda = \left(\frac{t}{\mu_w^0}\right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{3-27}$$

donde t es el índice de consistencia determinado a partir de pruebas experimentales.

Sin embargo, debe realizarse una adaptación al modelo original de Carreau con el fin de aplicarse al flujo de polímero en medios porosos. El modelo de 'velocidad de corte equivalente' convierte la velocidad Darcy del fluido en un valor de velocidad de corte que puede usarse como entrada en la ecuación de Carreau e incluye otros parámetros importantes de los medios porosos. Esto se logra reemplazando el parámetro γ por el que se define enseguida (Cannella et al., 1988).

$$\gamma_{eq} = C\left(\frac{3n+1}{4n}\right)^{\frac{n}{n-1}} \frac{u_p}{\sqrt{\bar{K} k_{rw} \phi S_w}} \tag{3-28}$$

Donde γ_{eq} es la tasa de corte equivalente, u_p es la velocidad Darcy de la solución polimérica, $\bar{K}$ es la permeabilidad absoluta promedio, C es una constante empírica que usualmente toma un valor de 6. La $\bar{K}$ se calcula a partir de,

$$\bar{K} = \left[\frac{1}{K_x}\left(\frac{\|u_{w,x}\|}{\|u_w\|}\right)^2 + \frac{1}{K_y}\left(\frac{\|u_{w,y}\|}{\|u_w\|}\right)^2 + \frac{1}{K_z}\left(\frac{\|u_{w,z}\|}{\|u_w\|}\right)^2\right]^{-1} \tag{3-29}$$

donde K_x, K_y y K_z y $u_{w,x}$, $u_{w,y}$ y $u_{w,z}$ son la permeabilidad absoluta y el componente de la velocidad Darcy en las direcciones x, y y z, respectivamente.

3.4.4. Factor de reducción de permeabilidad

Como consecuencia de la retención de polímero, los canales de flujo del medio poroso se reducen, por lo tanto, también se reduce la permeabilidad al agua (Sheng, 2010). Para tener en cuenta este fenómeno, se utiliza el factor de reducción de la permeabilidad (RRF). Experimentalmente se define como la relación entre la permeabilidad efectiva al agua antes y posterior a la inyección de polímero. Para el enfoque de simulación, se trabajará con la ecuación 3-30,

$$K_{rw}^{'} = \frac{k_{rw}}{RRF(t)} \tag{3-30}$$

donde $K_{rw}^{'}$ es la permeabilidad relativa al agua modificada por efecto de la reducción de permeabilidad, k_{rw} es la permeabilidad relativa al agua original, $RRF(t)$ es el factor de reducción de permeabilidad obtenido de pruebas experimentales.

3.4.5. Volumen poroso inaccesible

Debido a que los polímeros están compuestos por cadenas de moléculas largas, algunas de ellas no tienen la capacidad para fluir por algunas regiones del medio poroso debido al tamaño de las gargantas. Es necesario que exista una relación de correspondencia entre el peso molecular del polímero y la permeabilidad del yacimiento al seleccionar el tipo de polímero (Sheng, 2013). De esta manera se garantiza que las moléculas puedan ingresar y propagarse efectivamente en el medio poroso. Para evitar el bloqueo de los poros por las moléculas de polímero, la proporción del radio de la garganta de los poros al radio de giro medio cuadrático (RMS, por sus siglas en inglés) del polímero debe ser mayor que 5 (Chen et al., 2001). Este aspecto debe ser tenido en cuenta para el proceso que combina nanotecnología ya que la interacción entre los dos químicos puede aumentar el tamaño de las moléculas y generar restricciones adicionales al flujo dentro del medio poroso.

Para el alcance de esta Tesis de Maestría a la ecuación principal de flujo de polímero se le incluye una reducción de la porosidad, a través de un factor conocido como volumen poroso inaccesible (IPV), el cual es representativo del volumen.

$$\phi_p = 1 - IPV \tag{3-31}$$

Donde ϕ_p es el espacio poroso disponible para el transporte de la solución polimérica e IPV es el volumen poroso inaccesible de la roca, el cual oscila entre 0 y 1.

3.4.6. Degradación de polímero

En este modelo matemático se considera la degradación de polímero por efectos térmicos, químicos y mecánicos. Se emplea un modelo exponencial típico para modelar la degradación

química y térmica en conjunto. Para la degradación mecánica se propone un nuevo modelo que permita evaluar la pérdida de polímero antes, durante y posterior a la inyección en el yacimiento. La ecuación 3-32 cuantifica la degradación total de polímero.

$$\dot{r}_{\bar{p},w\rightarrow rxn} = \chi_{\bar{p},w}\left[K_a\gamma^{\varkappa} + K_b e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}\right] \tag{3-32}$$

Donde K_a y K_b son los factores de frecuencia de degradación mecánica y química, respectivamente. $\varkappa$ es un parámetro de ajuste, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

3.4.7. Retención de polímero y surfactante

La pérdida de polímero y surfactante como consecuencia de su adsorción sobre el medio poroso es fundamental para determinar el desempeño del proceso CEOR. Para esta Tesis de Maestría se trabajará con un modelo simplificado llamado 'modelo de primer orden' (ecuación 3-33) para representar este mecanismo en ambas especies químicas.

$$\dot{m}_{\bar{cs},ph\rightarrow s} = K^{ads}_{\bar{cs},s}\left(\chi^{eq}_{\bar{cs},s} - \chi_{\bar{cs},s}\right) \tag{3-33}$$

Donde $\dot{m}_{\bar{cs},ph\rightarrow s}$ es la transferencia de la especie desde la fase fluida hacia la roca; $K^{ads}_{\bar{cs},s}$ es la constante cinética de adsorción, es decir, la velocidad con la que se alcanza el estado de equilibrio a una concentración específica; $\chi^{eq}_{\bar{cs},s}$ es la concentración de químico adsorbido en la roca en la condición de equilibrio; y $\chi_{\bar{cs},s}$ es la concentración de la especie química inyectada al medio poroso. El subíndice $\bar{cs}$ indica polímero o surfactante según el caso de estudio y ph la fase fluida de referencia, para el polímero es la fase acuosa y para el surfactante las fases acuosa y oleica.

3.4.8. Partición del surfactante

Teniendo en cuenta que los resultados experimentales realizados en el marco del proyecto sobre el que se desarrolla este trabajo no mostraron tensiones interfaciales ultrabajas, no se considera la formación de microemulsiones. Modelar el comportamiento de fases cuando hay microemulsiones (conocidas como emulsiones de entorno tipo III) es complejo y difícil de cuantificar, necesariamente requiere un modelo de 3-fases. Por consiguiente, para el alcance de esta Tesis de Maestría, se modela la partición del surfactante en la fase oleica y acuosa a través de una relación de equilibrio del componente (Catanoiu et al., 2011; Druetta and Picchioni, 2019b,c; Keshtkar et al., 2016; Sheng, 2010).

$$K_p = \frac{x^o_s}{y^w_s} \tag{3-34}$$

Donde K_p es el coeficiente de partición o distribución del surfactante a condiciones de estado termodinámico, y x^o_s y y^w_s son las concentraciones de surfactante en la fase oleica y acuosa, respectivamente.

3.4.9. Retención y removilización de nanopartículas

Según el modelo de Zhang (2012) las nanopartículas se pueden retener en la superficie de la roca como consecuencia de la configuración espacial del medio poroso. De acuerdo al planteamiento del modelo, algunas nanopartículas son retenidas en sitios cóncavos, lo cual hace improbable su removilización hacia las fases fluidas. Otras se retienen en superficies lisas, lo cual facilita su liberación y retorno a las fases oleica, acuosa y/o gaseosa. Por lo tanto, este fenómeno físico puede ser reversible e irreversible.

Todas las expresiones planteadas por Zhang (2012) son para un sistema monofásico, por lo tanto, se requiere un ajuste para considerar la presencia de múltiples fases. Las ecuaciones para cuantificar la cantidad de nanopartículas que pueden ser retenidas y liberadas de la superficie de la roca empleadas en este modelamiento se adaptan del trabajo realizado por Mozo (2017). La expresión para calcular la transferencia de nanopartículas de la fase oleica y la fase acuosa hacia el sitio 1 o sitio irreversible se presenta en las ecuaciones 3-35 y 3-36, respectivamente:

$$\dot{m}_{\bar{n},o\rightarrow s_1} = K_{irr,o}\left(1-\frac{\chi_{\bar{n},s_1}}{\chi_{\bar{n},s_1(max)}}\right)\chi_{\bar{n},o}\phi S_o\rho_{o,sc} \tag{3-35}$$

$$\dot{m}_{\bar{n},w\rightarrow s_1} = K_{irr,w}\left(1-\frac{\chi_{\bar{n},s_1}}{\chi_{\bar{n},s_1(max)}}\right)\chi_{\bar{n},w}\phi S_w\rho_{w,sc} \tag{3-36}$$

donde K_{irr} es la cinética de retención superficial irreversible de nanopartículas que fluyen en la fase oleica y acuosa, $\chi_{\bar{n},s_1}$ es la concentración de nanopartículas en el sitio 1, $\chi_{\bar{n},s_1(max)}$ es la retención máxima de nanopartículas en el sitio irreversible, y $\chi_{\bar{n},o}$ y $\chi_{\bar{n},w}$ son las concentraciones de nanopartículas en las fases oleica y acuosa, respectivamente.

Las ecuaciones que representan la removilización de nanopartículas se especifican a continuación,

$$\dot{m}_{\bar{n},o\rightarrow s_2} = K_{ra,o}\left(1-\frac{\chi_{\bar{n},s_2}}{\chi_{\bar{n},s_2(max)}}\right)\chi_{\bar{n},o}\phi S_o\rho_{o,sc} - K_{rd,o}\chi_{\bar{n},s_2}\varepsilon_s\rho_s\left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_o+\varepsilon_w}\right) \tag{3-37}$$

$$\dot{m}_{\bar{n},w\rightarrow s_2} = K_{ra,w}\left(1-\frac{\chi_{\bar{n},s_2}}{\chi_{\bar{n},s_2(max)}}\right)\chi_{\bar{n},w}\phi S_o\rho_{w,sc} - K_{rd,w}\chi_{\bar{n},s_2}\varepsilon_s\rho_s\left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_w+\varepsilon_o}\right) \tag{3-38}$$

donde K_{ra} es la cinética de retención superficial reversible de nanopartículas que fluyen en la fase oleica y acuosa, $\chi_{\bar{n},s_2}$ es la concentración de nanopartículas en el sitio reversible, $\chi_{\bar{n},s_2(max)}$ es la retención máxima de nanopartículas en el sitio 2, K_{rd} es la cinética de arrastre superficial de nanopartículas hacia las fases fluidas, y ε es la fracción volumétrica de la fase.

3.4.10. Sinergia polímero y nanopartículas

El incremento de la viscosidad de la solución polimérica debido a las interacciones con las nanopartículas se determinará a través del modelo propuesto en la ecuación 3-39. La viscosidad modificada se obtiene multiplicando la viscosidad de la fase (calculada con la ecuación 3-25) por un factor que depende del nivel de sinergia que alcanzan ambas especies químicas. A través de pruebas de laboratorio, se puede determinar el valor del factor de mejora de la viscosidad.

$$\mu_p = \mu_w^{app} \zeta_{(\chi_{\bar{n},w})} \tag{3-39}$$

Donde μ_p es la viscosidad de la solución que contiene polímero y nanopartículas, y $\zeta_{(\chi_{\bar{n},w})}$ es el factor incremental de viscosidad.

Como se explicó en la sección 2.3.6, algunas cadenas de moléculas de polímero se adsorben sobre la superficie de las nanopartículas. De esta manera, se logra una disminución significativa en la tasa de degradación. Considerando que la degradación química es la que mayor impacto tiene a nivel de yacimiento, se plantea una modificación del modelo de degradación de polímero. El término de degradación química se dividirá en dos partes para diferenciar las cadenas de polímeros adsorbidas sobre nanopartículas y las que no interactúan. En la ecuación 3-40, el primer término representa la cantidad de polímero libre y el segundo término la cantidad de polímero que se adsorbe sobre las nanopartículas. Se debe establecer un factor de frecuencia de degradación diferente para cada término. El factor de frecuencia para el polímero adsorbido es considerablemente menor que el del polímero que no logra adsorción o interacción con las nanopartículas.

$$\dot{r}_{\bar{p},w\rightarrow rxn} = e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \left[K_{b_p}\chi_{\bar{p},w} + K_{b_{pn}}\chi_{\bar{p},wn}\right] \tag{3-40}$$

Donde K_{b_p} y $K_{b_{pn}}$ son los factores de frecuencia de degradación química para la cantidad de polímero libre y para el que actúa en sinergia con las nanopartículas, respectivamente. $\chi_{\bar{p},w}$ y $\chi_{\bar{p},wn}$ representan la cantidad de polímero libre en la fase acuosa y el que está adsorbido sobre las nanopartículas. En la sección de Validación y Resultados se evaluará el desempeño de la tecnología para diferentes casos de estudio variando el porcentaje o fracción de polímero que interactúa con la superficie de los nanomateriales. De esta manera, se podrá analizar con mayor perspectiva la capacidad de este modelo para evaluar el potencial de este novedoso proceso CEOR.

3.4.11. Sinergia surfactante y nanopartículas

Según la descripción realizada en la sección 2.3.7 son dos los mecanismos físicos que deben ser tenidos en cuenta en la interacción que surge entre ambos químicos: disminución de la IFT y alteración de la humectabilidad como consecuencia de la adsorción.

A pesar que incluir nanopartículas disminuye favorablemente la adsorción de surfactante, es un comportamiento inevitable que haya cierta cantidad del químico que no actúa en la interfase de las fases fluidas, sino que se posiciona en la región límite roca/fluido. Por consiguiente es necesario evaluar el impacto de la cantidad retenida de surfactante en la condición de humectabilidad (cambio en las curvas de permeabilidad relativa). Es importante anotar que la cantidad de nanopartículas retenidas también contribuye en esas alteraciones. Sin embargo, su modelamiento se presenta más adelante en la sección 3.4.12.

Para el alcance de esta investigación se propone una función de doble interpolación para modelar el impacto de ambos fenómenos sobre el recobro de petróleo y el desempeño general del proceso. Esta estrategia se justifica por su aplicación en otras investigaciones realizadas sobre temas similares (Chen et al., 2018) y porque simuladores comerciales como CMG (Computer Modeling Group LTD, 2017) lo ponen en práctica en sus casos de estudio. En este sentido, se considerarán 3 escenarios:

- Condición original: Se utilizan las curvas de permeabilidad relativa del sistema inicial (original) agua/petróleo sin presencia de surfactante y nanopartículas. No hay efecto de disminución de IFT ni alteración de mojabilidad.

- Alteración de humectabilidad: Se cuantifica inicialmente el impacto de este mecanismo. En este caso se trabaja con las curvas de permeabilidad relativa post-tratamiento entregadas por los grupos experimentales. Se evidencia una mejora respecto a las curvas de permeabilidad base. Específicamente se puede detallar una disminución de la saturación residual de petróleo y un aumento de la permeabilidad relativa al agua.

- Disminución de la tensión interfacial: Las interpolaciones se realizan entre las curvas de permeabilidad relativa mejoradas o del post-tratamiento y unas que consideran el mejor escenario posible para una inyección de surfactante. Según investigaciones reportadas, lograr el mejor desempeño de una operación CEOR con inyección de surfactante implica que todo el químico actúa en la interface agua/petróleo. De esta manera, se logra tensiones interfaciales ultrabajas (del orden de 10e-4 mN/m) y se presenta un comportamiento de flujo de fluidos prácticamente miscibles.

La Figura **3-2** presenta dos ejemplos de la estrategia de interpolación adoptada en esta Tesis de Maestría. La figura de la izquierda corresponde al trabajo realizado por Chen et al. (2018) para la simulación numérica de un proceso sinérgico de inyección de álcali, surfactante y polímero (ASP) como método EOR. La figura de la derecha es un ejemplo de la interpolación entre los diferentes grupos de curvas de permeabilidad relativa que realiza CMG para el montaje de procesos de inyección de surfactante.

En el capítulo de Validación y Resultados, se presentan diferentes casos de estudio de procesos de inyección de surfactante (tradicional y potencializado con nanopartículas). La in-

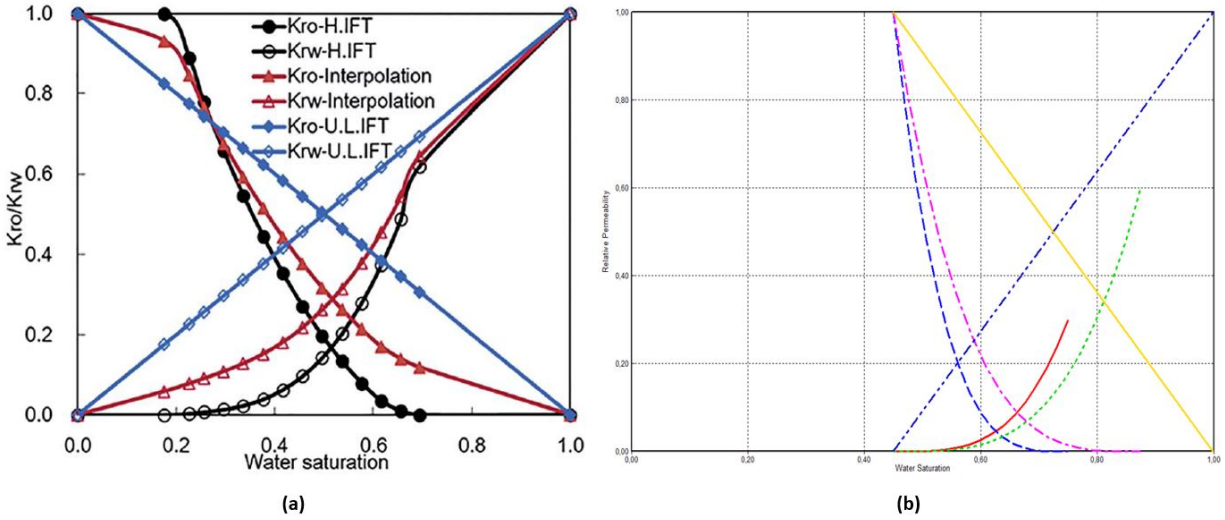

Figura 3-2. Esquema de los mecanismos EOR generados por el uso de nanofluidos tomado de Sun et al. (2017).

formación de entrada debe ser acorde a las condiciones de evaluación. Es decir, los datos de surfactante retenido en el medio poroso ($\chi^{eq}_{\bar{s},s}$) deben ser menores para el proceso que incluye nanopartículas en comparación con la inyección de surfactante en solitario, para una concentración de inyección dada ($\chi_{\bar{s},s}$). Así mismo, la constante cinética de adsorción ($K^{ads}_{\bar{s},s}$) puede variar para cada uno de los casos, pues es de esperar que la velocidad de adsorción de surfactante sea mayor cuando no se combina con nanotecnología.

Tabla 3-2. Datos de entrada para el cálculo de la adsorción de surfactante.

$\chi_{\bar{s},s}$	$\chi^{eq}_{\bar{s},s}$	$K^{ads}_{\bar{s},s}$
-	-	-
-	-	-

3.4.12. Cambios en las propiedades del medio poroso

El mecanismo de retención de nanopartículas podría causar cambios en la porosidad del yacimiento. Esta variación se modela por medio de la ecuación 3-41 (El-amin et al., 2012),

$$\phi = \phi_0 - \delta\phi \tag{3-41}$$

donde ϕ_0 es la porosidad inicial y $\delta\phi$ es la fracción volumétrica de nanopartículas depositadas definida por:

$$\delta\phi = (\bar{n}_{s_1} + \bar{n}_{s_2})\, \varepsilon_s \frac{\rho_s}{\rho_n} \tag{3-42}$$

donde ε_s es la fracción volumétrica ocupada por la roca, ρ_s y ρ_n es la densidad de la roca y las nanopartículas, respectivamente.

La permeabilidad del medio poroso también puede verse afectada. Para este modelamiento, se considera una dependencia del cambio generado en la porosidad (Civan, 2015).

$$K = K_0 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \tag{3-43}$$

Donde K y K_0 son la permeabilidad modificada y la permeabilidad original, respectivamente.

Finalmente, el fenómeno de alteración de la humectabilidad original de la roca se modela a través del cambio en las curvas de permeabilidad relativa. Debido a que los dos procesos CEOR estudiados en esta Tesis de Maestría tiene presencia de nanomateriales, es imperativo considerar el efecto que genera la retención o adsorción de estas partículas en la condición original del medio poroso. Además, para el caso del proceso de inyección de surfactante, es fundamental considerarlo en el modelamiento ya que tiene en cuenta el efecto que genera este componente sobre las saturaciones residuales, las permeabilidades relativas y por consiguiente el desempeño de la técnica.

Para el alcance de este trabajo, se utiliza una función de interpolación de las curvas K_r antes y después de la inyección de nanofluido (ecuación 3-44). Esta función depende de la superficie específica de las nanopartículas depositadas en la superficie de la roca (El-Amin et al., 2015).

$$K_{rj} = K_{rj}^b + \left(\frac{K_{rj}^a - K_{rj}^b}{a_{sp}} \right) a_{tot} \tag{3-44}$$

Donde K_{rj}^b y K_{rj}^a son las permeabilidades relativas antes y después de la inyección del nanofluido. a_{sp} es el área superficial específica del medio poroso, la cual puede calcularse a través de la ecuación 3-45 propuesta por Hu and Huang (2017).

$$a_{sp} = 5051\phi \left(\frac{\phi}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3-45}$$

a_{tot} representa el área de superficie específica de las nanopartículas que están en contacto con el fluido. Se puede expresar como la relación área/volumen de una partícula de diámetro d, con su propia esfericidad β:

$$a_{tot} = \left(\frac{6\beta}{d} \right) \delta\phi \tag{3-46}$$

3.4.13. Modelo de Pozos

El término de fuentes y sumideros en las ecuaciones de conservación está asociado a las dinámicas de inyección y de producción en el medio poroso. En este trabajo investigativo se emplea el modelo de Peaceman el cual se basa en la ley fenomenológica de Darcy para flujo radial en pozos completamente verticales (Peaceman et al., 1978). El modelo de Peaceman ha sido un estándar industrial en la simulación numérica de yacimientos. Con la ayuda de un radio equivalente definido, el flujo de entrada o salida del fondo de pozo se calcula como proporcional a la diferencia entre la presión del fondo del pozo y la presión del bloque de la malla donde se ubica el pozo (Zhang et al., 2019). A través de la ecuación 3-47 se cuantifica la cantidad de sustancia que ingresa o que sale del volumen de control por pozos.

$$q_{\bar{i},p} = 2\pi\chi_{\bar{i},p}K_{d,av}\frac{k_{r_p}\rho_p\Delta z}{\mu_p \ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)}[P_p - P_{wf}] \tag{3-47}$$

Donde $q_{\bar{i},p}$ es la tasa de producción del componente $\bar{i}$ en la fase p, $K_{d,av}$ es la permeabilidad horizontal promedio calculada a partir de una media geométrica, Δz es el espesor del volumen de control, P_{wf} es la presión del pozo en el volumen de control, r_w es el radio del pozo, r_e es el radio de drenaje asociado al pozo.

El modelo de Peaceman define el radio de drenaje del pozo en función de la geometría del volumen de control y de su anisotropía. La ecuación 3-48 representa la estimación del radio de drenaje en el volumen de control.

$$r_e = 0{,}28\frac{\sqrt{\sqrt{\frac{k_H}{k_h}}(\Delta x_h)^2 + \sqrt{\frac{k_h}{k_H}}(\Delta x_H)^2}}{\sqrt{\sqrt[4]{\frac{k_H}{k_h}} + \sqrt[4]{\frac{k_h}{k_H}}}} \tag{3-48}$$

Donde k_H y k_h son las permeabilidades absolutas en las direcciones horizontales y Δx_H y Δx_h son las dimensiones del bloque en las direcciones horizontales.

4. Solución numérica

En este capítulo se presenta la metodología para dar solución numérica al sistema de ecuaciones descrito en el capítulo 3. La estrategia de solución numérica está compuesta por el conjunto de técnicas numéricas que permiten dar una solución aproximada al conjunto de ecuaciones gobernantes y constitutivas. Adicionalmente, se describen los pasos que facilitan la implementación de la solución en un código computacional.

4.1. Herramienta computacional DFTmp SIMULATOR

Esta Tesis de Maestría se realiza sobre la base del trabajo desarrollado por el grupo de Investigación en Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos (DFTmp), de la Universidad Nacional de Colombia. El grupo ha estado liderando la construcción de una herramienta de simulación de yacimientos con enfoque multifísico/multicomponente capaz de modelar con precisión diferentes procesos de la industria petrolera.

