

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA INGENIERIA EN EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS NATURALES-YACIMIENTOS

MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA INYECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMO MÉTODO DE RECUPERACIÓN MEJORADA DE ACEITE EN UN NÚCLEO DE YACIMIENTO NATURALMENTE FRACTURADO

> TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA: DAVID MOEDANO HERMÁNDEZ

TUTOR:

DR. RODOLFO GABRIEL CAMACHO VELÁZQUEZ FACULTAD DE INGENIER ÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, SEPTIEMBRE 2022



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

## DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. López Ramírez Simón
Secretario:	Dra. Gómora Figueroa Ana Paulina
<sub>1</sub> er. Vocal:	Dr. Camacho Velázquez Rodolfo Gabriel
2 do. Vocal:	Dr. Luna Rojero Erick Emanuel
3 er. Vocal:	Dr. Teja Juárez Víctor Leonardo

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: UNAM, Posgrado de ingeniería de Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México.

## TUTOR DE TESIS:

Dr. Camacho Velázquez Rodolfo Gabriel

**FIRMA** 

# Dedicatoria

Con mucho cariño quiero dedicar mi tesis:

- A Dios, por acompañarme y guiarme en todas las etapas de mi vida, por cuidar de mi familia y amigos, y por brindarme la oportunidad de concluir este trabajo de tesis.
- A mi esposa Elizabeth Cano Mayrén, por todo su apoyo y motivación para lograr esta meta profesional y especialmente por darme el regalo más bonito que la vida pudo darme, nuestra querida hija, Gala Victoria Moedano Cano, quien es mi mayor tesoro y mi fuente de inspiración para cumplir todos mis propósitos.
- A mis amados padres Trinidad Moedano Islas y María de los Ángeles Hernández Rodríguez, por brindarme siempre su amor, comprensión y consejos, por alentarme y darme su apoyo incondicional en todo momento, muchas gracias papás.
- A mi hermana Alejandra Moedano Hernández, por todas sus muestras de cariño y por ser una excelente tía para Gala, así como a mis sobrinos Regina y Elías por ser el motor y alegría de sus abuelitos, deseo todo lo mejor para ustedes y que siempre logren cumplir sus sueños.
- A mi querido amigo Antonio Méndez González, por ser parte importante de mi vida, por acompañarme a cada paso del camino, por todo su apoyo y su confianza, más que un amigo, mi hermano.
- A mis amigos de posgrado: Rosa María Mariscal, José Emilio Santamaria Díaz, Rogelio Legorreta Romero y Fabiola Vivas Trujillo, por compartir gratos momentos, aprendizajes y consejos.

# Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México que ha sido mi alma mater durante mi desarrollo profesional, muchas gracias.
- A los fondos CONACyT-SENER-Hidrocarburos por la realización del proyecto "Plataforma en miniatura para estudios EOR mediante nanofluidos inteligentes en campos maduros y no convencionales de México", con número de proyecto 0280816. Sin duda, proyectos como este contribuyen al desarrollo científico de profesionales a nivel posgrado, con lo cual, es posible el desarrollo tecnológico en el sector hidrocarburos del país, garantizando así la seguridad energética nacional.
- Al Dr. José Antonio González Guevara y a la Dra. Silvia María Chávez Morales, por su amistad y por su confianza en mí para participar en el proyecto.
- A Elizabeth Cano Mayrén por ser una excelente compañera en el posgrado y durante el tiempo que trabajamos juntos, por su alto nivel de profesionalismo y compromiso en el desarrollo del proyecto (0280816), por todo su apoyo muchas gracias.
- Agradezco con mucho afecto a mi tutor el Dr. Rodolfo Gabriel Camacho Velázquez por todas sus enseñanzas, apoyo y guía en el desarrollo de mi investigación. Le agradezco mucho su trabajo y compromiso en cada una de las revisiones de avances, presentaciones y del artículo resultantes del presente trabajo.
- A la Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa por su exhaustiva revisión, aportaciones y comentarios de la presente tesis, por compartir su conocimiento de trabajo experimental realizado con nanopartículas y por resolver todas mis preguntas.
- A mis sinodales, el Dr. Simón López Ramírez, el Dr. Erick Emanuel Luna Rojero y el Dr.
  Víctor Leonardo Teja Juárez por su valiosa colaboración en la revisión del presente trabajo, por sus consejos y por contribuir en mi formación como Maestro en Ingeniería Petrolera, a ustedes muchas gracias.

## Resumen

La nanotecnología implica el uso de la materia a niveles atómico, molecular y supramolecular<sup>1</sup> para procesos industriales. El concepto fue introducido por primera vez en 1959, por el físico Richard Feynman, sin embargo, el campo de la nanotecnología emerge en la década de los ochenta. Actualmente el uso de la nanotecnología está revolucionando muchas industrias, incluyendo la Industria Petrolera, particularmente en el área de recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR), a fin de mejorar las propiedades del sistema roca-fluidos e incrementar la recuperación de aceite residual.

Numerosos estudios experimentales han demostrado que la inyección de nanofluidos con nanopartículas (NPs) de sílice, mejora la recuperación de aceite en núcleos de carbonatos, mediante la alteración de la mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial, entre otros mecanismos. Recientemente, Sepehri et al. (2019) realizaron trabajos experimentales y de simulación numérica con nanofluidos en rocas carbonatadas, considerando un medio homogéneo e isotrópico. Adicionalmente, El-Amin et al. (2017) desarrollaron un modelo matemático que describe el transporte de NPs en medios porosos con fracturas discretas, sin embargo, no se han realizado estudios de simulación con dicho modelo. A pesar de los grandes esfuerzos, en los estudios experimentales, de modelado y de simulación sobre el efecto de las NPs en la EOR, actualmente no se tiene registro de trabajos experimentales o de simulación, de inyección de nanofluidos, en medios porosos fracturados.

Es bien sabido que más del 60% de las reservas probadas de aceite a nivel mundial, se encuentran en yacimientos naturalmente fracturados (YNF), donde los factores de recuperación de aceite, después de la recuperación primaria y secundaria, son del 10 al 30 %, dejando una gran cantidad de aceite atrapado en la matriz. Por lo tanto, dada la gran relevancia de los YNF y el potencial que ha mostrado la inyección de NPs como método de EOR, en estudios de laboratorio en núcleos de carbonato, es de gran interés evaluar el uso de NPs en la recuperación de aceite en medios fracturados.

En el presente trabajo se realizó la simulación de inyección de NPs en un núcleo de carbonato con una fractura anular, utilizando el software comercial STARS de CMG. Cabe resaltar que este software no contempla a las NPs como método EOR, sin embargo, fue

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Involucra grupos de moléculas en el rango de aproximadamente 0.1 a 100 nm.

posible modelar los principales mecanismos involucrados en aumento de la recuperación de aceite de este método. Así mismo, se identificaron los parámetros de ajuste para los cambios en porosidad y permeabilidad, por efecto de la adsorción de NPs, y se establecieron las bases para la implementación del método a escala de yacimiento.

Inicialmente, se tomó como base el trabajo experimental de Sepehri et al. (2019) en un núcleo de carbonato y se reprodujo el desplazamiento con salmuera y el desplazamiento que considera la inyección de un volumen poroso (VP) de salmuera, seguido de un VP de nanofluido y finalmente 4 VP de salmuera. El escenario que considera la inyección de nanofluido se evaluó considerando dos modelos de simulación. En el primero, los principales mecanismos capturados por el simulador, mediante los cuales las NPs incrementan la recuperación de aceite, fueron el cambio de mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial. En el segundo, solo se consideró el cambio de mojabilidad, tal como lo realizaron Sepehri et al. (2019) en su trabajo de simulación.

Los resultados del estudio de simulación utilizando el primer modelo, mostraron que la producción acumulada de aceite bajo el esquema de inyección de nanofluido, alcanzó el 6.8% en el factor de recuperación (FR), en comparación obtenido por desplazamiento con salmuera. Estos resultados representan una diferenciade de 2.3% con respecto a la producción acumulada por NPs obtenida experimentalmente por Sepehri et al. (2019), donde se obtuvo 9.1% en el FR. Con el segundo modelo de simulación, se logró reproducir de manera precisa el FR, alcanzando el valor reportado por los autores en su trabajo experimental. A pesar de los resultados de la producción incremental de aceite, obtenidos con los dos modelos de simulación, el inicio de la producción incremental de aceite mostró un desfasamiento de un volumen poroso respecto a los datos reportados por los autores. Este retraso en el inicio de la EOR, puede deberse a las heterogeneidades propias del núcleo, las cuales se mencionan, pero no se especifican por Sepehri et al. (2019).

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos con los modelos de simulación previamente descritos, se construyó el modelo de simulación del núcleo con fractura anular y se evaluó el efecto de las NPs sobre la producción acumulada de aceite. Los resultados del desplazamiento con salmuera en dicho núcleo, mostraron una recuperación de 27.3%, lo cual representa un 9.2% menos de recuperación de aceite con respecto al caso donde no

hay fractura. En el escenario que contempla la inyección de nanofluido, el FR alcanzó un 39.5%, es decir, un 12.2% de recuperación adicional por efecto de las NPs.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que las NPs tienen un gran potencial para mejorar la recuperación de aceite en YNF mojados por aceite, lo cual permitió publicar a Moedano, D. y Camacho, R. (2022), los principales resultados en la sesión: Sistemas Energéticos Convencionales de la reunión anual 2022 del Capítulo México de InterPore (RACMI 2022 en línea) realizado los días 17 y 18 de marzo del 2022. Adicionalmente, fue posible establecer las bases para la implementación del método a escala de yacimiento, dando como resultado el artículo CMP2022\_256 realizado por Moedano et al. (2022), titulado: Simulación de inyección de nanopartículas como método de EOR en un yacimiento carbonatado de México, el cual se presentó en el Congreso Mexicano del Petróleo, Villahermosa, Tabasco, del 6 al 9 de julio del 2022.

# Contenido

Dec	licato	oria		.iii
Agr	Agradecimientosiv			.iv
Res	sume	n		. v
Cor	ntenio	do		/iii
List	a de	Tabl	as	xii
List	a de	Figu	ras	dii
Sím	bolo	s y N	lomenclaturax	vii
A	lfabe	to R	omanox	vii
	Min	úscu	lasx	vii
	Мау	vúscu	ılas	cix
A	lfabe	to G	riegox	xii
	Min	úscu	lasx	xii
	Мау	vúscu	ılasx	ciii
1	Intro	oduco	ción	. 1
1	.1	Ante	ecedentes	. 1
1	.2	Obje	etivos	. 3
2	Fun	dam	entos	. 5
2	.1	La N Hi	lanotecnología y sus Principales Elementos en la Recuperación Mejorada d idrocarburos (EOR)	e . 5
	2.1.	1	Nanotecnología	. 5
	2.1.	2	Nanopartículas	. 6
	2.1.	3	Nanofluidos	. 8
2	.2	Mec	anismos de EOR por efecto de las NPs	10
	2.2.	1	Alteración de la Mojabilidad	11
	2.2.	2	Reducción de la Tensión Interfacial	15
	2.2.	3	Presión de disociación estructural	17
	2.2.	4	Disminución de la relación de movilidad de los fluidos inyectados	19
	2.2.	5	Prevención de la precipitación de asfaltenos	21
	2.2.	6	Obstrucción de la garganta de poros	23
3	Los recu	Yaci upera	mientos Naturalmente Fracturados (YNF) y sus diferentes etapas de ación	24

	3.1	Ger	neralidades de los yacimientos naturalmente fracturados	. 24
	3.2	Clas	sificación de los yacimientos naturalmente fracturados	. 29
	3.3	Rec	uperación primaria, secundaria y mejorada de los YNF	. 32
	3	3.3.1	Recuperación primaria	. 32
	3	3.3.2	Recuperación secundaria	. 34
	3	3.3.3	Recuperación mejorada	. 35
	3.4	Enfo	oques de simulación	. 36
	3	3.4.1	Modelo continuo de doble porosidad	. 36
	3	3.4.2	Modelo continuo de doble-porosidad/doble-permeabilidad	. 38
	3	3.4.3	Modelos de representación explícita de fracturas (DFN, DFM)	. 40
4	F	Revisión	de la literatura	. 43
	4.1	Estu	udios experimentales	. 43
	4.2	Moc na	delado matemático de la recuperación mejorada de aceite por medio de anopartículas	. 55
	4	1.2.1	Modelo matemático del transporte de nanopartículas en medios porosos	. 56
	4 p	4.2.2 porosos	Modelo matemático para describir el transporte de nanopartículas en med fracturados	ios . 61
	4.3	Estu	udios de simulación	. 63
5	Ν	Nodelad	lo y simulación de experimentos de laboratorio de inyección de NPs	. 69
	5.1	Trat nu	pajo experimental de pruebas de desplazamiento con y sin nanofluidos en úcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019)	un . 69
	5	5.1.1	Propiedades físicas de las nanopartículas de sílice	. 69
	5	5.1.2	Propiedades físicas del medio poroso	. 71
	5	5.1.3	Procedimiento experimental	. 72
	5.2	Moc si	delado de los estudios experimentales de Sepehri et al. (2019) en el mulador STARS	. 75
	_	- 0.4		
	5	).Z.I	Suposiciones del modelo de simulación	. 75
	5	5.2.2	Suposiciones del modelo de simulación Construcción de la malla de simulación	. 75 . 77
	5 5 5	5.2.1 5.2.2 5.2.3	Suposiciones del modelo de simulación Construcción de la malla de simulación Componentes del modelo de simulación	. 75 . 77 . 78
	5 5 5 0	5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 concentr	Suposiciones del modelo de simulación Construcción de la malla de simulación Componentes del modelo de simulación Alteración de permeabilidades relativas y tensión interfacial en función de ración de nanopartículas	. 75 . 77 . 78 la . 80
	5 5 5 5 5 5 5	5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 concentr 5.2.5	Suposiciones del modelo de simulación Construcción de la malla de simulación Componentes del modelo de simulación Alteración de permeabilidades relativas y tensión interfacial en función de ración de nanopartículas Adsorción, desorción y daño debido a la Interacción roca-nanopartículas	. 75 . 77 . 78 la . 80 . 84

	Ę	5.3.′	1	Análisis de sensibilidad de la prueba de desplazamiento con salmuer	a 89	
	Ę	5.3.2	2	Ajuste histórico de la prueba de desplazamiento con salmuera	93	
	5.4	Ļ	Sim N m	ulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyecciór Ps en núcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019), considerando cambio lojabilidad y reducción de la tensión interfacial	n de o de 98	
5.4.1 Análisis de sensibilidad de la prueba de desplazamiento ba inyección de NPs, considerando los mecanismos de cambio de moj reducción de la tensión interfacial			Análisis de sensibilidad de la prueba de desplazamiento bajo el esqu n de NPs, considerando los mecanismos de cambio de mojabilidad y n de la tensión interfacial	ema de 100		
	t i r	5.4.2 nye redu	2 cciór ıcció	Ajuste histórico de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de n de NPs, considerando los mecanismos de cambio de mojabilidad y n de la tensión interfacial	103	
	5.5	5	Sim N ca	ulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyecciór Ps en núcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019), considerando únican ambio de mojabilidad	n de nente el 112	
6	r f	Mod ract	lelad turad	lo y simulación de inyección de NPs en núcleo de yacimiento naturalm do mediante el uso del software comercial STARS de CMG	nente 119	
	6.1		Sup	osiciones del modelo de simulación del núcleo con fractura anular	119	
6.2 Malla de simulación del núcleo con fractura anular		la de simulación del núcleo con fractura anular	119			
	6.3	}	Con	nponentes del modelo de simulación	121	
	6.4	Ļ	Alter cc	ración de permeabilidades relativas y tensión interfacial en fucion de la oncentración de NPs	a 122	
	6.5	5	Can	nbio de porosidad y permeabilidad por efecto de la adsorción de NPs .	122	
	6.6	6	Sim pr	ulación del desplazamiento con salmuera en el núcleo de carbonato c resencia de fractura anular	on 123	
	6.7	7	Sim N ca	ulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyecciór Ps en núcleo fracturado de carbonato, considerando los mecanismos ambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial	n de de 124	
7	(	Con	clusi	iones y recomendaciones	126	
	7.1		Con	clusiones	126	
	7.2	2	Rec	omendaciones	127	
R	efe	renc	cias .		129	
A	pén	dice	es		143	
	Ap	énd	ice A	۹	143	
	Ap	énd	ice E	3	150	
	(	Cálc	ulo d	de la masa molecular de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppn	n 150	

Cálculo de la viscosidad de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppm a una temperatura de 25 °C
Cálculo de la densidad de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppm a una temperatura de 25 °C
Cálculo del peso molecular del aceite reportado por Sepehri et al. (2019)154
Cálculo de la viscosidad del aceite reportado por Sepehri et al. (2019) a 25 °C y 100 psi
Cálculo de la densidad del aceite reportado por Sepehri et al. (2019) a 25 °C y 100 psi
Apéndice C
Datos de históricos de recuperación de aceite por inyección de agua y nanofluidos en las unidades requeridas por CMG160
Conversión de unidades de la concentración de NPs de la gráfica de tensión interfacial
Conversión de unidades de la concentración de NPs en el fluido de inyección 163
Conversión de unidades de la concentración de equilibrio y del adsorbato adsorbido de la isoterma de adsorción de Monfared et al. 2015

# Lista de Tablas

Tabla 1 Métodos de estabilización de nanofluidos (Chamsa-ard et al. 2017) 1	0
Tabla 2 Clasificación de fracturas experimentales y naturales (Tomada de Nelson (2001)	). 27
Tabla 3 Afloramientos con presencia de fallas y fracturas y su conceptualización en modelo de simulación2	)S 28
Tabla 4. Resumen de estudios experimentales de inyección de NPs en núcleos d carbonatos como método de EOR y de alteración de la mojabilidad en rocas carbonatada por efecto de adsorción de NPs	le is i3
Tabla 5 Modelos de isotermas de adsorción (Lazo et al. 2008) 6	51
Tabla 6 Propiedades físicas de las nanopartículas de sílice comerciales utilizadas7	1
Tabla 7 Propiedades de la roca carbonatada utilizada7	1
Tabla 8 Propiedades de la muestra de aceite. 7	3
Tabla 9 Propiedades de la muestra de salmuera7	3
Tabla 10 Composición del aceite crudo	4
Tabla 11 Paramtros de la malla de simulación7	8
Tabla 12 Principales propiedades de los fluidos del modelo de simulación (todas la salmueras tienen una salinidad de $8 \% p/p NaCl$ )	is 0
Tabla 13 Parámetros de la correlación de Corey para representar las curvas dpermeabilidad relativa con y sin nanopartículas	le 3
Tabla 14 Parámetros del aceite y la salmuera a variar en el estudio de análisis dsensibilidad por desplazamiento con salmuera	le 1
Tabla 15 Parámetros continuos del análisis de sensibilidad correspondientes a lcorrelación de Corey9	la 12
Tabla 16 Parámetros e intervalo de valores utilizados en el ajuste histórico por inyección dsalmuera	le )4
Tabla 17 Valor original y resultante de los parámetros utilizados en el ajuste histórico 9	6
Tabla 18 Parámetros usados en el estudio de análisis de sensibilidad 10	2
Tabla 19 Valor original y resultante de los parámetros utilizados en el ajuste histórico bajel escenario de inyección de NPs.10	j0 17
Tabla 20 Diferencias en los parámetros de ajuste de los dos modelos de simulació realizados para reproducir el trabajo experimental de Sepehri et al. (2019) 11	n 8
Tabla 21 Celdas y su espesor a lo largo del núcleo 12	:1
Tabla 22 Celdas y su espesor en la dirección radial del núcleo 12	:1

# Lista de Figuras

Figura 1. Escala de cosas referidas a la escala nanométrica ( <i>Wichlab.com 2022</i> )
Figura 2. Relación Área Superficial Respecto al Volumen (El-Diasty, 2015)
Figura 3. Estructura de una nanopartícula8
Figura 4. Diferentes escenarios de nanofluidos estables e inestables (Ilyas 2017)
Figura 5. Ángulo de contacto como un indicador de la mojabilidad
Figura 6.Condiciones de mojabilidad de placas de carbonato a diferentes concentraciones de NPs de <i>Si02</i> (g/L): (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 y (g) 6 (Tomada de Roustaei y Bagherzadeh (2015))
Figura 7. Imágenes obtenidas con un microscopio de fuerza atómica de una superficie de calcita usada en experimentos de alteración de mojabilidad por tratamiento con nanofluidos de <i>Si0</i> 2. Las imágenes de la parte superior son previas al tratamiento y las de la parte inferior después del tratamiento con nanofluidos (Tomada de Al-Anssari et al. (2016)) 14
Figura 8.Flujo de aceite a través de canales de poros con gargantas estrechas (Modificada de Sharma y Shah et al., 1989)
Figura 9. Estructura de cuña. (A) Conformación de las nanopartículas en la estructura de cuña. (B) Presión en las paredes de la cuña para un ángulo de contacto en el vértice de 0.5°, como función de la distancia radial. (imagen modificada de Agista et al. 2018) 19
Figura 10.Taponamiento de gargantas de poros. (A) Aglomeración de NPs en gargantas de poro. (B) Liberación de aceite atrapado. (Modificado de Sun et al. 2017)
Figura 11. Afloramiento de rocas sedimentarias con presencia de fallas (Tomada del Narr et al. 2006)
Figura 12. Efectos diagenéticos en las propiedades de las fracturas (modificado de Wennberg et al. 2016)
Figura 13. Clasificación de yacimientos naturalmente fracturados según su distribución de su porosidad (Editada de Aguilera 1995)
Figura 14.Distribución esquemática de tipos de yacimientos naturalmente fracturados (Adaptada de Nelson (2001))
Figura 15. Principales mecanismos de producción en yacimientos naturalmente fracturados (Tomado de Lemonier y Bourbiaux 2010)
Figura 16.Clasificación tradicional de los métodos de recuperación (modificado de Lake et al. 1992)
Figura 17. Idealización de un sistema fracturado (Warren y Root 1963)
Figura 18. Precisión en la representación de un medio poroso fracturado real, mediante los diferentes modelos de simulación de medios porosos fracturados (Tomado de Berre el al. 2019)

Figura 54. Perfil de porosidad después de la inyección de 1 VP de nanofluido...... 117

Figura 55. Malla de simulación del núcleo C26-W2 con presencia de fractura anular.... 120

Figura 56. Curvas de permeabilidad relativa de la fractura (van Golf-Racht 1982)...... 122

# Símbolos y Nomenclatura

## Alfabeto Romano

#### Minúsculas

- d = diámetro de las NPs
- f = fracción del área de sección transversal original abierta al flujo
- k = permeabilidad absoluta (Ec. 10, 11 y 32)
- k = Permeabilidad local instantánea del medio poroso (Ec.21)
- $k_o = permeabilidad$  inicial
- $k_e =$  permeabilidad efectiva
- $k_{ef_w}$  = permeabilidad efectiva al agua

 $k_F$  = Constante de capacidad de adsorción de Freundlich

 $k_f$  = Constante para la filtración de fluidos permitida por los poros taponeados

 $k(\phi_f)$  = representa el cambio de permeabilidad en el paso de tiempo actual de la simulación

 $k_{\ell}$  = permeabilidad efectiva a la fase  $\ell$ 

 $k_L$  = Constante de afinidad o energética de la isoterma de Langmuir

 $k_m$  = Permeabilidad en la matriz

 $k_p$  = Coeficiente de partición del adsorbato

 $k_{r\ell}$  = permeabilidad relativa de la fase  $\ell$ 

 $k_{ro}$  = permeabilidad relativa de la fase aceite

 $k_{rocw}$  = permeabilidad relativa al aceite, al agua connata, en el sistema agua-aceite (saturación cero de gas)

 $k_{roj}$  = permeabilidad relativa de la fase aceite antes del tratamiento con NPs

 $k'_{roj}$  = permeabilidad relativa de la fase aceite cuando las superficies por unidad de volumen de medio porosos están cubiertas por NPs

 $k'_{rojp}$  = permeabilidad relativa de la fase aceite cuando las superficies por unidad de volumen de medio porosos están parcialmente cubiertas por NPs

 $k_{row}$  = permeabilidad relativa al aceite a una  $S_w$  dada

 $k_{rw}$  permeabilidad relativa de la fase agua (Ec. 10 y 11)

 $k_{rw}$  = permeabilidad relativa al agua a una  $S_w$  dada (Ec. 28)

 $k_{rwiro}$  = permeabilidad relativa al agua a  $S_w = 1 - S_{oirw}$ 

 $k_{rwj}$  = permeabilidad relativa de la fase agua antes del tratamiento con NPs

 $k'_{rwj}$  = permeabilidad relativa de la fase agua cuando las superficies por unidad de volumen de medio porosos están cubiertas por NPs

 $k'_{rwjp}$  = permeabilidad relativa de la fase agua cuando las superficies por unidad de volumen de medio porosos están parcialmente cubiertas por NPs

- $\ell = w, o$  son los subíndices que denotan la fase agua y aceite, respectivamente (Ec. 5)
- l = fase en la cual se encuentran presentes las NPs (HLP $\rightarrow$  l=o; LHP $\rightarrow$  l=w) (Ec 14)
- $l_c =$ longitud de la celda
- n = coeficiente para la relación entre porosidad y permeabilidad (Ec.21)
- n = exponente empírico de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción (Tabla 4)
- $n_c =$  número de celdas
- $p_c$  = presión capilar (Ec. A.17)
- $p_{cwo}$  = presión capilar entre las fases agua y aceite
- $p_f = \text{presión en la fractura}$
- $p_m = \text{presión en la matriz}$
- $p_o =$ presión de la fase aceite
- $p_w =$ presión de la fase agua
- $p_{w,f}$  = presión de la fase agua en la fractura
- $p_{w,m}$  = presión de la fase agua en la matriz
- $q_m$  = capacidad máxima de adsorbato que se adsorbe sobre el adsorbente
- $q_o$  = gasto de producción o inyección de aceite
- $q_w$  = gasto de producción o inyección de agua
- $q_{w,f}$  = gasto masico de agua en la fractura
- $q_{w,m}$  = gasto masico de agua en la matriz
- r = dirección radial del yacimiento (Ec. 6)
- r = radio del tubo capilar (Ec. 3 y A.17)
- $r_w$  = radio del pozo
- s =área superficial de las NPs (Ec. A.20)
- s = concentración de NPs adsorbidas en la superficie de los poros (Ec. 22, Tabla 4)

- $s_b =$ área específica de las NPs
- $s_v =$ área específica del medio poroso
- t = tiempo

 $u_l$  = velocidad de flujo de la fase l (HLP $\rightarrow$  l=o; LHP $\rightarrow$  l=w)

 $u_{lc}$  = velocidad crítica del flujo para que la fase *l* arrastre NPs

 $u_{lx}$  = velocidad de flujo de la fase l en la dirección x

 $u_{lv}$  = velocidad de flujo de la fase *l* en la dirección *y* 

 $u_{lz}$  = velocidad de flujo de la fase l en la dirección z

v = velocidad en el poro del fluido desplazante (Ec. 4)

v = velocidad del nanofluido (Ec. 22)

 $v_l$  = volumen de NPs en contacto con la fase l adsorbidas en la superficie de los poros por unidad de volumen de roca

 $v_l^*$  = volumen de NPs en contacto con la fase *l* atrapadas en las gargantas de los poros por unidad de volumen de roca, debido a taponamiento o al efecto de puenteo

wt% = porciento peso

z = distancia desde el nivel de referencia

#### Mayúsculas

Ad  $(C_i, T)$  = adsorción de las NPs a cierta concentración y temperatura

Admax = adsorción máxima de las NPs

°API = densidad API

 $A_{ST}$  = área de la sección transversal del núcleo

 $B_o =$  factor de volumen del aceite

 $B_w$  = factor de volumen del agua

C =concentración de NPs

 $C_e$  = concentración del adsorbato residual en la solución en equilibrio (Tabla 4)

Ce =concentración de equilibrio (Ec. C10)

 $C_f$  = concentración de NPs en el dominio de la fractura

 $C_i$  = es la concentración del componente sólido

 $C_l$  = concentración de NPs en la fase l (HLP $\rightarrow$  l=o; LHP $\rightarrow$  l=w)

 $C_m$  = concentración de NPs en el dominio de la matriz

 $C_{t_f}$  = compresibilidad total de la fractura

 $C_{t_m}$  = compresibilidad total en la matriz

D =coeficiente de dispersión

 $D_{lx}$  = coeficiente de dispersión de NPs en la fase l en la dirección x

 $D_{ly}$  = coeficiente de dispersión de NPs en la fase l en la dirección y

 $D_{lz}$  = coeficiente de dispersión de NPs en la fase l en la dirección z

HLP = Nanopartículas de Polisílice hidrofóbicas-Lipofílicas

 $K_{abs} =$  permeabilidad absoluta

 $K_f$  = tensor de permeabilidad en la fractura

 $K_m$  = tensor de permeabilidad en la matriz

LHP = Nanopartículas de Polisilice Lipofóbicas - Hidrofílicas

 $L_N =$  longitud del núcleo

M = relación de movilidad

 $MM_{H_2O}$  = peso molecular del agua

 $MM_i$  = peso molecular del componente i de la mezcla

 $MM_o$  = peso molecular del aceite

 $MM_{Salmuera} =$  Peso molecular de la salmuera

 $M_{SiO_2}$  = Peso/Masa molecular de las NPs

 $M_{soluto} =$ Peso/Masa molecular del soluto

Msolvente = Peso/Masa molecular del solvente

 $N_c =$  número capilar

Now = exponente de la correlación de permeabilidad relativa al aceite

 $N_w$  = exponente de la correlación de permeabilidad relativa al agua

 $P_c = \text{presión capilar}$ 

 $P_m$  = presión de la fase mojante

 $P_{nm}$  = presión de la fase no mojante

 $Q_{c,f}$  = ritmo de cambio de volumen de NPs pertenecientes al término fuente/sumidero en el dominio de la fractura

 $Q_{c,m}$  = ritmo de cambio de volumen de NPs pertenecientes al término fuente/sumidero en el dominio de la matriz

 $Q_{c,w,f}$  = ritmo de cambio de volumen de NPs a través de las interfaces matriz-fractura

 $Q_{w,f}$  = transferencia de masa de la fase agua a través de las interfaces matriz-fractura

- $R_f$  = taza neta de perdida de NPs en el dominio de la fractura
- RF = factor de recuperación
- $R_{k_w}$  = reducción de la permeabilidad al agua
- $R_l$  = taza neta de perdida de NPs en la fase l
- $R_m$  = taza neta de perdida de NPs en el dominio de la matriz
- RRFT = factor de resistencia residual
- Rs = relación de solubilidad
- S = salinidad en porcentaje por peso de solidos disueltos (1% = 10,000 ppm)
- $S_l$  = saturación de la fase l (HLP $\rightarrow$  l=o; LHP $\rightarrow$  l=w)
- $S_o$  = saturación de la fase aceite
- $S_{oirw}$  = saturación de aceite irreducible al agua
- $S_{O_{original}} =$  saturación de aceite original
- $S_{orw}$  = saturación de aceite residual al agua
- $S_w$  = saturación de la fase agua
- $S_{w_{connata}}$  = saturación de agua connata (Ec. C4)
- $S_{wcon}$ ,  $S_{wr}$  = saturación de agua connata (Ec. 27)
- $S_{wcrit}$  = saturación de agua crítica
- $S_{w,f}$  = saturación de la fase agua en la fractura (Ec. 24)
- $S_{w,m}$  = saturación de la fase agua en la matriz (Ec. 23, 25)
- T = temperatura del yacimiento (Ec. B11, B12, B13, B14 y B15)
- T =temperatura (Ec. B1, B4, B5, B6)
- $\mathbf{u}_{w,f}$  = velocidad del agua en la fractura
- $\mathbf{u}_{w,m}$  = velocidad del agua en la matriz
- $V_o$  = volumen de aceite contenido inicialmente en el núcleo
- $V_p$  = volumen poroso
- $V_{w_{connata}} =$  volumen de agua connata

### Alfabeto Griego

#### Minúsculas

 $\alpha_{d,l}$  = coeficiente de retención superficial de NPs en la fase *l* 

- $\alpha_{e,l}$  = coeficiente de arrastre de NPs en la fase *l*
- $\alpha_{fe,l}$  = coeficiente de eficiencia de flujo para las NPs
- $\alpha_{p,l}$  = coeficiente de bloqueo de la garganta del poro
- $\beta$  = coeficiente de área superficial de las NPs
- $\gamma_{gd}$  = densidad relativa del gas disuelto (*aire* = 1)
- $\gamma_o$  = densidad relativa del aceite (*agua* = 1)
- $\gamma_w$  = densidad relativa del agua (Ec. 13)
- $\gamma_w$  = densidad relativa de la salmuera (Ec. B7 y B8)
- $\varepsilon$  = exponente característico dependiente del tipo de roca
- $\theta$  = ángulo de contacto (Ec. 1, 2, 3 y A.17)
- $\theta$  = dirección angular del yacimiento (Ec. 6)
- $\lambda$  = coeficiente de flujo interporoso (Ec. 7 y 8)
- $\lambda$  = movilidad (Ec. 5)
- $\lambda_{w,f}$  = movilidad de la fase agua en la fractura
- $\lambda_{w,m}$  = movilidad de la fase agua en la matriz
- $\mu =$  viscosidad del fluido desplazante
- $\mu_\ell = \text{viscosidad de la fase } \ell$
- $\mu_o =$  viscosidad del aceite
- $\mu_{od}$  = viscosidad del aceite libre de gas a 1 *atm* y *T*
- $\mu_w$  = viscosidad del agua (Ec. 10 y 11)
- $\mu_w$  = viscosidad de la salmuera, *cp* (Ec. B1, B4, B5 y B6)
- $\rho_{H_20}$  = densidad del agua a condiciones estándar
- $\rho_{Salmuera}$  = densidad de la salmuera
- $\rho_b$  = densidad bruta del medio poroso
- $\rho_o$  = densidad del aceite
- $\rho_{r\_caliza}$  = densidad de la roca caliza
- $\rho_{si}$  = densidad del componente sólido en cuestión

 $\rho_{soulución} = densidad de la solución$ 

 $\rho_{wl}$  = densidad de la salmuera a condiciones estándar

- $\sigma$  = factor de forma (Ec. 8)
- $\sigma$  = tensión interfacial entre las fases desplazante y desplazada (Ec. 4)
- $\sigma_{so}$  = tensión interfacial entre el sólido y el aceite
- $\sigma_{sw}$  = tensión interfacial entre el sólido y el agua
- $\sigma_{wo}$  = tensión interfacial entre las fases mojante y no mojante (Ec. A.17)
- $\sigma_{wo}$  = tensión interfacial entre el agua y el aceite (Ec. 1, 2 y 3)
- $\tau$  = tiempo adimensional (Ec. 6, 7)
- $\tau$  = tensión de adhesión (Ec. 2)
- $\varphi$  = porosidad de la roca (Ec. C11)
- $\phi$  = porosidad del medio poroso (Ec. 10, 11, 14, 22, Tabla 4)
- $\phi$  = porosidad local instantánea del medio poroso (es la de cada celda Ec. A.13)
- $\phi_0$  = porosidad inicial (Ec. 20)
- $\phi_o$  = porosidad inicial (Ec. 30)
- $\phi_f$  = porosidad en la fractura (Ec. 9, 24)
- $\phi_f$  = porosidad ocupada por el fluido (Ec. 29 y 30|)
- $\phi_m = \text{porosidad en la matriz}$

#### $\phi_{v} = \text{porosidad total}$

- $\omega$  = capacidad de almacenamiento de las fracturas (Ec. 6, 7 y 9)
- $\omega$  = coeficiente para calcular el área específica del medio poroso Ec. A.21

#### Mayúsculas

 $\sum \Delta \phi$  = variación de porosidad por adsorción y desorción de NPs en el medio poroso

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes

Durante la vida productiva de un yacimiento petrolero se presentan diferentes etapas de recuperación de hidrocarburos (HCs), las cuales son comúnmente denominadas como: recuperación primaria, secundaria y terciaria (mejorada o EOR, por sus siglas en inglés). En cada una de estas etapas de recuperación, están involucradas diferentes fuerzas en el movimiento de los fluidos dentro del yacimiento, las cuales son: fuerzas de presión, fuerzas de empuje, fuerzas gravitacionales, fuerzas viscosas, fuerzas capilares y fuerzas inerciales (Gallardo 2012). Es importante mencionar que no todas las fuerzas presentes en el yacimiento favorecen la producción de hidrocarburos en la superficie.

La interacción conjunta de dichas fuerzas, generan mecanismos de empuje que desplazan el aceite y el gas hacia la superficie. Los principales mecanismos de desplazamiento son: 1) Empuje por la expansión del sistema roca-fluidos, 2) Empuje por la expansión del gas disuelto liberado, 3) Empuje por la expansión del gas libre en un casquete, 4) Empuje por un acuífero asociado al yacimiento, 5) Empuje por segregación de fases y 6) Empuje por combinación de mecanismos.

En la etapa de recuperación primaria, los HCs se producen mediante los mecanismos de empuje naturalmente presentes en el yacimiento. Al inicio de esta etapa, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión de fondo del pozo. Esta diferencia de presión natural, empuja los hidrocarburos hacia el pozo y hacia la superficie. Sin embargo, la presión del yacimiento disminuye a medida que avanza la vida productiva, haciendo que el mecanismo de desplazamiento resulte en un proceso relativamente ineficiente, obteniendo un bajo porcentaje de recuperación del volumen original de aceite.

Para aumentar el factor de recuperación de aceite, se implementa la segunda etapa de producción llamada recuperación secundaria. En esta etapa, se adiciona energía al yacimiento mediante la implementación de algún empuje artificial, el cual desplaza los hidrocarburos hacia el pozo productor. Los métodos más comunes son la inyección de un fluido externo, como agua o gas inmiscible, los cuales se inyectan en el yacimiento a través de pozos que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. Usualmente este

proceso se implementa una vez que la energía natural se ha agotado, pero esta alternativa puede ser usada durante la recuperación primaria.

Finalmente, en la recuperación mejorada de aceite o EOR, se aplican técnicas donde se inyectan sustancias que pueden estar o no, presentes en el yacimiento, con la finalidad de alterar de manera favorable las propiedades de los fluidos o modificar las interacciones del sistema roca-fluido. De acuerdo con Rangel (2015) se debe abandonar el pensamiento tradicional sobre la aplicación cronológica de las etapas de recuperación de hidrocarburos previamente descritas, e implementar técnicas de recuperación mejorada desde el inicio del desarrollo de los campos petroleros, cuando el sistema roca-fluidos así lo sugiera.

En el caso de los yacimientos carbonatados naturalmente fracturados (YNF), se sabe que estos contienen más del 60% y el 40% de las reservas de aceite y de gas a nivel mundial, respectivamente (Schlumberger 2007). No obstante, en este tipo de yacimientos, generalmente el factor de recuperación después de la etapa de recuperación primaria de aceite sigue siendo relativamente bajo, debido a las heterogeneidades geológicas de múltiples escalas, inherentes a los YNF (p. ej., fracturas y vúgulos) (Pola et al. 2019). Por otro lado, durante la etapa de recuperación secundaria, mediante técnicas convencionales de inyección de agua, la recuperación de aceite es ineficiente y la productividad es baja, como consecuencia de que se produce principalmente el aceite de las fracturas, ya que el agua no se embebe espontáneamente dentro de la matriz, cuya mojabilidad va de mixta a mojada por aceite. Este tipo de mojabilidad genera una presión capilar negativa, ocasionando que el mayor volumen de aceite se quede atrapado en la matriz, dando como resultado que, en los YNF solo se recupere del 10 al 30 % de aceite después de las etapas de recuperación primaria y secundaria. (Pola et al. 2019; Al-Anssari et al. 2016; Salehi et al. 2008).

Es probable que mejorar la recuperación de aceite en los YNF mediante técnicas de EOR, aumente las reservas mundiales de aceite; incluso si la recuperación de aceite incremental es de solo un porcentaje (de acuerdo con Rangel (2015), una premisa conservadora es tratar de acceder al 5% de los volúmenes remanentes.), esto impactaría las reservas mundiales de hidrocarburos debido a los grandes volúmenes de aceite y gas contenidos en este tipo de yacimientos (Pola et al. 2019). Un mecanismo que puede mejorar significativamente la producción de aceite de los YNF, es cambiar la mojabilidad de la roca, de mojada por aceite o mixta, a una condición de mayor mojabilidad al agua. Este cambio

de mojabilidad acelera la imbibición espontánea de agua en los bloques de matriz, desplazando al aceite y aumentando así su recuperación durante la inyección de agua (Al-Anssari et al. 2016; Salehi et al. 2008).

En los últimos años, varios estudios experimentales se han centrado en la inyección de NPs en núcleos de carbonatos, debido a sus características únicas para aumentar la producción de aceite mediante la alteración de la mojabilidad de la roca y la reducción de la tensión interfacial (Safari y Jamialahmadi 2013; Nazari et al. 2015; Roustaei et al. 2015; Safari et al. 2015; Amedi y Ahmadi 2016; Al-Anssari et al. 2016; Al-Anssari et al. 2018; Sepehri et al. 2019). Adicionalmente, El-Amin et al. (2017) emplearon el modelo de fracturas discretas (DFM) para desarrollar un modelo matemático que describe el transporte de NPs en medios porosos fracturados; sin embargo, no se han realizado estudios de simulación con dicho modelo. Recientemente, Sepehri et al. (2019) desarrollaron un simulador, tomando como base el modelo matemático de Ju et al. (2002), para modelar sus estudios experimentales en núcleos de carbonatos y predecir el efecto de las NPs de sílice en la EOR y en el corte de agua. A pesar de los avances que se han reportado, actualmente, no hay estudios de simulación sobre el efecto de las NPs como método de EOR en núcleos de YNF. Por lo tanto, en el presente trabajo se realizan estudios de simulación en núcleos de YNF a fin de evaluar el efecto de las NPs en la EOR de este tipo de yacimientos.

### 1.2 Objetivos

Utilizar un simulador comercial para simular la inyección de NPs como método de EOR en un núcleo de carbonato y realizar el ajuste con datos experimentales reportados en literatura para evaluar la recuperación incremental en un núcleo con presencia de fracturas Los objetivos particulares son:

- Comprender los mecanismos mediante los cuales las nanopartículas mejoran la recuperación de aceite.
- Estudiar las características generales de los yacimientos naturalmente fracturados, el efecto de las fracturas en las diferentes etapas de producción y los diferentes enfoques de simulación para este tipo de yacimientos.
- Realizar una revisión de literatura sobre el efecto de las nanopartículas en el cambio de mojabilidad, reducción de la tensión interfacial y recuperación mejorada en núcleos de rocas carbonatadas.

- Modelar en un simulador comercial a las nanopartículas como un componente en fase acuosa, capaz de adsorberse en las paredes de la roca y modificar tanto las curvas de permeabilidad relativa como la tensión interfacial agua-aceite, según la concentración de nanopartículas
- Identificar y cuantificar los parámetros más sensibles en la recuperación incremental utilizando NPs en núcleos de carbonatos, a fin de establecer las bases para su implementación a escala de yacimiento.

## 2 Fundamentos

En este capítulo se presentan los conceptos principales relacionados con la recuperación mejorada de hidrocarburos por medio de nanopartículas. Adicionalmente, se presentan los mecanismos mediante los cuales, las NPs incrementan la recuperación de aceite cuando son inyectadas en el yacimiento como método de EOR.

# 2.1 La Nanotecnología y sus Principales Elementos en la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (EOR)

Las reservas de aceite y gas son cada vez más difíciles de encontrar y de producir, por lo tanto, la recuperación mejorada de hidrocarburos juega un papel muy importante para abastecer la demanda de aceite a nivel mundial. Recientemente, se ha probado que el uso de nanopartículas tiene el potencial de mejorar la recuperación de aceite, tanto en núcleos de yacimientos de areniscas (Hendraningrat 2015; Ju y Fan 2009; Ogolo et al. 2012) como de carbonatos (Sepehri et al. 2019; Safari et al. 2015; Roustaei et al. 2015). En el presente trabajo, se estudiaron los fundamentos de esta tecnología en ascenso, así como los mecanismos mediante los cuales, aumenta el factor de recuperación de aceite en yacimientos petroleros, los cuales se describen a continuación.

### 2.1.1 Nanotecnología

De acuerdo con la National Science Foundation y la National Nanotechnology Initiative (NNI), la nanotecnología es la capacidad de comprender, controlar y manipular la materia a nivel de átomos y moléculas individuales, así como a nivel "supramolecular" que involucra grupos de moléculas, en el rango de aproximadamente 0.1 a 100 nm (Roco 2007). Esto con el objetivo de crear materiales, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones fundamentalmente nuevas debido a su pequeña estructura (Roco 2007). Por lo tanto, la nanotecnología toma su nombre de la escala a la cual opera, el nanómetro, que se refiere una mil millonésima parte de un metro  $(1[nm] = 1/10^9 [m])$ . A fin de dar idea sobre la magnitud de la nanoescala, la Figura. 1 muestra algunos ejemplos referidos a dicha escala. El concepto de nanotecnología fue introducido por primera vez en 1959por el físico Richard Feynman en 1959 y se volvió un término popular después de la presentación del trabajo de Heinrich Rohrer sobre oportunidades y desafíos en la era nanométrica en 1996 (Das et al. 2008).



Figura 1. Escala de cosas referidas a la escala nanométrica (*Wichlab.com 2022*).

#### 2.1.2 Nanopartículas

Actualmente, la nanotecnología es capaz de producir partículas metálicas o no metálicas de dimensiones nanométricas, conocidas como nanopartículas. De acuerdo con Bhushan (2010), una nanopartícula es un agregado de átomos unidos entre sí, con un radio de entre 1 y 100 [*nm*], que por lo general está constituida de  $10 - 10^5$  átomos. Debido a su tamaño pequeño, la relación área superficial-volumen (RSV por sus siglas en inglés) de las NPs es elevada y, por lo tanto, la fracción de átomos/moléculas superficiales es muy grande, lo cual las hace altamente reactivas (Moeinzadeh 2017) y con propiedades únicas en relación con materiales (de la misma composición) a mayor escala, por ejemplo: alta resistencia mecánica, super conductividad eléctrica, propiedades catalíticas y de adsorción, enfriamiento rápido, etc. (Bennetzen 2014). En la Figura. 2 se muestra el aumento en el

área superficial a medida que disminuye el tamaño de las partículas, para una misma masa y volumen de un material dado.



Figura 2. Relación Área Superficial Respecto al Volumen (El-Diasty, 2015).

## 2.1.2.1 Estructura de la nanopartícula

A fin de explotar las propiedades únicas de las nanopartículas, algunas de ellas pueden estar compuestas de diferentes capas: el núcleo, la superficie y una cubierta adicional; de ahí que algunos autores como Dieter (2013) se refieren a éstas como nanocompuestos (ver Figura 3). El núcleo es el centro de la NP y frecuentemente se usa para referirse al tipo de NP (Christian 2008), el cual puede ser cerámico, metálico o polimérico y debido a dicho núcleo se atribuyen las propiedades de interés a las NPs (Das 2008). La superficie de la NP es una capa exterior del núcleo que puede ser funcionalizada usando iones metálicos, moléculas pequeñas, surfactantes o polímeros (Agista 2017). La cubierta es la capa más externa de una nanopartícula y está constituida por un material diferente al del núcleo (Christian 2008). De acuerdo con Das (2008), esta capa tiene tres diferentes regiones: el grupo de cola, una cadena de hidrocarburos y el grupo de cabeza activa (Ver Figura 3). Dichas regiones pueden o no estar presentes en la cubierta, dependiendo del material del que esté hecha, el cual puede ser iónico, molecular, polimérico, cerámico o metálico. La cubierta tiene que interactuar con el medio circundante y por lo tanto en muchos casos es hidrofíbica (Vollath 2013).



Figura 3. Estructura de una nanopartícula.

#### 2.1.3 Nanofluidos

Recientemente, el uso de NPs está revolucionando a la Industria Petrolera en sus diferentes áreas, tales como: Exploración, Perforación, Terminación, Producción, EOR y los procesos de refinación (Agista et al. 2018). En el caso particular de la EOR, el uso de la nanotecnología implica la inyección de nanofluidos en el medio poroso, a fin de mejorar las propiedades del sistema roca-fluidos e incrementar la recuperación de aceite residual. Por definición, un nanofluido es un fluido con materiales de tamaño nanométrico dispersos y suspendidos de manera estable en dicho fluido, el cual funge como fluido base (Padmaja 2019; Choi 2009; Choi y Eastman 1995) (ver Figura 4 (a)). Los nanofluidos son una sub-fracción del dominio de los coloides, en un rango de  $10^{-9}$  [m] a  $10^{-7}$  [m]. Estos fluidos se crean mediante la adición de bajas concentraciones de nanopartículas en un medio dispersante o fluido base, el cual comúnmente es salmuera (en la EOR). Los nanofluidos han demostrado poseer características únicas sin precedentes, las cuales se pueden diseñar según la aplicación deseada, por ejemplo, para intensificar la transferencia de calor, mejorar la transferencia de masa, reducir la fricción, mejorar la recuperación de aceite, así como en energía, mecánica, biomédica, entre otras (Yu 2012).



Figura 4. Diferentes escenarios de nanofluidos estables e inestables (Ilyas 2017).

Diversos estudios han mostrado que la inyección de nanofluidos, mejora la recuperación de aceite residual tanto en núcleos de arena como de carbonatos, mediante la alteración de la mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial (Ju et al. 2002; Ju y Fan 2009; Hendraningrat et al. 2013a; Nazari et al. 2015; Roustaei et al. 2015; Sepehri et al. 2019). Sin embargo, según Afolabi (2019) la combinación de estos dos mecanismos, podrían no ser los únicos responsables del aumento en la recuperación de aceite. No obstante, para aprovechar la funcionalidad y propiedades de los nanofluidos en la EOR, es indispensable que estos tengan una gran estabilidad.

#### 2.1.3.1 Estabilidad de los nanofluidos

En solución, el movimiento de las nanopartículas es el resultado de interacciones que involucran fuerzas de van der Waals, acción eléctrica de doble capa y acción estérica (Chamsa-ard et al. 2017). De acuerdo con Chamsa-ard (2017), un nanofluido solo permanecerá estable si la repulsión de Coulomb entre las nanopartículas es mayor que las fuerzas de atracción de van der Waals. De lo contrario, las nanopartículas se agruparán y formarán flóculos y agregados, ocasionando que, con el tiempo, estos se sedimenten bajo la influencia de la gravedad Figura 4 ((b), (c) y (d)). Esta situación anula las ventajas del tamaño nanométrico y alta reactividad, lo cual puede ocasionar problemas de bloqueo en las gargantas de los poros y, por lo tanto, la reducción de la permeabilidad del yacimiento (Aurand 2017). Por tal motivo, mantener las NPs dispersas y en suspensión, es fundamental

para la estabilidad y el rendimiento del nanofluido. En la Tabla 1, se muestran algunos métodos para mantener en suspensión las nanopartículas en un nanofluido.

Método	Comentarios
Físicos	Los métodos físicos utilizados para promover la estabilidad de los nanofluidos incluyen agitación mecánica y vibración ultrasónica.
Químicos	La estabilización estérica es un método químico que introduce pequeñas cantidades de surfactante en el nanofluido para modificar las propiedades superficiales de las nanopartículas.
Funcionalización de la superficie	Es un enfoque sin tensioactivos que proporciona estabilidad en el nanofluido a largo plazo. Por ejemplo, se ha utilizado el recubrimiento con nitrógeno para producir NPs de óxido de TiO <sub>2</sub> .
Control de pH en la estabilidad de nanofluidos	El control de la carga superficial en nanopartículas mediante la regulación del pH del fluido es una técnica que puede aumentar la estabilidad de los nanofluidos.

Tabla 1 Métodos de estabilización de nanofluidos (Chamsa-ard et al. 2017).

## 2.2 Mecanismos de EOR por efecto de las NPs

Recientemente, se han realizado numerosos estudios experimentales sobre la interacción entre nanofluidos y el sistema roca–fluidos, así como de la implementación de nanofluidos como método potencial de EOR (Ju et al. 2002, 2006, 2012; Ju y Fan 2009, Suleimanov et al. 2010; Joonaki y Ghanaatian 2014; Druetta et al. 2018; Safari y Jamialahmadi 2013; Nazari et al. 2015; Roustaei et al. 2015; Safari et al. 2015; Amedi y Ahmadi 2016; Al-Anssari et al. 2016, Sepehri et al. 2019). Derivado del estado del arte en estas áreas, Sun et al. (2017) y Agista et al. (2018) han analizado y documentado los mecanismos propuestos mediante los cuales, las NPs ayudan a incrementar la recuperación de aceite. De acuerdo con Khilar y Fogler (1998), se han identificado cinco tipos de energías responsables de las interacciones de las NPs con la superficie de los poros: (1) Repulsión de doble capa eléctrica, (2) Energía potencial atractiva de London-van der Waals; (3) Repulsión de Born; (4) Interacción Ácido-Base; y (5) Energía hidrodinámica. Cuando en conjunto, el valor de estas energías es negativa, la fuerza de atracción entre NPs y las paredes del poro, es mayor que la repulsión, resultando en la adsorción de las NPs en el medio poroso. De otra manera, se presentará el fenómeno de desorción de las NPs de las paredes de los poros

(Agista et al. 2018). Por otro lado, cuando el tamaño de las NPs o aglomeraciones de estas son mayores al de la garganta de los poros, existirá bloqueo. Adicionalmente, Ju et al. (2006) señalan que el transporte de NPs en el medio poroso, está gobernado por la difusión y convección. A partir de los fenómenos (adsorción, desorción, transporte y bloqueo), resultantes de las interacciones entre los nanofluidos, el aceite y la roca; se han propuesto algunos mecanismos mediante los cuales se incrementa la recuperación de aceite, tales como: alteración de la mojabilidad, reducción de la tensión interfacial, control de la viscosidad, presión de disociación estructural, taponamiento de los canales de los poros y control de la precipitación de asfaltenos (Sun et al. 2017; Agista et al. 2018). A continuación, se describen cada uno de ellos.

#### 2.2.1 Alteración de la Mojabilidad

La mojabilidad juega un papel importante en los procesos de recuperación de aceite y en la productividad de los yacimientos, ya que controla el flujo y la distribución espacial de fluidos en el medio poroso (Giraldo et al. 2013). Por definición, la mojabilidad es la capacidad de un fluido de adherirse a las paredes de un sólido en presencia de otro fluido inmiscible (Kasiri and Bashiri 2011). Para un sistema agua-aceite en contacto con un sólido (Figura 5), existe un ángulo de contacto ( $\theta$ ), el cual, por convención, se mide con respecto al fluido más denso y varía entre 0° y 180° (Ahr 2008). Este ángulo se describe mediante la Ec. 1, conocida como ecuación de Young, de donde es posible obtener la tensión de adhesión  $\tau$ , definida en la Ec. 2, para determinar la condición de mojabilidad de la roca. Un valor positivo de  $\tau$ , indica que el sistema es mojado por agua ( $\theta < 90^\circ$ ,  $\cos \theta = +$ ). Cuando  $\tau$  es negativo, el sistema es mojado por aceite ( $\theta > 90^\circ$ ,  $\cos \theta = -$ ) (Tiab y Donaldson 2004).



Figura 5. Ángulo de contacto como un indicador de la mojabilidad.

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}}$$
 1

Donde:

 $\sigma_{so}$ = Tensión interfacial entre el sólido y el aceite  $\sigma_{sw}$ = Tensión interfacial entre el sólido y el agua  $\sigma_{wo}$ = Tensión interfacial entre el agua y el aceite  $\theta$  = Ángulo de contacto

$$\tau = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} \cdot \cos(\theta)$$

De acuerdo con Ahr (2008), para un sistema agua-aceite-sólido, es posible tener un medio mojado por aceite o mojado por agua, dependiendo de la composición de los líquidos y sólidos, y de las reacciones químicas superficiales que puedan ocurrir. En el caso de los carbonatos, Tiab y Donaldson (2004) señalan que la naturaleza química de la superficie de éstos es de carácter básico, lo cual hace que reaccionen fácilmente con los ácidos orgánicos del aceite, mostrando así características de mojabilidad de neutra a mojados por aceite. En general, la mojabilidad afecta la presión capilar y las curvas de permeabilidad relativa, lo cual gobierna la eficiencia de la recuperación de aceite (Bera y Belhaj 2016). Adicionalmente, Salehi (2008) señala que la alteración de la mojabilidad de un YNF hacia una condición de mojado por agua acelera la imbibición espontánea de agua dentro de los bloques de matriz.

La alteración de la mojabilidad es uno de los principales mecanismos involucrados en la EOR por inyección de nanofluidos, la cual se da mediante la adsorción de NPs en la superficie de los poros. Roustaei y Bagherzadeh (2015), evaluaron el comportamiento de la mojabilidad de láminas de carbonatos mojadas por aceite, mediante el uso de nanofluidos
de  $SiO_2$  a diferentes concentraciones (1 - 6 g/l). Sus resultados mostraron que a medida que aumentaba la concentración de NPs, el ángulo de contacto al aceite, aumento de 35° (con 0 [g/l] de NPs) a 130° (con 6 [g/l] de NPs), cambiando la mojabilidad a una condición de mojado por agua, Figura 6(a) a 6(g), respectivamente. Adicionalmente los autores encontraron que cuando se introducen nanopartículas en un núcleo de carbonatos, algunas de ellas se pueden adsorber en la superficie de la roca y cambiar la condición de mojabilidad, de mojado por aceite a mojado por agua. Este cambio en la mojabilidad, conduce a una imbibición de agua más fuerte y por tanto a una mayor recuperación de aceite (Roustaei y Bagherzadeh 2015).



Figura 6.Condiciones de mojabilidad de placas de carbonato a diferentes concentraciones de NPs de *SiO*<sub>2</sub> (g/L): (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 y (g) 6 (Tomada de Roustaei y Bagherzadeh (2015)).