El trabajo de grado desarrollado por Velásquez (2019) presenta el esquema general del transporte de una especie química en el medio poroso. A través de un conjunto de cinéticas y/o transferencias de componentes, se logró acoplar a un simulador composicional/pseudocomposicional *in house* el manejo de las interacciones que surgen entre todas las fases y componentes, así como las alteraciones o modificaciones que pueden darse dentro del yacimiento. Este trabajo fue el punto de partida para la modelación de diferentes procesos como inyección de vapor y gases no condensables en yacimientos de crudo pesado (Bueno, 2019), gasodispersiones en yacimientos naturalmente fracturados para aplicaciones de recobro mejorado (Solano, 2019), mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor (Morales, 2019), transporte de material de control de pérdidas en un sistema naturalmente fracturado durante operaciones de perforación (Díez, 2019), entre otros.

Todas las investigaciones realizadas han seguido una estrategia común para dar solución numérica a los casos de interés. La Figura **4-1** muestra el esquema con la estrategia de solución general adaptada para la construcción del simulador del grupo DFTmp.

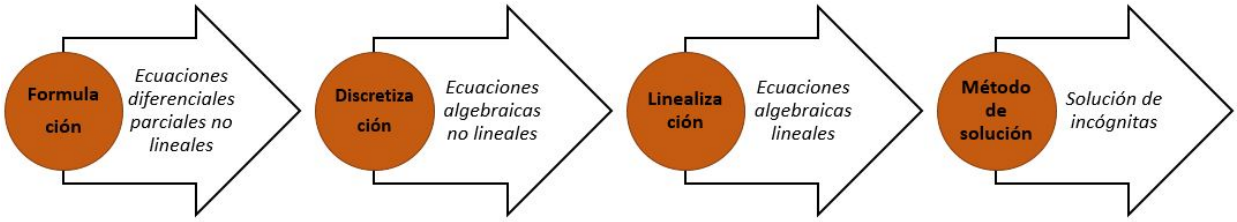

Figura 4-1. Estrategia general para la solución numérica del sistema de ecuaciones en un modelo computacional adaptado de Ertekin et al. (2001).

4.2. Discretización

Considerando que se cuenta con un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales altamente acopladas (sección 3.3), es necesario en primer lugar discretizar espacialmente las ecuaciones gobernantes. Este paso se realizó a través del método de volúmenes finitos (FVM por sus siglas en inglés). De esta manera, se transforma el conjunto de ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones algebraicas lineales a partir de dos pasos. Primero, las ecuaciones diferenciales parciales se integran y transforman en ecuaciones de equilibrio dentro de un volumen de control. Esto implica aproximar las integrales de superficie y volumen en relaciones algebraicas discretas sobre los elementos y sus superficies utilizando una cuadratura de integración de un orden de precisión específico (Díez, 2019). El resultado es un conjunto de ecuaciones semi-discretizadas. En el segundo paso, los perfiles de interpolación se eligen para aproximar la variación de las variables dentro del volumen de control y relacionar los valores de superficie de las variables con sus valores de bloque. Así, se transforma las relaciones algebraicas en ecuaciones algebraicas. Para mayor información de la estrategia de discretización a través del método de volúmenes finitos revisar el trabajo publicado por Moukalled et al. (2016).

Además, como las ecuaciones diferenciales definidas en esta Tesis de Maestría son dependientes del tiempo, es necesario discretizarlas temporalmente. Para esto se debe obtener un conjunto finito de intervalos de tiempo para los cuales se resuelven las ecuaciones. Así, para un término $F(t)$ dependiente del tiempo, su integral en un intervalo $[t, t + \Delta t]$ se puede expresar, usando el teorema del valor medio como (Velásquez, 2019):

$$\int_{t}^{t+\Delta t} F(t)dt = F_m|\Delta t| \tag{4-1}$$

donde $F_m = F(t^*)$ denota el valor promedio de la función F, con $t^* \in [t; t + \Delta t]$. Este t^* no se conoce, por tanto, se necesita una aproximación numérica para calcular tal valor promedio (Velásquez, 2019). Para el alcance de este trabajo, se adoptó un esquema completamente implícito, es decir, elección del tiempo $n + 1$ (futuro). Con lo anterior, es posible garantizar estabilidad incondicional de la solución; además, esta formulación permite el manejo de ma-

llas con heterogeneidad y anisotropía (Bueno, 2019; Solano, 2019).

El desarrollo del proceso de discretización de las ecuaciones en diferencias parciales puede observarse detalladamente en los trabajos investigativos llevados a cabo por Bueno (2019) y Solano (2019). Para este caso en particular, la expresión que representa la ecuación de conservación discretizada de los componentes petróleo, gas y agua se presenta en la ecuación 4-2, mientras que la ecuación 4-3 corresponde a la expresión general de la ecuación de conservación discretizada de las especies químicas polímero, surfactante y nanopartículas.

$$\frac{V_b\phi}{\Delta t}\Delta t\left[\phi S_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\right]_\Omega-\sum_{pb=1}^{n_{pb}}\left[T_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\Delta\Phi_p\right]_\Omega-\rho_p\chi_{\bar{i},p}q_p=0 \tag{4-2}$$

$$\frac{V_b\phi}{\Delta t}\Delta t\left[\phi S_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\right]_\Omega-\sum_{pb=1}^{n_{pb}}\left[T_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\Delta\Phi_p\right]_\Omega-\rho_p\chi_{\bar{i},p}q_p=\dot{m}_{\bar{i},p1\to p2} \tag{4-3}$$

donde V_b es el volumen del bloque, Δt es el paso del tiempo, T es la transmisibilidad y Ω representa el espacio de simulación (volumen de control). La transmisibilidad se define a través de la ecuación 4-4.

$$T_p=G_p\frac{k_p}{\mu_p} \tag{4-4}$$

donde G_p es un factor de forma que depende del sistema coordenado de la malla (cartesiano o cilíndrico).

4.3. Método de solución

El sistema de ecuaciones algebraico que aproxima a la formulación matemática del modelo se presenta a continuación.

4.3.1. Ensamble de ecuaciones y variables de solución

El sistema de ecuaciones diferenciales involucra la inclusión de las ecuaciones algebraicas no lineales relacionadas con la conservación de la cantidad de sustancia de componentes y del volumen del yacimiento, así como las ecuaciones que modelan la producción o inyección en los pozos (Solano, 2019). Para las ecuaciones de yacimiento, se plantea una función vectorial de residuales ($\overrightarrow{R}_{yac}$) que contiene las incógnitas resueltas ($\overrightarrow{x}_{yac}$) de las ecuaciones de conservación obtenidas a partir de las expresiones 4-2 y 4-3.

$$\overrightarrow{x}_{yac}=[P_o,S_w,S_g,\chi_{\bar{p},w},\chi_{\bar{p},s},\chi_{\bar{s},w},\chi_{\bar{s},o},\chi_{\bar{s},s},\chi_{\bar{n},o},\chi_{\bar{n},w},\chi_{\bar{n},s_1},\chi_{\bar{n},s_2}] \tag{4-5}$$

$$\overrightarrow{R}_{yac} = \left[R_{P_o}, R_{S_w}, R_{S_g}, R_{\chi_{\bar{p},w}}, R_{\chi_{\bar{p},s}}, R_{\chi_{\bar{s},w}}, R_{\chi_{\bar{s},o}}, R_{\chi_{\bar{s},s}}, R_{\chi_{\bar{n},o}}, R_{\chi_{\bar{n},w}}, R_{\chi_{\bar{n},s_1}}, R_{\chi_{\bar{n},s_2}}\right] \quad (4\text{-}6)$$

Los pozos también pueden generar ecuaciones adicionales en el sistema global. El término de fuentes y sumideros depende de las condiciones de presión, temperatura, composición y presión de fondo de pozo llevada a la profundidad de cada bloque b (Bueno, 2019). Si la condición de producción y/o inyección es bajo una presión de fondo de pozo P_{wf} fija, los términos de fuentes y sumideros pueden ser calculados directamente con la ecuación 3-47 (Bueno, 2019). De otro lado, si el pozo opera a condición de tasa de inyección y/o producción constante, es necesario acoplar una ecuación de pozo al sistema global. Esto se debe a que las condiciones de cada perforado pueden ser diferentes (Bueno, 2019). De esta manera se presenta a continuación el vector de incógnitas para n_w pozos ($\overrightarrow{x}_{pozos}$) y sus residuales ($\overrightarrow{R}_{pozos}$), para una condición de operación a caudal constante.

$$\overrightarrow{x}_{pozos} = [P_{wf,1}, P_{wf,2}, P_{wf,3}, P_{wf,n_w}] \quad (4\text{-}7)$$

$$\overrightarrow{R}_{pozos} = \left[R_{P_{wf,1}}, R_{P_{wf,2}}, R_{P_{wf,3}}, R_{P_{wf,n_w}}\right] \quad (4\text{-}8)$$

4.3.2. Esquema de linealización

Una vez definida la función de residuales del sistema y el vector de solución, se plantea un esquema que permita linealizar el conjunto de ecuaciones discretizadas. Para el alcance de esta Tesis de Maestría se adopta el método de Newton-Raphson (Burden and Faires, 2002; Kelley, 2003; Stoer and Bulirsch, 2013), el cual se basa en una aproximación resultante del truncamiento de la serie Taylor correspondiente a la función de residuales. A partir de este método se solucionan problemas del tipo $A\ \Delta\vec{x} = \vec{b}$, donde $\Delta\vec{x}$ es el vector de interés de la solución. En la Figura **4-2** se observan los valores de una variable primaria X en un tiempo actual n, y un tiempo futuro $n+1$. El objetivo del método es aproximarse al valor de la variable x en el tiempo $n+1$, a partir de las iteraciones $v+1$, las cuales se estiman a partir de la información de la iteración anterior v. En cada iteración se resuelve el incremento ΔX, y se suma al valor de la variable x a la iteración v (García, 2016). De esta manera, la aproximación es estimada como sigue:

$$X^{n+1,v+1} \cong X^{n+1,v} + \Delta X^{n+1,v+1} \quad (4\text{-}9)$$

Reemplazando la expresión $A\ \Delta\vec{x} = \vec{b}$ por la información de este estudio se tiene lo siguiente. El vector $\vec{x}$ lo conforma las variables primarias señaladas en la sección 4.3.1, es decir, la presión de la fase oleica, la saturación de las fases acuosa y volátil y las concentraciones de polímero, surfactante y nanopartículas en las fases con las que interactúan. El vector $\vec{b}$ es el negativo de las funciones residuales, las cuales se obtienen a partir de las expresiones discretas presentadas en las ecuaciones 4-2 y 4-3. Por consiguiente, para los componentes modelados

en equilibrio (aceite, gas, agua) corresponde la ecuación 4-10 mientras que para las especies químicas de interés (polímero, surfactante, nanopartículas) se relaciona la ecuación 4-11.

$$\overrightarrow{R}_{\bar{i},p} = \frac{V_b\phi}{\Delta t}\Delta t\left[\sum_{p=1}^{n_p}\phi S_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\right]_\Omega - \sum_{f=1}^{n_f}\left[\sum_{p=1}^{n_p}T_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\Delta\Phi_p\right]_\Omega - \sum_{p=1}^{n_p}\rho_p\chi_{\bar{i},p}q_p = 0 \tag{4-10}$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{R}_{\bar{i},p} = \frac{V_b\phi}{\Delta t}\Delta t\left[\sum_{p=1}^{n_p}\phi S_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\right]_\Omega - \sum_{f=1}^{n_f}\left[\sum_{p=1}^{n_p}T_p\rho_p\chi_{\bar{i},p}\Delta\Phi_p\right]_\Omega - \\ \sum_{p=1}^{n_p}\rho_p\chi_{\bar{i},p}q_p - \dot{m}_{\bar{i},p_1\to p_2} = 0\end{aligned} \tag{4-11}$$

Finalmente, la matriz A es el conjunto de derivadas de las funciones residuales con respecto a las variables primarias en la iteración v. Este conjunto de derivadas se denomina matriz jacobiana o jacobiano y es denotado como J.

$$J_{ij} = \frac{\partial\overrightarrow{R}_i^v}{\partial\overrightarrow{X}_j^{\,v}} \tag{4-12}$$

Las derivadas planteadas en los elementos del jacobiano se calculan numéricamente bajo un esquema de diferenciación progresiva (Solano, 2019). De esta manera, es posible acoplar nuevas ecuaciones que correspondan al modelamiento de otro tipo de procesos (Bueno, 2019). Por lo tanto, la entrada a la matriz jacobiana se aproxima como:

$$\frac{\partial\overrightarrow{R}_i^v}{\partial\overrightarrow{X}_j^{\,v}} = \frac{\overrightarrow{R}_i(\overrightarrow{X}_j^{\,v}+\xi) - \overrightarrow{R}_i(\overrightarrow{X}_j^{\,v})}{\xi} \tag{4-13}$$

donde ξ es un incremento de la variable $\overrightarrow{X}_j^{\,v}$, entre menor sea ξ, más exacta es la derivada numérica.

4.3.3. Solución lineal

Luego de obtener el sistema de ecuaciones lineales, se propone un método iterativo para aproximar su solución. En primera instancia, se realiza un precondicionamiento de la matriz jacobiana mediante factorización LU incompleta y posteriormente se emplea el método de Mínimos Residuales Generalizados Flexible (FGMRES por sus siglas en inglés) (Solano, 2019). Para el desarrollo de esta Tesis de Maestría se empleó la librería numérica MKL (Math Kernel Library) de Intel para encontrar la solución numérica del sistema.

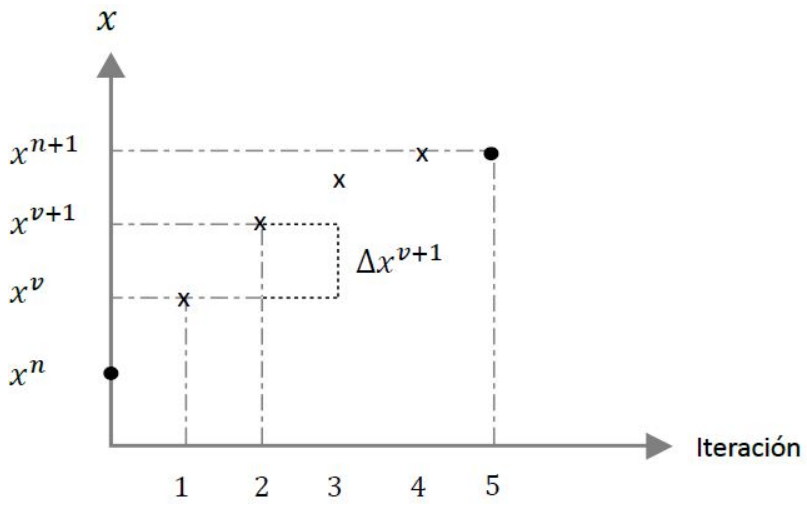

Figura 4-2. Esquema de linealización a través del método de Newton-Raphson tomado de Díez (2019).

4.3.4. Implementación computacional

La implementación del modelo propuesto en esta investigación se realizó sobre una herramienta de simulación numérica de yacimientos programada en lenguaje FORTRAN 2008, y acoplado a la herramienta DFTmp SIMULATOR perteneciente al grupo de Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos de la Universidad Nacional de Colombia. Teniendo en cuenta su flexibilidad y versatilidad, es posible simular diferentes casos que involucren la inyección de polímero y surfactante en conjunto con nanopartículas, bajo un modelo de fluidos tipo *black oil* o composicional.

El esquema general de la solución considerando la estrategia planteada en las anteriores secciones, se muestra en la Figura **4-3**. El diagrama de flujo del proceso global de simulación se divide en 5 etapas. A continuación se presenta una breve descripción de cada una. Adicionalmente, en el Apéndice B se presenta el Algoritmo 1 con la estrategia de solución más detallada.

Lectura de datos: Es el paso previo al inicio de la simulación. La elección del tipo de modelo de fluidos adaptado para el caso de estudio implica un cambio en la cantidad y tipo de datos que se ingresan. La herramienta DFTmp SIMULATOR requiere como datos de entrada las características de la simulación (sistema de unidades, tipo de modelo de fluidos, etc.), las propiedades de los fluidos de yacimiento, datos de la interacción roca/fluido, las propiedades petrofísicas del yacimiento, condiciones iniciales del sistema, control numérico, condiciones de operación de los pozos, tiempos de impresión, toda la información requerida para el modelamiento de las especies químicas (polímero, surfactante, nanopartículas).

Dimensionamiento e inicialización de arreglos y vectores de trabajo: En esta etapa se dimensionan los arreglos y los vectores de trabajo (creación de malla). Su tamaño depende del número de bloques y las incógnitas del sistema. Posteriormente los arreglos se inicializan según las condiciones iniciales que caracteriza el sistema (saturaciones, presiones, composiciones, etc.), ya sea que se ingresen de manera directa o se decida realizar la distribución utilizando efectos gravitacionales y capilares de los fluidos.

Solución numérica: Es el paso más importante ya que se forma y resuelve el sistema de ecuaciones. A través del criterio de convergencia y el balance de materiales se verifica que los resultados obtenidos son consistentes matemática y físicamente. Durante el ciclo de solución, es posible obtener cambios muy grandes en las incógnitas primarias entre cada iteración. Cuando se superan las tolerancias establecidas, el programa recorta el paso del tiempo y reinicia la solución numérica sobre un nuevo intervalo de tiempo, re-calculando el sistema de ecuaciones (vector de incógnitas).

Impresión de resultados: Se imprime información de yacimiento y de pozos para todos los tiempos de simulación asignados. La información de yacimiento corresponde a presiones de las fases, concentraciones de los componentes y saturaciones. Para cada uno de los pozos se imprimen la presión de fondo fluyente, las tasas de flujo de cada fase, las concentraciones de las especies químicas en los fluidos inyectados o producidos, los volúmenes de fase acumulados.

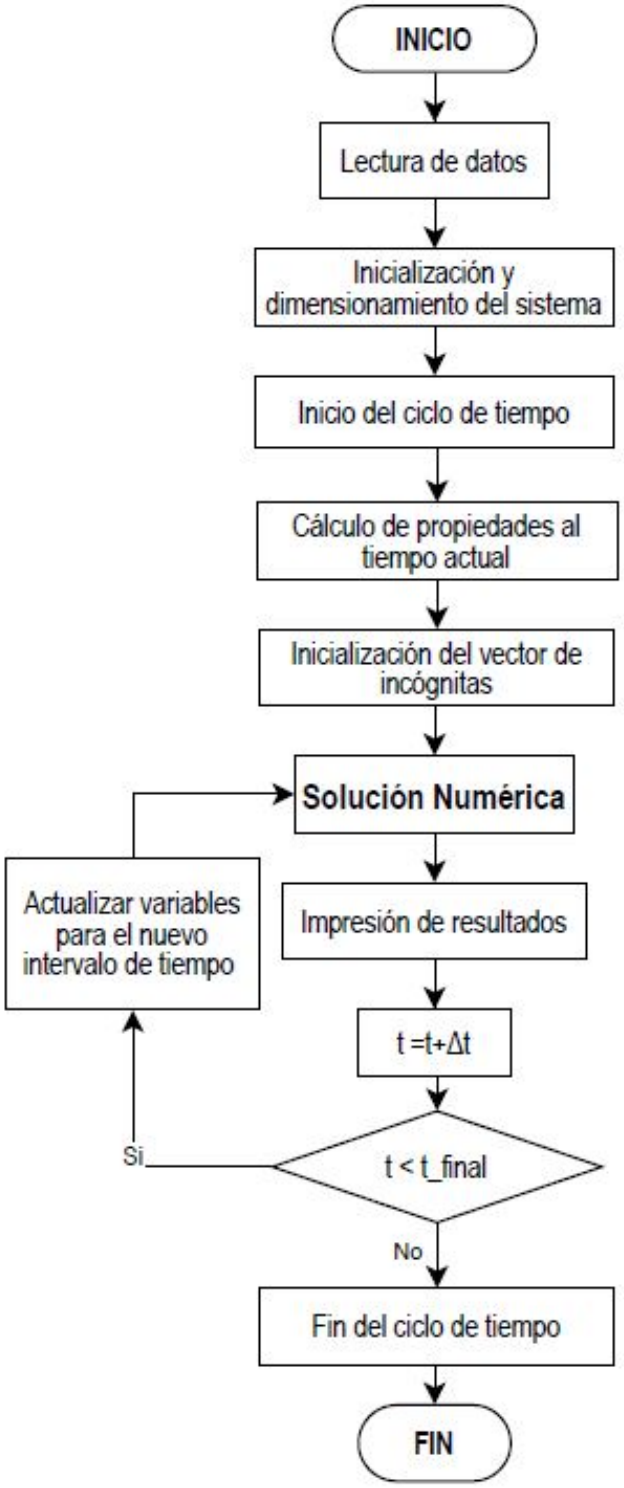

Figura 4-3. Diagrama de flujo de la solución general implementada en el modelo computacional.

5. Validación y Resultados

En este capítulo se presentan todos los resultados obtenidos con la herramienta de simulación desarrollada en esta investigación. El modelo computacional fue puesto a prueba comparando los resultados con los reportados en pruebas experimentales, literatura especializada y/o simuladores comerciales. De esta forma se demuestra la validez del modelo numérico, especialmente los módulos relacionados con el transporte y transferencia de componentes químicos en el medio poroso. Posteriormente, se llevaron a cabo algunas simulaciones a escala de yacimiento con el fin de evaluar el impacto de utilizar la nanotecnología con los dos procesos CEOR estudiados en esta Tesis de Maestría. Los resultados entregados por la herramienta DFTmp SIMULATOR se visualizan a través del software de código abierto ParaView el cual soporta la escritura de archivos de datos en formato VTK (Ahrens et al., 2005; Schroeder et al., 2006).

5.1. Estrategia de validación

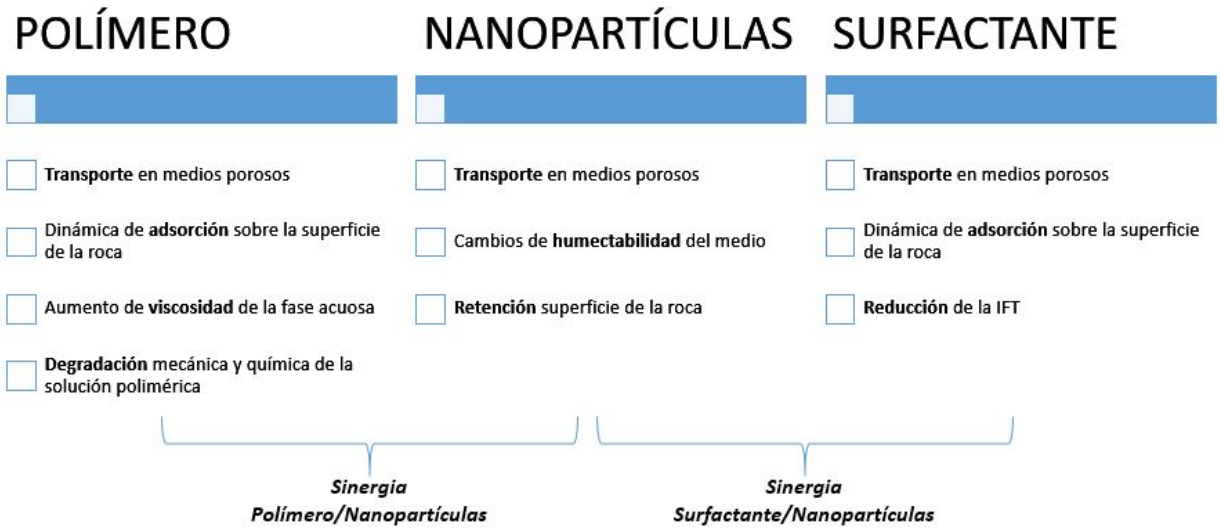

Figura 5-1. Fenómenos/mecanismos identificados para la validación de la herramienta de simulación propuesta.

Con el objetivo de garantizar un trabajo eficiente, se identificaron los principales fenómenos y/o mecanismos necesarios de validar para cada uno de los componentes químicos de

interés (ver Figura **5-1**). Inicialmente, se comprobó la capacidad de la herramienta DFTmp SIMULATOR para modelar cada mecanismo de manera individual. Posteriormente, se consideró el efecto grupal para cada una de las especies químicas. Finalmente, una vez estaban verificados todos los fenómenos del componente polímero, surfactante y nanopartículas, se plantearon las respectivas sinergias polímero/nanopartículas y surfactante/nanopartículas.

El siguiente paso fue proceder con la validación a través de tres fuentes de información disponibles. Datos experimentales reportados en literatura especializada; información experimental reportada por los grupos de investigación Fenómenos de Superficie Michael Polanyi y Yacimientos de Hidrocarburos de la Universidad Nacional de Colombia en el marco del Programa Nacional del cual surge esta investigación; y algunos de los casos fueron montados en el simulador comercial Stars de CMG (Computer Modeling Group LTD, 2017).

5.2. Validación del modelo

A continuación se presentan los resultados de validación para cada uno de los componentes químicos de interés en el desarrollo de esta Tesis de Maestría.