Para determinar las razones por las cuales las NPs dan lugar a la alteración de la mojabilidad, Karimi (2012) empleó imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos X de dispersión de energía (EDX). En su trabajo, encontró que la adsorción de nanopartículas en el medio poroso forma nanotexturas, las cuales generan una nueva rugosidad de la superficie, que puede ser la principal responsable del cambio de mojabilidad. Según los autores, los factores que afectan la mojabilidad de dichas nanotexturas, son su fracción de área, su rugosidad y su coeficiente de partición (hidrofobicidad). Por otro lado, Al-Anssari et al. (2016) concluyó que la adsorción de

nanopartículas de  $SiO_2$  en superficies de calcita, es prácticamente irreversible, lo cual concuerda con las observaciones realizadas por Ju y Fan (2009) en superficies de arena. En la Figura 7 se muestran las imágenes, obtenidas por Al-Anssari et al. (2016), de una superficie de calcita antes y después del tratamiento con NPs de  $SiO_2$ . En la figura, se observa el incremento en la rugosidad, pasando de una media cuadrática de rugosidad superficial de 32 nm, a una de 1300 nm después del tratamiento con un nanofluido al 0.5  $wt\% SiO_2$  en 10 wt% NaCl de salmuera por 4 h.



Figura 7. Imágenes obtenidas con un microscopio de fuerza atómica de una superficie de calcita usada en experimentos de alteración de mojabilidad por tratamiento con nanofluidos de  $SiO_2$ . Las imágenes de la parte superior son previas al tratamiento y las de la parte inferior después del tratamiento con nanofluidos (Tomada de Al-Anssari et al. (2016)).

La alteración de la mojabilidad ocasionada por los nanofluidos, se puede ver afectada por muchos factores. Hendraningrat et al. (2013b) encontraron que, a menor tamaño de las NPs, el ángulo de contacto al agua disminuyó, es decir, la mojabilidad al agua aumentó. Esto como consecuencia de que la fuerza de repulsión electrostática entre las NP es mayor, debido al menor tamaño de las NP y la gran cantidad de estas. Adicionalmente, Hendraningrat y Torsaeter (2014) encontraron que la alteración de la mojabilidad depende de la concentración de NPs, la salinidad de la fase acuosa, la composición iónica, la mojabilidad inicial del medio poroso, el sistema sólido (NPs y sustrato) y la duración de la interacción de las NPs en el medio poroso.

### 2.2.2 Reducción de la Tensión Interfacial

La distribución y el movimiento de los fluidos en los yacimientos de aceite están influenciados en gran medida por la presión capilar, la cual, como se puede ver en la Ec. 3, depende principalmente de la tensión interfacial agua-aceite, así como de la geometría de los poros y la mojabilidad del sistema (Hocott 1939; Lake 1989; Lorenz et al. 2016). Cuando dos fluidos inmiscibles están en contacto, las moléculas cerca a la interfase se atraen desigualmente por sus vecinas porque unas son más grandes que las otras, esto origina una superficie de energía libre por unidad de área, llamada tensión interfacial (Escobar 2004). La tensión interfacial  $\sigma_{ow}$  es entonces, la cantidad mínima de trabajo requerido para crear un área unitaria de la interfaz, o para expandirla en una unidad de área. También es una medida de la diferencia en la naturaleza de las dos fases que se encuentran en la interfaz. Por lo tanto, a medida que dicha diferencia disminuye, la tensión interfacial será menor y los dos fluidos se aproximaran a la miscibilidad (Milton 2004; Escobar 2004).

$$P_c = P_{nm} - P_m = \frac{2 \cdot \sigma_{wo} \cdot \cos(\theta)}{r}$$
<sup>3</sup>

Donde:

 $P_c =$ Presión capilar

 $P_{nm}$  = Presión de la fase no mojante

 $P_m$  = Presión de la fase mojante

 $\sigma_{wo}$ = Tensión interfacial entre el agua y el aceite

 $\theta =$ Ángulo de contacto

r = radio del tubo capilar

Con la reducción de la tensión interfacial (TI) agua-aceite y la alteración de la mojabilidad, se reduce la presión capilar, la cual, de acuerdo con Bear (1988) es la fuerza necesaria para expulsar una gota de aceite a través de una garganta de poro. Adicionalmente, la reducción de la TI hace más fácil el flujo del aceite atrapado en los poros, debido a que reduce el trabajo de deformación necesario para que las gotas de aceite se muevan a través de gargantas estrechas de canales de poro (Sharma y Shah 1989), tal como se muestra en la Figura 8.



Figura 8.Flujo de aceite a través de canales de poros con gargantas estrechas (Modificada de Sharma y Shah et al., 1989).

Debido a que las NPs suspendidas en un nanofluido, tienen la capacidad de adsorberse sobre la interfaz fluido-fluido (Garbin et al. 2012), se han realizado varios estudios que muestran la capacidad de las nanopartículas de  $SiO_2$ , con o sin surfactante, para alterar la TI de aceite – salmuera en presencia de nanofluidos. Roustaei et al. (2012) encontraron que la TI de aceite – salmuera disminuyó drásticamente de 26.3 mN/m a 1.75 mN/m y 2.55 mN/m después de la aplicación de nanofluidos con NPs de sílice ( $SiO_2$ ) del tipo hidrofóbicas y lipofílicas (HLP) y de mojabilidad neutra (NWP), respectivamente. Por su parte, Li et al. (2013) hallaron que la TI de un sistema aceite – salmuera fue de 19.2 mN/m, la cual disminuyó a medida que se aumentó la concentración de NPs de sílice hidrofílicas (LHP), hasta alcanzar un valor de 7.92 con 0.05 wt% de NPs. De acuerdo con Li et al. (2013), la razón de este fenómeno podría ser que la parte hidrofílica de las nanopartículas tiende a estar presente en la fase acuosa y la parte hidrofóbica permanece en la fase oleica, de este modo, la capa de nanopartículas reemplaza la interfaz anterior entre el aceite y la salmuera, y en consecuencia, la fuerza de fricción de esas dos fases se reducen, generando así la disminución de la TI.

Recientemente se han realizado algunos estudios sobre el impacto de NPs de sílice (LHP) en la EOR de rocas carbonatadas mojadas por aceite. Roustaei y Bagherzadeh (2015) encontraron que la presencia de estas NPs en la interfaz aceite-agua, ocasionó un aumento en la tensión interfacial a medida que aumentó la concentración de NPs en el nanofluido, pasando de 26.5 mN/m a 38.4 mN/m para concentraciones de 0 y 6 g/L, respectivamente. De acuerdo con los autores, el aumento en la TI ocasiona que la presión capilar cambie de negativa (roca mojada por aceite) a positiva, favoreciendo una mayor mojabilidad al agua, lo cual conduce a una imbibición de agua más fuerte y por tanto a una mayor recuperación de aceite. Por otro lado, Sepehri et al. (2019) encontró que las NPs hidrofílicas de sílice

 $(SiO_2)$  reducen la TI a medida que aumenta su concentración en el nanofluido, pasando de 26.3 mN/m a 7.9 mN/m, con concentraciones de 0 y 6 g/L, respectivamente. Por lo tanto, se puede observar que la TI es sensible a la concentración de NPs en los nanofluidos.

De acuerdo con los diferentes estudios analizados en esta sección, los nanofluidos a base de NPs de sílice han demostrado tener la capacidad de reducir la TI. Esta disminución, representa el mecanismo clave de los procesos químicos de EOR por medio de surfactantes, el cual está asociado con el aumento del número capilar definido mediante la Ec. 4. Dicho número es una relación adimensional de las fuerzas viscosas a capilares (Sheng, 2011). Según datos experimentales, a medida que aumenta el número de capilar, hasta al menos a 10<sup>-4</sup>, la saturación de aceite residual disminuye (Kumar et al. 1989). Por lo tanto, a medida que la TI se reduce mediante la adición de tensioactivos, la recuperación final de aceite aumenta.

$$N_c = \frac{F_v}{F_c} = \frac{v\mu}{\sigma \cdot \cos(\theta)}$$

Donde:

v = velocidad en el poro del fluido desplazante

 $\mu$  = viscosidad del fluido desplazante

 $\sigma$  = tensión interfacial entre las fases desplazante y desplazada

#### 2.2.3 Presión de disociación estructural

Cuando se inyectan nanofluidos en el medio poroso, las nanopartículas se adsorben en la superficie de la roca y en la región de contacto trifásica se forma una estructura en forma de cuña (Sun et al. 2017), como se muestra en la Figura 9. En dicha estructura se tienen múltiples transiciones entre las fases liquido-sólido, las cuales ocurren sobre una zona de espesor finito llamada zona de transición o región interfacial, donde las propiedades de los parámetros intensivos difieren de los valores de la fase en bruto (Fyen et al. 2015). A medida que las NPs se acercan entre sí, las zonas de transición se traslapan en la estructura de cuña, generando cambios en las interacciones moleculares que se manifiestan como fuerzas macroscópicas de interacción entre las interfaces (Bergeron 1999). Las fuerzas más estudiadas son las electrostáticas (repulsión de doble capa) y electrodinámicas (van der

Waals), conocidas comúnmente como fuerzas DLVO en honor a los científicos Derjaguin, Landau, Vervey, y Overbeek, quienes desarrollaron la teoría de estabilidad de suspensiones coloidales (Agista 2017).

Dichas interacciones afectan la energía del sistema en función de la distancia que separa un par de zonas de transición. El cambio en la energía por unidad de área con el cambio en la distancia, a medida que el par de zonas de transición pasa de una separación grande a un espesor finito, se expresa como una fuerza por unidad de área o presión de disociación,  $\Pi$ . La presión de disociación es la fuerza que tiende a disociar o separar las dos zonas de transición (Hirosaki 1991). La fuerza ejercida por un par de nanopartículas es muy pequeña, pero cuando se tienen grandes cantidades de nanopartículas presentes, como en la estructura de cuña en la región trifásica, la fuerza en el vértice puede ser superior a 50,000 Pa (Mcelfresh et al. 2012) Figura 9 (B). Esta fuerza comúnmente denominada como Presión de Separación Estructural, es la responsable de la separación del aceite de la roca y de la dispersión del nanofluido en la superficie sólida (Kondiparty et al. 2011). De acuerdo con Mcelfresh et al. (2012), la presión de separación estructural se ve afectada por la densidad de carga de la partícula; a mayor densidad de carga, la repulsión electrostática es mayor y en consecuencia se tiene una mayor presión de separación estructural. Adicionalmente, el tamaño de la partícula, temperatura, salinidad del fluido base, y las características de la superficie, afectan la magnitud de la presión de disociación. Por su parte Kondiparty et al. (2011), encontraron que la presión de separación estructural es mayor cuando la concentración de NPs es grande y el diámetro de estas es pequeño. Además, encontraron que la presión de separación estructural disminuye con el incremento de la polidispersidad en el tamaño de las NPs.



Figura 9. Estructura de cuña. (A) Conformación de las nanopartículas en la estructura de cuña. (B) Presión en las paredes de la cuña para un ángulo de contacto en el vértice de 0.5°, como función de la distancia radial. (imagen modificada de Agista et al. 2018).

## 2.2.4 Disminución de la relación de movilidad de los fluidos inyectados

Las características generales del desplazamiento de hidrocarburos en el yacimiento, se rigen por la relación de movilidad (*M*), no solo mediante la inyección de agua sino también mediante los diferentes métodos de EOR (Tiab y Donaldson 2015). Por lo tanto, de acuerdo con Satter e Iqbal (2016) la relación de movilidad es uno de los parámetros más importantes en la eficiencia de los métodos de recuperación secundaria y mejorada, considerado por Donaldson y Alam (2008) como un parámetro a minimizar en el diseño de los métodos de

EOR. Como se muestra en la Ec. 5, la relación de movilidad se define como el cociente de la movilidad del fluido desplazante ( $\lambda_{desplazante}$ ), entre la movilidad del fluido desplazado ( $\lambda_{desplazado}$ ). En la inyección de agua tradicional, la relación de movilidad se define matemáticamente como (Ahmed y Meehan 2012):

$$M = \frac{\lambda_{desplazante}}{\lambda_{desplazado}} = \frac{\frac{k_{rw}}{\mu_w}}{\frac{k_{ro}}{\mu_o}} = \frac{k_{rw}\mu_o}{k_{ro}\mu_w}$$
5

Donde:

M = relación de movilidad

 $\lambda = movilidad$ 

 $k_{r\ell}$  = permeabilidad relativa de la fase  $\ell$ 

 $\mu_\ell = viscosidad de la fase \ell$ 

 $\ell = w, o$  son los subíndices que denotan la fase agua y aceite, respectivamente

Un valor de *M* de aproximadamente uno o menor, es considerado favorable, lo cual indica que el fluido inyectado es menos móvil que el aceite dentro del medio poroso, mejorando así la eficiencia y conformidad (uniformidad del frente de desplazamiento del fluido inyectado) de barrido del aceite. Por el contrario, cuando *M* es mayor que uno se considera desfavorable, ya que el fluido inyectado es más móvil que el aceite, presentándose el fenómeno de digitación viscosa y la irrupción temprana del fluido inyectado (Ahmed y Meehan 2012; Satter e Iqbal 2016). De acuerdo con la Ec. 5, la *M* puede disminuirse mediante: la disminución de la viscosidad del aceite, el aumento de la permeabilidad efectiva al aceite ( $k_o = k_{ro}K_{abs}$ ), el decremento de la permeabilidad efectiva al agua ( $k_w = k_{rw}K_{abs}$ ) y el aumento de la viscosidad del agua.

Ahmed y Meehan (2012), señalan que poco se puede hacer para mejorar las características de flujo del aceite en el yacimiento, esto es,  $\mu_o$  y  $k_{ro}$ , excepto mediante métodos de recuperación térmicos. Sin embargo, dentro de los métodos químicos de EOR, la adición de polímeros al agua de inyección, ha sido utilizada para aumentar su viscosidad y disminuir la permeabilidad efectiva al agua, disminuyendo así la relación de movilidad (Pye 1964; Sandiford 1964). No obstante, Agista (2018) menciona que en yacimientos con condiciones

adversas (p. ej., alta temperatura, presión y salinidad) la solución de polímero a menudo se degrada, reduciendo su viscosidad y eficiencia de barrido.

Recientemente, se ha encontrado que los nanofluidos pueden prevenir la degradación de los polímeros bajo condiciones adversas, así como aumentar la viscosidad de los fluidos comúnmente inyectados (Maghzi et al. 2014). Estas mejoras se deben a que las NPs favorecen la estabilidad térmica de la solución de polímero y a su capacidad de formar una estructura de red a través de enlaces de hidrógeno, afectando las propiedades reológicas del fluido de inyección (Zeyghami et al. 2014; Cheraghian y Hendraningrat 2016a). En un estudio realizado por Cheraghian y Hendraningrat (2016b), la adición de NPs de  $SiO_2$  en soluciones de polímeros, pueden mejorar el comportamiento pseudoplástico, incluso a una velocidad de corte baja. Adicionalmente Yousefvand y Jafari (2015), encontraron que la solución de polímero con NPs de sílice, tiene el potencial para mejorar la recuperación de aceite, en comparación con el desplazamiento con agua o con únicamente polímero.

Por otro lado, Zeyghami et al. (2014) observaron que los comportamientos espesantes y no Newtonianos en un nanofluido de NPs de  $SiO_2$  en solución acuosa, son insignificantes. Por su parte, Sun et al. (2017) señala que la viscosidad de un nanofluido está influenciada por varios factores, como: el tipo de NP, la concentración de NPs, la velocidad de corte, la temperatura y la salinidad. De acuerdo con los autores, la viscosidad de un nanofluido de  $SiO_2$  aumentó al disminuir la velocidad de corte, y el ritmo de aumento fue mayor a una menor temperatura.

## 2.2.5 Prevención de la precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos son materiales orgánicos complejos que se consideran organizados en estructuras apiladas de múltiples anillos. Contienen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre además de átomos de carbono e hidrógeno dentro de la unidad repetitiva. Los asfaltenos son solubles en hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno, pero insolubles en hidrocarburos saturados como el n-heptano y n-pentano. Se sabe que algunas técnicas de EOR como el desplazamiento miscible con  $CO_2$  de aceite asfalténico, pueden ocasionar la precipitación de asfaltenos en la vecindad de los pozos productores, así como en las tuberías de transporte, y regiones de bombeo. Este comportamiento se debe a la alteración de los factores estabilizantes, tales como la presión, la temperatura o la composición, lo cual favorece la coalescencia, floculación y precipitación de asfaltenos (Yen y Chilingarian 1994). Dentro del yacimiento, la precipitación de asfaltenos ocasiona el cambio

de la mojabilidad y la reducción de permeabilidad en el yacimiento. Este daño generado a la formación, dará como resultado una reducción en el gasto de producción de aceite y gas (Kazemzadeh et al. 2014).

Algunos investigadores han encontrado que las NPs pueden ser una solución para prevenir la precipitación de asfaltenos y poder potencializar los métodos de EOR miscibles. En un estudio sobre el efecto de NPs de  $Fe_3O_4$ ,  $Co_3O_4$  y NiO en la adsorción de asfaltenos, Nassar et al. (2011) encontraron que su capacidad de adsorción se presentó con mayor intensidad en el siguiente orden  $NiO > Co_3O_4 > Fe_3O_4$ . Tarboush y Husein (2012) encontraron que las NPs de NiO generadas in-situ, tenían una gran capacidad de adsorción y captación de asfaltenos, estabilizando así su precipitación. Posteriormente, Alomair et al. (2014) en un estudio de EOR con diferentes NPs en arenisca tipo berea, observaron que el nanofluido combinado de  $SiO_2$  con  $Al_2O_3$ , mostró capacidad para inhibir a la precipitación de asfaltenos. Los autores observaron que a medida que aumentaba la concentración de NPs en el nanofluido, la precipitación de asfaltenos se retrasaba más tiempo.

Kazemzadeh et al. (2014) realizó experimentos para investigar el efecto de NPs de  $SiO_2$ ,  $NiO_2$  y  $Fe_3O_4$  en la recuperación de aceite pesado, así como en la adsorción y prevención de precipitación de asfaltenos. Los resultados de sus estudios mostraron que, en soluciones sintéticas (asfaltenos extraídos de una muestra de aceite crudo disueltos en tolueno) con presencia de NPs, el aumento de n-heptano, dio como resultado el incremento en la adsorción de asfaltenos en la superficie de las NPs, reduciendo así, su floculación y precipitación. Así mismo, los autores señalaron que las NPs más efectivas en el desplazamiento y recuperación del aceite, fueron las de  $SiO_2$ , seguidas de las NiO y  $Fe_3O_4$ .

Adicionalmente, Kazemzadeh et al. (2014) señala que se han realizado investigaciones para evaluar el efecto de algunos parámetros en la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las NPs, tales como: tiempo de contacto, el contenido inicial de asfaltenos, la temperatura y el contenido de agua. En sus estudios, los autores encontraron que, a mayor tiempo de contacto, mayor adsorción de asfaltenos sobre la superficie de NPs. No obstante, en un corto periodo de tiempo se adsorbe una gran cantidad de asfaltenos sobre las NPs, y por lo tanto, la cantidad de asfaltenos disponibles para que se adsorban en la superficie del medio poroso, es mínima. También hallaron que la adsorción de asfaltenos, disminuyó con el aumento de la temperatura, y algunas veces, la presencia de agua aumentó la adsorción.

## 2.2.6 Obstrucción de la garganta de poros

Sun et al. (2017) mencionan que, en algunos casos, el taponamiento de la garganta de los poros debido a la aglomeración de NPs, es beneficioso para mejorar el desempeño del desplazamiento por nanofluidos. Como se puede observar en la Figura 10 (A), la acumulación de NPs en gargantas de poro muy pequeñas, da como resultado el bloqueo de la garganta por aglomeración de NPs. De acuerdo con los autores, esta situación ocasiona que la presión en la garganta del poro adyacente incremente, forzando a que el aceite atrapado sea expulsado. Una vez liberado el aceite, la presión circundante cae y el bloqueo desaparece gradualmente, haciendo que las nanopartículas puedan fluir nuevamente con el nanofluido Figura 10 (B).



Figura 10.Taponamiento de gargantas de poros. (A) Aglomeración de NPs en gargantas de poro. (B) Liberación de aceite atrapado. (Modificado de Sun et al. 2017).

De acuerdo con Sun et al. (2017), generalmente las gargantas de poro están en el rango de la microescala, lo cual es mil veces más grande que una sola NP. Por tal motivo, las NPs pueden penetrar las gargantas de los poros fácilmente. Sin embargo, el bloqueo por aglomeración ocurre cuando las NPs de un nanofluido fluyen desde los poros hacia gargantas estrechas. La reducción en el área de flujo ocasiona un aumento en la velocidad del nanofluido y un diferencial de presión. En esta situación, las moléculas de agua fluyen más rápido que las NPs, provocando la acumulación de NPs en la entrada de la garganta de los poros Figura 10 (A). Adicionalmente, las gargantas de los poros se pueden obstruir por el atrapamiento de NPs cuyo diámetro es mayor que el de las gargantas por las que fluyen. Sun et al. (2017) mencionan que algunas NPs metálicas pueden bloquear las gargantas de los poros debido a su gran tamaño. Por lo tanto, antes de inyectar las NPs metálicas en el yacimiento, se debe evaluar la viabilidad en la recuperación de aceite.

# 3 Los Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF) y sus diferentes etapas de recuperación

En este capítulo se abordan los conceptos más relevantes de los YNF, el efecto de las fracturas en las diferentes etapas de recuperación y los enfoques de simulación más usados en la SNY de este tipo de yacimientos.

## 3.1 Generalidades de los yacimientos naturalmente fracturados

Las fracturas son un elemento universal en afloramientos de capas de rocas sedimentarias (Figura 11), con posibles excepciones de rocas extremadamente dúctiles, como la sal o ciertas lutitas. Además, se ha demostrado que las fracturas observadas en los afloramientos, también están presentes en los yacimientos de aceite. Por lo tanto, Nelson (2001) deduce que, todos los yacimientos de hidrocarburos de roca sedimentaria contienen fracturas y que la mayoría de ellos están lo suficientemente fracturados para ser tratados como yacimientos fracturados. Sin embargo, Aguilera (1995) señala que los yacimientos en los que las fracturas naturales no tienen un efecto en el flujo de fluidos, las formaciones fracturadas no pueden ser tratadas como YNF.

La presencia de fracturas puede afectar muchos aspectos de la administración del yacimiento, incluyendo perforación, terminación de pozos, recolección de datos, ubicación de pozos, gastos de producción y esquemas de recuperación secundaria y mejorada (Narr et al. 2006). Por tal motivo, se requiere de la combinación de diferentes fuentes de información para la caracterización de este tipo de yacimientos, tales como: sismología, geología, registros de pozos, pruebas de pozo, análisis de núcleos y de fluidos, así como los gastos de producción en los pozos. Toda esta información puede ser utilizada para generar una estimación óptima de las propiedades heterogéneas de los yacimientos naturalmente fracturados (Samaniego y Cinco-Ley 2009).



Figura 11. Afloramiento de rocas sedimentarias con presencia de fallas (Tomada del Narr et al. 2006).

De manera general, un Yacimiento Naturalmente Fracturado (YNF) es un yacimiento que contiene fracturas que se generan naturalmente a partir de procesos geológicos, tales como diferencia de esfuerzos naturales en la roca al momento de la fractura o diagénesis física (Aguilera 1995, 1998; Nelson 2001). Como se puede ver en la Figura 12, los fluidos que circulan en las fracturas, pueden alterar las propiedades de estas, así como las de los bloques de matriz (Wennberg et al. 2016). Las fracturas abiertas no cementadas o parcialmente mineralizadas pueden tener un efecto positivo en el flujo de aceite, pero un efecto negativo en el flujo de agua o gas debido a los efectos de conificación. Las fracturas naturales totalmente mineralizadas pueden crear barreras de permeabilidad para todo tipo de flujo. Esto a su vez podría generar pequeños compartimentos dentro del yacimiento que pueden conducir a recuperaciones no económicas o marginales (Aguilera 1995).





De acuerdo con Tiab y Donaldson (2016) las fracturas son de naturaleza multiescala y sus longitudes van desde micrómetros, como microfisuras observadas en núcleos, hasta una extensión de varios kilómetros (fracturas/fallas regionales) en cuencas, detectables en datos sísmicos. Debido que las fracturas pueden formarse en un yacimiento antes, durante y/o después de la acumulación de hidrocarburos, con el tiempo los procesos diagenéticos continúan modificando las propiedades de las fracturas y la matriz, ocasionando que las propiedades de las fracturas sean variables (Figura 12). Estos cambios pueden mejorar o afectar la porosidad y el campo de permeabilidad del yacimiento, lo que finalmente determinará la calidad y la viabilidad comercial de un yacimiento (Wennberg et al. 2016).

Las fracturas se pueden clasificar geológicamente con base en los patrones de factura que se observan en experimentos de laboratorio, que corresponden a modelos de campos de paleo-esfuerzos y distribución de deformación en el yacimiento en el momento de la fractura (Tiab y Donaldson 2016). De acuerdo con Nelson (2001) las fracturas se clasifican en aquellas observadas en experimentos de laboratorio esfuerzo/deformación, y en las generadas naturalmente, observadas en afloramientos y entornos subsuperficiales, tal como se muestra en la Tabla 2. Adicionalmente, Tiab y Donaldson (2016) señalan que las rocas naturalmente fracturadas, pueden ser categorizadas geológicamente a partir de su sistema poroso, como: (a) intercristalina - intergranular, (b) matriz - fractura, (c) vugular – solución.

Tabla 2 Clasificación de fracturas experimentales y naturales (Tomada de Nelson (2001)).

## Clasificación de fracturas experimentales

- 1. Fracturas de corte
- 2. Fracturas de extensión
- 3. Fracturas de tensión

## Clasificación de fracturas que se producen naturalmente

- 1. Fracturas tectónicas (Producidas por fuerzas superficiales)
- 2. Fracturas regionales (Producidas por fuerzas superficiales o corporales)
- 3. Fracturas contraccionales (Producidas por fuerzas corporales)
- 4. Fracturas relacionadas con la superficie (Producidas por fuerzas superficiales)

La clasificación de fracturas permite comprender el impacto de estas en el comportamiento de la producción de hidrocarburos de YNF, ya que, de acuerdo con el Committee on Fracture Characterization and Fluid Flow (1996), el flujo de fluidos en rocas fracturadas está

fuertemente influenciado por el origen geológico de las fracturas. Por lo tanto, es importante identificar bien las características del sistema poroso bajo estudio, a fin de predecir el comportamiento del yacimiento bajo diferentes condiciones operativas, por ejemplo, en la recuperación mejorada de aceite (Domínguez et al. 1992). Además, conocer el tipo de fracturas mejora la calidad del modelo estático del YNF, y por lo tanto, la de las simulaciones de éste, debido a que cada tipo de fractura conduce el fluido de manera diferente (Bratton et al. 2006). En la Tabla 3 se muestran afloramientos con fallas y fracturas y la forma en la que se conceptualizan y modelan dichos sistemas, tal como sucede en la simulación numérica de yacimientos. El primer afloramiento (A) corresponde a la Formación de arenisca Mesaverde del cretácico, Colorado, donde se puede observar la presencia de fracturas verticales con alturas, espaciamientos y distribución irregulares, así mismo, se observa que algunas de las fracturas están limitadas por estratos internos del lecho. El segundo afloramiento (B) muestra una falla con presencia de fracturas de corte opuestas (Fotos de los afloramientos tomadas de Lorenz y Cooper (2020)).

Tabla 3 Afloramientos con presencia de fallas y fracturas y su conceptualización en modelos d	le
simulación.	

Afloramiento		Esquema simplificado	Modelo de simulación del yacimiento
A			
В			

## 3.2 Clasificación de los yacimientos naturalmente fracturados

Los yacimientos naturalmente fracturados (YNF) se pueden clasificar en diferentes tipos, dependiendo de la porosidad y la permeabilidad en la matriz y las fracturas. Aquilera (1999) clasificó los YNF en tres tipos: Tipo A, B y C como se muestra en la Figura 13. En los Tipo A, la mayor parte de hidrocarburos está en el medio poroso de la matriz (mayor a 10% y hasta más del 35%) y una pequeña cantidad en las fracturas. En estos yacimientos, típicamente la matriz tiene baja permeabilidad, mientras que las fracturas naturales muestran una permeabilidad mucho más grande. En los yacimientos Tipo B, la porosidad de matriz y de fractura, es aproximadamente la misma. En este caso la matriz tiene porosidades bastante bajas y las fracturas proporcionan la permeabilidad. Los yacimientos Tipo C, tienen una porosidad de la matriz igual a cero y los hidrocarburos están almacenados en las fracturas, las cuales esencialmente proporcionan la porosidad y permeabilidad del yacimiento (Aguilera 1995, 1999).

Tipo A: Gran capacidad de Tipo almacenamiento en la matriz, capacidad baia almacenamiento en fracturas

Capacidad B: almacenamiento las fracturas y en la matriz

de Tipo C: Toda la capacidad de almacenamiento está en las de aproximadamente igual en las fracturas, con matriz de baja porosidad



Figura 13. Clasificación de yacimientos naturalmente fracturados según su distribución de su porosidad (Editada de Aguilera 1995).

Otra clasificación de YNF es la propuesta por Nelson (2001), quien identificó cuatro tipos de YNF con base en los efectos positivos que el sistema de fracturas proporciona a la calidad general del yacimiento, denominados Tipo 1, 2, 3 y 4, los cuales se muestra en la Figura 14. Adicionalmente a la clasificación de Nelson (2001) se le han identificado otros dos tipos de yacimientos denominados Tipo G y M (Bratton et al. 2006, Vasilev et al., 2016). A continuación, se describen cada uno de estos:

**Tipo 1:** Las fracturas proporcionan la porosidad y permeabilidad de este tipo de yacimiento, los cuales pueden tener una gran densidad de fracturas. Usualmente estos yacimientos tienen gastos de producción iniciales muy grandes pero su declinación es rápida con irrupción temprana de agua. Para estimar las reservas totales obtenibles por pozo y predecir el comportamiento del gasto de producción, es de suma importancia la estimación temprana de la porosidad de la fractura alcanzable por el pozo y los valores del ancho y espaciamiento de las fracturas. Generalmente, el área de drene por pozo de estos yacimientos es grande y por lo tanto se requiere de menos pozos para su desarrollo.

**Tipo 2:** Las fracturas proporcionan la permeabilidad principal del yacimiento y la matriz la porosidad. Un aspecto de gran importancia en los yacimientos Tipo 2, es el conocimiento temprano de las interacciones matriz/fractura, para determinar si el aceite contenido en el medio poroso de la matriz puede ser drenado por el sistema de fracturas. Pueden tener gastos de producción iniciales muy buenos, pero pueden presentar dificultades en la recuperación secundaria y mejorada si la comunicación entre la fractura y la matriz es pobre.

**Tipo 3:** Las fracturas contribuyen a la permeabilidad en yacimientos con alta porosidad capaces de producir aun sin la presencia de fracturas. Estos tipos de yacimientos son generalmente más continuos y tienen buenos gastos de producción durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, pueden presentar relaciones complejas de permeabilidad direccional, generando dificultades durante la fase de recuperación secundaria y mejorada

**Tipo 4:** Las fracturas no proporcionan porosidad o permeabilidad adicional, sino que crean gran anisotropía al yacimiento, actuando como barreras para el flujo de fluidos. Debido a que la contribución de las fracturas a la permeabilidad del yacimiento es negativa, en la Figura 14 estos yacimientos se grafican cerca del origen.

**Tipo G**: Considera los yacimientos de gas fracturados no convencionales, tales como los yacimientos de gas metano asociado a capas de carbón (CBM por sus siglas en inglés), y

para los yacimientos de gas y condensado fracturados. La mayoría de los yacimientos de Tipo G pertenecen o se aproximan a la clasificación de Tipo 2.

**Tipo M**: Estos yacimientos poseen alta porosidad y permeabilidad en la matriz, de manera que las fracturas abiertas pueden mejorar la permeabilidad, sin embargo, en estos yacimientos las fracturas naturales a menudo complican el flujo de fluidos formando barreras de flujo.



Figura 14.Distribución esquemática de tipos de yacimientos naturalmente fracturados (Adaptada de Nelson (2001)).

Adicionalmente a la clasificación de YNF de Aguilera (1999) y Nelson (2001), Biryukov y Kuchuck (2012) dividieron los YNF en cuatro categorías: 1. YNF continuos (dobleporosidad), 2. YNF discretos, 3. YNF compartamentalizados, 4. Yacimientos de cuencas fracturadas no convencionales. Su división se basó en simulaciones y el desempeño de yacimientos, así como la interpretación de pruebas de presión transitorias. De acuerdo con Kuchuck et al. (2015), el comportamiento de las pruebas de presión transitoria en YNF está predominantemente controlado por las propiedades de fractura: distribución, conectividad, conductividad y densidad.

## 3.3 Recuperación primaria, secundaria y mejorada de los YNF

Como se describió anteriormente las propiedades de las fracturas de los YNF pueden cambiar durante las etapas de recuperación primaria, secundaria y mejorada, debido a cambios de presión y procesos diagenéticos, lo cual mejora o afecta la porosidad y el campo de permeabilidad del yacimiento. En cada una de dichas etapas, uno o más mecanismos de producción de YNF pueden contribuir a la explotación del yacimiento, como se muestra en la Figura 15 (Lemonnier y Bourbiaux 2010). De acuerdo con Aguilera (1998) las fracturas en los YNF pueden tener un efecto positivo, neutro o negativo en la explotación del yacimiento, dependiendo de si éstas están abiertas, parcialmente mineralizadas o totalmente selladas, respectivamente. En esta sección se presentarán los principales efectos de las fracturas en la explotación de YNF, durante sus diferentes etapas de producción.





## 3.3.1 Recuperación primaria

Como se puede ver en la Figura 16, la recuperación primaria es la etapa inicial en la explotación de un yacimiento petrolero, en la cual, la producción de hidrocarburos se da mediante la energía natural del yacimiento, como: expansión del sistema roca-fluidos, empuje por entrada de agua, empuje por gas disuelto liberado y gas libre, y drene

gravitacional. Durante esta etapa, el factor de recuperación de aceite de un YNF está en el rango de 10-35 %, dependiendo de la mojabilidad de la roca, los mecanismos de producción presentes y sobre todo del tipo de YNF bajo estudio (Aguilera 1999; Beliveau et al. 1991). Existen diferencias fundamentales entre la recuperación de hidrocarburos de YNF y no fracturados. La capilaridad es la causa principal de esta diferencia. Específicamente, la diferencia en la presión capilar de la matriz y las fracturas tiene un efecto significativo en la recuperación de los YNF (Firoozabadi 2000).



Figura 16.Clasificación tradicional de los métodos de recuperación (modificado de Lake et al. 1992).

Cuando se inicia la explotación de un YNF, la producción de HCs provendrá principalmente de la red de fracturas, por lo cual, la compresibilidad total de los fluidos y de la roca fracturada, son factores clave que impactan la recuperación primaria de HCs. La duración de esta primera etapa de producción depende de la diferencia en magnitud de la presión inicial del yacimiento y la presión de saturación (o punto de burbuja) (Lemonnier y Baurbiaux 2010). Durante esta etapa, las propiedades de las fracturas tienen un efecto importante en la producción de un YNF. Generalmente, una alta permeabilidad de las fracturas y gran densidad de fracturas bien interconectadas, incrementan la productividad de los pozos, sobre todo cuando el pozo atraviesa una fractura (Khelifa et al. 2014). En estas circunstancias se requerirá de un menor número de pozos en la recuperación primaria.

Por otro lado, la alta permeabilidad direccional de las fracturas ocasiona que normalmente los YNF exhiban una gran anisotropía en la permeabilidad horizontal, lo cual a su vez genera anisotropía en el flujo de fluidos dentro del yacimiento (Hidayati at al. 2000). Esta situación podría ocasionar que los pozos productores del yacimiento presenten diferentes índices de productividad, así como una irrupción temprana del agua y el gas que desplazan al aceite a través de las fracturas. Adicionalmente, durante la producción primaria de un YNF es importante tener un correcto balance entre la presión del yacimiento y los gastos de producción. De este modo se podrá mantener una relación-gas-aceite (RGA) tan baja como sea posible, así como evitar el cierre de las fracturas, lo cual alteraría su impacto en las diferentes etapas de producción.

## 3.3.2 Recuperación secundaria

Una vez que la energía natural del yacimiento se ha agotado o no es suficiente para mantener los gastos de producción dentro de los rangos establecidos, de manera cronológica se recurre a la implementación de métodos de recuperación secundaria (ver Figura 16). Estos métodos consisten en inyectar fluidos inmiscibles, (generalmente gas, agua y combinación gas-agua) a fin mantener la presión del yacimiento y favorecer la presencia de algunos mecanismos de producción (p. ej. imbibición, segregación gravitacional).

Cuando se inyecta agua en un YNF ésta fluye preferentemente por la red de fracturas, estableciendo una condición de frontera en los bloques de matriz de alta saturación de agua. Bajo esta condición, el desplazamiento del aceite de la matriz por inyección de agua se debe a tres mecanismos: 1) imbibición espontánea capilar; si la matriz es mojada por agua, 2) desplazamiento viscoso bajo el gradiente de presión generado por flujo en las fracturas, 3) efectos gravitacionales ligados a la diferencia de densidad entre el agua y el aceite (Lemonnier y Bourbiaux 2010). La producción de aceite por imbibición de agua es eficiente en YNF fuertemente mojados por agua con bloques de matriz pequeños, donde la fuerza capilar es fuerte (Salehi et al. 2008). Sin embargo, Firoozabadi (2000) cita ejemplos de campos de YNF con mojabilidad intermedia, donde la inyección de agua resultó ser muy eficiente, a pesar de que las pruebas de laboratorio de imbibición espontánea, mostraron una recuperación de aceite muy baja. De acuerdo con Aguilera (1999), la inyección de agua puede incrementar el factor de recuperación (FR) de un 10 al 15 % del OOIP.

En la inyección de gas, el principal mecanismo de producción es el drene gravitacional, el cual conduce el aceite de la matriz hacia la red de fracturas. Durante este proceso, se debe mantener la presión del yacimiento cerca de la presión de miscibilidad gas-aceite (Johns et al. 2004). De este modo se disminuyen las fuerzas capilares gas-aceite, que retienen el

aceite dentro de los bloques de matriz, debido a que la fase líquida siempre moja la superficie del medio poroso. Adicionalmente, la difusión e intercambios termodinámicos gas-aceite, conducen a la expansión o vaporización del aceite, lo cual contribuye a una recuperación adicional del aceite de la matriz (Lemonnier y Bourbiaux 2010). En la inyección de gas, la recuperación por flujo viscoso en la fractura, es menos importante que en la inyección de agua, debido a la baja viscosidad del gas, por lo cual, generalmente se desprecia, excepto en medios pobremente fracturados. El aumento en el FR por inyección de gas puede ser del 5 al 10 % del OOIP (Aguilera 1999).

En la recuperación secundaria de YNF, las fracturas también tienen un efecto significativo, ya que pueden ocasionar la canalización de fluidos a través de minifracturas, fallas y fracturas de alta permeabilidad, dando como resultado una pobre eficiencia de barrido del yacimiento y, por lo tanto, una baja recuperación de hidrocarburos (Mercado et al. 2005). Adicionalmente, la anisotropía en la permeabilidad, ocasiona la canalización de los fluidos inyectados a lo largo de las fracturas, evitando contactar el aceite de la matriz y ocasionando la irrupción temprana de los fluidos inyectados. Al igual que en la recuperación primaria de YNF, la mojabilidad, la existencia de continuidad capilar (función de transferencia bloque a bloque) y el intercambio entre los bloques de matriz y las fracturas, son también elementos clave durante la recuperación secundaria de YNF (Lemonnier y Bourbiaux 2010; Beliveau et al. 1991).

## 3.3.3 Recuperación mejorada

La recuperación mejorada (EOR, por sus siglas en inglés) es la recuperación de aceite que se obtiene al inyectar materiales que normalmente no están presentes en el yacimiento, o que pueden estar presentes en el yacimiento, pero se inyectan a condiciones específicas, a fin de alterar las propiedades físico-químicas del sistema roca-fluidos (Rangel 2012). Comúnmente la EOR se refiere a la última etapa de recuperación de hidrocarburos (Figura 16), sin embargo, la EOR se puede implementar en cualquier etapa de producción del yacimiento. Los métodos de EOR de inyección de gas miscibles, químicos o térmicos, son métodos factibles para la producción de YNF complejos, ya que mejoran los mecanismos de producción presentes en el yacimiento (Lemonnier y Bourbiaux 2010). Manrique et al. (2006) presentaron una revisión de experiencias de campo sobre EOR en YNF de carbonatos de los Estados Unidos. Las experiencias fueron sobre los métodos de: inyección de  $CO_2$ , inyección de polímeros, inyección de vapor y combustión in-situ; a partir de las cuales, los autores concluyeron que la inyección de  $CO_2$  fue el método de EOR dominante.

Diferentes métodos de EOR en YNF han sido evaluados a escala de laboratorio, pero rara vez se han aplicado a escala de campo, debido principalmente al riesgo económico que implican y al escalamiento del fenómeno, de escala de laboratorio a escala de yacimiento (Bourbiaux et al. 2016; Fernø 2012; Singh y Mohanty 2016; Lemonnier y Bourbiaux 2010). En la fecha de publicación del trabajo de Manrique et al. (2006), los autores señalaron que el futuro tecnológico de la EOR tanto para areniscas como para YNF, se debe centrar en el desarrollo de dos principales áreas de investigación: 1) Componentes orgánicos con propiedades alcalinas para mejorar las formulaciones químicas usadas en EOR, 2) Nanofluidos capaces de modificar de manera controlada las propiedades roca-fluido y fluido-fluido, y que también se comporten como surfactantes. Como se mencionó en la sección 2.2, las investigaciones realizadas durante las últimas dos décadas sobre el uso de nanofluidos como método de EOR y de su interacción con el sistema roca-fluidos, muestran el gran potencial que tienen las NPs para incrementar el FR en los YNF.

## 3.4 Enfoques de simulación

El desarrollo de un campo petrolero, así como la implementación de métodos de recuperación secundaria o mejorada, tiene un costo muy elevado y un grado de incertidumbre muy alto. Por tal motivo, es necesaria la simulación numérica de yacimientos (SNY) para estimar el comportamiento de los yacimientos bajo diferentes esquemas de producción o inyección-producción. La SNY permite estimar de manera precisa aspectos cruciales para el desarrollo de un yacimiento, tales como: el cálculo de perfiles de producción, así como costos operacionales, gastos en capital y la evaluación de riesgos. En la actualidad, los resultados obtenidos de la SNY son utilizados para la toma de decisiones importantes en el desarrollo de yacimientos, como la elección del mejor método de recuperación (técnico y económico) para un yacimiento dado. La SNY se ha convertido en una herramienta de administración de yacimientos en todas las etapas de la vida del yacimiento y particularmente en los YNF (Lemonnier y Bourbiaux 2010). A continuación, se presentan los principales métodos utilizados en la SNY para el modelado de YNF.

## 3.4.1 Modelo continuo de doble porosidad

El modelo continuo de doble porosidad fue propuesto inicialmente por Barenblatt et al. (1960) para estudiar el comportamiento del flujo de un fluido ligeramente compresible a través de un medio fracturado. En su trabajo, los autores separaron el flujo a través del medio fracturado, como: flujo dentro de la red de fracturas y flujo en la matriz, y modelaron

el intercambio de fluidos en estado pseudo - estacionario entre estos dos medios, mediante una función de transferencia. Posteriormente Warren y Root (1963) aplicaron este concepto para modelar el comportamiento de la presión (respuesta transitoria de prueba de presión) en un YNF o vugular, el cual produce a gasto constante. En su modelo tomaron en cuenta la compresibilidad de la fractura y despreciaron el flujo entre los bloques (van Golf-Racht 1982). Así mismo, consideraron los bloques de matriz como homogéneos e isotrópicos, las fracturas uniformemente espaciadas, todas interconectadas, y de espesor constante. La Figura 17 muestra la idealización del modelo continuo de doble porosidad de Warren y Root (1963), la cual visualiza el sistema poroso como dos continuos distintos; la fractura con baja capacidad de almacenamiento, pero alta capacidad de flujo, y la matriz con alta capacidad de almacenamiento y baja capacidad de flujo (Farhad 2008).



Figura 17. Idealización de un sistema fracturado (Warren y Root 1963).

Las ecuaciones 6 y 7 en variables adimensionales, corresponden al caso de flujo radial en un yacimiento de doble porosidad (Warren y Root 1963). La primera de estas dos ecuaciones, gobierna el flujo de fluidos en el sistema de fracturas y la segunda en el sistema de matriz (función de transferencia). Estas dos ecuaciones contienen dos parámetros adimensionales. El primero es el coeficiente de flujo interporoso ( $\lambda$ ), que es una medida de la facilidad de flujo del fluido de la matriz hacia la red de fracturas (Ec. 8). El segundo es la capacidad de almacenamiento de las fracturas ( $\omega$ ), el cual determina el volumen de líquido existente en la red de fracturas. Warren y Root (1963) concluyeron que estos dos parámetros son suficientes para caracterizar el comportamiento de medios de doble porosidad. La forma dimensional en diferencias finitas de las Ec. 6 y 7 dará como resultado las ecuaciones de un simulador de flujo monofásico en un yacimiento de doble porosidad (Pallav 2003).

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial p_f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 p_f}{\partial \theta^2} - (1-\omega)\frac{\partial p_m}{\partial \tau} = \omega\frac{\partial p_f}{\partial \tau}$$

$$(1-\omega)\frac{\partial p_m}{\partial \tau} = \lambda (p_f - p_m)$$
<sup>7</sup>

Donde:

$$\lambda = \frac{\sigma k_m r_w^2}{k_e}$$

$$\omega = \frac{\phi_f C_{tf}}{\phi_f C_{tf} + \phi_m C_{tm}}$$

Kazemi et al. (1976) extendieron el modelo Warren y Root (1963) para flujo de dos fases (aceite-agua) y resolvieron de manera numérica el sistema en tres dimensiones, mediante el método de diferencias finitas. Su modelo considera la movilidad relativa de los fluidos, la segregación gravitacional (entre celdas de la malla), la imbibición y variación en las propiedades de la formación. Thomas et al. (1983) desarrollaron un modelo trifásico y tridimensional, para un simulador totalmente implícito de YNF, capaz de simular el flujo de agua, aceite y gas, con base en el modelo de doble porosidad. El modelo de Warren y Root (1963) ha sido adoptado como el modelo subyacente de todos los simuladores comerciales de YNF, incluyendo los composicionales multifásicos tridimensionales (Lemonnier y Bourbiaux 2010). Recientemente, este modelo ha sido objeto de muchos estudios, especialmente en el modelo fractal ha eliminado las tres hipótesis en que se basa el modelo de Warren y Root (1963), permitiendo que las fracturas no estén uniformemente distribuidas, ni todas interconectadas, ni a una sola escala. Sin embargo, este modelo todavía no ha sido implementado numéricamente de manera comercial.

#### 3.4.2 Modelo continuo de doble-porosidad/doble-permeabilidad

De acuerdo con Blaskovich et al. (1983), en la mayoría de los YNF reales, el flujo de fluidos se presenta en las fracturas, entre las fracturas y la matriz, y entre los bloques de matriz.

Por tal motivo, los modelos descritos anteriormente, no son suficientemente flexibles para modelar sistemas donde el flujo de fluidos a través de los bloques de matriz es significativo, es decir, en medios donde la conductividad de la fractura no es necesariamente muy alta. En este entendido, para tomar en cuenta el flujo entre bloques de matriz, dentro de cada celda de la malla y entre celdas de la malla, es necesario utilizar los modelos de doble-porosidad/doble-permeabilidad (DP/DK). Estos modelos fueron desarrollados inicialmente por Blaskovich et al. (1983) y Hill y Thomas (1985), quienes presentaron la física y aspectos numéricos del enfoque de modelo continuo DP/DK. A diferencia del modelo de doble porosidad, en el modelo de doble permeabilidad se agregan dos términos en la ecuación de flujo de la matriz, uno es el flujo matriz-a-matriz y el otro es la contribución al gasto del pozo por parte de la matriz (Gilman y Kazemi 1988). De acuerdo con Gilman y Kazemi (1988) el modelo DP/DK se debe utilizar cuando se tiene poca densidad de fracturas o para simulaciones de drene gravitacional. Esta formulación es útil para YNF Tipo 3 de Nelson.

Actualmente el enfoque DP/DK está disponible en la mayoría de los simuladores comerciales de YNF. Gilman y Kazemi (1988) emplearon el concepto del modelo DP/DK con refinamiento de la malla de los bloques de matriz y con conexión de estos únicamente en dirección vertical, para tomar en cuenta de manera precisa los efectos gravitacionales, tanto en la fractura como en la matriz. Adicionalmente a los modelos continuos (DP, DP/DK) comúnmente usados en la simulación de YNF, existen otros llamados multi-continuos, los cuales son usados para describir el flujo entre continuos con diferentes tipos de porosidades (Wu et al. 2011; Chai et al. 2018). Por ejemplo, en el caso de YNF vugulares carbonatados, es importante identificar la porosidad correspondiente a los vúgulos, la fractura y la matriz, a fin de hacer una correcta estimación de las reservas, la curva de declinación y los comportamientos de producción acumulada. Por tal motivo, se requiere de modelos de triple porosidad (ó multi-continuos) para modelar por separado el comportamiento de los diferentes medios porosos, pero que interactúan entre sí, y donde el flujo primario, además de presentarse en la red de fracturas, también pueda presentarse a través del sistema de vúgulos (Camacho et al. 2005). Estos modelos de triple o múltiple porosidad no están disponibles en los simuladores comerciales.

## 3.4.3 Modelos de representación explícita de fracturas (DFN, DFM)

Los modelos continuos de doble porosidad descritos anteriormente (Warren y Root, 1963; Kazemi et al. 1976; Thomas et al. 1983) son adecuados para YNF con fracturas conectadas de pequeña escala, uniformemente distribuidas y de espesor constante. Sin embargo, dichos modelos están limitados en su capacidad para representar medios con fracturas pobremente interconectadas, donde su distribución sigue un comportamiento de ley de potencias y la apertura de las fracturas está positivamente correlacionada con la longitud de la fractura (Geiger et al. 2009a), o bien, en la representación de YNF con pocas fracturas de gran escala, las cuales pueden dominar el flujo de fluidos en el yacimiento (Jiang y Yunis, 2016). Recientemente, estas limitaciones se han superado mediante enfoques que simulan directamente el flujo en un medio de fracturas discretas, las cuales se generan mediante software de caracterización de fracturas, sin ninguna homogenización previa. Estos enfoques pueden ser el modelo de Red de Fracturas Discretas (DFN, por sus siglas en inglés) o el modelo de Fracturas y Matiz Discretas (DFM, por sus siglas en inglés) (Lemonnier y Bourbiaux 2010).

De acuerdo con Dershowitz et al. (2004), el enfoque DFN puede ser definido como: "el análisis y modelado que incorpora explícitamente la geometría y las propiedades de fracturas discretas, como un componente central que controla el flujo y el transporte". En estos modelos, no se considera flujo a través de la matriz y se asume que todo el fluido está contenido dentro de la red de fracturas (Berre et al. 2019). A diferencia de los modelos continuos donde se promedian las propiedades de las fracturas en propiedades efectivas sobre los bloques de malla, en los modelos DFN todas las propiedades como transmisibilidad, almacenamiento, tamaño y orientación, se le asignan a cada una de las fracturas (McClure and Horne 2013; Tarahhom 2008). Adicionalmente, en este modelado las ecuaciones de flujo de fluido se resuelven en cada fractura individual (McClure and Horne 2013). En la Figura 18 se puede observar la gran capacidad de los modelos DFN para representar las fracturas del medio poroso fracturado original, pero no se considera transferencia de fluidos entre matriz y fractura.



Figura 18. Precisión en la representación de un medio poroso fracturado real, mediante los diferentes modelos de simulación de medios porosos fracturados (Tomado de Berre el al. 2019).

En los modelos DFN los sets de fracturas se pueden generar de manera determinística, definiéndolas explícitamente (ubicación, orientación, dimensiones) a través de datos sísmicos, o bien, de manera estocástica, analizando propiedades de las fracturas (altura, longitud, apertura, orientación y espaciamiento) junto con alguna regla de escalamiento estadística que define la arquitectura de la fractura. Algunas de las ventajas de DFN es que permiten describir la canalización de fluidos como consecuencia de fracturas cercanas entre sí, pero que no están interconectadas hidráulicamente, además de su capacidad para manejar con mayor precisión los esfuerzos de la roca (Gholinezhad et al. 2018). Sin embargo, a pesar de sus ventajas y ofrecer una imagen más realista de un YNF, uno de los mayores inconvenientes de DFN es la gran cantidad de información requerida, la cual generalmente no está disponible, y la gran demanda computacional para el manejo de las fracturas (Tarahhom 2008).

Por otro lado, los modelos discretos matriz-fractura (DFM) consideran la presencia de flujo tanto en la fractura como en la matriz (Flemisch 2018), ver Figura 18. La idea principal de los modelos DFM es reducir la dimensión de las fracturas, de d a d - 1 (representándolas como líneas en 2D y como superficies en 3D) disminuyendo así el costo computacional.

Los modelos DFM tienen dos ventajas comparadas con los modelos de doble porosidad. La primera es que se puede simular de manera precisa la contribución de fracturas individuales al flujo de fluidos, es decir, ya no es necesario calcular permeabilidades efectivas o usar funciones de transferencia y factores de forma. La segunda es que los métodos son relativamente eficientes computacionalmente, comparados con modelos de fracturas completas en 3D, debido a que las fracturas con alta relación de aspecto con aperturas muy pequeñas, no necesitan ser discretizadas como volumen (Geiger et al. 2009a).

Adicionalmente, el método de DFM puede proporcionar soluciones de referencia para validar o calibrar las formulaciones de transferencia matriz-fractura, utilizadas en los simuladores de doble porosidad (Lemonnier y Bourbiaux 2010). Sin embargo, para hacer pleno uso de simulaciones DFM y resolver los patrones de fractura, con el nivel de detalle necesario de la geología del yacimiento, se requiere una gran cantidad de información, que normalmente no está disponible, así como un gran poder de cómputo en paralelo (Geiger et al. 2009a). En este sentido, Geiger et al. (2009b) presentaron una implementación en paralelo de un nuevo método para simulaciones DFM, que lo hace adecuado para estudiar esquemas de EOR en YNF. Por otro lado, algunos autores han desarrollado enfoques híbridos alternativos, los cuales combinan las ventajas de los modelos multi-continuos (triple porosidad/doble permeabilidad) y los modelos DFM (Jiang y Younis 2016). En estos enfoques híbridos, las fracturas de gran escala se modelan mediante DFM y para capturar la alta densidad de fracturas pequeñas, se emplean los modelos multi-continuos.

## 4 Revisión de la literatura

En este capítulo se describen estudios experimentales sobre el cambio de mojabilidad, la reducción de la tensión interfacial (TI), la presión de disociación estructural y de la EOR por efecto de diferentes tipos de NPs en rocas carbonatadas mojadas por aceite. En la segunda parte de esta sección, se presentan los trabajos de modelado matemático de nanopartículas a través de medios porosos homogéneos y fracturados. Aunque en el presente trabajo el modelado de las nanopartículas se realiza mediante un simulador comercial, es importante comprender los fundamentos físico-matemáticos de la inyección de NPs como método de EOR. Finalmente, se presentan los trabajos de SNY sobre el uso de nanofluidos en núcleos de carbonatos como método de EOR.

## 4.1 Estudios experimentales

Safari y Jamialahmadi (2013) investigaron los efectos de nanopartículas de sílice lipofóbicas-hidrofílicas ( $SiO_2$  LHPN) en rocas carbonatadas mojadas por aceite, los cambios resultantes en mojabilidad y los efectos de recuperación mejorada. Para las pruebas de desplazamiento utilizaron núcleos de un yacimiento carbonatado iraní, con porosidad del 15 % y permeabilidad de 0.2 md. El aceite empleado se obtuvo de un yacimiento del Golfo Persa, con una densidad de 897.101  $kg/cm^3$  (26 °*API*). La concentración de la salmuera para la saturación de agua crítica fue de 200,000 *ppm* (salinidad real del yacimiento), mientras que la empleada para el desplazamiento con nanofluido, usando salmuera como fluido base, fue de 42,000 *ppm*. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, la presión de sobrecarga se ajustó a 1000 *psi* y el gasto de inyección fue de 0.1  $cm^3/min$ .

Las pruebas de ángulo de contacto al agua ( $\theta_w$ ), mostraron que inicialmente los núcleos eran débilmente mojados por aceite. Después del desplazamiento con LHPN, se observó que los valores de  $\theta_w$  disminuyeron conforme aumentó la concentración de NPs. Para una concentración de 0.5% p/p de LHPN,  $\theta_w$  alcanzó el valor de 0°, cambiando la mojabilidad de la roca a un estado de mojabilidad al agua. Los autores observaron que el factor de recuperación después del desplazamiento con salmuera fue de 44%, mientras que la adición de nanofluido al 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5% p/p incrementaron la recuperación en 5.8%, 9.1%, 20.3% y 6.5%, respectivamente. Estos resultados indican que una mojabilidad neutra y débilmente mojada por agua, produce más aceite que las rocas mojadas por agua.

En este trabajo también se observó que las rocas con mojabilidad neutra, muestran menor saturación de aceite residual. Los autores concluyen que este comportamiento se debe a que, en las rocas con mojabilidad neutra, tanto el agua como el aceite están presentes en poros pequeños y grandes, así como en las gargantas y huecos, por lo cual, la presión capilar es muy baja y el aceite fluye con mayor facilidad. Adicionalmente, se concluyó que la forma escalonada obtenida de las curvas de recuperación de aceite, se debe a que la alteración de la mojabilidad es un proceso dinámico resultado de la adsorción de las NP's. Por tal motivo, el cambio en la mojabilidad y el aumento en la recuperación de aceite, se dan gradualmente.