5.2.1. Validación modelo de fluidos

En el Apéndice A se presentan los resultados de simulación obtenidos con DFTmp SIMULATOR y los reportados por el proyecto comparativo 2 de la *Society of Petroleum Engineers* (Weinstein et al., 1986). De esta forma se valida el modelo de fluidos incorporado en la herramienta. Asimismo se demuestra su versatilidad para simular procesos sencillos (producción natural de un yacimiento con un pozo productor) así como técnicas avanzadas como las estudiadas en esta Tesis de Maestría (inyección de nanofluidos como técnica EOR).

5.2.2. Validación módulo nanopartículas

Los fenómenos de transporte y retención de nanopartículas sobre la superficie de la roca se validaron a través del estudio reportado por Li et al. (2015). La metodología consistió en ajustar los parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo para replicar el comportamiento de las curvas obtenidas por Li et al. (2015). Los investigadores realizaron experimentos de transporte de nanopartículas para estudiar el comportamiento de la retención o depositación de nanopartículas en medios porosos. Los experimentos se llevaron a cabo en núcleos con humectabilidad preferencial al agua, inyectando diferentes nanofluidos variando la concentración y tipo de nanopartículas. Aunque los autores también llevaron a cabo pruebas para medir el índice de humectabilidad de los núcleos antes y después de la inyección de los nanofluidos, el mecanismo de alteración de mojabilidad se validará más adelante cuando se muestren los resultados de la técnica de inyección de surfactante.

Tabla 5-1. Condiciones operativas y propiedades núcleo/fluidos de la prueba experimental reportados por Li et al. (2015).

Parámetro	Valor reportado
Porosidad (-)	0.183
Diámetro (cm)	3.83
Longitud (cm)	8.0
Permeabilidad (mD)	316
Saturación de agua (-)	1.0
Tasa de inyección de fluido (mL/min)	2.0
Concentración de nanopartículas inyectadas(mg/L)	2000-5000

El caso de simulación consiste en la inyección de cuatro volúmenes porosos (VP) de nanofluido seguido de cuatro VP de salmuera. De esta manera, se comparan los datos de las curvas de concentración de nanopartículas en el efluente con los obtenidos a través del modelo de doble sitio activo programado en la herramienta DFTmp SIMULATOR. La Tabla **5-1** presenta las principales condiciones operativas y las propiedades del núcleo y de los fluidos.

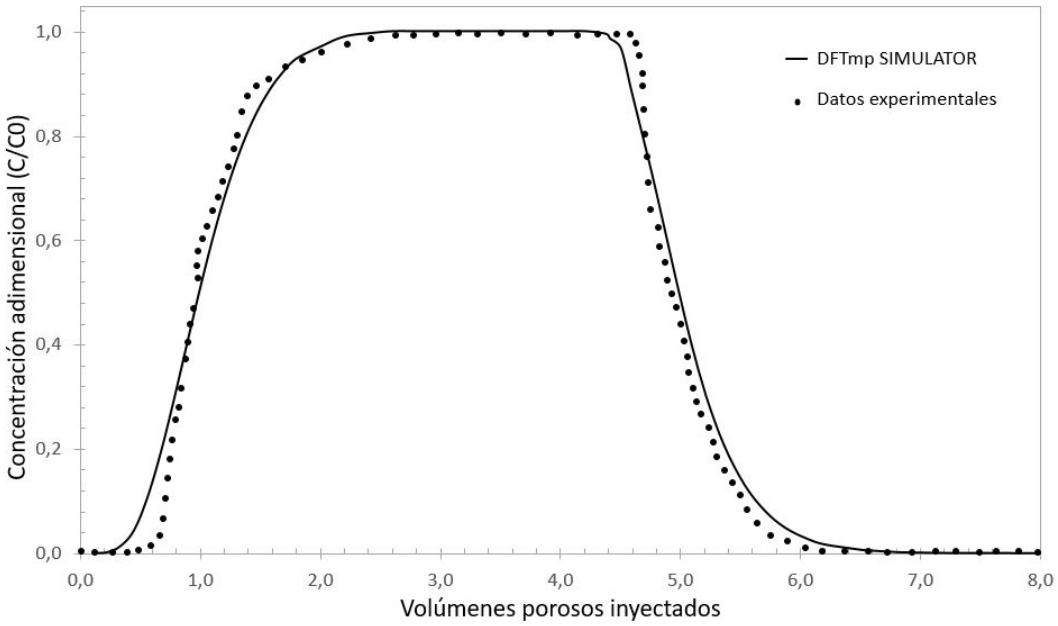

Figura 5-2. Comparación datos de concentración de trazador en el efluente reportados por Li et al. (2015) y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR.

Inicialmente se presentan los resultados de validación para la inyección del trazador utilizado en la prueba. Como se observa en la Figura **5-2**, hay muy buena correspondencia entre los datos de simulación y los experimentales. Se obtuvo un error absoluto promedio de 2.78 %.

En cuanto a la inyección de nanopartículas Li et al. (2015) llevó a cabo varios casos de estudio. Para el alcance de esta Tesis de Maestría se valida el fenómeno de retención y removilización replicando la información de las curvas reportadas de inyección de nanopartículas hidrofílicas de sílice coloidal, a dos concentraciones diferentes (2000 y 5000 mg/L).

La Figura **5-3** muestra los ajustes de concentración de nanopartículas de dos pruebas experimentales realizados con la herramienta DFTmp SIMULATOR. De acuerdo a esta información, el modelo numérico propuesto en esta investigación es capaz de reproducir con precisión aceptable el transporte y retención de nanomateriales en medios porosos. En resumen, se obtuvo un error absoluto promedio de 4.44 % y 4.31 % para el caso de inyección de 2000 mg/L y 5000 mg/L de nanopartículas, respectivamente.

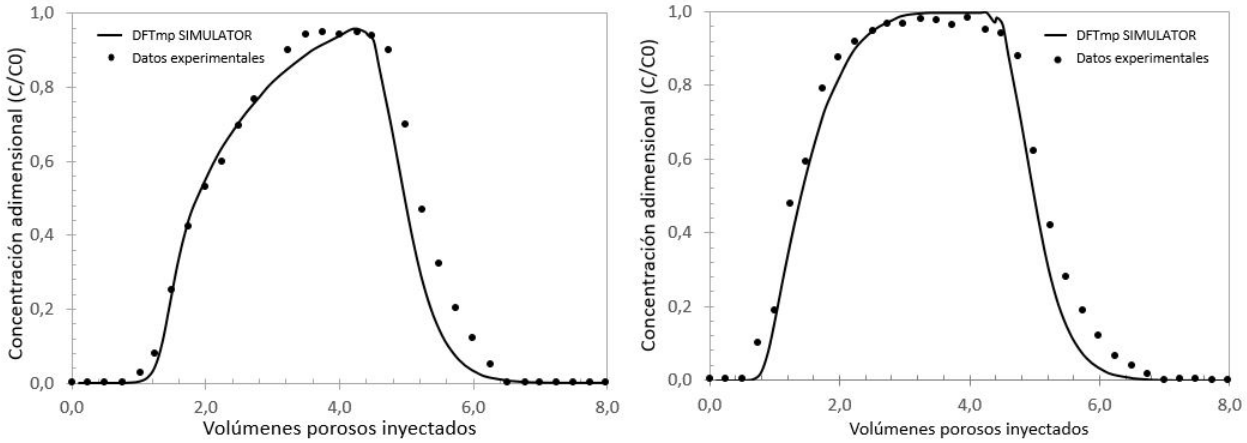

Figura 5-3. Comparación datos de concentración de nanopartículas en el efluente reportados por Li et al. (2015) y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR. Izquierda: inyección de 2000 mg/L. Derecha: inyección de 5000 mg/L.

En la Tabla **5-2** se presentan los valores ajustados de los parámetros cinéticos de la retención superficial irreversible, reversible y el coeficiente de arrastre. Así mismo, los valores de la retención máxima de nanopartículas en los sitios activos 1 y 2.

Tabla 5-2. Parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo ajustados para replicar la prueba experimental reportada por Li et al. (2015).

Parámetro	**Valor ajustado**
K_{irr} (seg^{-1})	9.40e-03
K_{ra} (seg^{-1})	3.11e-03
K_{rd} (seg^{-1})	2.00e-05
$\chi_{\bar{n},s_1(max)}$ (g/g)	5.26e-05
$\chi_{\bar{n},s_2(max)}$ (g/g)	1.45e-04

5.2.3. Validación módulo polímeros

Para comprobar que el modelo de simulación propuesto en esta investigación tiene en cuenta los mecanismos físicos principales de un proceso CEOR con polímeros, se replicó el experimento a nivel de laboratorio reportado por Seright et al. (2018). El objetivo de la prueba experimental fue evaluar el desplazamiento de petróleo en función de la viscosidad de diferentes soluciones de polímero inyectadas. Los estudios de laboratorio se realizaron en núcleos del yacimiento *Cactus Lake* de Canadá. Las características de los fluidos de yacimiento son complejas ya que se trataba de un petróleo extrapesado, con una viscosidad entre 990 y 1610 cP. Además, presentaba una mojabilidad preferencial al petróleo. Sin embargo, los resultados de producción acumulada de petróleo mostraron que la inyección de polímeros como técnica CEOR era una opción acertada.

El caso de simulación se planteó lo más parecido posible al protocolo experimental llevado a cabo por Seright et al. (2018). De esta manera, se inyectó 1.5 VP de agua y posteriormente 10.3 VP de solución polimérica. Mediante este planteamiento no solamente se pone a prueba la capacidad de la herramienta DFTmp SIMULATOR para modelar procesos de inyección de polímero, sino también inyección de solo agua (*waterflooding*). Las características del núcleo y las principales propiedades de los fluidos y del experimento se presentan en las Tablas **5-3** y **5-4**, respectivamente.

Tabla 5-3. Principales propiedades del núcleo utilizado en la prueba experimental reportada por Seright et al. (2018).

Parámetro	Valor reportado
Porosidad (-)	0.326
Diámetro (cm)	3.81
Longitud (cm)	6.593
Permeabilidad al petróleo (mD)	229
Saturación de agua (-)	0.15

Tabla 5-4. Principales propiedades de fluidos y parámetros operacionales reportados por Seright et al. (2018).

Parámetro	Valor reportado
Densidad del petróleo (g/cc)	0.960
Tensión interfacial petróleo/salmuera (mN/m)	7.43
Peso molecular del polímero (g/mol)	$21x10^6$
Concentración de polímero (mg/L)	1650
Tasa de inyección de fluidos (mL/min)	0.2413

Para verificar la idoneidad de los resultados entregados por el modelo propuesto en esta Tesis de Maestría, se decidió montar el mismo caso de estudio en el simulador comercial *Stars* de CMG (Computer Modeling Group LTD, 2017). Se trató de conservar la mayor cantidad de parámetros de simulación similares en las dos herramientas computacionales para así garantizar representatividad al momento de realizar la comparación.

La Figura **5-4** muestra la comparación de los resultados de simulación con los datos experimentales reportados por Seright et al. (2018). Como se observa, las estimaciones realizadas en el simulador comercial son casi iguales a las obtenidas con el modelo propuesto en esta investigación. En general, hay una correspondencia aceptable entre las predicciones de *Stars* y DFTmp SIMULATOR respecto a la información de validación. De esta manera, es posible asegurar que la herramienta propuesta es capaz de simular procesos de inyección de agua e inyección de polímeros en medios porosos con un grado de precisión aceptable.

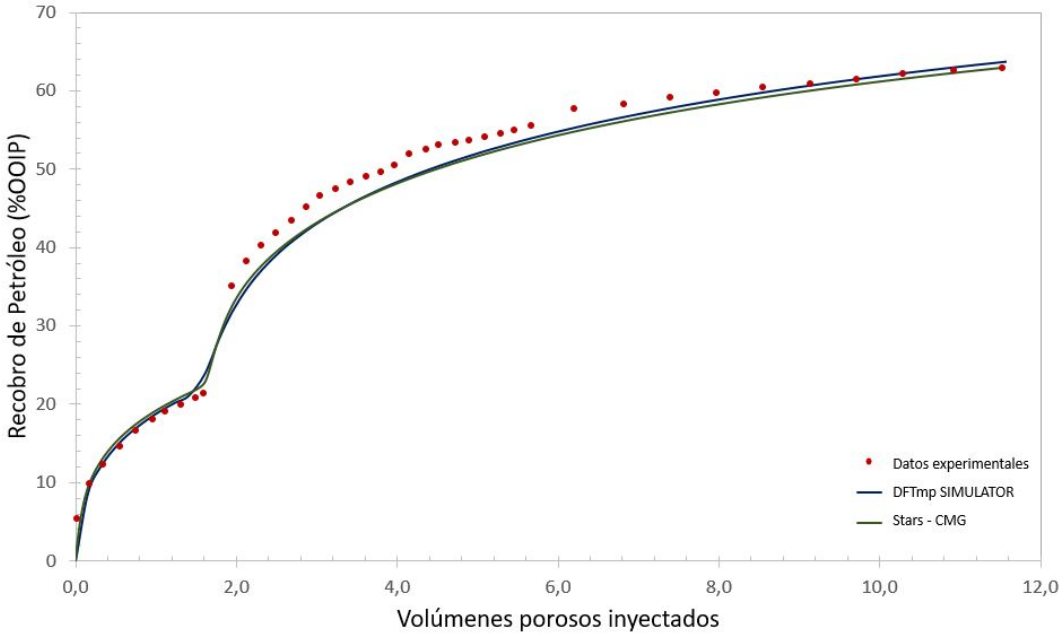

Figura 5-4. Comparación datos de recobro de petróleo obtenidos con el simulador comercial Stars-CMG, la herramienta DFTmp SIMULATOR y reportados por Seright et al. (2018).

5.2.4. Estudio de la sinergia entre polímero y nanopartículas

Para evaluar el mejoramiento del desempeño de un proceso de inyección de polímeros por presencia de nanopartículas, se plantearon diferentes casos de simulación. Como escenario base se tomó el caso presentado en la sección anterior (Validación módulo polímeros).

Teniendo en cuenta los resultados experimentales reportados por Giraldo et al. (2017) y Hu et al. (2017), dos mecanismos deben ser considerados al momento de evaluar el efecto de agregar nanopartículas en una solución polimérica: la adsorción de polímeros sobre la superficie de las nanopartículas y el incremento de la viscosidad por la presencia de éstas (sección 3.4.10). Dependiendo de las condiciones experimentales, agregar nanopartículas a una solución de polímero puede aumentar significativamente la viscosidad de la fase acuosa (Giraldo et al., 2017; Hu et al., 2017). Además, la adsorción de polímero sobre nanopartículas es un proceso irreversible y la cantidad adsorbida está relacionada con el método de adición de los materiales y otros parámetros operacionales (Giraldo et al., 2017).

La metodología adoptada para estudiar la sinergia entre las dos especies químicas se muestra en la Figura **5-5**. Como se detalló en el Capítulo 3, la ecuación 3-40 tiene en cuenta el nivel de adsorción de moléculas de polímero sobre la superficie de nanopartículas. Para los siguientes casos de estudio se asume que el factor de frecuencia de degradación química es cero para el polímero que interactúa con los nanomateriales. Además, se consideran los siguientes escenarios de evaluación: solo 10 % de las moléculas de polímero logran el fenómeno de adsorción y, como caso contrario, casi la totalidad de polímero (90 %) interactúa con las nanopartículas. El incremento de la viscosidad (modelado a través de la ecuación 3-39) solamente requiere fijar un factor incremental. Para los casos de estudio se establecerán tres opciones: aumento de 10 %, 20 % y 30 % de la viscosidad original de la solución polimérica como efecto del contenido de nanopartículas.

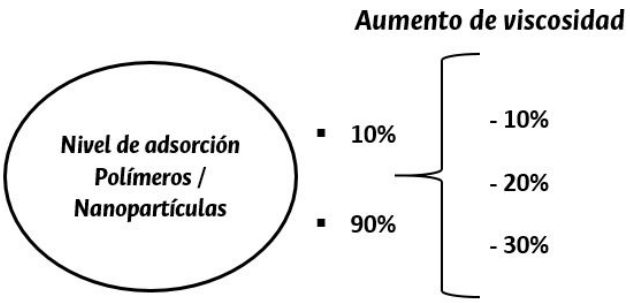

Figura 5-5. Metodología para la evaluación de la sinergia entre polímero y nanopartículas.

Inicialmente se evaluará el impacto de la sinergia polímero/nanopartículas sobre la recuperación acumulada de petróleo. Todas las condiciones operacionales reportadas en la sección 5.2.3, se conservaron para este ejercicio. La única diferencia es que para los seis casos de simulación se planteó la inyección de 3000 mg/L de nanopartículas. Los resultados son presentados en la Figura **5-6**. Los ejes de las gráficas se modificaron para considerar únicamente la parte correspondiente a la inyección combinada de polímero y nanopartículas.

Todas las predicciones de la herramienta de simulación indicaron que el recobro acumulado de petróleo de los casos que combinan polímero y nanopartículas como técnica CEOR son

mayores que los de inyección tradicional de polímero. Teniendo en cuenta que el factor de recuperación final para el caso de sólo polímero es de 62 %, se observan aumentos de este valor entre 4 % y 9 % aproximadamente. Para el escenario de simulación que consideró tan sólo un 10 % de adsorción de ambos componentes químicos (**5-6**-izquierda) se lograron incrementos en el factor de recobro de aceite de 4.50 %, 6.50 % y 8.40 % para los casos de aumento de viscosidad de 10 %, 20 % y 30 %, respectivamente. Mientras que para el escenario optimista que fija el nivel de adsorción en 90 % (**5-6**-derecha) se obtuvo aumentos de 4.80 %, 6.74 % y 8.80 % en el factor de recobro final para las sensibilidades de 10 %, 20 % y 30 % de capacidad de aumento de viscosidad.

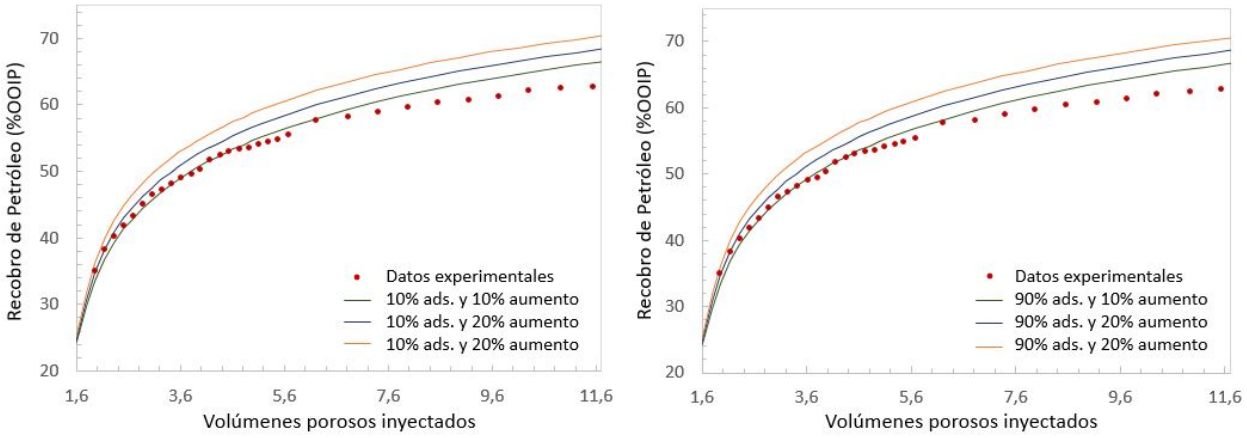

Figura 5-6. Comparación de las predicciones del factor de recobro de petróleo de un proceso de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas.

A partir de los resultados de la Figura **5-6** se puede analizar que no hay diferencias significativas entre las predicciones que consideran sólo 10 % de adsorción de polímero sobre la superficie de las nanopartículas y el caso que considera una interacción casi que completa entre las dos especies químicas. Esto puede explicarse por las características del caso de simulación, ya que a nivel de núcleo los tiempos de ejecución son cortos en comparación a un caso tipo yacimiento. Para este ejercicio en particular, la simulación correspondiente a los 10.3 VP equivale a 1200 minutos aproximadamente. De esta forma, se podría asegurar que el aumento de viscosidad generado por presencia de nanopartículas es el mecanismo de mayor impacto para los casos de evaluación a nivel de núcleo.

El segundo mecanismo a considerar, es decir la adsorción de polímero sobre la superficie de las nanopartículas, afecta directamente la estabilidad del polímero a lo largo del tiempo. Por lo tanto se espera que la degradación disminuya a medida que los polímeros interactúan con las nanopartículas. Más adelante se presentarán casos de inyección de polímero a escala de yacimiento simulados a través de DFTmp SIMULATOR. De esta manera se podrá determinar la capacidad de la herramienta para evaluar el desempeño de este proceso CEOR de

acuerdo al nivel de adsorción que logre generarse entre los dos químicos.

Finalmente, se evalúa otra propiedad importante con el objetivo de verificar la capacidad del modelo numérico desarrollado para evaluar con criterio los procesos de recobro estudiados en esta investigación. La concentración efectiva de polímero disminuye por las dinámicas de adsorción sobre la roca y los distintos procesos de degradación, por lo tanto, la viscosidad de la fase acuosa puede verse afectada. En la Figura **5-7** se muestran los perfiles de concentración de polímero a lo largo del núcleo para el caso que no considera adición de nanopartículas y para 3 casos a los que se les agrega 3000 mg/L de nanopartículas, considerando diferentes porcentajes de adsorción o interacción con las moléculas de polímero (40 %, 60 % y 75 %).

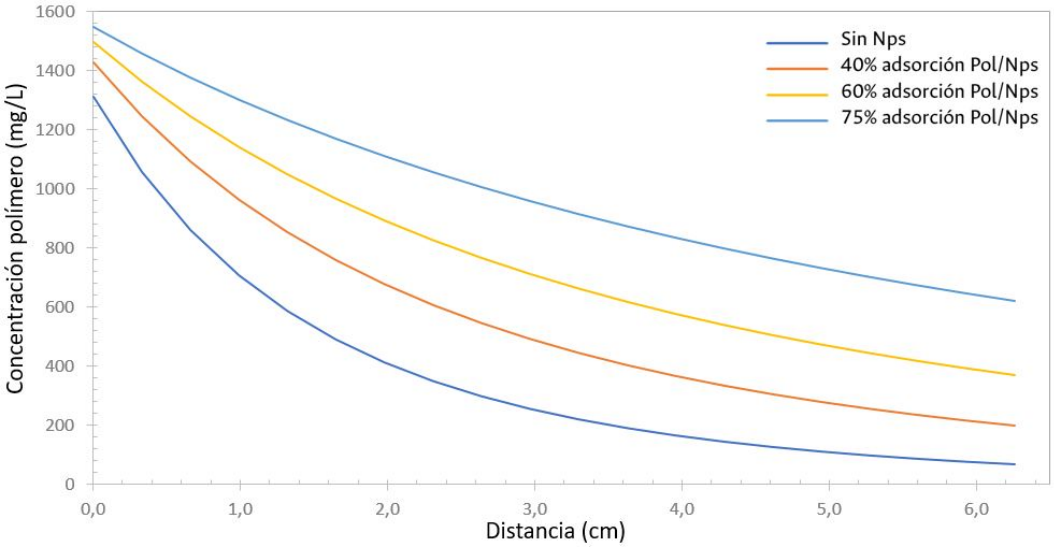

Figura 5-7. Perfil de concentración de polímero en el núcleo para procesos de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas.

Los resultados de la Figura **5-7**, indican que a medida que la adsorción de polímero sobre la superficie de los nanomateriales es mayor, más se conserva la concentración de polímero en toda la longitud del núcleo. Cuando la adsorción es menor, la reducción de la concentración de polímero a lo largo del núcleo es mayor. Todos los casos de simulación que incluyeron presencia de nanotecnología se encuentran por encima del comportamiento de la inyección de solo polímero, lo cual es un indicativo de la ventaja de incluir nanopartículas en este tipo de procesos EOR. Según estos resultados, el proceso tradicional presenta una pérdida severa de concentración de polímero de 94 % aproximadamente entre la entrada y la salida del núcleo. Para el caso en el que 40 % de las moléculas de polímero se adsorbe sobre las nanopartículas, la pérdida de concentración del polímero fue de 83 %. Cuando el mecanismo de adsorción es el mejor posible entre los evaluados -75 %- la pérdida de concentración de polímero fue de solo 57 %.

Tomando en cuenta los resultados de todos los escenarios evaluados en esta sección, se infiere que barridos macroscópicos más eficientes se podrían lograr cuando procesos de inyección de polímero se combinan con nanotecnología. En consecuencia, la herramienta de simulación desarrollada en esta Tesis muestra la habilidad de esta novedosa técnica CEOR para reducir la relación de movilidad entre las fases y garantizar un frente de desplazamiento uniforme, así mismo, la recuperación de hidrocarburos es favorablemente impactada.