Finalmente, los autores concluyen que la mojabilidad al agua aumenta a medida que aumenta la concentración de LHPN y que la concentración óptima de NPs es de 0.1% p/p. Esto debido a que produjo el mayor aumento en el factor de recuperación de aceite (20.3 %) con una mojabilidad de la roca del tipo débilmente mojada por agua ( $\theta_w = 30.2^\circ$ ).

Nazari et al. (2015) realizaron un estudio comparativo, mediante métodos cualitativos y cuantitativos, sobre el cambio de mojabilidad en rocas carbonatadas usando diferentes nanopartículas previamente investigadas en la literatura ( $ZrO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , MgO,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  y CNT (nanotubos de carbono)). El aceite utilizado se obtuvo de un yacimiento del Golfo Persa, con cantidad considerable de asfaltenos (10% p/p) y una viscosidad de 64 cSt @ 70 °C. El aceite fue diluido inicialmente con Keroseno en una relación 50/50 v/v para los experimentos de mojabilidad, alcanzando una densidad de  $0.861 g/cm^3$ . Así mismo, se utilizó salmuera del Golfo Persa con una salinidad de 30,000 ppm y una viscosidad de carbonatos mojados por aceite, así como los núcleos utilizados en las pruebas de: imbibición, desplazamiento y de presión capilar; se obtuvieron de afloramientos de un yacimiento cercano, con porosidad y permeabilidad promedio de 12.48% y 0.21 md, respectivamente.

Las mediciones del ángulo de contacto salmuera/decano, de sustratos mojados por aceite y tratados con cada uno de los nanofluidos, mostraron que solo cinco nanopartículas ( $ZrO_2$ ,  $CaCO_3$ , CNT,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ) cambiaron la mojabilidad de la superficie hacia una tendencia de mayor mojabilidad al agua. A partir de estas observaciones, los autores evaluaron el comportamiento de las nanopartículas de  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , en el cambio de mojabilidad con diferentes salinidades (30,000, 80,000, 100,000 y 120,000 ppm). Los resultados mostraron que, a mayor salinidad la mojabilidad al agua disminuyó, y aunque la respuesta

de los nanofluidos de  $TiO_2$  no estuvo en niveles deseables, los de  $CaCO_3$  y  $SiO_2$  mostraron un buen desempeño con las salinidades propuestas.

Las pruebas de imbibición mostraron que cuando se utilizó fluido base (sin nanopartículas), la recuperación máxima de aceite fue del 5% del OOIP, lo cual probó la tendencia de la roca hacia mayor mojabilidad al aceite. La imbibición con nanofluido de  $CaCO_3$  mostró una recuperación de 20% del OOIP, lo cual representa un 15% adicional respecto a la imbibición con fluido base. Por otro lado, la recuperación máxima de aceite por imbibición del nanofluido de  $SiO_2$ , fue del 30% del OOIP, sin embargo, la velocidad de producción de aceite fue menor.

El desempeño de los nanofluidos de  $CaCO_3$  y  $SiO_2$  como método de EOR, fue evaluado posterior al desplazamiento primario de aceite con salmuera. Para ello, se inyectaron dos volúmenes porosos (VP) de nanofluido y después de un tiempo de remojo de 24 *h*, se realizó el desplazamiento con salmuera. Los resultados (similares para ambos nanofluidos) mostraron que con el desplazamiento primario se recuperó alrededor del 60% del OOIP y después del tratamiento con nanofluido se obtuvo un 9% adicional del OOIP. Los autores concluyeron que la recuperación de aceite del núcleo tratado con  $SiO_2$  fue mayor, aunque más lenta y requirió de la inyección de ocho VP de salmuera, mientras que la recuperación de un VP.

Para evaluar el efecto del tratamiento con nanopartículas de  $CaCO_3$  en la mojabilidad de la superficie, se midió la presión capilar del drene primario, antes y después del tratamiento. Los resultados mostraron que después del tratamiento con nanofluido, la saturación de agua irreductible y la presión de entrada, aumentaron. Así mismo, se observó que, para una saturación dada, la presión capilar después del tratamiento, aumentó como consecuencia de una mayor presión del aceite para entrar en los poros. Con base en estas observaciones, los autores concluyen que, después de la inyección de nanofluidos la mojabilidad de la superficie de la roca cambió a una mayor mojabilidad al agua.

Adicionalmente, los autores calcularon la presión de separación estructural de las NPs de  $SiO_2$  cerca del vértice entre el aceite y la roca, y encontraron que para el tamaño promedio de las NPs de 35 nm, la presión de disociación cerca del punto de contacto fue mayor a 7 *psi*. De acuerdo con los autores, esta fuerza puede ser suficientemente grande para iniciar

el llamado *flujo de Marangoni*<sup>2</sup> hacia el vértice y desprender el aceite de la superficie de la formación. Finalmente, se midió el ángulo de contacto al decano, pero esta vez el sustrato mojado por aceite se sumergió en agua destilada y se le colocó una gota de decano. A continuación, se agregó nanofluido de  $CaCO_3$  y se evaluó la respuesta instantánea de éste en el cambio de mojabilidad de la superficie. Los resultados mostraron que las nanopartículas pueden cambiar la mojabilidad de una superficie mojada por aceite, tan pronto como entren en contacto con ésta, lo cual prueba la capacidad de las NPs de esparcirse rápidamente en la superficie.

**Roustaei et al. (2015)** investigaron el efecto de NPs hidrofílicas de sílice en la EOR de núcleos de carbonatos mojados por aceite. Las muestras de núcleos se obtuvieron del yacimiento de aceite Asmari, al sur-oeste de Irán, con una porosidad y permeabilidad promedio de 16.032% y 6.906 *md*, respectivamente. El aceite utilizado se obtuvo de un campo en Khuzestan, el cual contiene alrededor de 1% p/p de asfaltenos, una viscosidad de ~11.014 *cp* y una gravedad API de 33. La salinidad de la salmuera utilizada en los experimentos fue de 5% p/p, con una densidad y viscosidad de 1.05  $g/cm^3$  y 1.09 *cp*, respectivamente.

Los autores determinaron que la concentración óptima de NPs de sílice en los nanofluidos, para la alteración de la mojabilidad y cambio de la tensión interfacial agua-aceite, es de 4 g/L. Así mismo encontraron que se requiere de un mínimo de 60 *min* como tiempo de añejamiento para el cambio de mojabilidad. Por otro lado, los autores encontraron que después del desplazamiento con agua, la inyección de 1 VP de nanofluido (NF) incrementó la recuperación de aceite de un 9 – 12 %. Posteriormente, dejaron añejar los núcleos por 24 *h* y desplazaron con agua, observando una recuperación adicional de 16 – 17 %. La recuperación total de aceite de los núcleos alcanzó del 67 – 76 %, de los cuales, la EOR por medio de nanofluidos, fue de 25 – 29 %.

De acuerdo con estos resultados observados, los autores concluyeron que las NPs de sílice pueden cambiar la mojabilidad de las rocas carbonatadas de fuertemente mojadas por aceite a fuertemente mojadas por agua. Además, dicho cambio de mojabilidad se da

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Flujo ocasionado por un gradiente de tensión interfacial (TI), el cual va desde la región de menor a la de mayor TI (Tupayachi 2019). En la presión de disociación estructural, la región del vértice en el contacto trifásico, es la zona con mayor TI, lo cual ocasiona que las NPs fluyan hacia este punto, ocasionando la separación del aceite de las pardes del medio poroso.

mediante un proceso de adsorción rápido, el cual requiere de al menos 1 *h*. Finalmente, mencionan que las NPs de sílice tienen una gran capacidad para la recuperación de aceite de yacimientos carbonatados. De acuerdo con los autores el aumento en la tensión interfacial favorece el aumento en la presión capilar y por tanto el cambio en la mojabilidad hacia una tendencia de mojabilidad al agua.

**Safari et al. (2015)** realizaron experimentos de desplazamiento con salmuera y con NPs de  $SiO_2$  a diferentes concentraciones en núcleos de carbonatos, a fin de simular el comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa, usando el método de ajuste histórico. Las nanopartículas utilizadas fueron del tipo LHPN recubiertas por grupos carboxílicos, lo cual favoreció la estabilidad del nanofluido y evitó su asentamiento. Se utilizó un aceite de un yacimiento del Golfo Persa, con densidad de 897.101  $kg/m^3$  (26.08 °API), mientras que las salmueras utilizadas para la saturación y las pruebas de desplazamiento fueron de 200,000 y 42,000 *ppm*, respectivamente. La porosidad y permeabilidad de los núcleos empleados fue de 15% y 0.2 *md*, respectivamente.

A partir de los estudios experimentales, los autores obtuvieron curvas de recuperación de aceite, las cuales mostraron una forma escalonada debido a la adsorción de NPs, lo cual indica el continuo cambio de la mojabilidad de la roca, de mojada por aceite a mojada por agua. Para el caso de inyección de agua, la recuperación de aceite fue de un 31% aproximadamente, mientras que para el caso de inyección de agroximadamente, nicremento en el factor de recuperacion de aproximadamente 6 %. En relación con las curvas de permeabilidad relativa, se observó que, con el cambio de mojabilidad del carbonato, las curvas de permeabilidad relativa y los puntos finales se desplazaron hacia la derecha. Además, la curva de permeabilidad relativa al agua se reclinó y la permeabilidad relativa al aceite tomó una tendencia lineal.

Amedi y Ahmadi (2016) investigaron los efectos de nanopartículas de sílice hidrofílicas en el comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa agua-aceite, como método de EOR a condiciones de yacimiento. En los experimentos de desplazamiento se utilizaron núcleos de roca de un yacimiento de carbonatos (*tight oil*) ubicado en el estado de Khuzestan de Irán y con mojabilidad al agua. Adicionalmente, se utilizó una muestra de aceite extra ligero de 43 °*API* proveniente de campos de aceite iraníes. Para prevenir el efecto de digitación en las pruebas, el gasto del fluido inyectado se estableció en

 $1 cm^3/min$ , mientras que la presión y temperatura de las pruebas fueron de 1750 *psi* y 100 °C, respectivamente (condiciones de yacimiento).

Los autores obtuvieron las curvas de permeabilidad relativa a partir de pruebas de desplazamiento con salmuera y con nanofluido a diferentes concentraciones de NPs de sílice (0.15, 0.30, 0.60 y 1.0% p/p). A partir de dichas curvas, se observó que a mayor concentración de NPs, el punto de cruce de las curvas de permeabilidad relativa y la permeabilidad relativa al aceite aumentaron, como consecuencia de una mayor mojabilidad al agua. Así mismo, con la concentración máxima de NPs de 1.0% p/p, se observó un aumento en la producción de aceite de 9.26% respecto al desplazamiento con salmuera, y por lo tanto la saturación de aceite residual disminuyó. Basándose en estas observaciones, los autores concluyen que a mayor concentración de aceite.

Al-Anssari et al. (2016) realizaron experimentos para evaluar la eficiencia en la alteración de la mojabilidad, por medio de nanofluidos de sílice, en superficies de calcita mojadas por aceite y de mojabilidad intermedia. Los experimentos se realizaron a condiciones ambiente y los parámetros evaluados fueron: la concentración de las NPs, la salinidad del nanofluido, el tiempo de exposición durante el tratamiento de la superficie y la reversibilidad de la adsorción de las NPs. Los resultados obtenidos mostraron que, bajo ciertas condiciones los nanofluidos pueden cambiar la mojabilidad de la calcita, de mojada por aceite a fuertemente mojada por agua. El cambio en el ángulo de contacto al agua ( $\theta_w$ ) después de una hora de exposición del sistema roca-aceite-nanofluido, fue de 122° a 30°, y después de tres horas alcanzó los 18°.

Los autores observaron que a mayor tiempo de exposición del nanofluido a la superficie de calcita, se tiene mayor disminución en  $\theta_w$ . Esto como consecuencia de una mayor adsorción de las NPs a la superficie. Durante la primera hora de exposición se alcanzó aproximadamente 84% del cambio total de mojabilidad y para la segunda y tercera hora se alcanzó ~95% de cambio total. A partir de estos resultados, los autores concluyeron que la muestra alcanza su capacidad de adsorción después de tres horas de exposición.

Posteriormente, la superficie tratada con nanofluido se lavó con acetona y/o agua desionizada (DI) y se midió nuevamente el ángulo de contacto al agua. Los resultados mostraron una disminución de 15° en  $\theta_w$ , respecto al valor medido con la superficie tratada con nanofluidos. De acuerdo con los autores, esta disminución es mínima en relación con
el cambio de mojabilidad generado por los nanofluidos, por lo cual, se concluyó que la adsorción de las nanopartículas fue prácticamente irreversible, lo cual concuerda con las observaciones realizadas por Ju y Fan (2009) en superficies de areniscas.

Las mediciones del ángulo de contacto como función de la concentración de *NaCl*, mostraron que para un nanofluido con agua DI como fluido base, el cambio de mojabilidad fue mínimo. Mientras que, a medida que se aumentó la concentración de electrolitos, el cambio en la mojabilidad de la superficie fue significativamente mejorado hacia una tendencia de mojabilidad al agua. Pese a que el aumento en la salinidad incrementa la eficiencia en la alteración de la mojabilidad, valores de salinidad mayores al 10% p/p reducen el potencial *Z*, lo cual aumenta el ritmo de aglomeración y precipitación de las nanopartículas. Estos resultados muestran que existe una salinidad óptima, similar a la hallada en la formulación de surfactantes. En su trabajo, los autores encontraron que para un nanofluido de  $SiO_2$  al 2% p/p, la concentración óptima de *NaCl* está en el rango de 3 - 8% p/p.

Aunque a mayor concentración de NPs se espera mayor eficiencia en el cambio de mojabilidad, también se puede tener un alto costo asociado y la reducción de la permeabilidad del yacimiento. Por tal motivo los autores investigaron la concentración de NPs mínima-efectiva para el cambio de mojabilidad. Sus resultados mostraron que una concentración de NPs del 1% p/p, cambia la mojabilidad a débilmente mojada por agua, esto es una disminución del 50 % en el ángulo de contacto al agua inicial de 120°. Mientras que con una concentración de 2 % p/p, se cambió la mojabilidad a fuertemente mojada por agua, lo cual representa un cambio de ~63% respecto al ángulo inicial. A partir de estas observaciones, los autores concluyeron que la mínima concentración efectiva de nanopartículas está en el rango de 1 - 2 % p/p.

Finalmente, debido a que la inyección de nanofluidos en el medio poroso involucra los fenómenos de adsorción-desorción-transporte de NPs, los autores evaluaron si el uso repetido de nanofluidos cambia su efectividad. Los resultados mostraron que no hay diferencias significativas en el ángulo de contacto al agua, cuando se trató la superficie de calcita con nanofluidos frescos o usados.

Al-Anssari et al. (2018) investigaron el cambio de mojabilidad en superficies de calcita mediante mediciones del ángulo de contacto en sistemas decano-salmuera y  $CO_2$ -salmuera a condiciones de yacimiento. Las variables consideradas en su estudio son: la

concentración de nanopartículas, el tiempo de exposición, la adición de surfactantes (SDS, dodecilsulfato de sodio), la salinidad y la presión. Los autores encontraron que los nanofluidos de sílice pueden cambiar la mojabilidad de una superficie de calcita mojada por aceite a una fuertemente mojada por agua a condiciones de yacimiento. Además, los nanofluidos de sílice (p. ej.  $SiO_2$  al 0.2% p/p) con nanopartículas dispersadas eficientemente en una formulación de salmuera con SDS al 0.5 CMC (concentración micelar crítica), son estables contra la aglomeración y sedimentación (potencial  $z \le -35 mV$ ) a pesar de la alta salinidad (NaCl, 5% p/p), siendo capaz de reducir significativamente el ángulo de contacto al agua ( $\theta_w$ ) de 151° a 82°, a condiciones de yacimiento de 49.85 °C y 1740.45 *psi*.

Después de tratar las muestras de calcita con nanofluidos a las mismas condiciones (323 *K*, 12 *MPa*, 1 *h* de inmersión), con diferentes concentraciones de nanofluido (0.01, 0.10 y 0.50 % p/p de NPs en SDS (0.5 *CMC*), en *NaCl* al 5 % p/p), los autores observaron que la adsorción de NPs fue prácticamente irreversible, en las muestras nanomodificadas con nanofluidos de baja concentración de  $SiO_2$  ( $\leq 0.01 \% p/p$ ), para valores elevados de presión (2900.75 *psi*) y temperatura (49.85 °C). Por otro lado, para nanofluidos con concentraciones de NPs  $\geq 0.1 \% p/p$  de  $SiO_2$  y con valores de presión de 1015.26 – 2175.57 *psi*, se tiene presencia de desorción de NPs, debido a que estas se aglomeran rápidamente en la superficie, sin embargo, no se observó desorción significativa adicional por encima de los 2175.57 *psi*. Los autores observaron que un sustrato de calcita tratado con un nanofluido, es capaz de conservar su cambio de mojabilidad (fuertemente mojada por agua) cuando es expuesto a condiciones de yacimiento de 2,175 *psi* y 69.85 °C y con valores altos de salinidad del agua expuesta a la superficie (hasta 30 % p/p de *NaCl*).

Por otro lado, el tiempo de exposición del nanofluido al sustrato, juega un rol crucial en la eficiencia del nanofluido, particularmente para nanofluidos de baja concentración de NPs. Por ejemplo, para un nanofluido con alta concentración de NPs ( $SiO_2 al 0.5\% p/p$ ) el mayor cambio en la mojabilidad de la superficie ocurrió durante la primera hora de exposición ( $\theta$  se redujo 98°), mientras que con un nanofluido de baja concentración de NPs (0.1% p/p  $SiO_2$ ), se requirió de 5 *h* de exposición para lograr la misma reducción en el ángulo de contacto. Finalmente, los autores hallaron que agregar la cantidad adecuada de surfactante SDS, puede mejorar significativamente la estabilidad del nanofluido a pesar de las concentraciones de sal en el fluido base.

**Sepehri et al. (2019)** realizaron pruebas de desplazamiento, con y sin nanofluidos de  $SiO_2$ , en núcleos de un yacimiento carbonatado de aceite del Sur de Irán no fracturado. En los experimentos se evaluó el efecto de las NPs en el cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial como mecanismos de EOR. El tamaño de las NPs de sílice comerciales utilizadas en los experimentos, están en el rango de los 20 a los 70 *nm* y se les atribuye una distribución normal. Los autores encontraron que el radio de las gargantas de poro de la muestra de carbonato utilizada está en el rango de  $8.0 \times 10^0$  a  $5.2 \times 10^4$  *nm*; por lo cual se puede anticipar que durante el transporte de NPs en el medio poroso algunos poros se pueden bloquear debido al taponamiento por las NPs más grandes. La porosidad y permeabilidad de las muestras de núcleo utilizadas son de 15 % y 16 *md*, respectivamente. La salinidad de la salmuera utilizado para la saturación de agua irreducible fue de 8% *p/p* mientras que el aceite utilizado para saturar el núcleo fue un aceite composicional de 27.3 °*API*. Las pruebas de desplazamiento se realizaron bajo dos escenarios, en el primero se inyectaron seis volúmenes porosos (VP) de salmuera, y en el segundo se inyectó un VP de salmuera.

En sus estudios los autores hallaron que la adherencia de NPs de sílice en la superficie de los poros (debido a la diferencia de carga superficial entre éstas), puede conducir al cambio de mojabilidad de la superficie de la roca carbonatada, de mojado por aceite a mojado por agua. Las mediciones de ángulo de contacto mostraron que inicialmente, la superficie porosa era mojada por aceite, con un ángulo de contacto al agua ( $\theta_w$ ) de 140.34 °. Después de inyectar 0.5 VP de nanofluido, la mojabilidad al agua aumentó, disminuyendo el ángulo de contacto al agua, a un valor de  $\theta_w = 98.6$ °. Finalmente, después de 1.0 VP de nanofluido inyectado, se completó el proceso de alteración de mojabilidad, alcanzando un ángulo de contacto al agua de  $\theta_w = 47.53^\circ$ , es decir, la roca cambió su mojabilidad a mojada por agua. Otro efecto observado por los autores fue la disminución de la tensión interfacial en la superficie aceite/agua, a medida que se aumentó la concentración de las NPs, pasando de 26.3 mN/m para una concentración de cero, hasta 7.9 mN/m a una concentración de 6 g/L. Finalmente, mediante los experimentos de desplazamiento realizados, se observó que con el escenario que contempla la inyección de nanofluidos como método de EOR, la recuperación de aceite incrementó en un 9.1% respecto a la obtenida mediante el desplazamiento con salmuera.

En la Tabla 3 se muestra una síntesis de los estudios experimentales de inyección de nanofluidos en núcleos de carbonatos como método de EOR, así como de los estudios

sobre el efecto de las nanopartículas en el cambio de mojabilidad de rocas carbonatadas, los cuales han sido descritos a detalle previamente. Además de los estudios experimentales, **Safari et al. (2015)** simularon el comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa en núcleos de carbonatos, para diferentes concentraciones de nanopartículas de sílice, usando el método de ajuste histórico. Por su parte, **Sepehri et al. (2019)** realizaron el primer estudio de modelado numérico y simulación de inyección de nanofluidos como método de EOR en un núcleo de carbonato mojado por aceite. Estos dos últimos trabajos, se describen a detalle en la sección de estudios de simulación.

Parámetros Experimentales	Estudios experimentales de NPs de SiO <sub>2</sub> empleadas en para alterar la mojabilidad y aumentar la recuperación de aceite en rocas carbonatadas							
Autor	Safari y Jamialahmadi (2013)	Nazari M.et al. (2015)	Roustaei et al. (2015)	*Safari et al. (2015)	Amedi y Ahmadi (2016)	Al-Anssari et al. (2016)	Al-Anssari et al. (2018)	**Sepehri et al. (2019)
Tipo de NP de SiO <sub>2</sub> y tamaño promedio (nm)	LHPN (14)	(30 – 40)	Hidrofílicas (20 – 70)	LHPN (14)	Hidrofílicas	Hidrofílicas (5 – 15)	Hidrofílicas (5 – 15)	(20 – 70)
Presión de la prueba (psi)	400	600	$p_{amb}$	-	1750	$p_{amb}$	14.5, 1,450.38, 2900.75	100
Temperatura (°C)	T <sub>amb</sub>	70	$T_{amb}$	-	100	$T_{amb}$	22.85, 49.85, 69.85	25
Tipo de fluido mojante	Aceite crudo	Aceite crudo/Keroseno (50/50)	Aceite crudo	Aceite crudo	Agua	N-decano	N-decano	Aceite crudo
Densidad del crudo (°API)	26	32.8	33	26.08	43	-	-	27.3
Viscosidad del crudo ( <i>cp</i> )	-	365.2 (P y T @ c.e.)	11.014 @ 68°F	-	-	-	-	30.3 (@ 15.5 °C — 0.1 MPa)
Concentraciones de NPs (% p/p)	0.1	5	0.4	0.01, 0.05, 0.1, y 0.5	0.15, 0.3, 0.6 y 1.0	0.5 - 4	0.05 - 0.5 0.2	0.2
Salinidad de la salmuera (% p/p)	4.2	8	5	4.2	-	0-20	0 – 20 con SDS al 0.5 <i>CMC</i>	8
Saturación inicial de agua (%)	28.10	11.70	-	28.1	25.4	-	-	20
Permeabilidad de la roca ( <i>mD</i> )	0.2	0.24	7	0.2	1.3	-	-	16
Porosidad (%)	15	13.20	16	15	15	-	-	15

Tabla 4. Resumen de estudios experimentales de inyección de NPs en núcleos de carbonatos como método de EOR y de alteración de la mojabilidad en rocas carbonatadas por efecto de adsorción de NPs.

Mojabilidad / Angulo de contacto inicial	Mojado por aceite / 124°	Mojado por aceite / 122°	Mojada por aceite / 145°	Mojado por aceite/-	Mojada por agua/-	Mojada por aceite/122°	Mojada por aceite/151°	Mojado por aceite/ 140.34
Mojabilidad después del tratamiento / ángulo de contacto resultante	Mojado por agua / 30.2°	Mojabilidad neutra / Menor a 90°	Mojabilidad al agua / 50°	Mojado por agua	Fuertemente mojada por agua	Fuertemente mojada por agua/ 30° después de 1 h/ 18° después de 3 h	Fuertemente mojada por agua/82°	Mojado por agua/ 47.53
Gasto de inyección ( <i>cm<sup>3</sup>/min</i> )	0.1	0.03	0.33	0.1	0.1	-	-	0.2
Recuperación Mejorada (EOR) (%)	20	7.7	9-12 y 16-17 adicional después de añejar por 24 h	6.06	9.26	-	-	8-10

\*Realiza la simulación numérica para validar resultados experimentales; \*\*Propone modelo y realiza simulación numérica para validar estudios experimentales.

#### 4.2 Modelado matemático de la recuperación mejorada de aceite por medio de nanopartículas

En la Figura 19 se muestran las tendencias de artículos publicados sobre investigación de nanotecnología aplicada a la industria petrolera. Como se puede observar, los estudios publicados en esta área han crecido rápidamente, incluso durante los periodos de baja actividad de la industria petrolera (Agista et al. 2018). No obstante, el número de publicaciones referentes al estudio teórico o modelado matemático es menor, en comparación con las investigaciones experimentales. Por tal motivo, es importante señalar que la implementación eficiente de EOR mediante NPs, además de los estudios experimentales analizados anteriormente, requiere del correcto entendimiento del modelado matemático del flujo de nanofluidos en medios porosos. Se debe mencionar que el simulador comercial empleado en la presente investigación no considera las ecuaciones descritas a continuación. Sin embargo, el estudio y análisis de dichas ecuaciones permite realizar consideraciones adecuadas para el modelado y simulación en el software comercial, a fin de evaluar diferentes parámetros, tales como: tipos de nanopartículas, concentraciones, la cantidad de NPs adsorbidas, escenarios de invección-producción, reducción de la porosidad y la permeabilidad, etc. De este modo se podrá obtener el mejor escenario técnico-económico para la inyección de NPs como método de EOR, en comparación con un enfoque totalmente experimental, en el cual, algunos de estos parámetros no se pueden evaluar cuantitativamente.



Figura 19. Artículos científicos publicados de aplicaciones de nanotecnología en la industria petrolera (tomado de Agista et al. 2018).

#### 4.2.1 Modelo matemático del transporte de nanopartículas en medios porosos

Ju et al. (2002) fueron los primeros en presentar un modelo matemático unidimensional de dos fases, que considera el transporte y adsorción de NPs de *SiO*<sub>2</sub> de tipo hidrofóbicas y lipofílicas (HLP), así como el cambio de mojabilidad de la superficie porosa de una arenisca mojada por agua de baja permeabilidad, a fin de mejorar la inyección de agua. Los autores simularon y ajustaron sus trabajos experimentales en núcleos, para predecir el desempeño de la inyección de agua, así como los cambios en porosidad y permeabilidad, después del tratamiento con NPs. Ju et al. (2006) emplearon el modelo descrito previamente para evaluar la inyección de NPs LHP como método de EOR en núcleos de areniscas mojados por aceite. Posteriormente, Ju y Fan (2009) unificaron los modelos antes mencionados para predecir el desempeño del transporte de NPs y sus efectos en el flujo de dos fases a través de una arenisca con distribución aleatoria de poros.

Estos modelos constituyen la base para determinar el transporte de NPs en medios porosos y fueron generalizados en el modelo de Ju et al. (2012) para aplicaciones a escala de campo, el cual se describe a continuación (para mayor detalle ver el apéndice A). En el modelo se realizaron las siguientes consideraciones: (1) El flujo es isotérmico, (2) La arenisca y los fluidos son compresibles, (3) El medio poroso es heterogéneo, (4) El flujo de fluidos en el medio poroso sigue la Ley de Darcy, (5) La fuerza gravitacional es considerada, (6) La viscosidad y la densidad del aceite y el agua son constantes y son fluidos Newtonianos. En primer lugar, ya que el flujo de fluidos en medios porosos sigue la Ley de Darcy, las ecuaciones que gobiernan el flujo multifásico, de agua y aceite ligeramente compresibles, de fluidos Newtonianos, se representa mediante las ecuaciones 10 y 11, respectivamente.

$$\nabla \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rw}}{B_w \cdot \mu_w} \nabla \Phi_w\right) + q_w = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi \cdot S_w}{B_w}\right)$$
10

$$\nabla \cdot \left(\frac{k \cdot k_{ro}}{B_o \cdot \mu_o} \nabla \Phi_o\right) + q_o = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi \cdot S_o}{B_o}\right)$$
 11

Los términos  $\Phi_o$  y  $\Phi_w$  están definidos como:

$$\Phi_o = p_o + \gamma_o \cdot z \tag{12}$$

$$\Phi_w = p_w + \gamma_w \cdot z = p_o + p_{cwo} + \gamma_w \cdot z \tag{13}$$

Donde *t* es el tiempo,  $\phi$  es la porosidad, *k* es la permeabilidad absoluta, *k<sub>r</sub>*, *B*,  $\mu$ , *q*, *S*, y *p* son la permeabilidad relativa, el factor de volumen, la viscosidad, el gasto de producción o inyección, la saturación y la presión, respectivamente, de cada una de las fases definida por los subíndices *o* y *w* corespondientes al aceite y al agua, *p<sub>c</sub>* es la presión capilar. Para flujo de las fases aceite y agua, la suma de sus saturaciones es igual a uno.

Debido a que el tamaño de las NP se encuentra en la escala nanométrica, se considera la difusión Browniana. Por lo tanto, la ecuación que describe el transporte de NP en el medio poroso, conocida como la ecuación de convección-difusión-adsorción, se expresa mediante la Ec. 14. De acuerdo con las propiedades o el tipo de NP, estas pueden estar presentes ya sea en la fase aceite o en la fase agua. Si se tienen NP hidrofóbicas (HLP), estas se encontrarán presentes en la fase aceite (en la Ec. 14 l = o) y si se tienen NP hidrofílicas (LHP), estas se encontrarán presentes en la fase an la fase aceite en la fase agua (en la Ec. 14 l = w). Usualmente estas últimas son utilizadas en los procesos de EOR.

$$\frac{\partial(\phi S_l C_l)}{\partial t} + u_{lx} \frac{\partial C_l}{\partial x} + u_{ly} \frac{\partial C_l}{\partial y} + u_{lz} \frac{\partial C_l}{\partial z} - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi S_l D_{lx} \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \phi S_l D_{ly} \frac{\partial C_l}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \phi S_l D_{lz} \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \right] + R_l = 0 \qquad 14$$

Donde  $C_l$  es la concentración de NPs en la fase l,  $D_l$  es el coeficiente de dispersión de NPs en la fase l, y  $R_l$  es la taza neta de pérdida de NPs en la fase l.

A medida que las NPs son transportadas por el flujo de fluidos dentro del yacimiento, estas pueden adsorberse en las paredes del medio poroso, o bien, quedar atrapadas en las gargantas de los poros. Además, debido a fuerzas hidrodinámicas, las NPs retenidas en el medio poroso, se pueden desorber o desbloquear y luego posiblemente adsorberse o quedar atrapadas en otras paredes u otras gargantas del medio poroso, respectivamente. Por lo tanto, la taza neta de pérdida de NPs en la fase *l* de la Ec. 14, es definida mediante la modificación de Ju et al. (2002) como:

$$R_l = \frac{\partial v_l}{\partial t} + \frac{\partial v_l^*}{\partial t}$$
 15

Donde  $v_l$  es el volumen de NPs en contacto con la fase l adsorbidas en la superficie de los poros por unidad de volumen de roca,  $v_l^*$  es el volumen de NPs en contacto con la fase l

atrapadas en las gargantas de los poros por unidad de volumen de roca, debido a taponamiento por efecto de aglomeración de NPs.

De acuerdo con resultados experimentales de Gruesbeck y Collins (1982), el flujo de fluidos dentro del medio poroso tiene una velocidad crítica, por debajo de la cual únicamente puede ocurrir retención de NPs, y por encima de la cual se presentan de manera simultánea la retención y el arrastre de NPs. Ju et al. (2012) presentaron un modelo modificado de Gruesbeck y Collins (1982) para la depositación superficial, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial v_l}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,l} u_l C_l & , cuando & u_l < u_{lc} \\ \alpha_{d,l} u_l C_l - \alpha_{e,l} v_l (u_l - u_{lc}) & , cuando & u_l > u_{lc} \end{cases}$$
16

La condición inicial de la Ec. 16 es:

$$v_l = 0, t = 0$$
 17

En la Ec. 16,  $\alpha_{d,l}$  y  $\alpha_{e,l}$  son coeficientes de retención superficial y arrastre de NPs en la fase l, respectivamente y  $u_{lc}$  es la velocidad crítica del flujo para que la fase l arrastre NPs (Ju et al. 2012).

La ecuación que describe el atrapamiento de NPs en las gargantas de los poros, en la fase *l*, está dada por:

$$\frac{\partial v_l^*}{\partial t} = \alpha_{p.l} u_l C_l \tag{18}$$

Donde  $\alpha_{p,l}$  es una constate para el bloqueo de la garganta del poro. La condición inicial de la ec. 18 es:

$$v_l^* = 0, t = 0$$
 19

Mientras las NPs son transportadas en el medio poroso, la adsorción de estas en las paredes de los poros y el bloqueo de las gargantas de los poros, ocasionan cambios en la porosidad y en la permeabilidad del yacimiento. De acuerdo con Ju et al. (2002) la ecuación para calcular los cambios en la porosidad local instantánea es:

$$\phi = \left(\phi_0 - \sum \Delta \phi\right) \tag{20}$$

Donde,  $\phi_0$  es la porosidad inicial y  $\sum \Delta \phi$  representa la variación de porosidad por adsorción y desorción de NPs en el medio poroso.

Adicionalmente, Ju et al. (2002) definieron la expresión para calcular los cambios en la permeabilidad local instantánea debido a la adsorción y bloqueo de NPs en el medio poroso, como:

$$k = k_0 [(1 - f)k_f + f\phi/\phi_0]^n$$
21

Donde  $k_0$  es la permeabilidad inicial,  $k \neq \phi$  son la permeabilidad y la porosidad locales instantáneas del medio poroso, respectivamente,  $k_f$  es una constante para la filtración de fluidos permitida por los poros taponeados, y *f* es la fracción del área de sección transversal original abierta al flujo (Ju et al. 2002).

Ju et al. (2012) resuelven el modelo descrito mediante el método de diferencias finitas. Los autores emplearon el método Implicit-Pressure/Explicit-Saturation (IMPES) para resolver las ecuaciones de presión-saturación (Ec. 10 y 11) y el método explícito para la solución de la ecuación de convección – difusión – adsorción (Ec. 14) (el procedimiento se detalla en el apéndice A). Resultados numéricos del presente modelo para incrementar la capacidad de inyección de agua, han mostrado un buen ajuste con datos de campo de un pozo en una arenisca del Este de China, lo cual valida el modelo matemático descrito (Ju et al. 2012). Por otro lado, la simulación de inyección de NPs como método de EOR en un núcleo de arenisca mojada por aceite, también validaron el modelo, mostrando un buen ajuste con los datos experimentales. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante simulación, de la recuperación mejorada de aceite en una prueba de campo real, podrían ser mayores a los obtenidos en campo, debido a heterogeneidades del yacimiento y una eficiencia Volumétrica de Barrido (VSE, por sus siglas en inglés) menor a uno (Ju et al. 2012). El modelo de Ju et al. (2012) es uno de los primeros modelos utilizados para realizar simulaciones a escala de yacimiento, el cual ha sido utilizado por Sepehri et al. (2019) en núcleos de carbonatos y validado con datos experimentales, cuyos resultados se analizan en la sección 4.3.

Además del modelo de Ju et al. (2012) descrito anteriormente, se han realizado muchos intentos para modelar el transporte de NPs en medios porosos tomando como base la ecuación de Advección-Dispersión (ADE, por sus siglas en inglés). En su forma más simple, para tomar en cuenta el transporte de NPs y la adsorción de estas, a la ADE se le agregó el término de adsorción de NPs. La ecuación que expresa el flujo de NPs en una sola fase a través del medio poroso, tomando en cuenta el fenómeno adsorción, es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$
22

Donde  $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  es el término de dispersión, D el coeficiente de dispersión, C la concentración de NPs,  $v \frac{\partial C}{\partial x}$  es el término de advección, v la velocidad del nanofluido. El término adicional a la ADE que describe la adsorción de NPs en las paredes de los poros es  $\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t}$ , donde  $\rho_b$  es la densidad bruta del medio poroso,  $\phi$  la porosidad y *s* la concentración de NPs adsorbidas en la superficie de los poros. El término de advección describe el transporte de NPs debido al movimiento del nanofluido, como función de la velocidad y la concentración. La dispersión describe la tendencia de las NPs a propagarse y mezclarse, debido a difusión molecular y al gradiente de velocidad (Agista, 2017).

El término de adsorción o de pérdida de NPs, es de gran importancia para la predicción del flujo de NPs en el medio poroso. Por tal motivo, muchos investigadores han estudiado y calculado el término de adsorción mediante isotermas de adsorción, entre los cuales se pueden destacar los de la Tabla 4. A partir de las isotermas de adsorción de la Tabla 4, se han realizado diferentes modificaciones y suposiciones para tomar en cuenta la adsorción reversible e irreversible durante el flujo de NPs. Numerosos modelos han sido desarrollados con base en diferentes suposiciones tales como: El modelo de filtración coloidal, el de filtración coloidal con bloqueo de sitio, el modelo de filtración coloidal con desprendimiento, el modelo cinético de Langmuir y el modelo de doble sitio (Zhang 2012). En el presente trabajo, la adsorción de NPs se puede modelar en el simulador comercial empleado, mediante la isoterma de adsorción de tipo Langmuir.

Modelo	Término de pérdida de NPs
Lineal	$\frac{\rho_b}{\phi}\frac{\partial s}{\partial t} = k_p C_e$
Langmuir	$\frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
Freundlich	$\frac{\rho_b}{\phi}\frac{\partial s}{\partial t} = k_F C_e^{\frac{1}{n}}, n > 1$

#### Tabla 5 Modelos de isotermas de adsorción (Lazo et al. 2008).

#### 4.2.2 Modelo matemático para describir el transporte de nanopartículas en medios porosos fracturados

Recientemente, El-Amin et al. (2017) desarrollaron un modelo para describir el transporte de NPs en medios porosos fracturados y heterogéneos, como método de EOR, empleando el modelo de fracturas discretas (DFM). El modelo matemático considera el transporte de NPs con un flujo de dos fases inmiscibles e incompresibles. Las NPs están presentes únicamente en la fase agua y son de un solo tamaño. El sistema de ecuaciones está conformado por la ley de Darcy, la saturación de agua, la concentración de NPs, la concentración de NPs adsorbidas en las paredes de los poros y la concentración de NPs atrapadas en la garganta de los poros. Además, la porosidad y la permeabilidad varían debido a la adsorción y atrapamiento de NPs en las paredes y las gargantas de los poros, respectivamente (El-Amin et al. 2017). A continuación, se describen las principales ecuaciones del modelo de El-Amin et al. (2017).

En el modelo DFM las fracturas de un YNF se representan explícitamente, por lo cual, el dominio se descompone en el dominio de matriz,  $\Omega_m$  y el dominio de la fractura,  $\Omega_f$ . La ecuación de saturación en el dominio de la matriz del modelo de El-Amin et al. (2017), está dada por:

$$\phi_m \frac{\partial S_{w,m}}{\partial t} - \nabla \cdot \lambda_{w,m} \boldsymbol{K}_m \cdot \nabla p_{w,m} = q_{w,m}$$
<sup>23</sup>

En el medio poroso fracturado, la ecuación de saturación se modifica para hacer el acoplamiento entre la presión y la saturación (El-Amin et al. 2017). La ecuación de saturación en el sistema de fracturas está dada por:

$$\phi_f \frac{\partial S_{w,f}}{\partial t} - \nabla \cdot \lambda_{w,f} K_f \cdot \nabla p_{w,f} = q_{w,f} + Q_{w,f}$$
24

Donde  $S_w$ ,  $\lambda_w$ , p, y  $q_w$  son la saturación, la movilidad, la presión y el gasto másico, respectivamente, correspondientes a la fase agua.  $Q_w$  representa la transferencia de masa de la fase agua a través de la interfaz matriz-fractura y *K* es el tensor de permeabilidad. Los subíndices *m* y *f* corresponden al medio matriz y fractura, respectivamente.

La ecuación que describe el transporte de NPs en el dominio de la matriz, está dada por:

$$\phi_m \frac{\partial S_{w,m} C_m}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \mathbf{u}_{w,m} C_m - \phi_m S_{w,m} D \cdot \nabla C_m \right) = R_m + Q_{c,m}$$
<sup>25</sup>

Donde,  $C_m$  es la concentración de NPs en el dominio de la matriz,  $\mathbf{u}_{w,m}$  es la velocidad del agua en la matriz,  $R_m$  es la taza neta de pérdida de NPs en el dominio de la matriz y  $Q_{c,m}$  es el ritmo de cambio de volumen de NPs, pertenecientes al término fuente/sumidero, en el dominio de la matriz.

Por otro lado, la ecuación que describe el transporte de NPs en el dominio de la fractura, está dada por:

$$\phi_f \frac{\partial S_{w,f} C_f}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \mathbf{u}_{w,f} C_f - \phi_f S_{w,f} D \cdot \nabla C_f \right) = R_f + Q_{c,f} + Q_{c,w,f}$$
<sup>26</sup>

Donde,  $C_f$  es la concentración de NPs en el dominio de la fractura,  $\mathbf{u}_{w,f}$  es la velocidad del agua en la fractura,  $R_f$  es la taza neta de pérdida de NPs en el dominio de la fractura,  $Q_{c,f}$  es el ritmo de cambio de volumen de NPs, pertenecientes al término fuente/sumidero, en el dominio de la fractura y  $Q_{c,w,f}$  representa el ritmo de cambio de volumen de NPs a través de las interfaces matriz-fractura.

Para eliminar la restricción debido a los cambios rápidos de presión y saturación por efectos de capilaridad y de las concentraciones en la matriz o la fractura, El-Amin et al. (2017) utilizaron en sus simulaciones la técnica de múltiples escalas de tiempo. Los autores emplearon un paso de tiempo grande en el dominio de la matriz, mientras que uno más pequeño en el de las fracturas. Además, utilizaron el esquema IMPES-IMC (Implicit Pressure Explicit Saturation – Implicit Concentration) para resolver las ecuaciones que

gobiernan el transporte de NPs en medios porosos fracturados, y utilizaron el método CCFD (Cell – Centered Finite Difference) para la discretización espacial. A partir de estudios numéricos, los autores encontraron que las NPs en suspensión acuosa se transfieren rápidamente a través de las fracturas. Este fenómeno favorece la distribución de agua en los yacimientos fracturados de aceite y por lo tanto la EOR en este tipo de yacimientos por medio de NPs (El-Amin et al. 2017).

#### 4.3 Estudios de simulación

Safari et al. (2015) simularon el comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa en núcleos de carbonatos, para diferentes concentraciones de nanopartículas de sílice, usando el método de ajuste histórico. En su trabajo, los autores realizaron una serie de pruebas de desplazamiento con y sin nanofluido, a fin de obtener los datos de producción de aceite y agua. Con esta información, alimentaron al simulador Sendra y reprodujeron los trabajos experimentales, hallando así, las curvas de permeabilidad relativa por efecto del nanofluido. Las nanopartículas utilizadas en la preparación de los nanofluidos a diferentes concentraciones (0.01, 0.05, 0.1, y 0.5), fueron del tipo LHPN recubiertas por grupos carboxílicos, a fin de obtener suspensiones más estables y evitar su asentamiento. El aceite, con densidad de 897.101  $kg/m^3$  (26.08 °*API*), se obtuvo de un yacimiento del Golfo Persa, mientras que las salmueras utilizadas para la saturación y las pruebas de desplazamiento fueron de 20% p/p y 4.2% p/p, respectivamente. La porosidad y permeabilidad de los núcleos empleados fue de 15 % y 0.2 md, respectivamente.

A partir del set de curvas de permeabilidad relativa obtenido mediante simulación (Figura 20), los autores observaron que cuando la mojabilidad del carbonato cambió de mojado por aceite, a mojado por agua, las curvas de permeabilidad relativa y los puntos finales se desplazaron a la derecha. Así mismo, la curva de permeabilidad relativa al agua comenzó a reclinarse y la de permeabilidad relativa al aceite mostró una tendencia de línea recta. En relación con las curvas de la recuperación de aceite de la Figura 21, se observó que éstas muestran forma escalonada (excepto la de desplazamiento con salmuera), debido a que las nanopartículas son adsorbidas durante la prueba y, en consecuencia, el ángulo de contacto cambia continuamente a lo largo del núcleo durante la prueba. Finalmente, los autores concluyen que es posible determinar mediante el método de ajuste histórico, un conjunto de curvas de permeabilidad relativa por desplazamiento con nanofluidos, el cual es consistente con los resultados experimentales.



Figura 20.Curvas de permeabilidad relativa estimadas mediante el simulador Sendra para diferentes concentraciones de nanopartículas (Tomada de Safari et al. (2015)).



Figura 21. Comparación de las curvas de recuperación obtenidas mediante estudios experimentales y de simulación (Tomada de Safari et al. (2015)).

**Sepehri et al. (2019)** realizaron el primer estudio de modelado numérico y simulación de inyección de nanofluidos de  $SiO_2$  como método de EOR en un sistema de carbonato mojado por aceite, con porosidad del 15 % y permeabilidad de 16 md. El modelo matemático contempla el flujo de dos fases y supone: flujo isotérmico en una dimensión, la roca y los fluidos son compresibles, el medio poroso es heterogéneo, la Ley de Darcy gobierna el flujo de fluidos en un medio poroso, la fuerza gravitacional se desprecia, la viscosidad y la densidad varían con la presión y tanto el agua como el aceite se consideran fluidos Newtonianos. Para predecir el comportamiento de la producción mediante la inyección de

nanofluidos, el simulador numérico desarrollado por los autores considera la alteración de la mojabilidad debido a la presencia de nanopartículas hidrofílicas.

Los resultados de la simulación para los casos de desplazamiento con salmuera y salmuera más nanofluido (como método de EOR), muestran un error menor al 1 % en relación con los datos obtenidos experimentalmente, por lo cual, se consideró que el modelo propuesto puede simular eficientemente las pruebas de desplazamiento realizadas en laboratorio. Con el uso del simulador los autores evaluaron el efecto de la concentración de NPs en la recuperación de aceite y hallaron que, a mayor concentración, la recuperación de aceite aumenta, sin embargo, si la concentración de NPs es mayor a 0.2% p/p, no se tiene un aumento significativo en la recuperación de aceite. También se observó que a mayor concentración de NPs en la inyección de nanofluidos, se obtiene una mayor disminución en el corte de agua producido, debido al cambio en la mojabilidad de la roca hacia una tendencia de mayor mojabilidad al agua.

El análisis de sensibilidad para diferentes escenarios de inyección de volúmenes porosos (VP) de nanofluidos (con una concentración de NPs = 0.2% p/p), mostró que después de inyectar un VP de nanofluido, la superficie porosa se cubre completamente por las NPs adsorbidas. Por tal motivo, la inyección adicional de VP de nanofluido no tiene efecto significativo en la recuperación de aceite. Por otro lado, cuando se inyectó nanofluido desde el inicio del desplazamiento, la mojabilidad de la roca también se altera desde el inicio de la inyección, y por lo tanto, el porcentaje de recuperación de aceite aumenta más rápidamente respecto a los escenarios anteriores. Sin embargo, el incremento en el porcentaje de recuperación de aceite final es prácticamente el mismo. Los escenarios de inyección también se evaluaron para una concentración baja de NPs (concentración de NPs = 0.05% p/p) y se observó que, la mayor recuperación de aceite y el mínimo corte de agua, se obtiene cuando se inyecta nanofluido desde el inicio del desplazamiento.

Los autores observaron que a medida que aumentan los VP inyectados o con mayores concentraciones de NPs, la porosidad y la permeabilidad (normalizadas) en la vecindad del punto de inyección son menores respecto a las observadas en los bloques cercanos al bloque productor. En las Figuras 22 y 23, se muestra el cambio en porosidad y permeabilidad, respectivamente; debido al aumento en volúmenes porosos inyectados de nanofluido con una concentración de NPs = 0.2% p/p. Así mismo, con el aumento de los VP o con concentraciones mayores de NPs, las curvas de permeabilidad relativa muestran mayor alteración de la mojabilidad, las cuales alcanzan su mayor cambio al inyectar

únicamente un VP de nanofluido. En la Figura 24 se observa el cambio en las curvas de permeabilidad relativa a medida que aumentan la fracción de volumen poroso de nanofluido inyectado, haciendo la roca fuertemente mojada por agua.



Figura 22.Perfil de porosidad a diferentes VP de nanofluido inyectados (Tomada de Sepehri et al.

(2019)).



Figura 23.Perfil de permeabilidad a diferentes VP de nanofluido inyectados (Tomada de Sepehri et al. (2019)).



Figura 24.Proceso de alteración de la mojabilidad para diferentes fracciones de volumen de nanofluido inyectado a una concentración de NPs = 0.2% p/p (Tomada de Sepehri et al. (2019)).

Finalmente, como se muestra en la Figura 25, los autores hallaron que la taza neta de pérdida de NPs a lo largo del núcleo (después de inyectar un VP de nanofluido a una concentración de NPs de 0.2% p/p), debido a adsorción y atrapamiento de NPs, muestra una reducción continua desde un valor máximo en el bloque de inyección hasta un valor mínimo en el bloque productor. Estos resultados indican que, en los bloques cercanos al punto de inyección, se tiene un mayor cambio en la mojabilidad y en consecuencia un mayor daño, lo cual ocasiona que una menor cantidad de NPs logre pasar a través del medio poroso. Por lo tanto, la concentración de NPs en suspensión se reduce a medida que el bache penetra en el núcleo, lo cual genera que la taza de pérdida de NPs se reduzca.



Figura 25.Perfil de la taza neta de pérdida de NPs a lo largo del núcleo, para una concentración y diámetro de NPs de 0.2 % p/p y 40 nm, respectivamente (Tomada de Sepehri et al. (2019))

### 5 Modelado y simulación de experimentos de laboratorio de inyección de NPs

En este capítulo se utiliza el simulador de yacimientos STARS de CMG para reproducir los trabajos experimentales de EOR, en núcleos de carbonatos, reportados por Sepehri et al. (2019). Se seleccionó este trabajo debido a que proporciona la información necesaria para la construcción del modelo de simulación, así como para la simulación del desplazamiento con salmuera y con nanofluidos. Los resultados obtenidos con del presente estudio, se podrán comparar con los obtenidos en los experimentos y simulaciones de los autores, a fin de evaluar la viabilidad del uso del simulador STARS en la simulación de EOR por medio de NPs. Además, permitirán identificar y cuantificar los parámetros más sensibles en este método de EOR.

# 5.1 Trabajo experimental de pruebas de desplazamiento con y sin nanofluidos en un núcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019)

Sepehri et al. (2019) realizaron estudios experimentales en un núcleo de un yacimiento carbonatado de aceite del Sur de Irán no fracturado, a fin de investigar el efecto de las nanopartículas de  $SiO_2$  en las propiedades roca-fluidos (cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial) y en la EOR a través de pruebas de desplazamiento. En sus estudios, los autores también realizaron el modelado numérico y la simulación de las pruebas de desplazamiento con y sin nanofluido, considerando el cambio de mojabilidad debido a las NPs. A continuación, se detallan las propiedades de las nanopartículas y de los fluidos utilizados en los experimentos, así como el procedimiento realizado en las pruebas de desplazamiento.

#### 5.1.1 Propiedades físicas de las nanopartículas de sílice

En su estudio, los autores utilizaron nanopartículas de sílice comerciales con un diámetro en el rango de 20 a 70 nm. En la Figura 26 se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas. Adicionalmente, en la Figura 27 los autores muestran que las nanopartículas tienen una distribución normal. La información básica de las nanopartículas utilizadas, se muestra en la Tabla 5.



Figura 26.Vista de SEM de las NPs utilizadas en los estudios experimentales (Tomada de Sepehri et al. 2019).



Figura 27. Curva de distribución del tamaño de la partícula (Tomada de Sepehri et al. 2019).

Parámetro	Unidad	Valor
Tamaño de la partícula	nm	20 - 70
Mojabilidad	-	Hidrofílica
Color	-	Blanco
Pureza	%	> 99.5%
Dispersa en	-	Agua
Densidad bruta	$g/cm^3$	pprox 0.10
Densidad verdadera	$g/cm^3$	≈ 2.4
Área superficial específica (SSA)	$m^2/g$	160 - 600

Tabla 6 Propiedades físicas de las nanopartículas de sílice comerciales utilizadas

#### 5.1.2 Propiedades físicas del medio poroso

Los estudios experimentales mostraron que la porosidad y la permeabilidad del núcleo empleado, son ~15% y ~16 md, respectivamente. En la Tabla 6, se muestran las propiedades principales de las muestras de carbonato usadas en los experimentos.

Parámetro	Unidad	Valor
Nombre de la muestra	_	C26-W2
Ubicación	_	Sur de Irán
Estructura	_	No Fracturada
Profundidad de toma de muestra	m	2730
Longitud del núcleo	ст	10
Área de la sección transversal del núcleo	$cm^2$	8.6
Densidad de la roca	g/cm <sup>3</sup>	2.56
Porosidad	%	15
Permeabilidad	md	16

Tabla 7 Propiedades de la roca carbonatada utilizada

Los autores realizaron diversos estudios experimentales de desplazamiento con nanofluidos, a fin de verificar la capacidad de las nanopartículas para mejorar la recuperación de aceite. Las pruebas de desplazamiento se realizaron bajo distintas condiciones, tales como: diferentes gastos de inyección, distintos escenarios de inyección agua/nanofluido y nanofluidos de inyección con concentraciones variables. Todos los experimentos se realizaron a una presión inicial de 100 *psi* y una temperatura de 25 °*C*, constantes. En la Figura 28 se muestra el diagrama esquemático del sistema empleado para realizar las pruebas de desplazamiento, el cual consiste básicamente de una manga

para sostener el núcleo, un medidor de presión, un regulador de contrapresión, válvulas, controladores y bombas. La presión de confinamiento para la manga que sostiene el núcleo, debe ser de al menos 400 *psi* mayor que la presión de núcleo; en este caso la presión de confinamiento fue de 600 *psi*.



Figura 28. Diagrama esquemático del sistema para realizar las pruebas de desplazamiento.

#### 5.1.3 Procedimiento experimental

Para poder realizar las pruebas de desplazamiento con salmuera y con nanofluido en el núcleo de carbonato, los autores realizaron el procedimiento descrito a continuación para preparar la muestra:

- 1. El núcleo en forma cilíndrica se limpió y se secó utilizando un baño ultrasónico y un horno, respectivamente.
- 2. Con el núcleo seco, se determinó su porosidad y permeabilidad absoluta.
- Posteriormente, se realizó la saturación del núcleo utilizando únicamente salmuera. El núcleo saturado se colocó en la manga para realizar el proceso de desplazamiento con salmuera y determinar nuevamente la permeabilidad al líquido.

- 4. Después del desplazamiento con salmuera, se inyectó aceite dentro del núcleo para producir agua en la salida; este proceso continuo hasta que se dejó de producir agua.
- 5. El núcleo se retiró de la manga y se colocó en un contenedor de aceite para llevar a cabo el proceso de añejamiento (el proceso de añejamiento duro nueve días).
- 6. El núcleo se colocó en la manga y se le inyectó nuevamente aceite, para producir el agua restante del núcleo, como resultado del proceso de añejamiento (el proceso de añejamiento pudo hacer a la roca mojada por aceite y los experimentos de ángulo de contacto lo confirmaron).

Las propiedades del aceite y de la salmuera utilizados en los experimentos de Sepehri et al. (2019), se muestran en las Tablas 7 y 8, respectivamente, y la composición del aceite se muestra en la Tabla 9.

Parámetro	Unidad	Valor
API del Aceite	°API	27.3
Densidad relativa del aceite - $15.56/15.56$ °C	-	0.8911
Densidad @ 15.56 ° $C - 0.1 MPa$	$g/cm^3$	0.89
Viscosidad @ 15.56 °C $- 0.1 MPa$	ср	30.3
Masa molecular del aceite del yacimiento	g/mol	102
Masa molecular del aceite remanente	g/mol	220
Masa molecular del C <sub>12</sub> +	g/mol	310
Densidad relativa del C <sub>12</sub> +	-	0.9287

Tabla 8 Propiedades de la muestra de aceite.

Tabla 9 Propiedades de la muestra de salmuera.

Parámetro	Unidad	Valor
Salinidad	ppm	80000
Densidad @ 15.56 °C - 0.1 MPa	$g/cm^3$	1.024
Viscosidad @ 15.56 ° $C - 0.1 MPa$	ср	0.7

Composición	[%] Mol
$H_2S$	0
$N_2$	0
<i>CO</i> <sub>2</sub>	0
$C_1$	0
<i>C</i> <sub>2</sub>	0.07
$C_3$	0.45
iC <sub>4</sub>	0.53
$nC_4$	1.4
iC <sub>5</sub>	0.61
$nC_5$	0.52
$C_6$	9.12
<i>C</i> <sub>7</sub>	7.25
<i>C</i> <sub>8</sub>	7.13
С9	6.12
<i>C</i> <sub>10</sub>	6.1
<i>C</i> <sub>11</sub>	5.03
C <sub>12+</sub>	55.67
Total	100

Tabla 10 Composición del aceite crudo.