5.2.5. Validación módulo surfactantes

Para verificar que el modelo de simulación propuesto tiene en cuenta los fenómenos y mecanismos presentes en un proceso de inyección de surfactante, se replicaron varias pruebas experimentales realizadas por los grupos de investigación Fenómenos de Superficie Michael Polanyi y Yacimientos de Hidrocarburos de la Universidad Nacional de Colombia.

Las siguientes propiedades fisicoquímicas fueron reportadas de laboratorio: concentración micelar crítica (CMC) entre 1000 y 1500 mg/L, tensión interfacial del sistema agua/petróleo condición original 12.1 mN/m y después de la inyección de surfactante 0.80 mN/m, número capilar $3.12e^{-2}$, salinidad óptima de 500 mg/L y las mediciones de balance hidrofílico-lipofílico (HLB) indicaron que presenta características hidrofílicas. La clasificación del surfactante según la naturaleza de su grupo iónico no se conoce debido a que las compañías que aportaron los materiales no entregaron toda la información. Se cree que el surfactante empleado en las pruebas de laboratorio es producto de una mezcla de varios componentes. Sin embargo, puede considerarse que tiene tendencia a ser un surfactante tipo aniónico, ya que corresponde al grupo más utilizado en procesos EOR porque exhiben una adsorción relativamente baja en rocas areniscas cuya carga superficial es negativa (Sheng, 2010).

Tabla 5-5. Principales propiedades del núcleo utilizado en las pruebas de inyección de surfactante.

Parámetro	Valor reportado
Porosidad (-)	0.21
Diámetro (cm)	3.8
Longitud (cm)	7.7
Permeabilidad absoluta (mD)	440

Inicialmente se valida el mecanismo de adsorción de surfactante sobre la superficie de la roca. Los casos de simulación se plantearon de tal forma que representen los procesos experimentales que se llevaron a cabo. Para este primer alcance, el montaje consistió en la inyección continua de surfactante y trazador durante 257 minutos, aproximadamente. Las características del núcleo se presentan en la Tabla **5-5**. Los datos de fluidos reportados para las pruebas de adsorción dinámica son: saturación del núcleo con 100 % agua, 1000 mg/L de

trazador (1 % KCl) y 2000 mg/L de concentración de surfactante.

La Figura **5-8** muestra los resultados de la reproducción de las pruebas de adsorción de surfactante. Se verifica nuevamente la habilidad de este modelo de simulación para realizar el seguimiento a trazadores en medios porosos. La correspondencia entre los datos experimentales y las predicciones de la herramienta DFTmp SIMULATOR son aceptables, ya que el error absoluto promedio para ambas curvas respecto a la información de laboratorio es ligeramente mayor al 2 %.

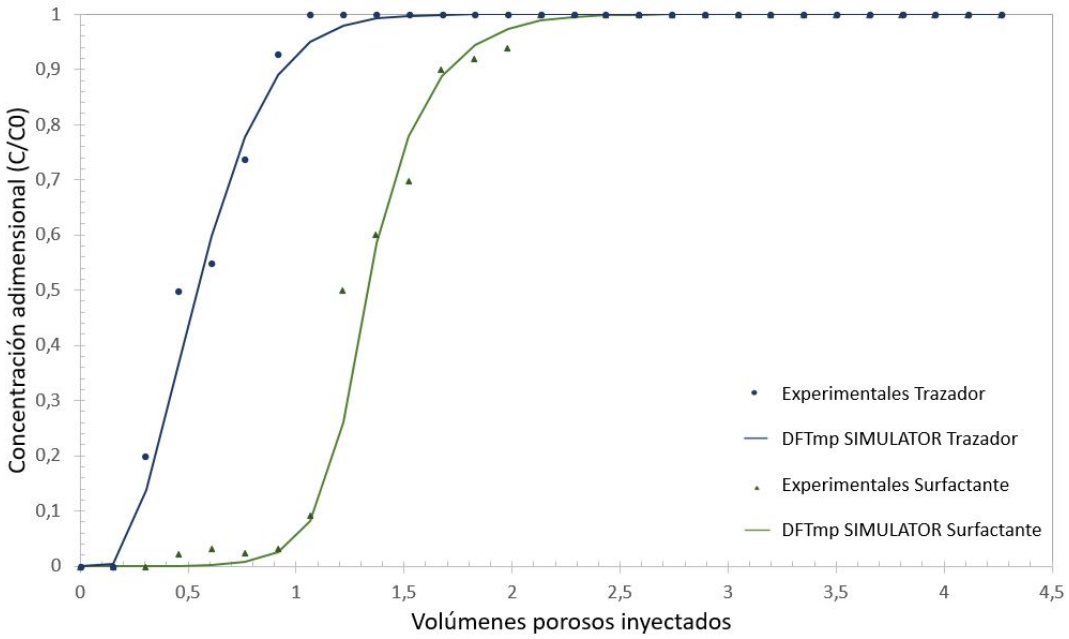

Figura 5-8. Comparación datos de concentración de trazador y surfactante en el efluente reportados de las pruebas experimentales y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR.

Producto de las interacciones entre la carga de la superficie del medio poroso y los grupos hidroxilo del surfactante, puede notarse en la Figura **5-8** un retraso en la salida del químico (0.8 VP aproximadamente). La retención dentro del yacimiento depende de muchos factores: tipo, peso equivalente, y concentración de surfactante; los minerales de la roca; el contenido de arcilla; la temperatura; el pH; la condición redox; la tasa de flujo de la solución; entre otros (Sheng, 2010).

En consecuencia, validar el fenómeno de adsorción a través del modelo propuesto en esta investigación es un alcance importante teniendo en cuenta que este mecanismo físico tiene un efecto notable sobre el desempeño del proceso. Finalmente, los parámetros ajustados del modelo cinético de primer orden con los cuales se obtuvieron los resultados de simulación de la Figura **5-8** se presentan en la Tabla **5-6**.

Tabla 5-6. Parámetros de ajuste de la adsorción de surfactante para el proceso CEOR tradicional.

$\chi_{\bar{s},s}$ (g/g)	$\chi^{eq}_{\bar{s},s}$ (g/g)	$K^{ads}_{\bar{s},s}$ (seg^{-1})
0.0	0	0
0.001	0.00023945625	0.05
0.002	0.00035475	0.05

A continuación se reproduce las pruebas experimentales de recuperación de petróleo para verificar la capacidad de la herramienta DFTmp SIMULATOR para cuantificar el aumento del factor de recobro por efecto de la inyección de surfactante. Las principales propiedades de los fluidos y parámetros experimentales fijados para la prueba de medición del petróleo recuperado se presentan en la Tabla **5-7**.

Tabla 5-7. Principales propiedades de fluidos y parámetros operacionales de la prueba experimental.

Parámetro	**Valor reportado**
Viscosidad del agua (cP)	0.97
Viscosidad del petróleo (cP)	19.62
Saturación de agua residual (-)	0.20
Concentración de surfactante (mg/L)	2000
Presión de sobrecarga (psi)	4200
Presión de poro (psi)	1500
Temperatura (°F)	136
Tasa de inyección de fluidos (mL/min)	0.3

Tomando de referencia los datos experimentales de recuperación de petróleo, se evalúa el potencial de los surfactantes para disminuir la tensión interfacial, aumentar el número capilar, alterar la condición de humectabilidad del medio, reducir las saturaciones residuales y alterar las curvas de permeabilidad relativa. Es importante anotar que el comportamiento de fases, como mecanismo físico necesario de considerar en este tipo de procesos, no se tendrá en cuenta ya que por limitaciones del protocolo llevado a cabo en laboratorio no se cuenta con la información del coeficiente de partición (K_p). Para este ejercicio se asume un valor de K_p igual a cero, sin embargo, más adelante se presentan las predicciones para una serie de sensibilidades de este parámetro con el fin de evaluar su impacto sobre el desempeño global de la tecnología.

La Figura **5-9** presenta el ajuste de los datos de simulación respecto a los datos experimentalmente medidos. Se observa una buena correspondencia en los resultados. La inyección de

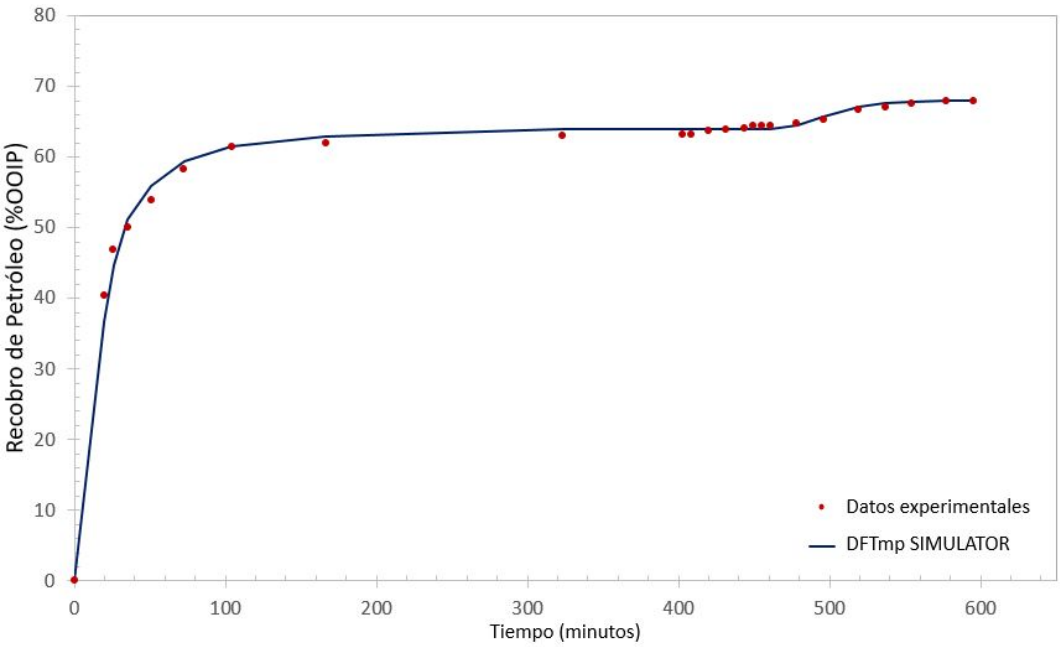

Figura 5-9. Comparación datos de recobro de petróleo de un proceso tradicional de inyección de surfactante reportados de las pruebas experimentales y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR.

surfactante como método EOR permitió obtener un 12 % de recobro incremental para las condiciones de la prueba realizada, esto tomando en cuenta que después de la inyección de agua quedó disponible 37 % de petróleo para ser recuperado. De esta manera, se demuestra la capacidad del modelo de simulación propuesto para modelar operaciones de recobro con inyección de surfactante.

5.2.6. Estudio de la sinergia entre surfactante y nanopartículas

Para evaluar el mejoramiento del desempeño de un proceso de inyección de surfactante debido a la adición de nanopartículas, se toma nuevamente como base de trabajo las pruebas experimentales llevadas a cabo en los laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia -sede Medellín-.

Inicialmente trabajaron con tres tipos de nanopartículas (Zirconio, Titanio y Nanocápsulas) para seleccionar la que mejor interacción alcanza con el surfactante. Luego de una serie de experimentos que permitieron evaluar la compatibilidad y mejoramiento de las propiedades del surfactante, fueron escogidas las nanopartículas de Zirconio. La sinergia entre ambos químicos registró un aumento considerablemente del número capilar hasta $1.12e^{-1}$, es decir, casi 4 veces en comparación al número capilar del surfactante en solitario. La IFT para el nuevo surfactante fue 0.24 mN/m, disminuyó un 40 % aproximadamente respecto al valor

inicial. Aunque las características del nuevo surfactante son buenas, el no lograr una IFT del orden de 10^{-3} mN/m indica que en el sistema hay una alta probabilidad de no formar microemulsiones (Sheng, 2010). La generación de esta clase de emulsiones mejora considerablemente el desempeño de procesos CEOR con surfactante. Esta fue la principal razón de no considerar en el modelamiento propuesto en esta Tesis de Maestría las microemulsiones como parte del comportamiento de fases del sistema.

Las características del núcleo, las principales propiedades de los fluidos y los parámetros experimentales fijados para las nuevas pruebas se conservaron muy similares a los de la prueba de inyección de solo surfactante (sección 5.2.5). La única variación es la adición de 1000 mg/L de nanopartículas a la solución que contiene 2000 mg/L de surfactante.

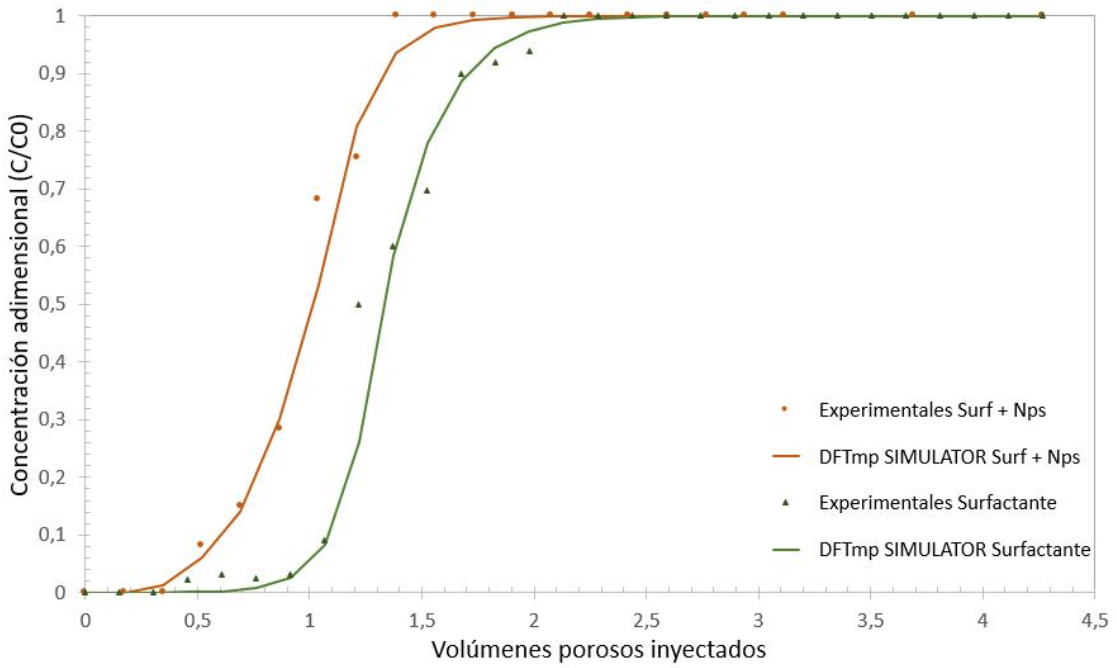

Figura 5-10. Comparación datos de concentración de surfactante en el efluente para un proceso de inyección de surfactante con presencia y ausencia de nanopartículas, reportados de las pruebas experimentales y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR.

En la Figura **5-10** se muestra el ajuste de la información de las pruebas experimentales y las predicciones de DFTmp SIMULATOR. Se anexa los datos correspondientes al caso de inyección tradicional de surfactante presentados anteriormente para un mejor análisis del efecto que genera las nanopartículas. La adsorción dinámica de surfactante en el medio poroso para el nuevo proceso de recobro fue 17 % menor al caso que no incluye nanotecnología. Visualmente se aprecia que el surfactante mejorado sale 0.3 VP antes que el surfactante tradicional. De esta manera se comprueba la disminución de la pérdida de surfactante asociado

a fenómenos de retención. Esto puede explicarse por el aumento de la fuerza de repulsión entre la carga negativa de la cabeza del surfactante y de la superficie de la roca generado por el contenido de grupos hidroxilos de las nanopartículas (Ahmadi, 2016; Ahmadi et al., 2016). En consecuencia, el modelamiento planteado en este trabajo considera que la cantidad de surfactante adsorbido depende directamente de la máxima retención de nanopartículas en la superficie del medio poroso, es decir, en los sitios activos 1 y 2.

Tabla 5-8. Parámetros de ajuste de la adsorción de surfactante para el proceso CEOR que incluye nanopartículas.

$\chi_{\bar{s},s}$ (mg/L)	$\chi^{eq}_{\bar{s},s}$ (mg/L)	$K^{ads}_{\bar{s},s}$ (seg^{-1})
0.0	0	0
0.001	0.0001320975	0.005
0.002	0.0001957	0.00005

En la Tabla **5-8** se presentan los parámetros cinéticos ajustados para modelar la adsorción de surfactante cuando se incluye nanopartículas durante la inyección. Estos valores ratifican los resultados anteriormente mostrados ya que la cantidad de surfactante adherido sobre la superficie de la roca es bastante menor en comparación con los resultados de la Tabla **5-6**.

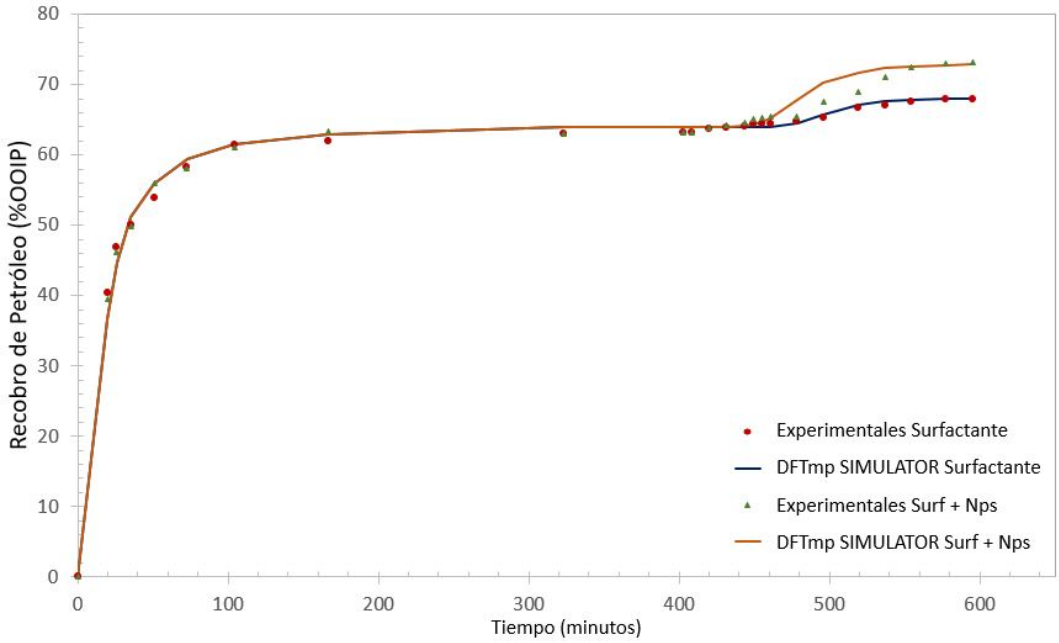

Figura 5-11. Comparación datos de recobro de petróleo de un proceso de inyección de surfactante con presencia y ausencia de nanopartículas reportados de las pruebas experimentales y ajustados con la herramienta DFTmp SIMULATOR.

En la Figura **5-11** se muestra el ajuste de las curvas de recobro de petróleo para este caso

de estudio. Según la información experimental y las predicciones de la herramienta DFTmp SIMULATOR añadir nanopartículas al proceso de inyección de surfactantes permitió recuperar un 13 % adicional a lo recobrado con el proceso tradicional.

De esta manera, se comprueba la capacidad de la nanotecnología para potenciar procesos EOR tradicionales y aumentar la cantidad de hidrocarburos recuperados. De igual manera, se valida la capacidad del modelo propuesto para reproducir procesos de inyección de surfactante en solitario o combinados con nanomateriales. En específico, las curvas de recobro experimentales y las de simulación presentan una correspondencia aceptable (error absoluto promedio inferior al 4 %). La información de los efluentes (Figura **5-10**) también presenta un buen ajuste en los dos casos considerados, ya que la diferencia absoluta promedio es un poco mayor al 2 %.

- **Análisis de sensibilidad del coeficiente de partición del surfactante**

Teniendo en cuenta que el estudio de la influencia de los parámetros del comportamiento de fase para un sistema agua-petróleo-surfactante se considera uno de los aspectos más importantes para evaluar procesos de recobro (Druetta and Picchioni, 2019b), se presentan a continuación varias sensibilidades del coeficiente de partición con el propósito de realizar un análisis detallado. Varios investigadores han reportado estudios experimentales y de modelamiento para entender con mayor claridad este tema (Camilleri et al., 1987; Delshad et al., 2009; Druetta and Picchioni, 2019b; Keshtkar et al., 2016; Larson et al., 1979; Patacchini et al., 2014; Sheng, 2010). La relación de equilibrio del surfactante influye en la cantidad de hidrocarburos recuperados, ya que determina la fracción de químico, petróleo y agua en cada una de las fases (Druetta and Picchioni, 2019b; Sheng, 2010). Aunque estos parámetros se ven influenciados por el contenido de sal en el medio poroso, para el alcance de esta Tesis de Maestría no se tuvo en cuenta.

Tomando de referencia la información del caso con el que se validó la interacción surfactante/nanopartículas, se plantearon cuatro escenarios en los que se fijaron diferentes coeficientes de partición: 0.0, 0.5, 1.0 y 9.0. El K_p igual a cero se tomó para analizar el desempeño del proceso CEOR cuando no se considera transferencia del surfactante de la fase acuosa a la oleica. Se escogió el valor igual a 1.0 ya que algunos investigadores consideran que éste se alcanza cuando se trabaja a condiciones de salinidad óptima (Sheng, 2010). Los valores mayor y menor que 1.0 se tomaron para tener una perspectiva más clara del impacto del comportamiento de fases del surfactante sobre el proceso global. Coeficientes de partición mayores que 1.0 indican que la mayor parte del químico está en la fase oleica, es decir, producen emulsiones de agua en aceite (conocidas como emulsiones Tipo II-) (Druetta and Picchioni, 2019b; Sheng, 2010). Por debajo de la salinidad óptima el K_p es mucho menor que la unidad, por consiguiente, se forman emulsiones de aceite en agua (tipo Tipo II+) (Druetta and

Picchioni, 2019b; Sheng, 2010).

La Figura **5-12** muestra el perfil de concentración de surfactante en la fase acuosa reportada en mg/L para todos los casos de estudio. Esta información se tomó al final de la inyección de surfactante y nanopartículas dentro del núcleo. Se verifica que a menores valores de K_p mayor es la concentración de surfactante en esta fase. No se observa diferencias significativas para las 3 primeras sensibilidades. Esto permite suponer que la gran mayoría del químico viaja en la fase acuosa. Para el caso que asume una relación de equilibrio de 9.0, se observa menores concentraciones en gran parte del núcleo. Es de esperar este comportamiento ya que a medida que el coeficiente de partición es mayor, más cantidad del químico está disponible en las dos fases (acuosa y oleica) y no en sólo una de ellas (para este caso la fase acuosa).

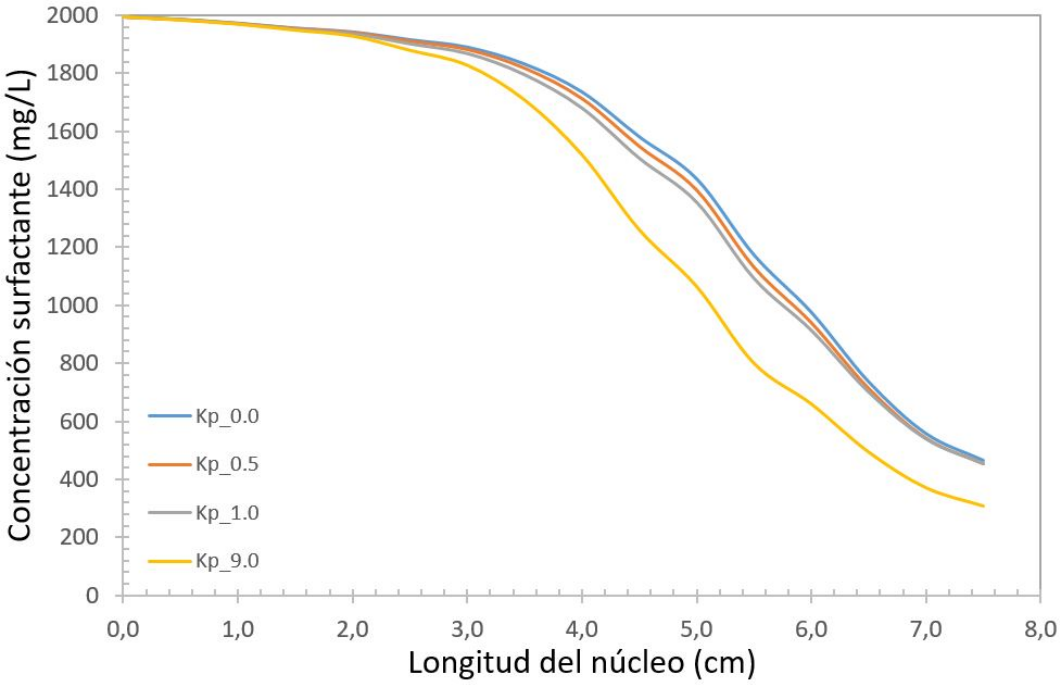

Figura 5-12. Perfil de concentración de surfactante en la fase acuosa en un proceso de inyección de surfactante con nanopartículas considerando K_p=0.0, K_p=0.5, K_p=1.0, y K_p=9.0.

La Figura **5-13** presenta las concentraciones de surfactante en la fase oleica para los 4 casos de estudio. Es importante anotar que estos valores y los mostrados en la Figura **5-12** están referenciados al volumen de fase y no al volumen total. Se puede observar que a medida que el K_p aumenta, mayor es la concentración de surfactante en esta fase. Para el caso de evaluación con coeficiente de 0.0 no se observa concentración de surfactante, es decir, confirma la presencia del químico solamente en la fase acuosa. Las sensibilidades de K_p=0.5 y K_p=1.0 indican que a lo largo del núcleo se presenta poca cantidad de surfactante en la fase oleica (menos de 200 mg/L). Estas predicciones son consistentes con el principio físico

que caracteriza el comportamiento de fases modelado a través de una relación de equilibrio. Finalmente, el caso con mayor valor de K_p presenta la mayor cantidad de químico. Este es un indicador de que el mejor desempeño lo puede presentar este caso ya que a medida que el K_p aumenta, la dispersión del químico es menor y mayor es la eficiencia de recuperación (Larson et al., 1979). De esta manera se comprueba la capacidad de la herramienta de simulación desarrollada en esta investigación para modelar adecuadamente el comportamiento de fases del surfactante en procesos de recuperación mejorada de petróleo.

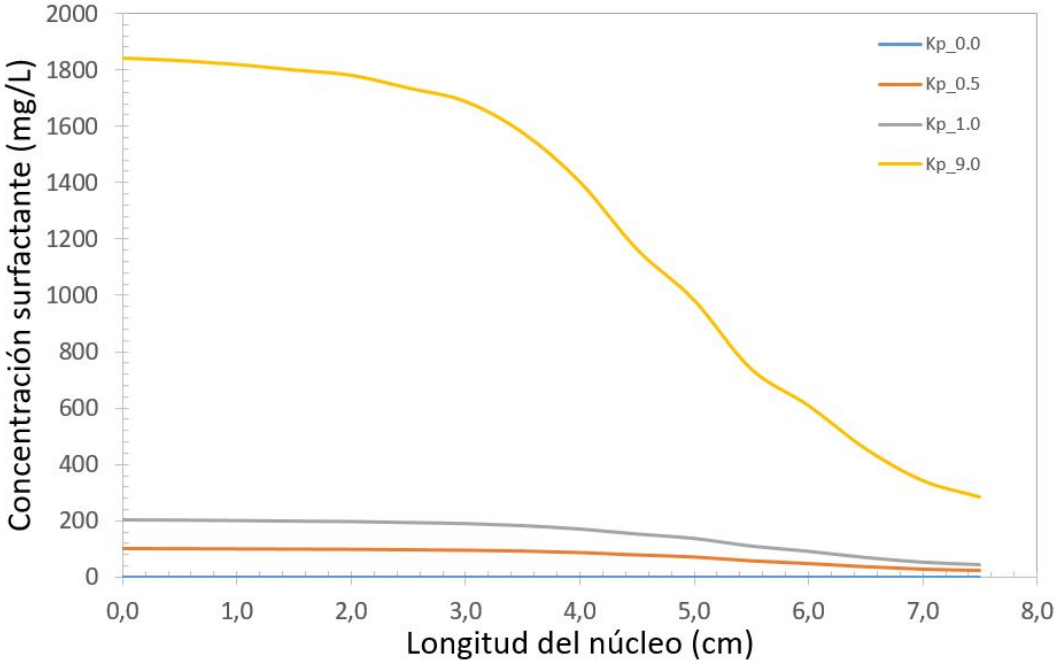

Figura 5-13. Perfil de concentración de surfactante en la fase oleica en un proceso de inyección de surfactante con nanopartículas considerando K_p=0.0, K_p=0.5, K_p=1.0, y K_p=9.0.

- **Análisis de sensibilidad del impacto de la disminución de IFT y alteración de humectabilidad en procesos CEOR con surfactante**

Como se explicó en la sección 3.4.11 este modelo numérico incluye una estrategia especial para modelar el impacto que puede generar la disminución de tensión interfacial y la alteración de la condición de mojabilidad inicial de la roca en procesos de inyección de surfactante con presencia o ausencia de nanopartículas. Para determinar la destreza del simulador DFTmp SIMULATOR en la evaluación de ambos mecanismos físicos, se proponen algunas sensibilidades. Se toma como escenario base los resultados de ajuste del proceso de inyección conjunta de surfactante con nanopartículas (Figura **5-11**) obtenidos del simulador. Adicionalmente, se extendió el tiempo de simulación (un poco más del doble del caso original) para visualizar el efecto en un mayor rango de aplicación.

La disminución de la IFT es el principal mecanismo físico que se busca generar con la inyección de surfactante en los procesos de recobro evaluados en esta investigación. La Figura **5-14** presenta los resultados de las predicciones del factor de recobro para un proceso de inyección combinada de surfactante y nanopartículas variando el nivel de reducción. La curva del Caso base corresponde al ajuste realizado con la información experimental, es decir, con una tensión interfacial de 0.24 mN/m. El Caso 1 se desarrolló con una mínima IFT de 2.40e-6 mN/m. Como se observa, se logra el mejor rendimiento en la recuperación de los hidrocarburos debido a que los fluidos se comportan como si fueran uno solo, lo que lleva a la máxima reducción de la saturación residual de petróleo. El Caso 2 se corrió con una IFT diez veces mayor que la del caso base. Como es de esperarse, se obtiene el menor factor de recobro debido a su escasa capacidad de reducir la tensión entre las fases oleica y acuosa.

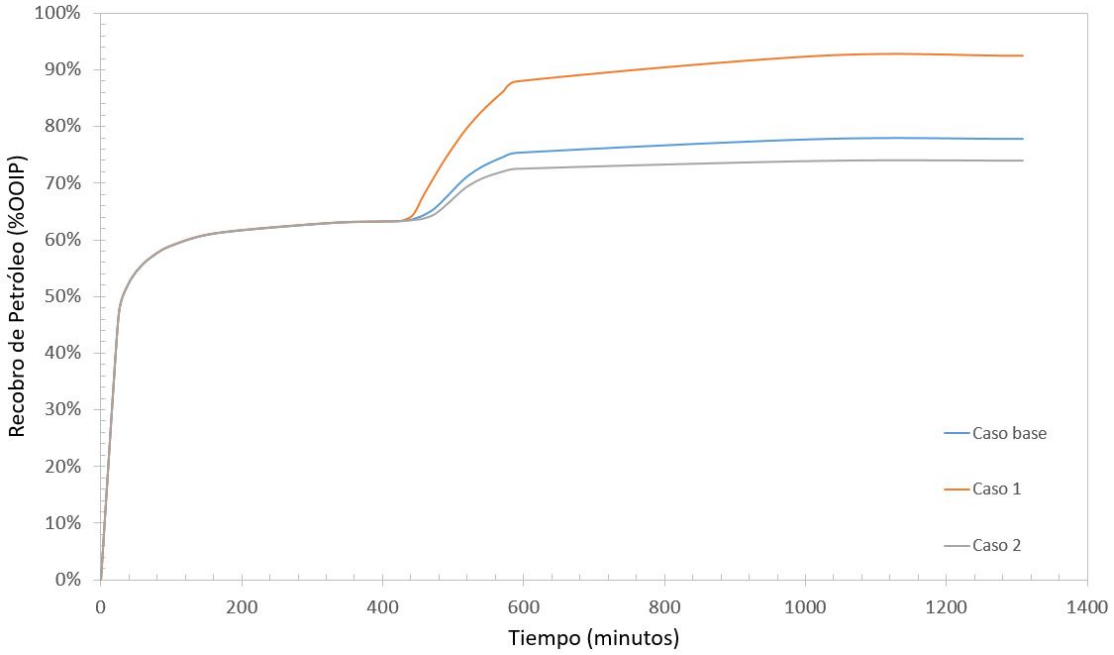

Figura 5-14. Predicciones del factor de recobro de procesos de inyección de surfactante con nanopartículas variando el efecto de la reducción de la IFT.

Ahora se presentan otros casos de estudio con el fin de evaluar el impacto que produce en conjunto o en forma individual los dos mecanismos físicos. La Tabla **5-9** resume los escenarios de evaluación. El Caso base tiene las condiciones originales con las que se logró el ajuste mostrado en la Figura **5-11**. Los otros 3 casos desactivan el fenómeno de reducción de tensión interfacial. El Caso 1 evalúa qué impacto tiene en el factor de recobro la alteración de humectabilidad generada por la adsorción del surfactante. El caso 2 es similar al anterior, sólo que se disminuyó a la mitad la adsorción del químico sobre la roca. El último caso no considera ninguno de los dos mecanismos evaluados.

La Figura **5-15** muestra las predicciones de DFTmp SIMULATOR de los cuatro escenarios

Tabla 5-9. Casos de estudio para evaluar el impacto de la reducción de IFT y alteración de humectabilidad en el desempeño de un proceso de inyección conjunta de surfactante y nanopartículas.

Caso	Reducción IFT	Alteración humectabilidad
Base	Original	Original
1	No	Original
2	No	1/2 Original
3	No	No

evaluados. Como se observa, el Caso base tiene el mejor rendimiento porque considera el efecto conjunto que produce la inyección combinada de surfactante y nanopartículas para disminuir la IFT y alterar la mojabilidad del medio poroso. El Caso 1 es la recuperación que puede lograrse solamente por el efecto que genera la adsorción del químico en la roca. El Caso 2 es menor que el 1 porque la alteración de humectabilidad de redujo a la mitad. Mientras que el Caso 3 registra el menor desempeño como consecuencia de la desactivación de los dos fenómenos. Este caso hipotético es análogo a una inyección tradicional de agua porque los efectos que producen los surfactantes y las nanopartículas, han sido desactivados.

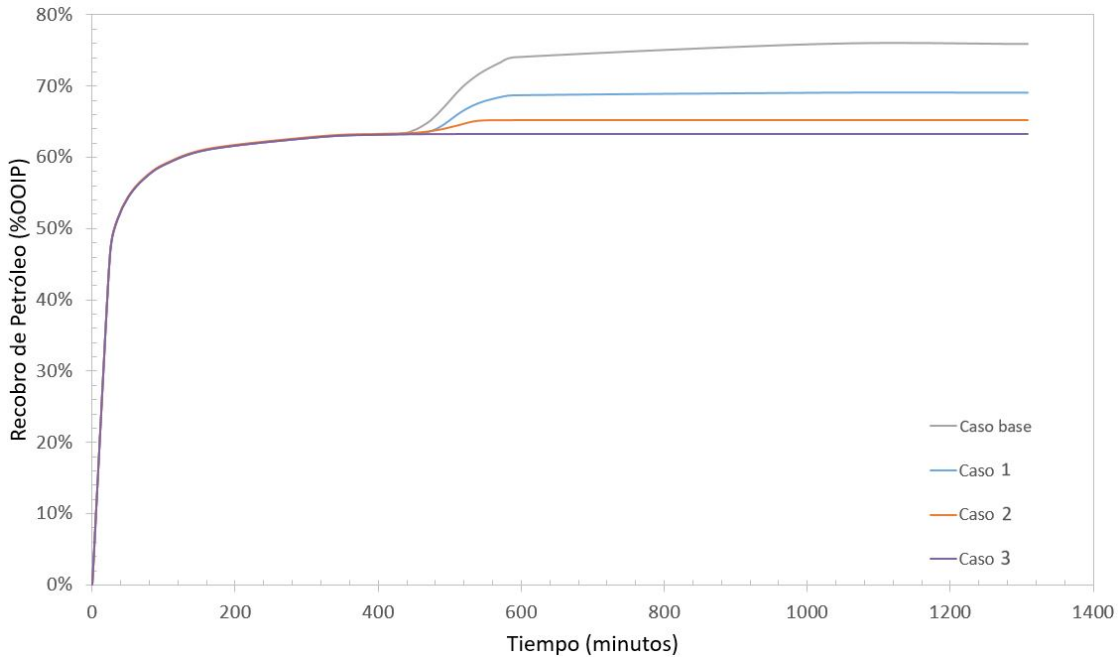

Figura 5-15. Predicciones del factor de recobro de procesos de inyección de surfactante con nanopartículas variando el efecto de la reducción de la IFT y la alteración de la humectabilidad.

Con todos estos escenarios de evaluación se demuestra la habilidad del modelo de simula-

ción desarrollado en esta Tesis de Maestría. La fenomenología asociada a la inyección de surfactantes con nanotecnología ha sido identificada y probada bajo diferentes condiciones.

5.3. Proceso CEOR con inyección de polímero y nanopartículas a nivel de yacimiento

En esta sección se presentan los resultados de dos procesos diferentes de inyección de polímero a escala de yacimiento con el fin de poner a prueba el modelo numérico propuesto bajo condiciones más exigentes que las de un núcleo. Todas las características de los casos se fijaron para simular un modelo de tipo sectorial (*"sector model"*) apto para aplicar como técnica de recobro mejorado la inyección combinada de polímero con nanopartículas.

Un proceso de escalamiento (*"upscaling"*) requiere especial cuidado. A menudo, hay algunas fallas que el analista tiene que aliviar mediante la intuición y la comprensión de los mecanismos y características del sistema de interés en particular (Civan, 2015). Algunas veces no se da directamente, termina siendo un proceso de ensayo y error, ya que pueden dar valores que físicamente no son consistentes. En este sentido, para los siguientes casos de estudio se siguió de cerca la estrategia de trabajo planteada por Yuan et al. (2010) y Babakhani Dehkordi (2018) de tal forma que las condiciones operacionales sean acordes a las utilizadas en campo.

Para el escalamiento de los parámetros cinéticos de los modelos para representar la adsorción y la degradación de polímero, así como el fenómeno de retención/removilización de nanopartículas se trabajó con la estrategia que plantea Islam et al. (1989). Para escalar se debe encontrar un factor o relación entre el modelo de campo y el modelo de laboratorio, después éste se utiliza de alguna forma matemáticamente para llevar las propiedades de laboratorio a nivel de campo (Islam et al., 1989).

En la Tabla **5-10** se muestran los nuevos valores de los parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo que se emplearán en los casos siguientes.

Tabla 5-10. Nuevos valores de los parámetros cinéticos del modelo de doble sitio activo para simular un proceso CEOR con polímero y nanopartículas a nivel de yacimiento.

Parámetro	**Valor ajustado**
K_{irr} (seg^{-1})	9.40e-06
K_{ra} (seg^{-1})	3.11e-06
K_{rd} (seg^{-1})	2.00e-08

Caso 1: Yacimiento homogéneo

Las propiedades principales del modelo de simulación y los parámetros de los pozos se muestran en las Tablas **5-11** y **5-12**, respectivamente. En este primer caso de estudio, las condiciones petrofísicas son favorables para el flujo. Las permeabilidades en las direcciones X y Y son las mismas (500 mD), y la relación anisotrópica es de 0.1. En cuanto a las propiedades de los fluidos se destacan a continuación las principales: densidad del petróleo 57.43 lb/ft3, densidad del agua 62.43 lb/ft3, viscosidad del petróleo 100 cP, viscosidad del agua 1 cP.

Tabla 5-11. Propiedades del modelo de simulación para el caso de inyección de polímero a escala de yacimiento.

Parámetro	Valor reportado
Dimensión del yacimiento (ft)	270 x 270 x 30
Profundidad (ft)	2500
Porosidad (-)	0.23
Saturación inicial de agua (-)	0.15
Presión promedio del yacimiento (psi)	3000
Máximo tiempo de simulación (días)	661

Tabla 5-12. Información de las condiciones de los pozos para el caso de inyección de polímero a escala de yacimiento.

Parámetro	Valor reportado
Pozos inyectores	1
Pozos productores	1
Espaciamiento entre pozos (ft)	382
Capas perforadas pozo inyector	3 capas
Capas perforadas pozo productor	3 capas
Restricción pozo inyector	Tasa de inyección
Restricción pozo productor	Presión de fondo
Concentración de polímero inyectado (mg/L)	1000
Concentración de nanopartículas inyectadas (mg/L)	3000

Inicialmente se consideró la inyección de polímero y nanopartículas desde el comienzo de la simulación para verificar qué tanto logra aumentar la recuperación de petróleo en comparación con inyecciones tradicionales de sólo agua y sólo polímero. La Figura **5-16** muestra los resultados obtenidos para este primer escenario de evaluación. Al tiempo final de simulación se obtuvo un recobro de petróleo con inyección de agua de 60.81 % mientras que con polímero se alcanza aproximadamente un 7 % adicional. De esta forma se reafirma el criterio del

mejoramiento del barrido volumétrico en el yacimiento cuando se aumenta la viscosidad de la fase acuosa inyectada. El caso que consideró la combinación de la solución polimérica con nanopartículas reportó el mejor resultado ya que la recuperación final fue 73.51 %. Es importante anotar que la alta recuperación de petróleo obtenida en las tres técnicas evaluadas se debe a las condiciones favorables establecidas en este caso de simulación hipotético.

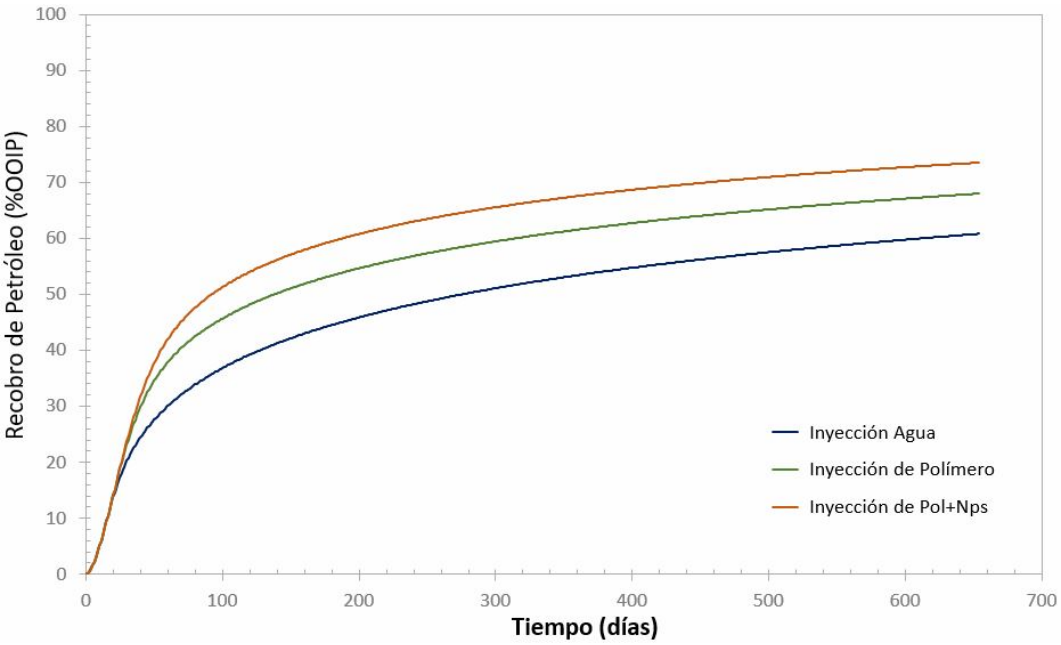

Figura 5-16. Comparación del factor de recobro de petróleo del proceso de inyección de polímero con nanopartículas para el caso de yacimiento homogéneo.

A continuación se analiza el desempeño de la tecnología a través de la saturación residual de petróleo y la viscosidad de la fase acuosa. Es necesario comprobar que la herramienta DFTmp SIMULATOR no solamente tiene la capacidad de evaluar propiedades relacionadas con la producción sino también con el comportamiento de los químicos de interés.

La Figura **5-17** presenta el perfil de saturación de petróleo para el proceso tradicional de inyección de polímero y la tecnología que incluye nanopartículas. Estos resultados corresponden a un tiempo intermedio de la simulación (día 332). A partir de las predicciones del modelo de simulación se comprueba una vez más que la inyección de polímero tiene mejor comportamiento cuando se añaden nanomateriales. La Figura **5-17**a presenta una mayor saturación de aceite en casi todas las zonas del yacimiento. Esto es un indicador de que los mecanismos de retención y degradación restringen el rendimiento del proceso cuando no se agregan nanopartículas. Es válido concluir que a partir de los resultados de la Figura **5-17**b la solución polimérica alcanza mayor viscosidad y es más estable, por lo tanto la recuperación de aceite es más alta. En consecuencia, cuando se agregan nanopartículas a la solución de polímero, queda menos saturación residual de aceite en el yacimiento.

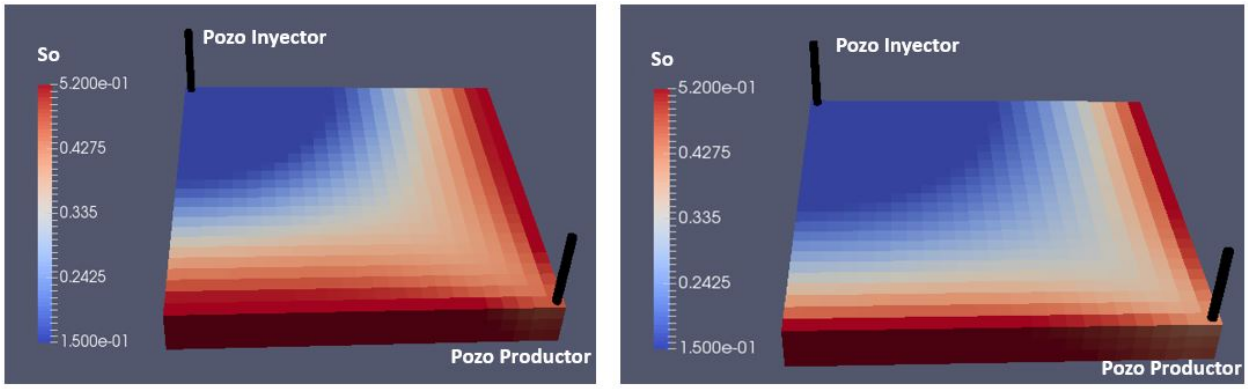

Figura 5-17. Perfil de la saturación de petróleo al tiempo intermedio de simulación para (a) el proceso de inyección de polímero y (b) el proceso de inyección de polímero y nanopartículas.

Los perfiles de saturación de aceite para los dos procesos al último día de simulación se presentan en la Figura **5-18**. Las predicciones son consistentes con la tendencia analizada en la Figura **5-17**. Los datos entregados por DFTmp SIMULATOR muestran cómo el frente de inyección avanza mayor profundidad y es un poco más homogéneo en el caso que incluye nanotecnología. Así mismo, las zonas laterales del yacimiento presentan una saturación de petróleo alta en la inyección de solo polímero (aproximadamente 0.52). Mientras que para el caso de estudio en el que se incluye nanotecnología se predice que la saturación de aceite en esas zonas es de 0.41.

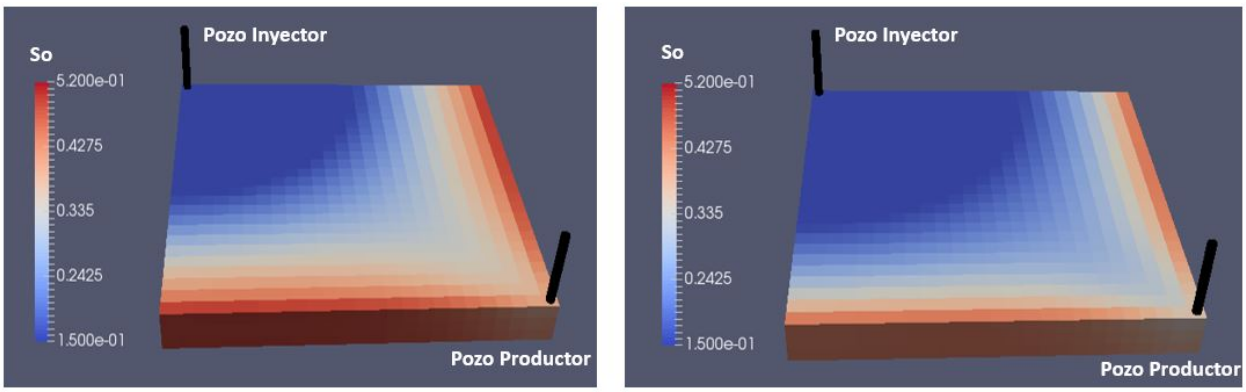

Figura 5-18. Perfil de la saturación de petróleo al tiempo final de la simulación para (a) el proceso de inyección de polímero y (b) el proceso de inyección de polímero y nanopartículas.