El primer experimento de desplazamiento se realizó únicamente con salmuera, se inyectaron seis volúmenes porosos (VP). El aceite y la salmuera producidos se recolectaron en un contenedor, donde se registró una producción del 35.8% del volumen original de aceite. Posteriormente, se inyectó nuevamente aceite al núcleo para alcanzar la condición de saturación de agua irreducible y realizar la prueba de desplazamiento bajo el escenario que considera la inyección de nanopartículas. En dicho escenario, se inyectó un VP de agua, seguido de un VP de nanofluido a una concentración de 0.2 % p/p y finalmente se continuó el desplazamiento, inyectando cuatro VP de agua; observando una recuperación de aceite del 44.9%. En la Figura 29 se muestran los resultados experimentales de los procesos de desplazamiento con y sin nanofluidos, descritos previamente.



Figura 29.Resultados experimentales de las pruebas de desplazamiento con y sin nanofluido.

# 5.2 Modelado de los estudios experimentales de Sepehri et al. (2019) en el simulador STARS

En el presente trabajo se utilizó el simulador de yacimientos STARS de CMG para reproducir los trabajos experimentales de desplazamiento con y sin NPs reportados por Sepehri et al. (2019) de la Figura 29. El modelo de simulación del núcleo C26-W2 se construyó en dos dimensiones y considera la presencia de las fases agua, aceite y NPs. Los fluidos que saturan el núcleo y los utilizados en las pruebas de desplazamiento, se definieron mediante cinco componentes, los cuales se describen a detalle en la sección 5.2.3. Las propiedades de la roca y de los fluidos se obtuvieron de los estudios realizados en la sección 5.1. A continuación se describen las consideraciones realizadas en el modelo de simulación, las propiedades de los fluidos utilizados en el modelo, así como el acondicionamiento de algunas de estas a las condiciones operativas de la prueba de desplazamiento. También se presentan los datos utilizados para representar el cambio de mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial por presencia de las NPs. Finalmente, se describe la forma en la que se capturan los fenómenos de adsorción y daño generado por las nanopartículas.

#### 5.2.1 Suposiciones del modelo de simulación

Las suposiciones realizadas en el modelo de simulación, son las siguientes: el medio es homogéneo; el flujo de aceite y/o agua en el medio poroso siguen la Ley de Darcy y se

omiten las fuerzas gravitacionales; se consideran tres fases (agua, aceite y NPs sólidas) y tres componentes (salmuera, aceite y nanopartículas); las NPs están presentes en la fase acuosa y pueden adsorberse de forma irreversible en la superficie del medio poroso; la viscosidad y densidad de los fluidos permanecen constantes, y son fluidos Newtonianos; no se consideran reacciones químicas en el proceso.

De los diferentes mecanismos involucrados en la EOR por medio de nanopartículas descritos en la sección 2.1, en el simulador se modelan de la siguiente manera.

- Alteración de la mojabilidad. El cambio se realiza mediante la interpolación de dos juegos de curvas de permeabilidad relativa reportados por Sepehri et al. (2019), correspondientes al desplazamiento con salmuera y con nanofluido. Si además del cambio de mojabilidad, en el modelo de simulación se considera la reducción de tensión interfacial (TI), la interpolación de las curvas de permeabilidad relativa se realiza en función del número capilar. Por otro lado, si solo se considera el cambio de mojabilidad la modificación de las curvas de permeabilidad relativa por efecto del NPs, se debe a la adsorción de éstas en las paredes del medio poroso. El modelado de la adsorción se realiza mediante la isoterma de adsorción de NPs de SiO<sub>2</sub> en rocas carbonatadas (Monfared et al. 2015).
- Reducción de la tensión interfacial (TI). La disminución de la TI por efecto del nanofluido, se toma de los resultados reportados por Sepehri et. (2019), considerando diferentes concentraciones de NPs.
- Presión de disociación estructural. Aunque este mecanismo no se puede configurar de manera explícita, es posible considerarlo dentro del efecto de alteración de la mojabilidad por interpolación de las curvas de permeabilidad relativa. Esto como consecuencia de que el efecto resultante de la presión de disociación estructural, es la separación del aceite de las paredes del medio poroso, lo cual representa el cambio de mojabilidad que se observa en las curvas de permeabilidad relativa por presencia de NPs.
- Disminución de la relación de movilidad de los fluidos inyectados (*M*). La disminución de la relación de movilidad (*M*), se considera mediante los efectos combinados del aumento en la permeabilidad efectiva al aceite, la disminución de la permeabilidad efectiva al agua y el aumento ligero en la viscosidad del fluido base (salmuera) por presencia de las NPs (Hendraningrat 2015).

Obstrucción de las gargantas de poros. Al definir a las NPs como un componente sólido capaz de adsorberse, el simulador STARS captura la reducción de porosidad por adsorción de las NPs, mientras que el cambio en permeabilidad, se considera con una correlación semi-empírica tipo Carman-Kozeny, la cual es función de la porosidad ocupada por el fluido y cuyo exponente se obtiene experimentalmente. Adicionalmente, la reducción en la permeabilidad por efecto de la adsorción de NPs se puede representar como la relación entre las permeabilidades efectivas al agua, antes y después de la adsorción de NPs. En el simulador STARS, esta relación es el factor de resistencia residual (RRFT).

#### 5.2.2 Construcción de la malla de simulación

En la Figura 30 se muestra la representación del núcleo en el simulador, en el cual se consideró una malla en coordenadas cilíndricas. El núcleo fue dividido en dos bloques en la dirección r, uno en la dirección  $\theta$  y 40 en la dirección z.



Figura 30. Malla de simulación del núcleo C26-W2.

Los principales parámetros de simulación numérica utilizados en la malla de simulación, se muestran en la Tabla 10.

Parámetro	Unidad	Valor
Número de celdas	-	40
Tamaño de celda	ст	0.25
Área de la sección transversal	$cm^2$	8.6
Porosidad original	fracción	0.15
Permeabilidad original	md	16
Saturación original de aceite	fracción	0.8
Gasto de inyección de agua	cm³/min	0.2
Presión en la frontera de salida	psi	100

Tabla 11 Paramtros de la malla de simulación.

El núcleo se encuentra a una temperatura fija de 25 °*C* y una presión inicial de 100 *psi*. La inyección del agua y el nanofluido se asume a través de un pozo inyector ubicado en el extremo inicial del núcleo, el cual representa la frontera de inyección, mientras que los fluidos se producen a través de un pozo productor ubicado en el extremo final del núcleo, representando la frontera de producción. El pozo inyector tiene como restricción un gasto de inyección de  $0.2 \ cm^3/min$  y una presión de fondo fluyente (BHP, por sus siglas en inglés) de 250 *psi*, mientras que el pozo productor opera a una BHP de 100 *psi*.

#### 5.2.3 Componentes del modelo de simulación

En el modelo de simulación se definieron cinco componentes para representar los fluidos que saturan el núcleo, y los fluidos utilizados en las pruebas de desplazamiento. El primero es el agua que satura inicialmente al núcleo. El segundo es el aceite, el cual se definió como un componente, debido a que los autores no proporcionan los datos suficientes para crear un modelo de aceite. El tercer componente es la salmuera utilizada en el desplazamiento sin nanopartículas y el cuarto es la salmuera utilizada como fluido base del desplazamiento con nanofluido. El quinto componente es la nanopartícula, la cual esta referida a una fase acuosa y también puede estar presente en fase sólida (superficie del medio poroso), de acuerdo con un modelo de adsorción.

Para estimar la viscosidad y la densidad del aceite a las condiciones de la prueba, se utilizó la herramienta WinProp de CMG, en la cual se creó un modelo de fluido con la composición de la Tabla 9. Los parámetros de ajuste del modelo fueron los datos de viscosidad y densidad reportados por los autores a condiciones estándar. El comportamiento de estas propiedades se analizó en un rango de presiones existente durante las pruebas. Por otro

lado, en la respuesta del modelo se definió un rango de temperaturas de 10 a 95 °C, siendo la de 25° C la temperatura de interés.

Como se puede observar en la Figura 31, la variación de la densidad del aceite por efecto de la presión es mínima, mientras que el cambio es significativo con el aumento de la temperatura. En el caso de la viscosidad, en la Figura 32 se puede observar que los cambios por efecto de la presión también son mínimos, mientras que el aumento en la temperatura genera un decremento exponencial de la viscosidad, teniendo el mayor efecto de 10 a 60 °C. Además del modelo de fluido, la densidad y la viscosidad del aceite a las condiciones de las pruebas de desplazamiento, también se estimaron de acuerdo al procedimiento del apéndice B y los resultados fueron muy similares. Sin embargo, en el modelo de simulación se utilizaron los valores obtenidos mediante el modelo de fluido.



Figura 31. Densidad del aceite muerto en función de la temperatura de 100 a 2000 kPa.



Figura 32. Viscosidad del aceite muerto en función de la temperatura de 100 a 2000 kPa.

La masa molecular del aceite utilizada en el modelo fue la del aceite remanente de la Tabla 7. Por otro lado, la densidad, la viscosidad y la masa molecular de las salmueras a las condiciones de las pruebas, se estimaron por medio de correlaciones, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apéndice B. Inicialmente las propiedades de las NPs en fase acuosa se consideran igual a las de la salmuera, sin embargo, serán parámetros de ajuste debido a que los autores no proporcionan estos datos para el nanofluido. La densidad de las NPs en fase sólida será igual a la reportada por los autores en la Tabla 5. En la Tabla 11 se muestran las propiedades de los fluidos utilizadas en el modelo de simulación. La densidad y la viscosidad de la salmuera del nanofluido (Salmuera 3) se obtuvieron de Hendraningrat (2015).

Líquido	Sólido	Masa Sólido molecular [kg/kmol]	Densidad	Viscosidad
			$[kg/m^3]$	[cp]
Salmuera 1		0.02124	1024	0.9818
Aceite		0.22000	887.3	20.64
Salmuera 2		0.02124	1024	0.9818
Salmuera 3		0.02124	1065	1.106
	NPs de SiO <sub>2</sub>	0.060084	100	_

Tabla 12 Principales propiedades de los fluidos del modelo de simulación (todas las salmueras tienen una salinidad de 8 % p/p NaCl)

### 5.2.4 Alteración de permeabilidades relativas y tensión interfacial en función de la concentración de nanopartículas

Sepehri et al. (2019) realizaron estudios de medición de ángulo de contacto, para evaluar el efecto de la presencia de nanopartículas en el cambio de mojabilidad. En sus experimentos, los autores sumergieron en salmuera una lámina delgada de calcita con una gota de aceite en la parte inferior. Posteriormente inyectaron 1 VP de nanofluido y registraron el cambio del ángulo de contacto. En La Figura 33.a se observa que antes del tratamiento con nanofluido el ángulo de contacto es de 140.34° y después de inyectar 0.5 VP de nanofluido, el ángulo cambió a un valor de 98.6° (Figura 33.b). Finalmente, al inyectar 1 VP de nanofluido, el ángulo disminuyo hasta un valor de 47.53° (Figura 33.c). Estas observaciones indican que la mojabilidad de la roca cambia de una condición de mojada por aceite a una de mojada por agua, a medida que aumenta la concentración de NPs.



Figura 33. Cambio de mojabilidad de una superficie de calcita por aumento en el volumen poroso (VP) de nanofluido. a) Calcita mojada por aceite, previa al tratamiento con NPs; b) Calcita ligeramente mojada por aceite después de inyectar 0.5 VP; c) Calcita mojada por agua después de inyectar 1 VP (Tomada de Sepehri et al. 2019).

Este cambio de mojabilidad, se representa en el modelo de simulación mediante las curvas de permeabilidad relativa reportadas por los autores, las cuales se obtuvieron a diferentes fracciones de un VP de nanofluido inyectado, con una concentración de 0.2 % p/p de nanoparticulas de  $SiO_2$ . En la Figura 34 se muestran los dos juegos de curvas utilizados en el modelo de simulación. Las curvas sólidas corresponden a las curvas originales por desplazamiento con salmuera, mientras que las punteadas corresponden a las resultantes después de la inyección de un VP de nanofluido.



Figura 34. Alteración de la mojabilidad por inyección de 1 VP de nanofluido de  $SiO_2$  a una concentración de 0.2 % p/p (Modificada de Sepehri et al. 2019).

Las curvas de permeabilidad relativa (originales y por inyección de nanofluidos) de la Figura 34, se definieron en el modelo de simulación mediante la correlación de Corey. Las ecuaciones 27 y 28 describen dicha correlación para la permeabilidad relativa al aceite y al agua, respectivamente.

$$k_{row} = k_{rocw} \left( \frac{S_o - S_{orw}}{1 - S_{wcon} - S_{orw}} \right)^{N_{ow}}$$
<sup>27</sup>

$$k_{rw} = k_{rwiro} \left( \frac{S_w - S_{wcrit}}{1 - S_{wcrit} - S_{oirw}} \right)^{N_w}$$
 28

Dónde:

 $S_w$  = Saturación de agua

 $S_o =$  Saturación de aceite

 $k_{rw}$  = Permeabilidad relativa al agua a una  $S_w$  dada

 $k_{row}$  = Permeabilidad relativa al aceite a una  $S_w$  dada

 $k_{rocw}$  = Permeabilidad relativa al aceite, al agua connata, en el sistema agua-aceite (saturación cero de gas)

 $S_{orw}$  = Saturación de aceite residual al agua

 $S_{wcon}$ ,  $S_{wr}$  = Saturación de agua connata

 $S_{wcrit}$  = Saturación de agua crítica

 $S_{oirw}$  = Saturación de aceite irreducible al agua

 $k_{rwiro}$  = Permeabilidad relativa al agua a  $S_w = 1 - S_{oirw}$ 

 $N_{ow}$  = Exponente de la correlación de permeabilidad relativa al aceite

 $N_w$  = Exponente de la correlación de permeabilidad relativa al agua

En la Figura 35, se muestran los puntos finales de saturación y de permeabilidad relativa, descritos previamente para la correlación de Corey.



Figura 35. Puntos finales de saturación y de permeabilidades relativas usados en las correlaciones de Corey.

En la Tabla 12 se muestran los parámetros de la correlación de Corey para las curvas de permeabilidad relativa originales, por desplazamiento de salmuera, y las resultantes después de la inyección de un VP de nanofluido, (Figura 34).

Parámetro	Curvas originales	Curvas por inyección de nanopartículas
	Valor	valor
S <sub>wcon</sub>	0.2	0.2
S <sub>wcrit</sub>	0.2	0.2
Soirw	0.2	0.2
Sorw	0.2	0.2
k <sub>rocw</sub>	0.8	0.909091
$k_{rwiro}$	0.8473072	0.12201
$N_{w}$	2	2
Now	3.4	3.4

Tabla 13 Parámetros de la correlación de Corey para representar las curvas de permeabilidad relativa con y sin nanopartículas

Otro efecto de las NPs de sílice, es la reducción de la tensión interfacial entre el aguaaceite. Sepehri et al. (2019) usaron el método de la gota colgante para medir la variación de la tensión interfacial debido a la presencia de NPs en el nanofluido inyectado. El valor inicial de tensión interfacial sin presencia de nanofluido, fue de 26.3 mN/m. Posteriormente se aumentó gradualmente la concentración de NPs en el nanofluido para evaluar la variación de la tensión interfacial. El la Figura 36 se muestra que, a medida que aumenta la concentración de NPs en el nanofluido de inyección, genera una disminución de la tensión interfacial, hasta alcanzar un valor de 7.9 mN/m, a una concentración de 0.6 % p/p. La conversión de unidades de los datos reportados por el autor y los mostrados en la Figura 36, se describen en el apéndice C.



Figura 36. Tensión interfacial agua-aceite en función de la concentración de NPs de  $SiO_2$  (Modificada de Sepehri et al. 2019).

#### 5.2.5 Adsorción, desorción y daño debido a la Interacción roca-nanopartículas

En el modelo de simulación utilizado por Sepehri et al. (2019), la adsorción de NPs y el taponamiento de las gargantas de los poros por aglomeración de NPs, se consideró en la ecuación de convección-difusión-adsorción, a través del término de taza neta de pérdida de NPs. En este término, la adsorción de NPs depende de la velocidad crítica del flujo, por debajo de la cual solo existirá adsorción y por encima de ésta, se presentará de manera simultánea la adsorción y el arrastre de NPs. Según sea el caso, el cálculo de la adsorción depende de los coeficientes para la adsorción y el arrastre de NPs, cuyos valores son parámetros propios de las NPs utilizadas en la simulación.

En el presente estudio, el comportamiento de la adsorción de NPs sobre la superficie del medio poroso, se modeló en el simulador STARS mediante una isoterma de adsorción tipo Langmuir. Por definición, la isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de sólido y la concentración de equilibrio, a
temperatura constante (Rouquerol et al. 2014). Los datos utilizados en la simulación, se obtuvieron de los estudios realizados por Monfared et al. (2015), quienes caracterizaron el comportamiento de la adsorción de NPs de  $SiO_2$  en roca carbonatada (calcita) del suroeste de Irán. En la Figura 37, se muestra la isoterma de adsorción utilizada en el presente trabajo, la cual se obtuvo interpolando las isotermas reportadas por Monfared et al. (2015) a 19.85 y 29.85 °C y tomando en cuenta tanto la porosidad como la densidad de la roca utilizada por Sepehri et al. (2019) (el procedimiento de cálculo se detalla en el apéndice C). El rango de concentración de NPs en el nanofluido utilizado por Monfared et al. (2015) para determinar las isotermas de adsorción, fue de 0.02 a 0.12 % p/p (200 a 1200 ppm).



Figura 37. Isoterma de adsorción de NPs en superficie de calcita considerando la porosidad y la densidad de la muestra utilizada por Sepehri et al. (2019) (Modificada de Monfared et al. (2015))

La adsorción de NPs sobre la superficie porosa no solo favorece el cambio de mojabilidad de ésta, también afecta el transporte de NPs y el movimiento de los fluidos en el medio poroso. Estas alteraciones son consecuencia de la reducción de porosidad y permeabilidad por efecto de la adsorción, así como del taponamiento de la garganta de los poros, por bloqueo y/o aglomeración de NPs. Como se mencionó previamente, el modelo utilizado por Sepehri et al. (2019), también considera el taponamiento de las gargantas de poros. Para ello, los autores consideran en su modelo que los cambios en el volumen de NPs atrapadas en las gargantas de los poros, depende de la velocidad del nanofluido, la concentración de NPs y de una constante de bloqueo de la garganta que depende de la nanopartícula. Con esta información, Sepehri et al. (2019) resuelven la Ec. de convección—difusión—adsorción (Ec. 14), para determinar la distribución de concentración de NPs en el medio poroso y a

partir de estos resultados, estiman los cambios de porosidad y permeabilidad en cada celda de la malla de simulación.

De acuerdo con Cano (2021), al definir un componente sólido en el modelo de simulación de STARS, el cual se adsorbe el medio poroso, el simulador considera el cambio de porosidad debido a la adsorción y atrapamiento de dicho componente. Estos cambios dependen de las condiciones impuestas por la isoterma de Langmuir dada, la adsorción máxima, la adsorción residual y la densidad de la fase sólida del componente adsorbido. Dependiendo de estos parámetros, una concentración alta de NPs favorecerá una mayor adsorción, y por tanto el volumen poroso será reducido. Esta reducción se expresa mediante la Ec. 29.

$$\phi_f = \phi_v \left[ 1 - \sum_i \frac{C_i}{\rho_{si}} \right]^2 \tag{29}$$

Donde  $\phi_f$  representa la porosidad ocupada por el fluido,  $\phi_v$  es la porosidad total,  $C_i$  es la concentración del componente sólido,  $\rho_{si}$  es la densidad del componente sólido en cuestión y la relación  $C_i/\rho_{si}$  representa la fracción de la porosidad que ocupa el componente sólido.

Adicionalmente, en STARS se considera el cambio en permeabilidad como una función de la porosidad al fluido, mediante la ecuación del tipo Carman-Kozeny (STARS, 2020). Esta ecuación relaciona la permeabilidad instantánea con la porosidad, independientemente del concepto de tortuosidad<sup>3</sup> y la distribución del tamaño de poro del medio poroso. La ecuación de Carman-Kozeny (Ec. 30) contiene un exponente característico,  $\varepsilon$ , que puede variar de 0-10. Dicho exponente es dependiente del tipo de roca, por ejemplo, en el caso de areniscas limpias con granos lisos su valor es 3 (Izgec 2007).

$$k(\phi_f) = k_o \left(\frac{\phi_f}{\phi_o}\right)^{\varepsilon} \left[\frac{1-\phi_f}{1-\phi_o}\right]^2$$
30

Donde  $\phi_o$  representa la porosidad inicial,  $k_o$  es la permeabilidad inicial y  $k(\phi_f)$  representa el cambio de permeabilidad en el paso de tiempo actual de la simulación. Esta correlación

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Medida de la complejidad geométrica de un medio poroso, la cual se define como la relación de la longitud efectiva de la trayectoria recorrida por el fluido entre dos puntos dentro del medio poroso, incluida cualquier curva encontrada, dividida por la longitud en línea recta entre dichos puntos (Tiab, D. y Donaldson, E. 2004).

es semi-empírica, ya que el exponente característico se obtiene experimentalmente ajustando este valor en la ecuación.

La reducción de la permeabilidad por efecto de la adsorción NPs, se puede observar como un aumento en el gradiente de presión a través de un núcleo, entre una prueba de desplazamiento sin y con NPs. Adicionalmente, este cambio en la permeabilidad, también se pueden representar como la relación entre la permeabilidad efectiva al agua original y permeabilidad efectiva al agua después de la adsorción de NPs. Dicha relación se conoce como factor de resistencia residual (RRFT), cuyo rango de valores va desde uno, dónde el cambio en la permeabilidad por la adsorción del componente es despreciable, hasta un valor de 12, dónde la adsorción del componente genera una reducción significativa de la permeabilidad. El RRFT es utilizado por el simulador STARS para estimar el factor de reducción de la permeabilidad efectiva ( $R_{k_w}$ ) de la Ec. 31.

$$R_{k_w} = 1 + (RRFT - 1)\frac{Ad(C_i, T)}{Admax}$$
31

Donde  $R_{k_w}$  es la reducción de la permeabilidad al agua;  $Ad(C_i, T)$  es la adsorción de las NPs a cierta concentración y temperatura y Admax es la adsorción máxima de las NPs. A partir del valor de  $R_{k_w}$ , se puede calcular la alteración en la permeabilidad efectiva al agua por adsorción y atrapamiento mecánico mediante la Ec. 32 (Cano 2021).

$$k_{ef_w} = \frac{k \cdot k_{rw}}{R_{k_w}}$$
32

Donde  $k_{ef_w}$  es la permeabilidad efectiva al agua; k es la permeabilidad absoluta; y  $k_{rw}$  es la permeabilidad relativa al agua. En el trabajo de Sepehri et al. (2019) no se proporcionan datos del comportamiento de la presión por desplazamiento con salmuera y con nanofluido, por lo tanto, en el presente estudio, el valor de RRFT para estimar la reducción de la permeabilidad efectiva al agua por adsorción y atrapamiento mecánico, será un parámetro de ajuste.

# 5.3 Simulación de la prueba de desplazamiento con salmuera en núcleo de carbonato realizada por Sepehri et al. (2019)

A partir de las consideraciones, acondicionamiento de datos y fenómenos capturados por el modelo de simulación, descritos en la sección 5.2., se realizó la simulación del desplazamiento con salmuera o caso base. En la Figura 38 se muestran los resultados experimentales y de simulación de la producción acumulada de aceite a condiciones estándar. La curva verde sólida, son los resultados obtenidos con el simulador para el caso base, mientras que los círculos rojos son los datos experimentales reportados por Sepehri et al. (2019) en las unidades requeridas en el simulador (la conversión de unidades se detalla en el apéndice C).





Después de comparar los resultados de la simulación con los resultados experimentales obtenidos por Sepehri et al. (2019), se observó un error global de 28.05 % en la producción acumulada de aceite. Comparado con el error obtenido por los autores en sus estudios de simulación, el cual fue de 1%, este error es significativamente mayor. Es importante mencionar que los autores señalan que el núcleo bajo estudio es heterogéneo, por lo cual, la permeabilidad puede tener un efecto significativo en la diferencia de resultados. No obstante, la razón en el error obtenido, puede ser debido a los diferentes parámetros involucrados en la simulación. Por tal motivo, se realizó un análisis de sensibilidad sobre los parámetros que pueden estar generando esta diferencia entre los resultados obtenidos.

#### 5.3.1 Análisis de sensibilidad de la prueba de desplazamiento con salmuera

En un modelo numérico, el análisis de sensibilidad (SA, por sus siglas en inglés) es un método que mide cómo impacta la incertidumbre asociada a una o más variables de entrada y las consecuentes incertidumbres que se pueden generar sobre las variables de salida. El SA es útil porque mejora la predicción y limita el estudio cualitativo y/o cuantitativo de la respuesta del modelo, al cambiar variables de entrada, además, permite comprender el fenómeno estudiado mediante el análisis de interacciones entre variables (Pichery 2014). En el SA, se puede usar un rango o conjunto de valores esperados para los diferentes parámetros involucrados, y se evalúa la "sensibilidad" de los resultados, lo cual permite identificar las variables que produzcan mayor impacto en la respuesta del modelo y que deben ser usados en el proceso de ajuste histórico.

El análisis de sensibilidad es un paso importante en los estudios de simulación numérica de yacimientos ya que permite identificar los parámetros petrofísicos, de fluidos y operacionales más influyentes, los cuales afectan la respuesta del flujo de fluidos del yacimiento. En el presente estudio, se realizó un análisis de sensibilidad global (metodología de superficie de respuesta), es decir, se evaluó la respuesta en la producción acumulada de aceite del núcleo, al variar simultáneamente los parámetros de las Tablas 13 y 14, además de la permeabilidad del núcleo. Los valores de la Tabla 13 se modificaron como parámetros discretos, a excepción de la viscosidad del aceite, la cual se varió en el rango de los valores máximos y mínimos obtenidos con las correlaciones, cuyo cálculo se describe en el apéndice B. Por otro lado, en la Tabla 14 se muestran los rangos en los cuales se variaron los parámetros de la correlación de Corey. En el caso de los exponentes de las correlaciones para el agua y el aceite, se consideró un rango de 25% por encima y por debajo del valor real. La saturación de agua crítica y la saturación del aceite residual al agua, se variaron en un rango que considera un error de lectura de datos, desde 0.2 hasta 0.3 y 0.32, respectivamente, de acuerdo con la gráfica de permeabilidades relativas reportada por Sepehri et al. (2019). Adicionalmente, en la variación de los puntos finales de las curvas de permeabilidad relativa al agua y al aceite, se consideró como límite superior, el valor máximo posible de uno, y como límite inferior 0.6. La función objetivo del análisis de sensibilidad fue la producción acumulada de aceite a condiciones estándar, ya que son los datos que reporta el autor en sus estudios experimentales.

Es importante mencionar que los parámetros de la Tabla 13 se seleccionaron debido a que, en el caso de la salmuera, la viscosidad a condiciones estándar de 0.7 *cp* reportada por los autores, es muy baja en comparación con los datos reportados en literatura a las mimas condiciones. Por otro lado, los autores no proporcionan el peso molecular de la salmuera, un dato requerido por el simulador y tanto la densidad como la viscosidad, se requieren llevar a las condiciones de la prueba. En el caso del aceite, se seleccionaron estos parámetros debido a que era necesario llevar a las condiciones de la prueba de desplazamiento y verificar que los datos obtenidos con WinProp fueran consistentes con los obtenidos mediante los procedimientos de la Tabla 13.

	Parámetros del aceite de 27.3 °API y la salmuera de 80,000 ppm, requerido a las condiciones de las pruebas de desplazamiento 25°C y 100 psi					
	Salmuera		Aceite			
Parámetro	Masa molecular	Viscosidad	Densidad	Masa molecular	Viscosidad	Densidad
Nombre del parámetro en el SA	MwWater	ViscWater	DensWater	MwOil	ViscOil	DensOil
Procedimiento general	0.021236 [kg/kmol]					
Matthews & Russell, Gráficamente		1.1 [ <i>cp</i> ]				
Matthews & Russell, Correlación		0.8729 [ <i>cp</i> ]				
McCoy, R.L,		1.019 [cp]				
Van Wingen N.		0.9818 [cp]				
McCain,W.D, Jr.			1.0568 g/cm <sup>3</sup>			
Procedimiento general			1.18 g/cm <sup>3</sup>			
Procedimiento general				144.3548 g/gmol		
Sepehri et al. (2019)				102 g/gmol(Aceite delyacimiento)310 g/gmol(C12+)		
Beal					24.663 [cp]	
Glasso,O					21.32[ <i>cp</i> ]	
Katoatmodjo, T. & Schmidt, Z.					22.6111 [cp]	
Brill, J. and Mukherjee, H. (1999)						0.8823 g/cm <sup>3</sup>

Tabla 14 Parámetros del aceite y la salmuera a variar en el estudio de análisis de sensibilidad por desplazamiento con salmuera.

Parámetro	Nombre en el SA	Límite inferior	Límite superior
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al aceite ( <i>N<sub>ow</sub></i> )	ExpKro	2.55	4.25
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al agua $(N_w)$	ExpKrw	1.5	2.5
Saturación de agua crítica ( $S_{wcrit}$ )	Sw_crit	0.2	0.3
Saturación de aceite residual al agua (S <sub>orw</sub> )	So_rw	0.2	0.32
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al aceite ( $k_{rocw}$ )	Kr_ocw	0.6	1.0
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al agua ( $k_{rwiro}$ )	Kr_wiro	0.6	1.0

Tabla 15 Parámetros continuos del análisis de sensibilidad correspondientes a la correlación de Corey.