Una de las ventajas de construir esta herramienta de simulación es poder determinar el comportamiento de algunas propiedades en el tiempo (especialmente las que se ven directamente

afectadas por la presencia de las dos especies químicas). Se espera que para los casos de estudio a escala de yacimiento sea posible evaluar el impacto de los mecanismos de degradación sobre el desempeño global del proceso. Para cuantificar la disminución de la degradación de polímero como efecto de la sinergia con las nanopartículas, se plantean tres escenarios diferentes: un caso con la tecnología tradicional y otros dos que incluyen nanopartículas. Para todos los casos se establecieron condiciones de degradación química severas; además, para los casos CEOR con nanotecnología se mantiene el mismo aumento de viscosidad por presencia de nanopartículas (15 %) pero se varía el nivel de adsorción que logran ambas especies químicas (20 % y 40 %, respectivamente).

Los resultados de simulación de la Figura **5-19** muestran que a medida que aumenta la cantidad de polímero adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas, mayor es la viscosidad de la fase acuosa. Cuando la solución de polímero se inyecta en solitario, hay una considerable disminución de la viscosidad producto de todos los mecanismos que afectan la estabilidad de las moléculas del polímero. Muchos factores determinan el nivel de interacción entre ambas especies químicas como la concentración de polímero y nanopartículas, el método de preparación del nanofluido, las condiciones y esquema de inyección, las características del yacimiento, entre otros. Por lo tanto, lograr que la sinergia sea la mejor posible, permite conservar las propiedades de los químicos en el tiempo, disminuir las pérdidas por adsorción, alcanzar un barrido macroscópico más eficiente y recuperar mayor cantidad de petróleo.

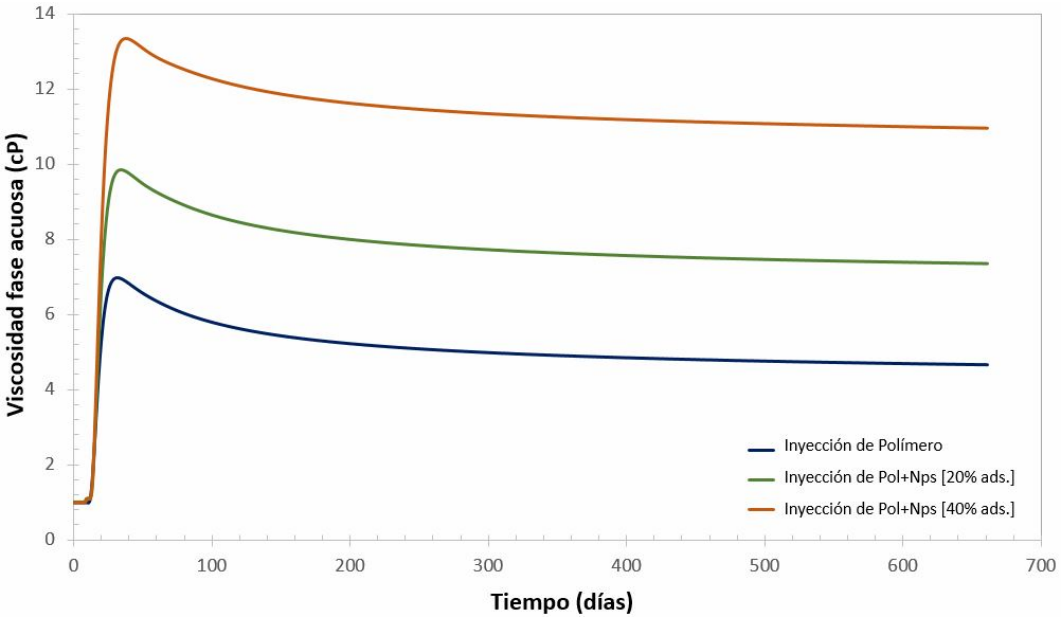

Figura 5-19. Perfil de la viscosidad de la fase acuosa de un proceso de inyección de polímero con y sin nanopartículas en un yacimiento homogéneo.

Finalmente se plantean diferentes esquemas de inyección con el propósito de analizar cuál

podría ser la mejor alternativa para aplicación a escala de campo. En la Tabla **5-13** se presentan los esquemas propuestos.

Tabla 5-13. Esquemas de inyección propuestos para evaluar el desempeño de procesos CEOR con polímero y nanopartículas.

Esquema	Inyección
P - P+Np	Polímero: 100 días,
	Polímero + Nanopartículas: 561 días.
W - P - P+Np	Agua: 100 días,
	Polímero: 100 días,
	Polímero + Nanopartículas: 461 días.
W - P+Np - W	Agua: 100 días,
	Polímero + Nanopartículas: 100 días,
	Agua: 461 días.

Según los resultados de la Figura **5-20**, puede concluirse que el mejor esquema de inyección para este caso de estudio es el primero (P - P+Np). Aunque al final de la simulación todos los casos tienen porcentajes de recobro de petróleo cercanos: 73.49 %, 72.18 %, y 67.43 %, desde el inicio de la implementación de las tres tecnologías puede notarse que el esquema que inyecta durante 100 días polímero y el tiempo restante lo combina con nanotecnología tiene la capacidad de recuperar mayor cantidad de aceite. El menor desempeño lo muestra el tercer planteamiento (W - P+Np - W), esto podría explicarse porque la cantidad de solución de polímero y nanopartículas inyectadas no es suficiente para lograr un frente de avance uniforme y más profundo, por consiguiente la cantidad de petróleo recuperada es moderada. Adicionalmente, este esquema muestra que el efecto del polímero una vez ingresa al yacimiento es considerable pues el punto de quiebre en la curva de recobro de petróleo evidencia un desempeño mucho mayor que el proceso de inyección de solo agua.

Las predicciones del segundo proceso de inyección evaluado (W - P - P+Np) muestran un desempeño mejor en comparación al tercer esquema. Luego de la inyección de agua durante 100 días, se observa un aumento sostenido en la curva de recobro mejorado producto de la aplicación de polímero y, posteriormente, polímero combinado con nanopartículas. Probablemente con el tiempo esta curva podría ser igual o un poco mayor que la del primer esquema propuesto (P - P+Np). Sin embargo, la recomendación es inyectar ambos químicos desde la etapa más temprana posible con el objetivo de aprovechar las bondades que la nanotecnología le otorga a las soluciones poliméricas. Además, si se decide inyectar primero el polímero, la solución combinada podría no tener el mismo efecto o ganancia ya que algunas zonas del medio poroso tendrían grandes cantidades de polímero adsorbido. Son varios factores los cuales deben evaluarse antes de decidir cuál estrategia o proyecto EOR debe ser aplicado en los campos. Un tema obligatorio a considerar es el despliegue del proyecto en

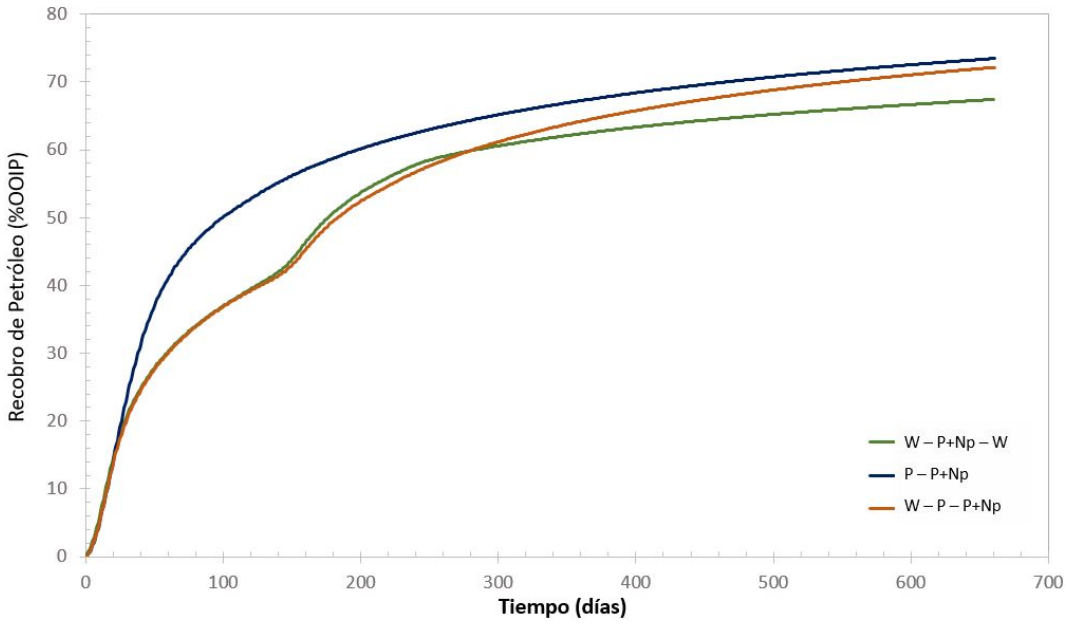

Figura 5-20. Comparación del factor de recobro de petróleo para diferentes esquemas de inyección de procesos CEOR con polímero y nanopartículas.

sitio, es decir, la cantidad de químicos requeridos, las condiciones de inyección, el aseguramiento de la integridad del pozo, etc. Otro factor que también está unido al anterior es la parte económica, ya que se requiere un análisis financiero detallado que permita tomar la decisión más conveniente según las condiciones particulares.

Caso 2: Yacimiento heterogéneo

Los casos que se presentan a continuación tienen como finalidad analizar parámetros y variables operacionales que pueden verse directamente afectados por la adición de nanopartículas a las soluciones poliméricas. La mayoría de las propiedades del modelo de simulación y de los fluidos, así como la información de las condiciones de los pozos son similares a las del Caso 1: Yacimiento homogéneo (ver Tablas **5-11** y **5-12**). Sin embargo, para esta sección se diseñó una distribución no uniforme de permeabilidades en todas las direcciones con el objeto de evaluar el proceso CEOR en un yacimiento tipo heterogéneo a través de DFTmp SIMULATOR. Adicionalmente, a diferencia del Caso 1, se fijó una menor porosidad (0.15), se diseñó una zona de flujo preferencial en la trayectoria que comunica ambos pozos, se ingresaron diferentes curvas de permeabilidad relativa y se inyectó la solución acuosa con polímero y nanopartículas desde el día 250 de la simulación.

Las predicciones de los perfiles de saturación de agua para los procesos de inyección de polímero e inyección conjunta con nanopartículas se muestran en la Figura **5-21**. La información corresponde al día 400 de la simulación. Los resultados de simulación del modelo

desarrollado muestran una vez más que incluir nanopartículas en la inyección de polímero mejora considerablemente el comportamiento del proceso y la recuperación de hidrocarburos. Aunque las condiciones de flujo son adversas debido a las múltiples heterogeneidades del yacimiento, la solución de polímero combinada con nanopartículas tiene un frente de invasión más extenso. En efecto, la Figura **5-21**b muestra que prácticamente todas las regiones del yacimiento han sido invadidas con la solución acuosa, solamente la zona lateral derecha muestra valores de saturación de agua bajos (entre 0.31 y 0.36 aproximadamente). En efecto, es la zona donde mayor cantidad de petróleo permanece atrapado. Por su parte, la Figura **5-21**a evidencia que solamente en la región cercana al pozo inyector se logra recuperar la mayor cantidad de hidrocarburos ya que los valores de saturación de la fase acuosa son altos (superior a 0.70). La región cercana al pozo productor y las dos zonas laterales del yacimiento presentan saturaciones de agua mucho menor en comparación con el caso que incluye nanotecnología. De esta manera, se demuestra una vez más cómo el modelo numérico desarrollado cuantifica el mejoramiento de los procesos de recobro con polímero a partir de los fenómenos y mecanismos de interacción que surgen con las nanopartículas.

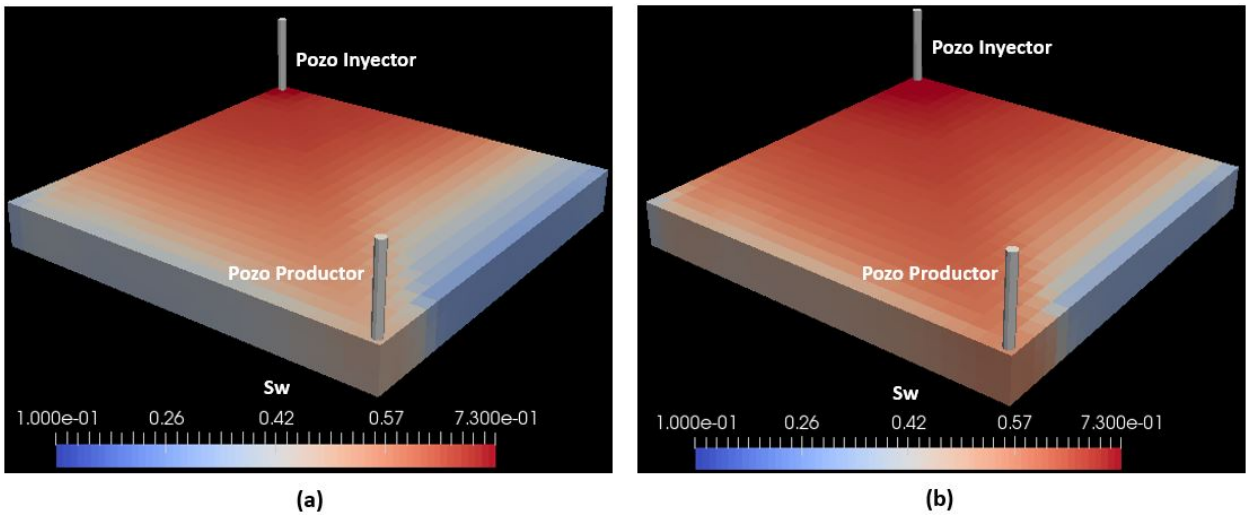

Figura 5-21. Perfil de la saturación de agua para (a) el proceso de inyección de polímero y (b) el proceso de inyección de polímero y nanopartículas.

En la Figura **5-22** se presentan las estimaciones de viscosidad de agua, una de las propiedades más importantes al momento de diseñar un proceso CEOR con inyección de polímero. Los perfiles de viscosidad fueron tomados al final de la simulación (día 630). Visualmente se puede notar la gran diferencia entre los resultados de simulación del proceso que incluye nanotecnología y el que no. La Figura **5-22**a muestra que solamente la zona aledaña al pozo inyector alcanza valores de viscosidad altos, entre 11 y 20 cP, mientras que el proceso que combina polímero con nanopartículas presenta bajas viscosidades de la fase acuosa inyectada (menores a 6 cP) solamente en las zonas laterales del yacimiento. Estas predicciones permiten intuir que los principales mecanismos que afectan la estabilidad de las moléculas

de polímero (es decir la degradación) y aquellos que promueven las pérdidas por la adsorción sobre la superficie de la roca pueden ser controlados cuando se añaden nanopartículas a la solución. Aunque el aumento de viscosidad de la fase acuosa no necesariamente conlleve a un aumento proporcional en el factor de recobro, si es un indicador de que el desempeño de la tecnología y la recuperación de hidrocarburos es mejor cuando la solución polimérica se mezcla con nanomateriales.

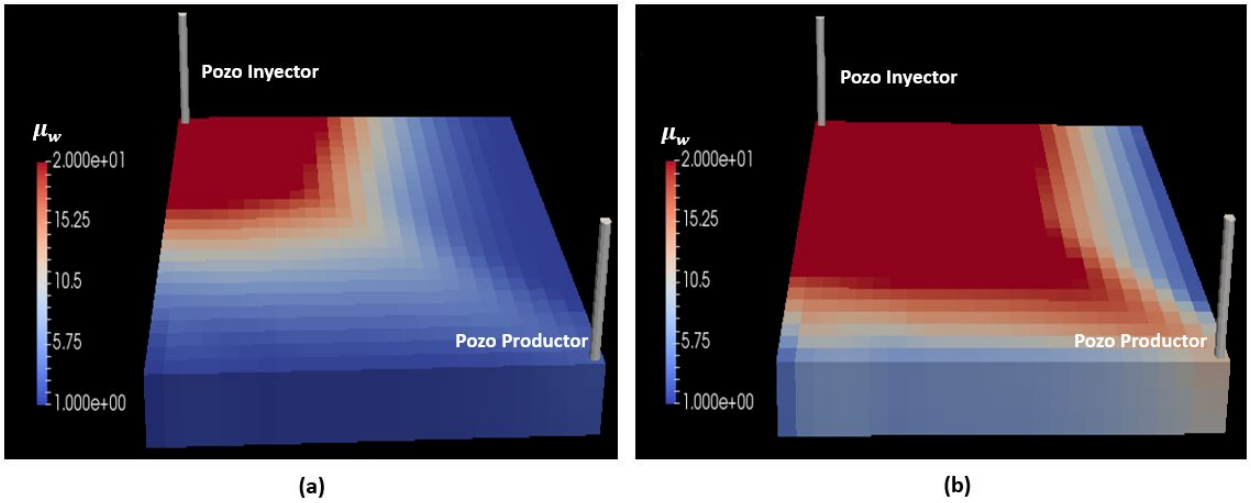

Figura 5-22. Perfil de la viscosidad de la solución acuosa para (a) el proceso de inyección de polímero y (b) el proceso de inyección de polímero y nanopartículas.

Finalmente, para analizar más a fondo los resultados de simulación de este caso de estudio se escogieron tres bloques de la malla: el bloque 1 ubicado cerca al pozo inyector (ubicación exacta 2-2-1), el bloque 2 aproximadamente en el centro del yacimiento (12-12-1) y el bloque 3 ubicado en la zona de producción (25-25-1). De esta manera, se tiene una mayor perspectiva para realizar otros análisis. Además se estableció que el nivel de aumento de viscosidad por presencia de las nanopartículas es de 20 % y el porcentaje de adsorción entre ambos químicos es de 60 %.

En la Figura **5-23** se observan las curvas de saturación de petróleo para todos los tiempos de simulación de los bloques seleccionados. Todos los resultados del proceso de inyección de polímero con nanopartículas muestran menor saturación de petróleo en comparación al proceso CEOR tradicional. La diferencia entre ambos procesos no es tan considerable en los bloques 1 y 2. Para el final del periodo de simulación en el bloque 1 se registra una So de 0.29 y 0.25 con el proceso tradicional y el novedoso, respectivamente; mientras que en el bloque 2 con polímero se alcanza una So de 0.34 y con la combinación de las dos especies químicas 0.32. Estos resultados pueden justificarse porque el bloque 1 está cercano a la región de inyección, por consiguiente el polímero aún no ha sufrido todo el impacto de las condiciones adversas que se originan dentro del yacimiento. Por su parte, el bloque 2 se encuentra sobre el canal

preferencial de flujo, lo cual facilita que el proceso de inyección de polímero sin nanopartículas alcance una distancia considerable. Las predicciones de DFTmp SIMULATOR para el bloque cercano al pozo productor son las que más demuestran el potencial que la nanotecnología puede aportar a este tipo de procesos. La saturación residual de petróleo es 0.38 mientras que con la técnica habitual es 19 % mayor.

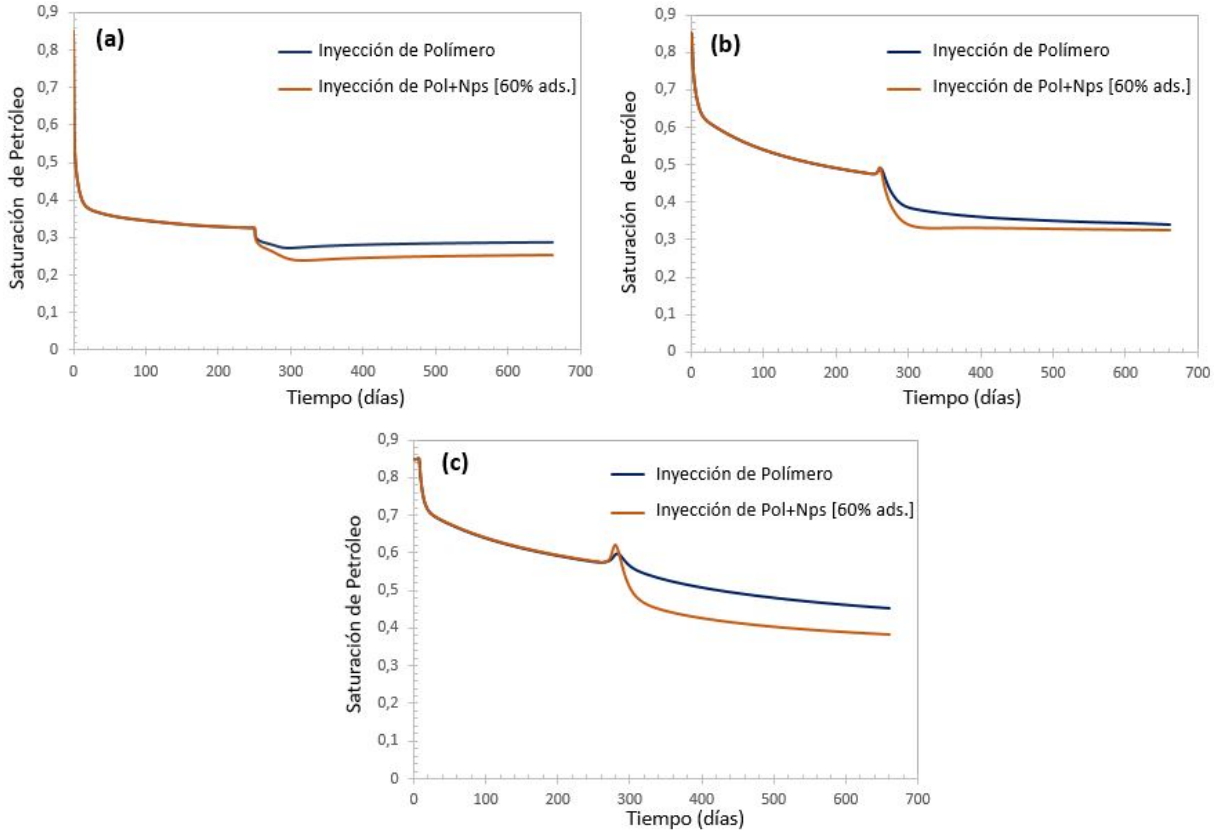

Figura 5-23. Predicciones de la saturación de petróleo en el (a) bloque 1, (b) bloque 2 y (c) bloque 3 con un proceso de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas.

Por último se evalúa la concentración de polímero en las tres regiones del yacimiento donde se ubican los bloques seleccionados. La Figura **5-24** presenta los resultados para los 3 bloques analizados. Prácticamente no hay diferencias de concentración de polímero en el bloque 1 debido a su proximidad al pozo inyector, podría asegurarse que ambas técnicas EOR se ven poco afectadas en la zona de inyección. Por otro lado, la concentración de polímero en los bloques 2 y 3 presentan variaciones importantes. Por ejemplo, la concentración de polímero con la inyección combinada con nanopartículas es de 616 ppm en contraste con la inundación en solitario que es de 330 ppm. El caso más radical se presenta en el Bloque 3. La concentración de polímero con la tecnología tradicional es de 51 ppm, que es casi 5 veces menor que con la tecnología potencializada. Son varios factores los que afectan el desempeño

de soluciones poliméricas en el yacimiento, sin embargo, a partir de los resultados obtenidos con la herramienta de simulación propuesta en esta Tesis de Maestría puede concluirse que añadir nanopartículas a procesos de inyección de polímero favorece considerablemente el comportamiento global de la tecnología.

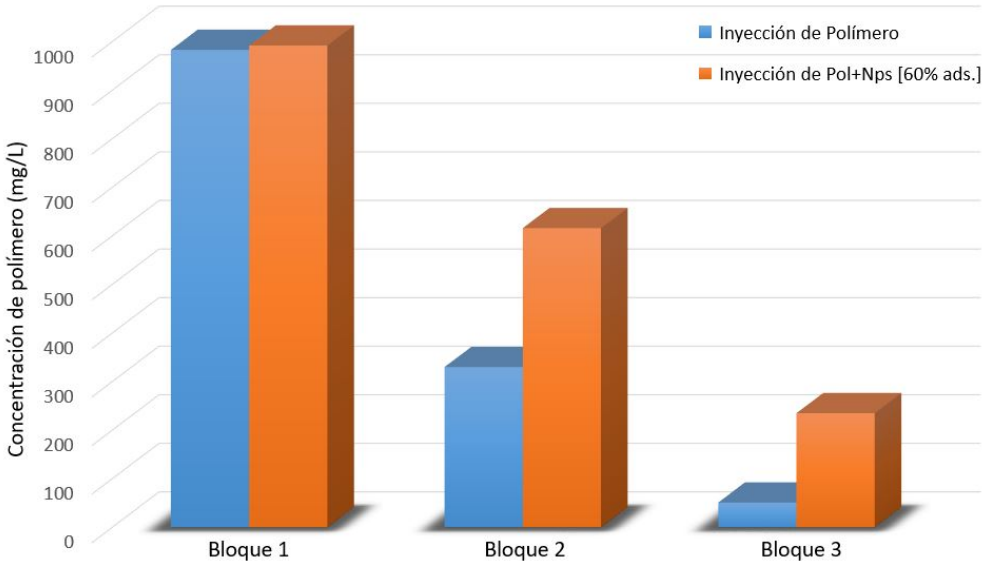

Figura 5-24. Predicciones de la concentración de polímero en el (a) bloque 1, (b) bloque 2 y (c) bloque 3 con un proceso de inyección de polímero con presencia y ausencia de nanopartículas.

5.4. Proceso CEOR con inyección de surfactante y nanopartículas a nivel de yacimiento

La estrategia para la evaluación de casos de inyección de surfactante con nanopartículas a escala de yacimiento fue diferente a la planteada en la sección anterior. Dentro del Programa Nacional del cual surge esta Tesis de Maestría se contó con la información de un campo colombiano. Por lo tanto, para la evaluación de esta tecnología se extrajo un modelo de sector considerando un pozo productor y un pozo inyector.

La distancia de separación entre los dos pozos es aproximadamente 1000 ft. Las dimensiones del sector son 640 ft x 1300 ft en las direcciones X y Y, respectivamente; con 8 capas distribuidas verticalmente cuyas propiedades promedio se presentan en la Tabla **5-14**. El volumen poroso total del sector es de 7.265.795 bls.

En la Figura **5-25** se presenta la estructura del yacimiento, la malla implementada y la ubicación de los pozos. Los colores corresponden a la saturación de petróleo que varía entre un

mínimo valor de 0.27 y máximo de 0.77. El pozo inyector se encuentra en la parte superior izquierda y el inyector en la inferior derecha.

Tabla 5-14. Propiedades petrofísicas de las capas que conforman el modelo sectorial para la inyección conjunta de surfactante y nanopartículas.

Capa	Espesor (ft)	K-horizontal (mD)	K-vertical (mD)	Porosidad (-)
1	62	28.43	2.84	0.16
2	12	16.94	1.69	0.15
3	49	42.57	4.26	0.17
4	11	91.75	9.18	0.18
5	11	172.9	17.29	0.21
6	80	61.49	6.15	0.18
7	23	115.13	11.51	0.20
8	30	54.24	5.42	0.19

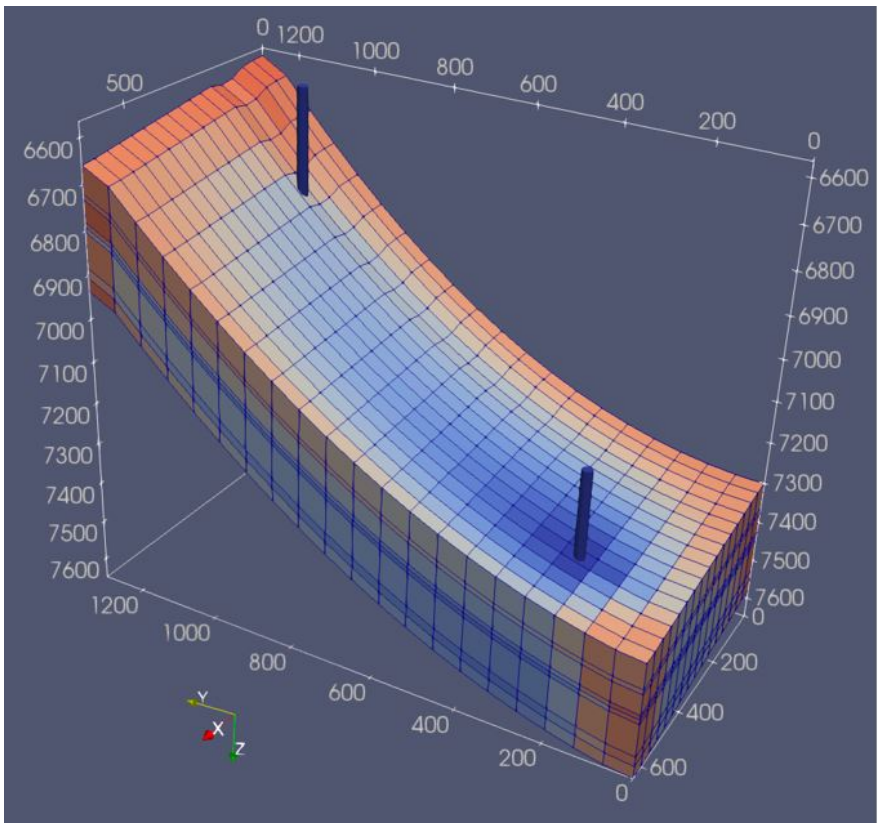

Figura 5-25. Vista general del modelo sectorial de estudio para la evaluación de un proceso de inyección de surfactante y nanopartículas. Unidades de medida en pies (ft).

Se diseñaron 7 esquemas de inyección para implementar en el modelo sectorial. Los escenarios

se construyeron considerando: inyección de Agua, Surfactante, y Surfactante + Nanopartículas. Además, se dejó fijo el caudal de inyección (1000 bbl/día) y se varió las concentraciones de los químicos y los volúmenes porosos inyectados. Todos los casos se simularon durante 24.7 años, la inyección de los químicos empezó al día 5800, es decir, a los 15.9 años. La Tabla **5-15** muestra la descripción de los casos de estudio propuestos.

Tabla 5-15. Esquemas de inyección planteados para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a nivel de yacimiento.

Caso	Descripción esquema de inyección
1	Inyección continua de agua
2	Inyección de 0.3 VP Surfactante @2000 ppm
3	Inyección de 0.3 VP Surfactante @2000 ppm y Nanopartículas @1000 ppm
4	Inyección de 1.0 VP Surfactante @2000 ppm
5	Inyección de 1.0 VP Surfactante @2000 ppm y Nanopartículas @1000 ppm
6	Inyección de 0.3 VP Surfactante @3000 ppm
7	Inyección de 0.3 VP Surfactante @3000 ppm y Nanopartículas @1000 ppm

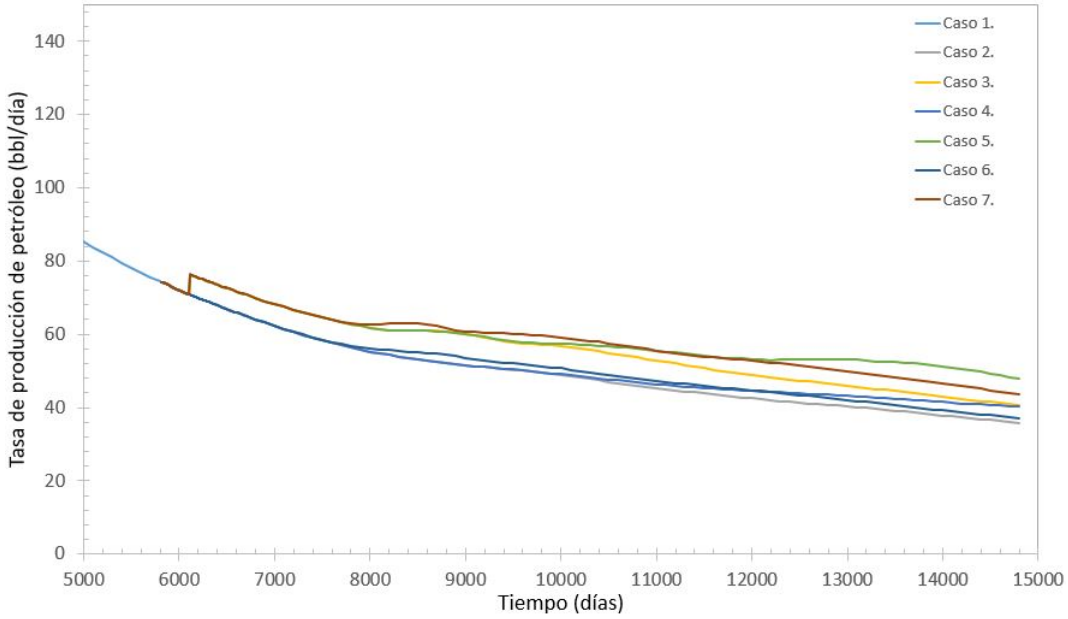

Figura 5-26. Predicciones de la tasa de producción de petróleo de los esquemas de inyección planteados para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a escala de yacimiento.

La Figura **5-26** muestra las predicciones de tasa de producción de aceite para todos los casos de estudio evaluados con la técnica de inyección de surfactante y surfactante combinado con nanopartículas. Se resalta que la adicción de nanopartículas acelera que se observe el efecto

de recuperación en el pozo productor y genera mayor incremento de producción que la inyección de solo surfactante. También se aclara que, si bien se observa aumentos importantes en la producción, los incrementos son de máximo 30 bbl/d debido principalmente a los efectos de canalización por la heterogeneidad del medio y las diferencias de movilidad de los fluidos. Asimismo, se destaca que para los casos de inyección de 0.3 volúmenes porosos la tendencia de incremento de producción se aplana a los 9700 días mientras que el escenario de inyección de 1.0 volumen poroso, continúa mejorando en el tiempo. Al final del periodo de simulación las diferencias de tasas aún continúan y no se ve una tendencia clara a revertirse.

En la Figura **5-27** se presentan las predicciones de producción de petróleo acumulado realizadas con la herramienta DFTmp SIMULATOR. Se observa nuevamente la mejora que otorga la inyección de los químicos respecto al comportamiento de la inyección de sólo agua. Para calcular el impacto de la inyección de surfactante en solitario o combinado con nanomateriales se toma de referencia el factor de recobro obtenido con el caso de inyección de solo agua, que fue de 32.31 %. Los casos 2, 4 y 6, que corresponden al proceso EOR tradicional, registraron factores de recobro finales de 33.09 %, 33.33 % y 33.35 %, respectivamente. Mientras que los procesos potencializados con nanotecnología, correspondientes a los escenarios 3, 5 y 7, presentaron un aumento de 6.12 %, 7.77 % y 7.41 % frente al Caso 1, respectivamente.

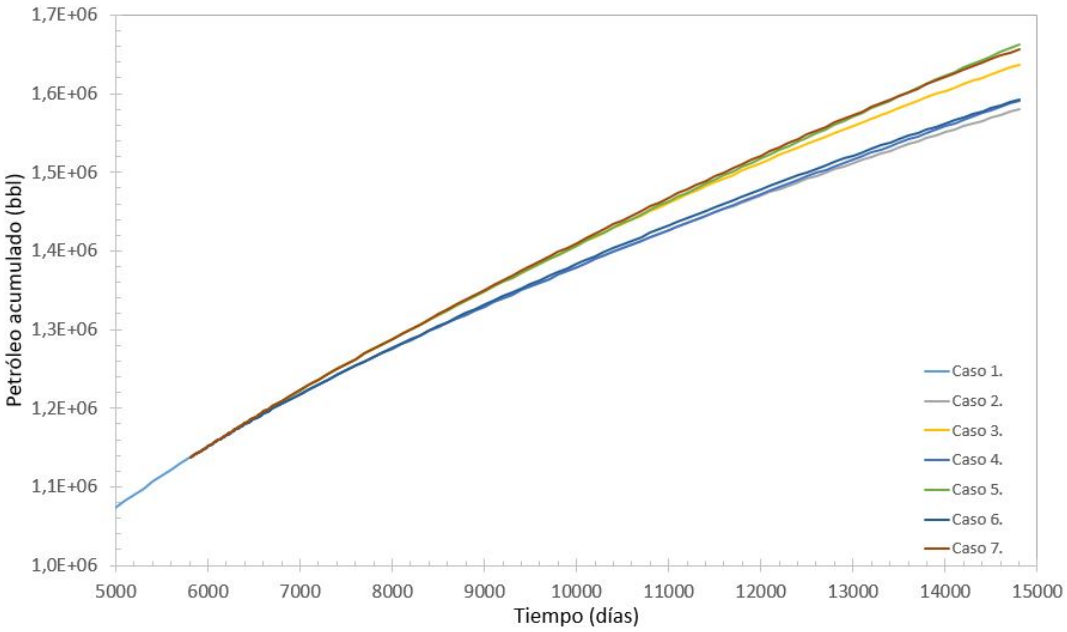

Figura 5-27. Predicciones de la producción acumulada de petróleo de los esquemas de inyección planteados para evaluar procesos CEOR con surfactante y nanopartículas a escala de yacimiento.

El escenario 5 tiene los mejores resultados con una recuperación total de petróleo de aproximadamente 1.7 millones de barriles. Sin embargo, es necesario considerar un estudio económi-

co detallado para establecer cuál esquema de inyección es el más conveniente (relación costo/beneficio).

6. Conclusiones y Recomendaciones

En este capítulo, se presentan las conclusiones finales de esta Tesis de Maestría, así como las recomendaciones que pueden ser consideradas para el desarrollo de futuros trabajos.

6.1. Conclusiones

- El modelo propuesto para reproducir procesos de recobro químico mejorado con inyección de polímero y surfactante potencializados con nanotecnología se desarrolló bajo un enfoque fenomenológico sólido. Esta formulación captura los mecanismos de transporte y transferencia más importantes para yacimientos de hidrocarburos. Así mismo, se consideraron los principales fenómenos que surgen de la sinergia entre los componentes químicos de interés y su impacto sobre las propiedades del medio poroso.

- Tomando de base la identificación, descripción y delimitación de los principales fenómenos y mecanismos físicos presentes en la interacción de los componentes y las fases de un proceso de recobro con polímero, surfactante y nanopartículas, se construye un modelo matemático general. Consta de un sistema de ecuaciones gobernantes y auxiliares a través de las cuales es posible evaluar los efectos individuales y grupales que pueden generar sobre las propiedades originales de un yacimiento de hidrocarburos.

- El conjunto de expresiones matemáticas que conforman el modelo matemático fue discretizado en el dominio espacio-temporal a través del método de volúmenes finitos para generar un sistema algebraico equivalente. Posteriormente, fue solucionado numéricamente mediante el método de Newton-Raphson bajo un esquema implícito. El modelamiento propuesto fue implementado en la herramienta DFTmp SIMULATOR, propiedad del grupo de investigación en Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos de la Universidad Nacional de Colombia. De esta manera, se ha contribuido al propósito de desarrollar una herramienta de simulación de yacimientos con enfoque multifísico/multicomponente capaz de modelar con precisión diferentes procesos de la industria petrolera.

- El modelo numérico propuesto en esta investigación fue validado a través de la calibración de parámetros tomando de referencia información experimental reportada en literatura, pruebas de laboratorio ejecutadas en la Universidad Nacional y el montaje de casos en simulador comercial.

- Fue demostrada la capacidad de la herramienta computacional DFTmp SIMULATOR para simular diferentes procesos de recuperación mejorada que combinan la acción de técnicas tradicionales como la inyección de polímero y surfactante, con las ventajas que está ofreciendo la nanotecnología para potencializar el desempeño de este tipo de operaciones. Las predicciones obtenidas con el modelo numérico desarrollado en esta Tesis de Maestría ratificaron la conveniencia de añadir nanopartículas en los procesos CEOR evaluados a escala de núcleo y yacimiento.

- El desempeño de todos los casos de inyección de polímero combinados con nanotecnología mostraron mejor rendimiento que las predicciones de la técnica tradicional. Las interacciones entre ambas especies químicas permite que haya un aumento importante en la viscosidad de la solución acuosa y se reduzca el ataque de los diferentes agentes que promueven la degradación de las moléculas. Los casos de estudio evaluados a escala de núcleo y en un modelo sectorial, variando las condiciones de operación y esquemas de inyección, mostraron que la tecnología novedosa logra mayor recuperación de petróleo, conserva las propiedades del polímero por más tiempo y genera un frente de avance uniforme y más amplio.

- El principal problema de la implementación de un proceso de inyección de surfactante es el fenómeno de adsorción sobre la superficie de la roca. Varios estudios experimentales han mostrado la capacidad de la nanotecnología para disminuir este efecto. A través del montaje de diferentes casos se comprobó la capacidad de la herramienta DFTmp SIMULATOR para capturar los mecanismos físicos presentes en la interacción de los químicos y estimar el mejoramiento del proceso por la mayor recuperación de hidrocarburos.

6.2. Recomendaciones

- Validar la estrategia adoptada para estudiar los casos de polímero y nanopartículas con pruebas experimentales desarrolladas en los laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia. De esta forma, se dispone de mayor información para realizar la calibración de los parámetros y verificar los planteamientos estipulados.

- Validar los casos de estudio propuestos con inyección de surfactante e inyección conjunta con nanopartículas con algún simulador comercial. Así es posible complementar los resultados presentados y reforzar los análisis descritos.

- Se sugiere plantear otros modelos para calcular la viscosidad de la solución acuosa por presencia de polímero. Por ejemplo, el modelo propuesto por Herschel-Bulkley permite comparar directamente su desempeño con el propuesto en esta investigación (Modelo

de Carreau). Además, se recomienda implementar el modelo modificado de Herschel-Bulkley, Pal y Rhodes (HB-MPR) para calcular de forma directa la viscosidad de la fase acuosa cuando tiene presencia conjunta de polímero y nanopartículas. Este modelo está basado en la descripción del comportamiento reológico de petróleos pesados y extrapesados en presencia de nanomateriales, por lo tanto, podría ser aplicado al caso de estudio de esta Tesis de Maestría.

- Estudiar el efecto de la sinergia entre polímero y nanopartículas sobre la disminución de la degradación en el medio poroso con información experimental. Así es posible comprobar la validez del modelo propuesto en esta investigación y reforzar el cálculo de este mecanismo el cual influye de manera importante en el desempeño del proceso.

- Plantear un proceso CEOR que combine los tres químicos de interés evaluados en este proyecto investigativo: polímero, surfactante y nanopartículas. Adoptando el modelamiento propuesto y comprendiendo los cambios que pueden generarse en las sinergias descritas en el modelo matemático de esta Tesis, es posible realizar nuevas predicciones y análisis.

A. Apéndice: Proyecto comparativo 2 de la SPE

En este apartado se presenta la comparación de las predicciones obtenidas por la herramienta DFTmp SIMULATOR y las reportadas en el segundo proyecto comparativo de la *Society of Petroleum Engineers* (Weinstein et al., 1986). El propósito de este Anexo es mostrar la capacidad de la herramienta desarrollada por el grupo de investigación en Dinámicas de Flujo y Transporte en medios porosos para simular procesos sencillos como este.

El caso de estudio corresponde a un problema de 3-fases con conificación de agua. Se modela como una sección transversal radial con un pozo de producción central. Las densidades de aceite y agua son casi iguales, y se producen grandes variaciones en las tasas (Weinstein et al., 1986). La información correspondiente a la geometría de la malla, los datos roca/fluidos, las condiciones iniciales, las características de los pozos, el esquema de producción, entre otros, se encuentran detalladamente en el trabajo reportado por Weinstein et al. (1986). La información que se tomó como base para la comparación es la correspondiente a los resultados del simulador *Chevron Oil Field Research Co.*

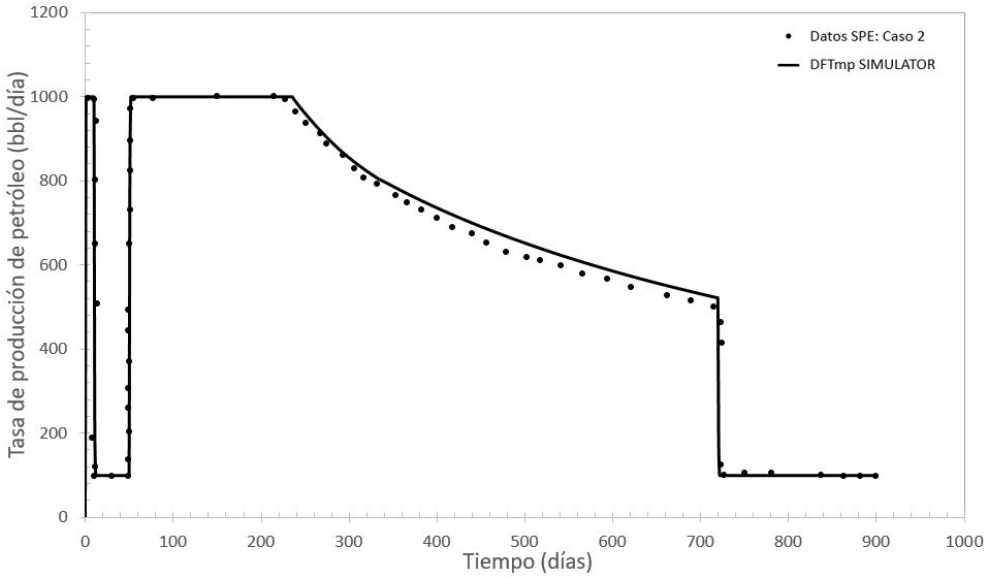

Figura A-1. Comparación de la tasa de producción de petróleo obtenida con la herramienta DFTmp SIMULATOR y los datos reportados en Weinstein et al. (1986).

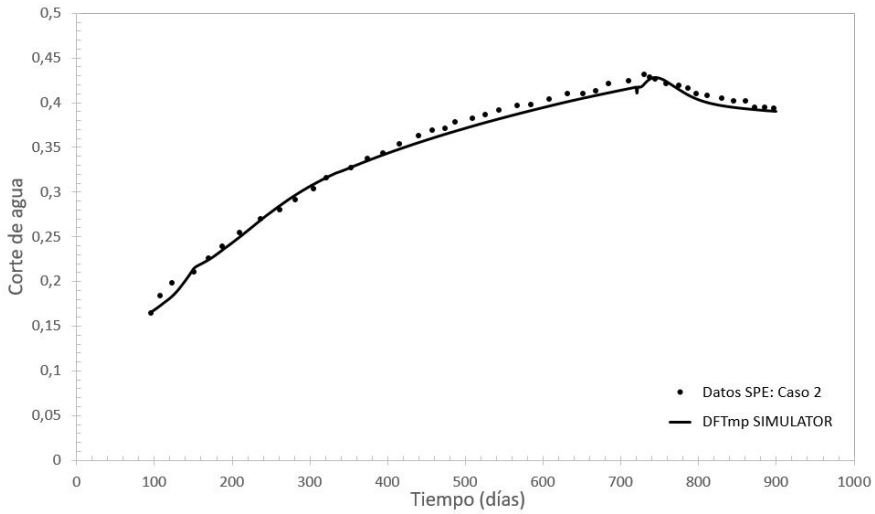

Figura A-2. Comparación del corte de agua obtenido con la herramienta DFTmp SIMULATOR y los datos reportados en Weinstein et al. (1986).

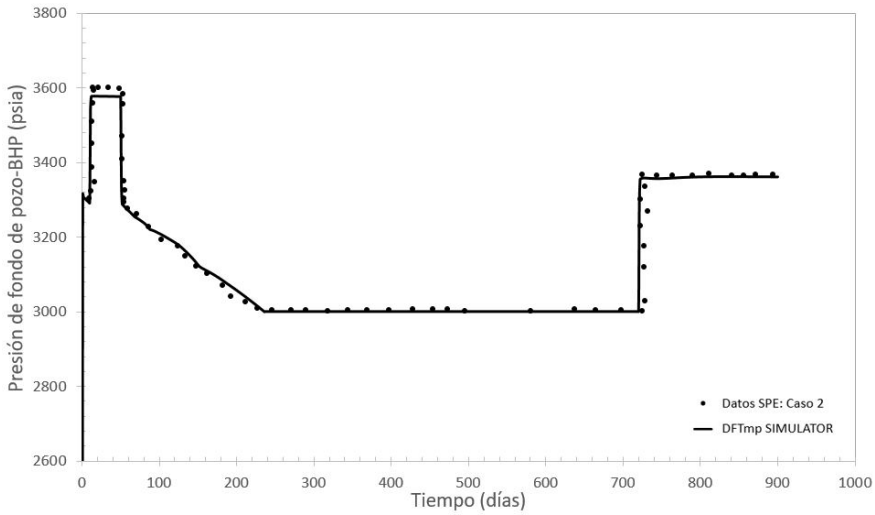

Figura A-3. Comparación de la presión de fondo de pozo obtenida con la herramienta DFTmp SIMULATOR y los datos reportados en Weinstein et al. (1986).

Las Figuras **A-1**, **A-2** y **A-3** muestran que las predicciones de la herramienta de simulación sobre la cual se construyen los modelos estudiados en esta investigación tiene una buena correspondencia con los datos reportados en el segundo caso comparativo de la SPE. De esta forma, se valida el funcionamiento de la herramienta DFTmp SIMULATOR para modelar diferentes tipos de procesos.

B. Apéndice: Esquema detallado de la solución general

Con el propósito de complementar la estrategia de solución numérica descrita en el Capítulo 4 se presenta en este apartado el Algoritmo 1 con mayores detalles del modelo de implementación computacional llevado a cabo para el desarrollo de esta investigación.

Algoritmo 1 Esquema de Solución General

Entrada: Datos de yacimiento, componentes, fluidos, interacción roca-fluido, pozos, especies químicas.
Creación y poblamiento de la malla de simulación.
Inicialización y dimensionamiento del sistema ($t = 0$).
$t \leftarrow 0$, $m \leftarrow 1$
while $t < t_{sim}$ **do**
  $iter \leftarrow 1$
  $X^k \leftarrow X^m$, $R^k \leftarrow R^m$
  while $\|R^k\| > tol$ **do**
    if $iter > iter_{max}$ **then**
      $X^k \leftarrow X^m$, $R^k \leftarrow R^m$
      Reducir Δt
      $iter \leftarrow 1$
    else
      Inicialización del vector de incógnitas.
      Cálculo de propiedades de yacimiento y pozo a $k + 1$.
      Cálculo de concentraciones de especies químicas en cada una de las fases.
      Cálculo de aumento de viscosidad, cambios en la permeabilidad relativa, alteraciones de la saturación residual, impacto en la porosidad, por efecto del polímero, surfactante y/o nanopartículas.
      Cálculo del vector de residuales R^{k+1}.
      Cálculo de matriz jacobiana J^{k+1}.
      Estimar ΔX^{k+1} en $\left[J^{k+1}\Delta X^{k+1} = -R^{k+1}\right]$
      $X^{k+1} \leftarrow X^k + \Delta X^{k+1}$
      $X^k \leftarrow X^{k+1}$, $R^k \leftarrow R^{k+1}$
      $iter \leftarrow iter + 1$
    end if
  end while
  $X^{m+1} \leftarrow X^k$, $R^{m+1} \leftarrow R^k$
  Cálculo de criterio de balance de materiales.
  if $EBM > tol_m$ **then**
    Reducir Δt
  else
    $t \leftarrow t + \Delta t$, $m \leftarrow m + 1$
    $X^m \leftarrow X^{m+1}$
    Salida: Presiones, saturaciones y composiciones.
  end if
end while

C. Apéndice: Productos generados durante el desarrollo de esta Tesis de Maestría

- **Generación de nuevo conocimiento:**
  Artículo publicado en *Journal of Petroleum Science and Engineering* de la base de datos ScienceDirect. Título: Numerical evaluation of a combined chemical enhanced oil recovery process with polymer and nanoparticles based on experimental observations. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan F. Patiño, Juan M. Mejía.

- **Apropiación social del conocimiento:**
  1. Póster presentado en la *SPE Technical Conference -SPETC- 2018*, Medellín- Colombia. Título: Upscaling of Nanoparticles Transport in Porous Media: a Simulation Case. Autores: Cristian S. Loaiza y Juan M. Mejía.

  2. Ponencia oral realizada en la *IEA EOR TCP 2019*, Cartagena de Indias- Colombia. Título: Numerical Simulation of a Polymer Flooding reinforced by Nanoparticles as a Chemical Enhanced Oil Recovery Process. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan F. Patiño y Juan M. Mejía.

  3. Ponencia oral realizada en la *IEA EOR TCP 2019*, Cartagena de Indias- Colombia. Título: Simulation Study of Wettability Alteration by Nanoparticles Flooding at Reservoir Scale. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan M. Mejía y Santiago Velásquez.

  4. Ponencia oral realizada en *The 14th International Symposium on Numerical Analysis of Fluid Flows, Heat and Mass Transfer - Numerical Fluids ICNAAM 2019*, Rodas-Grecia. Título: A Comprehensive Mathematical Modeling of a Chemical Enhanced Oil Recovery Process with Polymer Reinforced by Nanoparticles. Autores: Cristian S. Loaiza y Juan M. Mejía.

  5. Ponencia oral realizada en *The 5th InterPore UK Conference 2019*, Middlesbrough, Teesside- Inglaterra. Título: Numerical Simulation of a Chemical Enhanced Oil Reco-

very Process with Polymer Flooding reinforced by Nanoparticles. Autores: Juan M. Mejía, Cristian S. Loaiza y Juan F. Patiño.

6. Ponencia oral realizada en *Congreso Colombiano del Petróleo y Gas 2019*, Bogotá-Colombia. Título: Estudio de Simulación Numérica de un Proceso de Recobro Químico Mejorado con Inyección de Polímeros Potenciado con Nanopartículas. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan F. Patiño y Juan M. Mejía.

7. Ponencia oral realizada en *First UNAL-SPE Workshop on Gas-EOR Technologies 2019*, Bogotá- Colombia. Título: Nanoparticles flooding in condensed reservoirs. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan M. Mejía y Santiago Velásquez.

8. Ponencia oral realizada en *Curso: EOR con Nanotecnología, Conceptos y Simulación Numérica 2020*, Bogotá- Colombia. Título: Nanoparticle Applications Modelling in Polymer and Surfactant Flooding Operations. Autores: Cristian S. Loaiza, Juan F. Patiño, Santiago Velásquez y Juan M. Mejía.

- **Desarrollo tecnológico e innovación:**
  Un (1) software registrado ante la Dirección Nacional de Derecho de Autor del Ministerio del Interior, Colombia (2019). Nombre: DFT-CEOR TOOL (Versión 1). Propiedad: Universidad Nacional de Colombia. Creadores: Steven Velasquez Chancí, Nicolás Bueno Zapata, Juan Fernando Patiño Castro, Cristian Stiven Loaiza Cano, Juan David Valencia Londoño, Juan Manuel Mejía Cárdenas.

Bibliografía

Abou-Kassem, J., Farouq Ali, S., and Islam, M. (2006). A basic approach to reservoir simulation.

Agista, M. N., Guo, K., and Yu, Z. (2018). A state-of-the-art review of nanoparticles application in petroleum with a focus on enhanced oil recovery. *Applied Sciences*, 8(6):871.

Ahmadi, M. A. (2016). Use of nanoparticles to improve the performance of sodium dodecyl sulfate flooding in a sandstone reservoir. *The European Physical Journal Plus*, 131(12):435.

Ahmadi, M.-A., Ahmad, Z., Phung, L. T. K., Kashiwao, T., and Bahadori, A. (2016). Experimental investigation the effect of nanoparticles on micellization behavior of a surfactant: Application to eor. *Petroleum Science and Technology*, 34(11-12):1055–1061.

Ahmadi, M. A. and Shadizadeh, S. R. (2012). Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: enhanced oil recovery implication. *Energy & Fuels*, 26(8):4655–4663.

Ahmadi, M. A. and Shadizadeh, S. R. (2013). Induced effect of adding nano silica on adsorption of a natural surfactant onto sandstone rock: experimental and theoretical study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112:239–247.

Ahrens, J., Geveci, B., and Law, C. (2005). Paraview: An end-user tool for large data visualization. *The visualization handbook*, 717.

Ali, J. A., Kolo, K., Manshad, A. K., and Mohammadi, A. H. (2018). Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding. *Egyptian journal of petroleum*.

Alvarado, V. and Manrique, E. (2010). Enhanced oil recovery: an update review. *Energies*, 3(9):1529–1575.

Amin, B. M. and Peyman, P. (2015). Improvement of surfactant flooding performance by application of nanoparticles in sandstone reservoirs. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 58(2):97–102.

Åsen, S. M., Stavland, A., Strand, D., Hiorth, A., et al. (2018). An experimental investigation of polymer mechanical degradation at cm and m scale. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Ayatollahi, S., Zerafat, M. M., et al. (2012). Nanotechnology-assisted eor techniques: New solutions to old challenges. In *SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Babakhani Dehkordi, P. (2018). A field scale simulation study of surfactant and polymer flooding in sandstone heterogeneous reservoir. *J Pet Environ Biotechnol*, 9(366):2.

Bayat, A. E., Junin, R., Shamshirband, S., and Chong, W. T. (2015). Transport and retention of engineered al 2 o 3, tio 2, and sio 2 nanoparticles through various sedimentary rocks. *Scientific reports*, 5:14264.

Bear, J. (2018). *Modeling Phenomena of Flow and Transport in Porous Media*, volume 31 of *Theory and Applications of Transport in Porous Media*. Springer International Publishing, Cham.

Bennetzen, M. V., Mogensen, K., et al. (2014). Novel applications of nanoparticles for future enhanced oil recovery. In *International petroleum technology conference*. International Petroleum Technology Conference.

Bidner, M. and Porcelli, P. (1996). Influence of phase behavior on chemical flood transport phenomena. *Transport in porous media*, 24(3):247–273.

Bidner, M. S. and Savioli, G. B. (2002). On the numerical modeling for surfactant flooding of oil reservoirs. *Mecánica Computacional*, 21:566–585.

Bird, R. B. (2002). Transport phenomena. *Appl. Mech. Rev.*, 55(1):R1–R4.

Brakstad, K., Rosenkilde, C., et al. (2016). Modelling viscosity and mechanical degradation of polyacrylamide solutions in porous media. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Broens, M. M. (2015). In situ microemulsion formation in enhanced oil recovery.

Bueno, N. (2019). Desarrollo de un modelo de simulación térmica y composicional para estudiar el impacto en el recobro de crudo y cambios de composición durante la coinyección de vapor y gases no condensables en yacimientos de crudo pesado.

Burden, R. L. and Faires, J. D. (2002). *Análisis numérico*. Thomson Learning,.

Camilleri, D., Fil, A., Pope, G., Rouse, B., Sepehrnoori, K., et al. (1987). Comparison of an improved compositional micellar/polymer simulator with laboratory corefloods. *SPE Reservoir Engineering*, 2(04):441–451.

Cannella, W., Huh, C., Seright, R., et al. (1988). Prediction of xanthan rheology in porous media. In *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Carreau, P. J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the Society of Rheology*, 16(1):99–127.

Catanoiu, G., Carey, E., Patil, S., Engelskirchen, S., and Stubenrauch, C. (2011). Partition coefficients of nonionic surfactants in water/n-alkane systems. *Journal of colloid and interface science*, 355(1):150–156.

Chen, F., Gu, J., Jiang, H., Yao, X., and Li, Y. (2018). Laboratory evaluation and numerical simulation of the alkali–surfactant–polymer synergistic mechanism in chemical flooding. *RSC advances*, 8(47):26476–26487.

Chen, J., Wang, D., and Wu, J. (2001). Optimum on molecular weight of polymer for oil displacement. *Acta Petrolei Sinica*, 21(1):103–106.

Cheraghian, G. (2016). Effect of nano titanium dioxide on heavy oil recovery during polymer flooding. *Petroleum Science and Technology*, 34(7):633–641.

Cheraghian, G., Nezhad, S. S. K., Kamari, M., Hemmati, M., Masihi, M., and Bazgir, S. (2014). Adsorption polymer on reservoir rock and role of the nanoparticles, clay and sio 2. *International Nano Letters*, 4(3):114.

Civan, F. (2015). *Reservoir formation damage*. Gulf Professional Publishing.

Computer Modeling Group LTD (2017). Cmg package.

Delshad, M., Han, C., Sepehrnoori, K., Najafabadi, N. F., et al. (2009). Development of a three phase, fully implicit, parallel chemical flood simulator. In *SPE Reservoir Simulation Symposium*. Society of Petroleum Engineers.

Delshad, M., Najafabadi, N. F., Anderson, G. A., Pope, G. A., Sepehrnoori, K., et al. (2006). Modeling wettability alteration in naturally fractured reservoirs. In *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers.

Demirbas, A., Alsulami, H., and Hassanein, W. (2015). Utilization of surfactant flooding processes for enhanced oil recovery (eor). *Petroleum Science and Technology*, 33(12):1331–1339.

Díez, K. (2019). Estudio del transporte de material de control de pérdidas en un sistema naturalmente fracturado durante operaciones de perforación.

Druetta, P. and Picchioni, F. (2019a). Polymer and nanoparticles flooding as a new method for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 177:479–495.

Druetta, P. and Picchioni, F. (2019b). Simulation of surfactant oil recovery processes and the role of phase behaviour parameters. *Energies*, 12(6):983.

Druetta, P. and Picchioni, F. (2019c). Surfactant flooding: The influence of the physical properties on the recovery efficiency. *Petroleum*.

El-Amin, M., Salama, A., and Sun, S. (2015). Numerical and dimensional analysis of nanoparticles transport with two-phase flow in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 128:53–64.

El-amin, M. F., Salama, A., Sun, S., et al. (2012). Modeling and simulation of nanoparticle transport in a two-phase flow in porous media. In *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Elimelech, M. and O'Melia, C. R. (1990). Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environmental science & technology*, 24(10):1528–1536.

Emadi, S., Shadizadeh, S. R., Manshad, A. K., Rahimi, A. M., and Mohammadi, A. H. (2017). Effect of nano silica particles on interfacial tension (ift) and mobility control of natural surfactant (cedr extraction) solution in enhanced oil recovery process by nano-surfactant flooding. *Journal of Molecular Liquids*, 248:163–167.

Ertekin, T., Abou-Kassem, J. H., and King, G. R. (2001). *Basic Applied Reservoir Simulation*. Society of Petroleum Engineers.

Ferreira, V. H., Moreno, R. B., et al. (2017). Polyacrylamide mechanical degradation and stability in the presence of iron. In *OTC Brasil*. Offshore Technology Conference.

Floerger, S. (2015). Geología del petróleo, sistema petrolífero eor 101. *México: Oil-EOR Handbook ESP*.

Fortenberry, R., Li, Z., Huh, C., Delshad, M., Lu, J., Chen, M., et al. (2017). Polymer degradation–holistic modeling of chemical and mechanical phenomena. In *SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

García, B. (2016). *Modelamiento de la remediación e inhibición del daño de formación por asfaltenos usando tratamientos dispersos en gas de inyección*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín.

Giraldo, L. J., Giraldo, M. A., Llanos, S., Maya, G., Zabala, R. D., Nassar, N. N., Franco, C. A., Alvarado, V., and Cortés, F. B. (2017). The effects of sio2 nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159:841–852.

Hendraningrat, L., Li, S., Torsaeter, O., et al. (2013a). Enhancing oil recovery of low-permeability berea sandstone through optimised nanofluids concentration. In *SPE enhanced oil recovery conference*. Society of Petroleum Engineers.

Hendraningrat, L., Li, S., Torsater, O., et al. (2013b). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery in low-medium permeability berea sandstone. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Hendraningrat, L., Shidong, L., Torsaeter, O., et al. (2012). A glass micromodel experimental study of hydrophilic nanoparticles retention for eor project. In *SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Hu, X. and Huang, S. (2017). Physical properties of reservoir rocks. In *Physics of Petroleum Reservoirs*, pages 7–164. Springer.

Hu, Z., Haruna, M., Gao, H., Nourafkan, E., and Wen, D. (2017). Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(12):3456–3463.

International Energy Agency, I. (2018). World energy outlook 2018. Technical report.

Islam, M., Ali, S., et al. (1989). New scaling criteria for polymer, emulsion and foam flooding experiments. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(04).

Jouenne, S., Chakibi, H., Levitt, D., et al. (2018). Polymer stability after successive mechanical-degradation events. *SPE Journal*, 23(01):18–33.

Kamal, M. S., Hussein, I. A., and Sultan, A. S. (2017). Review on surfactant flooding: phase behavior, retention, ift, and field applications. *Energy & Fuels*, 31(8):7701–7720.

Karimi, A., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Pour Khiabani, N., Darabad, J. B., Azin, R., and Arya, S. (2012). Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: Eor implications. *Energy & Fuels*, 26(2):1028–1036.

Kelley, C. T. (2003). *Solving nonlinear equations with Newton's method*, volume 1. Siam.

Keshtkar, S., Sabeti, M., and Mohammadi, A. H. (2016). Numerical approach for enhanced oil recovery with surfactant flooding. *Petroleum*, 2(1):98–107.

Khabashesku, V., Kuznetsov, O., Agrawal, D., Suresh, R., and Darugar, Q. (2017). Nanosilica enabled reduction of surfactant adsorption in porous media under reservoir temperature and salinity. *Recent Adv Petrochem Sci*, 3(5):555623.

Khalil, M., Jan, B. M., Tong, C. W., and Berawi, M. A. (2017). Advanced nanomaterials in oil and gas industry: design, application and challenges. *Applied energy*, 191:287–310.

Khalilinezhad, S. S., Cheraghian, G., Karambeigi, M. S., Tabatabaee, H., and Roayaei, E. (2016). Characterizing the role of clay and silica nanoparticles in enhanced heavy oil recovery during polymer flooding. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7):2731–2750.

Khalilinezhad, S. S., Cheraghian, G., Roayaei, E., Tabatabaee, H., and Karambeigi, M. S. (2017). Improving heavy oil recovery in the polymer flooding process by utilizing hydrophilic silica nanoparticles. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, pages 1–10.

Khezrnejad, A., James, L., and Johansen, T. (2015). Nanofluid enhanced oil recovery–mobility ratio, surface chemistry, or both. In *Int. Symp. of the Society of Core Analysts*, pages 16–21.

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

Larson, R. G. et al. (1979). The influence of phase behavior on surfactant flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19(06):411–422.

Le, N. Y. T., Pham, D. K., Le, K. H., and Nguyen, P. T. (2011). Design and screening of synergistic blends of sio2 nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3):035013.

Li, S., Torsaeter, O., et al. (2015). The impact of nanoparticles adsorption and transport on wettability alteration of intermediate wet berea sandstone. In *SPE Middle East Unconventional Resources Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Lie, K.-A. and Mallison, B. T. (2013). Mathematical models for oil reservoir simulation. *Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics*, pages 1–8.

Llanos, S., Giraldo, L. J., Santamaria, O., Franco, C. A., and Cortés, F. B. (2018). Effect of sodium oleate surfactant concentration grafted onto sio2 nanoparticles in polymer flooding processes. *ACS Omega*, 3(12):18673–18684.

Lotfollahi, M., Varavei, A., Delshad, M., Farajzadeh, R., and Pope, G. A. (2015). Development of a hybrid black-oil/surfactant enhanced oil recovery reservoir simulator. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 133:130–146.

Maghzi, A., Kharrat, R., Mohebbi, A., and Ghazanfari, M. H. (2014). The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery. *Fuel*, 123:123–132.

Maghzi, A., Mohebbi, A., Kharrat, R., and Ghazanfari, M. H. (2011). Pore-scale monitoring of wettability alteration by silica nanoparticles during polymer flooding to heavy oil in a five-spot glass micromodel. *Transport in porous media*, 87(3):653–664.

Manrique, E. J., Thomas, C. P., Ravikiran, R., Izadi Kamouei, M., Lantz, M., Romero, J. L., Alvarado, V., et al. (2010). Eor: current status and opportunities. In *SPE improved oil recovery symposium*. Society of Petroleum Engineers.

Morales, O. (2019). Simulación del mejoramiento in-situ en yacimientos de crudo pesado con el uso de nanocatalizadores en procesos de inyección de vapor.

Moukalled, F., Mangani, L., Darwish, M., et al. (2016). The finite volume method in computational fluid dynamics. *An advanced introduction with OpenFoam® and Matlab®. Nueva York: Springer. Recuperado de http://www. gidropraktikum. narod. ru/Moukalled-et-al-FVM-OpenFOAM-Matlab. pdf.*

Mozo, I. (2017). Desarrollo de un modelo matemático de la estimulación de pozos productores de crudo pesado con nanofluidos reductores de viscosidad.

Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., and Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2006):20120320.

Nelson, R. (1981). Further studies on phase relationships in chemical flooding. In *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, pages 73–104. Springer.

Nolen, J. et al. (1973). Numerical simulation of compositional phenomena in petroleum reservoirs. In *SPE Symposium on Numerical Simulation of Reservoir Performance*. Society of Petroleum Engineers.

Nourafkan, E., Hu, Z., and Wen, D. (2018). Nanoparticle-enabled delivery of surfactants in porous media. *Journal of colloid and interface science*, 519:44–57.

Ogolo, N., Olafuyi, O., Onyekonwu, M., et al. (2012). Enhanced oil recovery using nanoparticles. In *SPE Saudi Arabia section technical symposium and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Olajire, A. A. (2014). Review of asp eor (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*, 77:963–982.

Patacchini, L., De Loubens, R., Moncorge, A., Trouillaud, A., et al. (2014). Four-fluid-phase, fully implicit simulation of surfactant flooding. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 17(02):271–285.

Peaceman, D. W. et al. (1978). Interpretation of well-block pressures in numerical reservoir simulation (includes associated paper 6988). *Society of Petroleum Engineers Journal*, 18(03):183–194.

Portafolio (2018a). Recobro mejorado, la apuesta para aumentar reservas petroleras.

Portafolio (2018b). Suben reservas de crudo, pero bajan las de gas natural.

Rahimi, K. and Adibifard, M. (2015). Experimental study of the nanoparticles effect on surfactant absorption and oil recovery in one of the iranian oil reservoirs. *Petroleum Science and Technology*, 33(1):79–85.

Ray, S. and Cooney, R. P. (2018). Thermal degradation of polymer and polymer composites. In *Handbook of environmental degradation of materials*, pages 185–206. Elsevier.

Schroeder, W., Martin, K., and Lorensen, B. (2006). The visualization toolkit, 4th edkitware. *New York*.

Seright, R. (1999). Polymer flooding. urlhttp://http://www.prrc.nmt.edu/groups/ressweep/.

Seright, R., Wang, D., Lerner, N., Nguyen, A., Sabid, J., Tochor, R., et al. (2018). Beneficial relative permeabilities for polymer flooding. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Shah, R. D. et al. (2009). Application of nanoparticle saturated injectant gases for eor of heavy oils. In *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Sheng, J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.

Sheng, J. (2013). *Enhanced oil recovery field case studies*. Gulf Professional Publishing.

Sheng, J. J. (2015). Status of surfactant eor technology. *Petroleum*, 1(2):97–105.

Sheng, J. J., Leonhardt, B., Azri, N., et al. (2015). Status of polymer-flooding technology. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 54(02):116–126.

Solano, R. (2019). Modelamiento de la generación, transporte y destrucción de espumas formadas por gasodispersiones en yacimientos naturalmente fracturados para aplicaciones de recobro mejorado.

Standnes, D. C. and Skjevrak, I. (2014). Literature review of implemented polymer field projects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122:761–775.

Stoer, J. and Bulirsch, R. (2013). *Introduction to numerical analysis*, volume 12. Springer Science & Business Media.

Suleimanov, B. A., Ismailov, F., and Veliyev, E. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2):431–437.

Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., and Gai, Z. (2017). Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress. *Energies*, 10(3):345.

Suresh, R., Kuznetsov, O., Agrawal, D., Darugar, Q., Khabashesku, V., et al. (2018). Reduction of surfactant adsorption in porous media using silica nanoparticles. In *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.

Tajmiri, M. and Ehsani, M. R. (2017). Wettability alteration of oil-wet and water-wet of iranian heavy oil reservoir by cuo nanoparticles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 36(4):171–182.

Theriot, T. P., Linnemeyer, H., Alexis, D., Malik, T., Perdue, C., et al. (2018). Evaluation of viscosity loss of viscosified brine solutions due to shear degradation in distribution system components. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers.

Torsater, O., Engeset, B., Hendraningrat, L., Suwarno, S., et al. (2012). Improved oil recovery by nanofluids flooding: an experimental study. In *SPE Kuwait international petroleum conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

Velásquez, S. (2019). Un modelo ejecutable para la simulación multi-física de procesos de recobro mejorado en yacimientos de petróleo basado en esquemas preconceptuales.

Wang, C., Bobba, A. D., Attinti, R., Shen, C., Lazouskaya, V., Wang, L.-P., and Jin, Y. (2012). Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size. *Environmental science & technology*, 46(13):7151–7158.

Weinstein, H., Chappelear, J., Nolen, J., et al. (1986). Second comparative solution project: A three-phase coning study. *Journal of petroleum technology*, 38(03):345–353.

Wu, Y., Chen, W., Dai, C., Huang, Y., Li, H., Zhao, M., He, L., and Jiao, B. (2017). Reducing surfactant adsorption on rock by silica nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 153:283–287.

Xie, X., Weiss, W. W., Tong, Z. J., Morrow, N. R., et al. (2005). Improved oil recovery from carbonate reservoirs by chemical stimulation. *SPE Journal*, 10(03):276–285.

Yousefvand, H. and Jafari, A. (2015). Enhanced oil recovery using polymer/nanosilica. *Procedia Materials Science*, 11:565–570.

Yuan, C., Delshad, M., Wheeler, M. F., et al. (2010). Parallel simulations of commercial-scale polymer floods. In *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers.

Zhang, S., Liu, Z., Shi, A., and Wang, X. (2019). Development of accurate well models for numerical reservoir simulation. *Advances in Geo-Energy Research*, 3(3):250–257.

Zhang, T. (2012). *Modeling of nanoparticle transport in porous media*. PhD thesis.

Zhang, T., Davidson, D., Bryant, S. L., Huh, C., et al. (2010). Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced oil recovery. In *SPE improved oil recovery symposium*. Society of Petroleum Engineers.