Una vez realizado el análisis de sensibilidad en la herramienta CMOST, se encontró que los resultados obtenidos de la simulación (función objetivo), tienen buen ajuste con los resultados obtenidos por el modelo proxy, lo cual indica que dicho modelo tiene buenas capacidades predictivas del modelo de simulación (Monsalve et al. 2016). En el diagrama de tornado de la Figura 39, se representa visualmente los parámetros (x) que son sensibles a la producción acumulada de aceite del modelo de simulación, donde ( $x_i$ ) es el término lineal y ( $x_i x_i$ ) el término cuadrático del modelo proxy.



Figura 39. Diagrama de tornado resultante del análisis de sensibilidad de la producción acumulada de aceite por desplazamiento con salmuera.

En la Figura 39, las barras máximo y mínimo, representan los valores de la producción acumulada de aceite o función objetivo, de los experimentos realizados. Los parámetros con valor absoluto más alto, son los más sensibles a los cambios en la producción acumulada de aceite. El valor positivo indica que la variación del parámetro en el rango de valores definido ocasiona un aumento en la función objetivo, mientras que un valor negativo representa una disminución. En este estudio, el parámetro más sensible es ExpKro, cuya variación de 2.55 a 4.25, genera un decremento en la producción acumulada de aceite de 0.9335  $cm^3$ . Adicionalmente, el parámetro ViscOil también genera una disminución en la función objetivo al aumentar su valor de 21.32 a 24.663. Por el contrario, el incremento de los parámetros ExpKrw de 1.5 a 2.5 y ViscWater desde 0.8729 hasta 1.1, ocasionan un aumento en la función objetivo de 0.4275  $cm^3$  y 0.1599  $cm^3$ , respectivamente. Por otro lado, los términos cuadráticos que tienen efecto en el análisis de sensibilidad, coinciden con los términos lineales, por lo tanto, los términos lineales serán utilizados para el ajuste histórico.

### 5.3.2 Ajuste histórico de la prueba de desplazamiento con salmuera

Una vez que se han identificado los parámetros más influyentes para reducir el error, entre la producción acumulada de aceite obtenida con el simulador y la obtenida experimentalmente, se realizó el ajuste histórico. El objetivo de este estudio es, obtener un modelo de simulación representativo de la prueba de desplazamiento con salmuera realizada experimentalmente por Sepehri et al. (2019). La construcción de este modelo es de gran importancia, ya que éste será utilizado para reproducir los experimentos de inyección de NPs como método de EOR. Adicionalmente, los modelos de simulación ajustados a los trabajos experimentales, permitirán predecir el desempeño de las NPs bajo diferentes escenarios.

A partir de los resultados obtenidos en el SA de la sección 5.3.1, se encontró que los parámetros más sensibles son aquellos correspondientes a las curvas de permeabilidad relativa, los cuales tienen un efecto importante sobre la producción acumulada de aceite. Por lo tanto, en el ajuste histórico del modelo de simulación se utilizaron dichos parámetros, así como la viscosidad del agua y el aceite. En la Tabla 15 se muestran los parámetros y el rango de valores utilizados en el ajuste histórico.

Parámetro	Nombre	Valor original	Intervalo	
Exponente de la			2.55-4.25	
correlación de Corey	ExpKro Now	3 /		
de la permeabilidad		5.4		
relativa al aceite $(N_{ow})$				
Exponente de la		2		
correlación de Corey	Evokny Nw		1.5-2.5	
de la permeabilidad		2		
relativa al agua $(N_w)$				
Permeabilidad del	DEDM CODE [md]	16	12-16	
núcleo en $(r, \theta, z)$		10	12-10	
Saturación de aceite	So rw	0.2	0.2-0.32	
residual al agua (Sorw)	50_IW	0.2	0.2-0.32	
Saturación de agua	Sw. crit	0.2	0.2-0.3	
crítica (S <sub>wcrit</sub> )	Ow_cnt	0.2	0.2-0.3	
Punto final de la curva				
de permeabilidad	Kr oow	0.8	0.6-1.0	
relativa al aceite		0.0		
$(k_{rocw})$				
Punto final de la curva				
de permeabilidad	Kr wiro	0 9/7207	0.6-1.0	
relativa al agua		0.047307		
$(k_{rwiro})$				
Viscosidad del aceite	ViscOil [cp]	20.64	20.64-24.66	
Viscosidad del agua	ViscWater [cp]	0.9818	0.8729-1.1	

Tabla 16 Parámetros e intervalo de valores utilizados en el ajuste histórico por inyección de salmuera

En la Figura 40, se muestra la producción acumulada de aceite del modelo de simulación resultante del ajuste histórico. Los círculos en color rojo son los datos experimentales reportados por Sepehri et al. (2019) de la prueba de desplazamiento con salmuera y la línea continua de color verde es la respuesta numérica de STARS con la cual se obtuvo el mejor ajuste. El error global obtenido entre la respuesta del modelo y los datos de producción, es de 2.08 %, lo cual representa una reducción de casi el 26 % con respecto al caso base. Por lo tanto, se considera que el modelo resultante del ajuste histórico, puede simular eficientemente el proceso de desplazamiento por salmuera.



Figura 40. Ajuste histórico de la producción acumulada de aceite por desplazamiento con salmuera.

En la Tabla 16 se muestra el comparativo entre el valor original y el resultante, de los parámetros utilizados en el ajuste histórico. Como se puede observar, los parámetros de mayor impacto en el ajuste, fueron los correspondientes a las curvas de permeabilidad relativa. En relación con el juego de curvas original, el aumento del exponente de la correlación de Corey de la permeabilidad relativa al aceite, ocasionó que, a medida que aumenta la saturación de agua en el medio poroso, el ritmo de producción de aceite disminuye rápidamente, y la disminución del exponente de la permeabilidad relativa al agua aceleró la producción de agua. Adicionalmente, el decremento del punto final de la curva de permeabilidad relativa al aceite y el aumento en el punto final de la curva de permeabilidad relativa al agua, generó la disminución de la capacidad de flujo del aceite y el aumento de la capacidad de flujo del aceite y el aumento en la viscosidad del aceite, son

congruentes con los resultados esperados, a fin de generar mayor resistencia al flujo de aceite dentro del medio poroso. Finalmente, el valor resultante de la viscosidad de la salmuera se encuentra dentro del rango de valores analizados.

Parámetro Nombre		Valor original	Valor de ajuste	
Exponente de la				
correlación de Corey	ExpKro Now	34	3.825	
de la permeabilidad		0.4		
relativa al aceite $(N_{ow})$				
Exponente de la				
correlación de Corey	ExpKrw Nw	2	1.5	
de la permeabilidad				
relativa al agua $(N_w)$				
Permeabilidad del	PERM CORE [md]	16	12.48	
núcleo en $(r, \theta, z)$		10	12.40	
Saturación de aceite	So rw	0.2	0 314	
residual al agua ( $S_{orw}$ )	00_1	0.2	0.011	
Saturación de agua	Sw. crit	0.2	0.2	
crítica (S <sub>wcrit</sub> )	Ow_ont	0.2	0.2	
Punto final de la curva				
de permeabilidad	Kr ocw	0.8	0.75	
relativa al aceite		0.0		
$(k_{rocw})$				
Punto final de la curva				
de permeabilidad	Kr wiro	0.847307	0.928	
relativa al agua		0.047307		
$(k_{rwiro})$				
Viscosidad del aceite	ViscOil [cp]	20.64	24.1776	
Viscosidad del agua	ViscWater [cp]	0.9818	0.9966	

Tabla 17 Valor original y resultante de los parámetros utilizados en el ajuste histórico.

Como se puede observar en la Figura 41, la interacción conjunta de los cambios en los puntos finales de las curvas de permeabilidad relativa descritos previamente, ocasionó que el punto de cruce entre las curvas, se desplazara hacia la izquierda, lo cual representa una mayor mojabilidad al aceite de la roca del modelo resultante. Estos resultados concuerdan con lo esperado en el comparativo de la simulación del caso base y los datos de producción de la Figura 38, en la cual, para disminuir la producción de aceite, sin salir de los rangos calculados para el resto de las variables de ajuste, se requiere que el modelo retenga una mayor cantidad de aceite, lo cual se logra mediante una mayor mojabilidad al aceite. Como resultado del ajuste histórico de la Tabla 16, se encontró que la heterogeneidad del núcleo

que menciona Sepehri et al. (2019), está relacionada con una mayor mojabilidad al agua y la disminución en la permeabilidad. Así mismo, mediante este estudio fue posible obtener los valores de viscosidades del agua y el aceite, a las condiciones de la prueba, los cuales se encuentran dentro del intervalo de valores calculados en la Tabla 13. Con estos resultados el siguiente paso es reproducir el trabajo experimental de Sepehri et al. (2019) que considera la inyección de nanofluido.



Figura 41. Alteración de la mojabilidad como resultado del ajuste histórico (AH) entre el caso base y los datos de producción de aceite a condiciones estándar reportados por Sepehri et al. (2019)

## 5.4 Simulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyección de NPs en núcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019), considerando cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial

Inicialmente se decidió considerar en el modelo de simulación (modelo A) al cambio de mojabilidad y la reducción de la TI como mecanismos de EOR por NPs, debido a que Sepehri et al. (2019) proporcionan información de estos mecanismos en función del volumen poroso inyectado (Figura 34) y de la concentración de NPs (Figura 36), respectivamente. La simulación en STARS del desplazamiento con nanofluido, se realizó mediante la inyección del componente salmuera 3 como fluido base, con una concentración 0.2 % p/p del componente sólido NPs de  $SiO_2$  (ver Tabla 11). A medida que el nanofluido pasa a través del medio poroso, parte de las NPs se adsorben de manera irreversible en las paredes de la roca, de acuerdo con la isoterma de adsorción tipo Langmuir y la capacidad máxima de adsorción. De las NPs que permanecen en suspensión, una parte sigue el flujo del nanofluido para adsorberse en otras zonas, mientras que el resto de las NPs se distribuyen en la interfaz agua-aceite, reduciendo así la tensión interfacial (TI) entre fluidos. Esta reducción en la TI, está asociada con el aumento en el número capilar, el cual es la relación entre las fuerzas viscosas y capilares.

Los principales mecanismos de recuperación mejorada por efecto de las NPs, que se pueden capturar en STARS, son la reducción de la tensión interfacial (TI) y el cambio de mojabilidad. La presión de disociación estructural se puede considerar como parte del cambio de mojabilidad. Por otro lado, la disminución de la relación de movilidad (*M*), se considera mediante los efectos combinados del aumento en la permeabilidad efectiva al aceite, el decremento de la permeabilidad efectiva al agua y el aumento en la viscosidad del nanofluido. La prevención de precipitación de asfaltenos y la obstrucción de la garganta de los poros, no se consideran en el presente modelo de simulación como mecanismos de EOR.

Al definir a las NPs como un componente sólido capaz de adsorberse, el simulador STARS captura la reducción de porosidad por adsorción de las NPs, mientras que el cambio en permeabilidad, se considera mediante una correlación semi-empirica tipo Carman-Kozeny, la cual es función de la porosidad ocupada por el fluido y cuyo exponente se obtiene experimentalmente. Adicionalmente, la reducción en la permeabilidad por efecto de la adsorción de NPs, se puede representar como la relación entre las permeabilidades

efectivas al agua, antes y después de la adsorción de NPs. En el simulador STARS, esta relación es el factor de resistencia residual (RRFT), el cual, también considera las mejoras en la relación de movilidad (M) (Hendraningrat et al., 2021). Por lo tanto, este será un parámetro clave en el ajuste del modelo de simulación.

La reducción de la TI se modela mediante la declaración de datos experimentales de esta en función de la concentración. Por otro lado, el cambio de mojabilidad se modela mediante la declaración de dos juegos de curvas de permeabilidad relativa, el primero es el juego original del medio poroso durante el desplazamiento con salmuera y el segundo, es el correspondiente al desplazamiento con nanofluido. El cambio de mojabilidad por efecto de las nanopartículas se realizará de manera paulatina y dependerá de la concentración de estas en fase acuosa. Por lo tanto, las permeabilidades relativas al agua y al aceite, estarán cambiando entre los dos juegos de curvas, según un interpolador en función del número capilar.

En la Figura 42 se muestran los resultados, experimentales y de simulación, de la producción acumulada de aceite, obtenida para el escenario que considera la inyección de un VP de salmuera, seguido de un VP de nanofluido (0.2 % p/p de NPs de  $SiO_2$ ) y finalmente cuatro VP de salmuera. Los triángulos en color azul, son los datos experimentales obtenidos en laboratorio por Sepehri et al. (2019) y la curva de color verde es la respuesta del modelo de simulación. La línea guinda discontinua representa el VP de nanofluido inyectado después del primer volumen poroso de salmuera. Los datos de los componentes utilizados en la simulación, las curvas de permeabilidad relativa, la tensión interfacial y la isoterma de adsorción, se describieron a detalle en la sección 5.2.



Figura 42. Caso base de la producción acumulada de aceite bajo el esquema de inyección de nanopartículas considerando como mecanismos de EOR el cambio de mojabilidad y la reducción de la TI.

Como se puede observar en la Figura 42, los resultados de la simulación muestran un buen ajuste con los primeros datos reportados por Sepehri et al. (2019), correspondientes al primer bache de agua. Sin embargo, el aumento en la producción por efecto de la inyección de NPs, no sigue la tendencia de los datos experimentales. Este comportamiento implica que se deben analizar y ajustar, algunos de los parámetros del modelo, sobre los cuales se tiene un alto grado de incertidumbre.

### 5.4.1 Análisis de sensibilidad de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyección de NPs, considerando los mecanismos de cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial

A diferencia de los estudios de simulación realizados por Sepehri et al. (2019), donde solo se considera el cambio de mojabilidad por adsorción de NPs, en el presente estudio, también se consideró la alteración de la tensión interfacial. Esto genera que se tengan diferentes parámetros, tales como aquellos pertenecientes a: las propiedades de la nanopartícula y el nanofluido; la forma de las curvas de permeabilidad relativa por inyección de NPs y sus parámetros de interpolación; la adsorción y su efecto en el cambio de porosidad, permeabilidad y tensión interfacial; sobre los cuales se tiene gran incertidumbre y que podrían tener un efecto significativo sobre la producción acumulada de aceite por

efecto de las NPs. Por lo tanto, en esta sección se realiza un análisis de sensibilidad para identificar las variables de mayor impacto en la EOR del presente modelo de simulación.

En la Tabla 17, se muestran los parámetros descritos a continuación, los cuales se consideraron en el análisis de sensibilidad, su valor utilizado del caso base y el intervalo de valores a evaluar. Debido a que en el trabajo de Sepehri et al. (2019) no se proporcionan datos de densidad y viscosidad del nanofluido, los cuales, de acuerdo con lo descrito en la sección 2.2.1, representan una mejora en la movilidad de los fluidos en el medio poroso, se consideró evaluar la incertidumbre de estos parámetros de acuerdo con datos reportados por Hendraningrat et al. (2015). Así mismo, se evaluó el impacto de la densidad de las NPs, tomando como límite inferior, el valor estimado por Cano (2021) de 50  $kg/m^3$ . Por otro lado, se analizó el efecto de los puntos finales y los exponentes de Corey del segundo juego de curvas de permeabilidad relativa, correspondientes al desplazamiento por NPs, sobre la producción acumulada de aceite.

Otro de los parámetros a evaluar, es el número capilar durante y después de la inyección del nanofluido, el cual tiene gran relevancia, ya que es utilizado en el simulador para calcular los parámetros DTRAPW y DTRAPN, mediante los cuales se realiza la interpolación de las curvas de permeabilidad relativa. Los parámetros de interpolación de curvatura WCRV y OCRV, permiten mayor flexibilidad en la interpolación de dos juegos de curvas de permeabilidad relativa al agua y al aceite, respectivamente. El valor predeterminado para estos parámetros es 1, si WCRV es igual a 2, la  $k_{rw}$  interpolada se aproxima más a la  $k_{rw}$  del primer juego, mientras que si WCRV es igual a 0.5, esto significa que el segundo juego de curvas de permeabilidad relativa tiene mayor influencia (STARS, 2016). De manera similar ocurre para el parámetro de interpolación de curvatura OCRV para la  $k_{ra}$ .

Por otro lado, el factor de resistencia residual (RRFT) influye significativamente en el movimiento de los fluidos, debido a la adsorción de las NPs. Adicionalmente, la adsorción máxima, indica la cantidad de NPs disponibles para alterar la TI agua-aceite, y por lo tanto el inicio de la EOR. Finalmente, también se evaluó el efecto del exponente de Carman-Kozeny sobre la producción acumulada de aceite.

Nombre del parámetro	Nombre	Caso base	Límite inferior	Límite superior
Densidad en fase solida de las NPs $[kg/m^3]$	Dens_SPh_NPs	100	50	100
Densidad del agua del nanofluido y de las NPs en fase $[kg/m^3]$	Dens_W_NF	1024	1024	1065
Viscosidad del agua del nanofluido y de las NPs en fase acuosa [ <i>cp</i> ]	Visc_W_NF	0.9966	0.997	1.106
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al aceite del set 2	ExpKro_2	3.4	2.55	4.25
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al agua del set 2	ExpKrw_2	2	1.5	2.5
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al aceite del set 2	Kr_ocw_2	0.909091	0.681818	1.0
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al agua del set 2	Kr_wiro_2	0.12201	0.0915075	0.152513
Saturación de aceite residual al agua del set 2 [1]	So_rw_2	0.2	0.2	0.32
Saturación de agua crítica [1]	Sw_crit_2	0.2	0.2	0.3
Parámetro de interpolación de la fase NO mojante del set 2	DTRAPN_2	-5.0	-5.1999	-4.5
Parámetro de interpolación de la fase mojante del set 2	DTRAPW_2	-5.0	-5.1999	-4.5
Parámetro de cambio de curvatura de la curva de permeabilidad relatividad al aceite del set 2	OCRV_2	1	0.5	2
Parámetro de cambio de curvatura de la curva de permeabilidad relatividad al agua del set 2	WCRV_2	1	0.5	2
Capacidad máxima de adsorción (ADMAX) y nivel de adsorción residual (ADRT) [mole/m³]	AD_MAX_RT	30	25	100
Exponente de la correlación tipo Carmen-Kozeny	СКЕ	3	3	8
Factor de resistencia residual para el componente adsorbente	RRFT_Core	2.0	1	2.5

#### Tabla 18 Parámetros usados en el estudio de análisis de sensibilidad

Después de verificar que la previsibilidad del modelo de superficie de respuesta era correcta, se analizó el gráfico de tornado de la Figura 43, para evaluar la sensibilidad de los parámetros considerados en el estudio. Las barras máximo y mínimo, representan el valor máximo y mínimo obtenidos para la función objetivo (producción acumulada de aceite), de todos los experimentos realizados en el análisis de sensibilidad. De acuerdo con lo descrito en la sección 5.3.1, los parámetros con valores absolutos más altos en la gráfica, se considera que son más sensibles o tienen mayor efecto sobre la producción acumulada de aceite y, por lo tanto, deben ser utilizados para realizar el ajuste histórico. En el presente estudio, los parámetros con mayor efecto son: el factor de resistencia residual, la capacidad máxima de adsorción y la densidad de la fase sólida de las NPs, barras en color verde, azul claro y azul marino de la Figura 43, respectivamente.



Figura 43. Diagrama de tornado resultante del análisis de sensibilidad de la producción acumulada de aceite por desplazamiento con NPs.

5.4.2 Ajuste histórico de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyección de NPs, considerando los mecanismos de cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial

Los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad (SA), proporcionan una referencia de los parámetros con mayor impacto en la producción acumulada de aceite por inyección de NPs. Sin embargo, en el ajuste histórico, se consideraron nuevamente todos los parámetros del SA de la Tabla 17, ya que, a pesar de no tener efecto sobre la función

objetivo, pueden tener un efecto significativo en el perfil de adsorción, porosidad y permeabilidad, después de la inyección del bache de NPs. Adicionalmente, se modificó el intervalo de valores para la saturación de aceite residual ( $S_{orw}$ ), ya que, en la EOR por alteración de mojabilidad, este parámetro usualmente disminuye. A partir de los resultados obtenidos del presente estudio, se obtuvo un modelo de simulación, representativo de los trabajos experimentales de Sepehri et al. (2019), de EOR por medio de NPs, considerando los mecanismos descritos en la sección 5.2.1. En la Figura 44, se muestra la respuesta del mejor ajuste histórico (curva en color verde), obtenido para la producción acumulada de aceite reportada por los autores (triángulos azules). En el modelo de simulación resultante, dicha producción alcanzó un valor de  $4.4 \ cm^3$ , lo cual representa un 42.6% del volumen original de aceite y 6.8% de EOR por efecto de las NPs, con respecto al caso de desplazamiento con salmuera. Estos resultados de simulación, representan un error de 2.3% en la producción acumulada de aceite obtenida experimentalmente por Sepehri et al. (2019), donde se obtuvo 9.1% de EOR por efecto de las NPs.



Figura 44. Ajuste histórico de la producción acumulada de aceite por desplazamiento con NPs.

A diferencia de los datos obtenidos experimentalmente, los resultados de simulación en la producción acumulada de aceite, presentan un retraso en el inicio del incremento de la EOR por efecto de las NPs. Para analizar este comportamiento, en la Figura 45 se muestra la distribución de los principales parámetros involucrados en el desplazamiento por nanopartículas, para el instante en el que termina el bache del nanofluido. Las curvas de color verde olivo y azul marino, representan el comportamiento de la permeabilidad relativa

al aceite y al agua, respectivamente. Las curvas de color verde claro y azul claro, son la saturación de aceite y de agua, respectivamente. La curva en color rojo es la tensión interfacial, mientras que la café es la adsorción de NPs, y la guinda es la fracción mol de NPs en la fase acuosa.

Como se puede observar en la Figura 45, delante del bache de NPs (curva guinda), a una distancia aproximada de 5.3 cm desde la cara de inyección, se observa la formación de un banco de aceite (curva verde claro) que se desplaza hacia la frontera de producción, mientras que la saturación de agua en este frente de desplazamiento disminuye. Este comportamiento se debe a los efectos combinados de reducción de la TI (desde la cara de inyección hasta los 6.5 cm) y al cambio de mojabilidad (aumento de la permeabilidad relativa al aceite y diminución de la permeabilidad relativa al agua), lo cual mejora la movilidad del aceite. Entre los 5.3 y los 6.5 cm, se presenta la disminución de la fracción mol de NP en fase acuosa y el aumento de la TI a su valor original, lo cual ocasiona que el aceite delante del bache de nanofluido, se desplace con menor facilidad. Una vez que termina el bache de nanofluido e inicia la invección de salmuera, la TI delante de los 6.5 cm seguirá disminuyendo, a un ritmo y valor menores, a medida que disminuye la concentración de NPs en fase acuosa debido a la adsorción de estas en el medio poroso. Por lo tanto, para poder desplazar el banco de aceite generado delante del bache de nanofluido, cualitativamente se puede anticipar, que al menos se requiere de un VP. No obstante, la adsorción de NPs en las paredes del medio poroso y su distribución en la interfaz agua aceite, podrían retardar aún más el proceso.



Figura 45. Perfiles de: permeabilidad relativa al agua y al aceite en color azul marino y verde olivo, respectivamente; saturacion de agua y aceite en color azul claro y verde claro, respectivamente; fraccion mole de NPs en la fase agua en color guinda, adsorcion de NPs en color café y tension interfacial en color rojo, para en instnte de tiempo en el que finaliza el bache de NPs, considerando reduccion de la TI y cambio de mojabilidad.

El comportamiento de la producción acumulada de aceite, obtenida mediante el modelo de simulación descrito previamente, es consistente con el análisis de los perfiles de la Figura 45. Sin embargo, dadas las características propias del simulador, al considerar a la TI como mecanismo de EOR, la interpolación de las curvas de permeabilidad relativa se realiza a través del número capilar y, por lo tanto, la fase de la cual se toma la composición de NPs es el agua. Esta restricción, ocasiona que el cambio de mojabilidad sea transitorio, en el bache de NPs (curvas color verde olivo y azul marino), lo cual es inconsistente con la alteración de la mojabilidad por efecto de las NPs reportada en literatura, donde se considera permanente, según los estudios reportados por Al-Anssari et al. (2016). Por otro lado, cualitativamente se observó que el perfil de adsorción de NPs después de inyectar un VP de nanofluido, no coincidía con el obtenido por Sepehri et al. (2019), por lo tanto, la isoterma de adsorción es un parámetro de gran incertidumbre. En la Tabla 18 se muestran los parámetros y su valor resultante para el ajuste histórico de la Figura 44.

Nombre del parámetro	Nombre	Valor caso base	Valor resultante
Densidad en fase solida de las NPs $[kg/m^3]$	Dens_SPh_N Ps	100	100
Densidad del agua del nanofluido y de las NPs en fase acuosa $[kg/m^3]$	Dens_W_NF	1024	1065
Viscosidad del agua del nanofluido y de las NPs en fase acuosa [cp]	Visc_W_NF	0.9966	1.106
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al aceite del set 2	ExpKro_2	3.4	2.992
Exponente de la correlación de Corey de permeabilidad relativa al agua del set 2	ExpKrw_2	2	2.25
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al aceite del set 2	Kr_ocw_2	0.909091	0.951818
Punto final de la curva de permeabilidad relativa al agua del set 2	Kr_wiro_2	0.12201	0.0757211
Saturación de aceite residual al agua del set 2 [1]	So_rw_2	0.2	0.17
Saturación de agua crítica [1]	Sw_crit_2	0.2	0.288
Parámetro de interpolación de la fase NO mojante del set 2	DTRAPN_2	-5.0	-5.199999
Parámetro de interpolación de la fase mojante del set 2	DTRAPW_2	-5.0	-3.549998
Parámetro de cambio de curvatura de la curva de permeabilidad relatividad al aceite del set 2	OCRV_2	1	1
Parámetro de cambio de curvatura de la curva de permeabilidad relatividad al agua del set 2	WCRV_2	1	0.5
Capacidad máxima de adsorción (ADMAX) y nivel de adsorción residual (ADRT) [mole/m <sup>3</sup> ]	AD_MAX_RT	30	35
Exponente de la correlación tipo Carmen-Kozeny	CKE	3	4
Factor de resistencia residual para el componente adsorbente	RRFT_Core	2.0	2.5

## Tabla 19 Valor original y resultante de los parámetros utilizados en el ajuste histórico bajo el escenario de inyección de NPs.

En la Figura 46 se muestran las curvas de permeabilidad relativa resultantes del ajuste histórico bajo el esquema de inyección de NPs. Como se puede observar, el cruce de las curvas se desplazó hacia la derecha, con respecto a las reportadas por los autores. Este comportamiento indica que, después del desplazamiento con NPs, la mojabilidad del núcleo cambia a una condición de fuertemente mojado por agua, ligeramente superior al cambio reportado por Sepehri et al. (2019). Adicionalmente, el aumento del punto final de la curva de permeabilidad relativa al aceite, en conjunto con la disminución de la saturación de aceite residual y del exponente de Carmen-Kozeny para esta curva, permiten que se desplace un mayor volumen de aceite. Por otro lado, la disminución del punto final de la curva de permeabilidad relativa al agua, así como el aumento en la saturación de agua crítica y en el exponente de permeabilidad relativa al agua, limitan el flujo de agua a través del núcleo.



Figura 46. Curvas de permeabilidad relativa reportadas por Sepehri et al. (2019) (líneas continuas) y las resultantes del ajuste histórico (líneas discontinuas), correspondientes a la presencia de NPs (0.2 % p/p).

Adicionalmente, se analizó el perfil de adsorción de NPs y los cambios en porosidad y permeabilidad en el núcleo, para el tiempo correspondiente al final de la inyección del VP de nanofluido. Como se puede observar en la Figura 47, en el trabajo de Sepehri et al. (2019), el perfil de adsorción de NPs en el núcleo, decrece de manera continua desde un valor máximo en la frontera de inyección, hasta un valor de cero, a una distancia de 6.4 *cm* (círculos azules). Por otro lado, en este trabajo, se observa que la roca alcanza su máxima capacidad de adsorción de NPs de  $35 \text{ mol/m}^3$ , desde la frontera de inyección, hasta

aproximadamente los 5.6 *cm*; posteriormente la adsorción disminuye de manera pronunciada hasta cero, a una distancia de 6.9 cm (línea azul).



Figura 47. Perfil de adsorción de NPs en el núcleo después de la inyección de 1 VP de nanofluido, considerando cambio de mojabilidad y reducción de la TI como principales mecanismos de EOR.

La adsorción de NPs en las celdas cercanas a la frontera de inyección, favorecen la alteración de la mojabilidad de la roca, hacia una condición de fuertemente mojada por agua. Sin embargo, la mejora resultante en la mojabilidad, también genera un daño en el medio poroso, reduciendo la porosidad y la permeabilidad, en la vecindad de la frontera de inyección. En la Figura 48 se puede observar que el perfil de porosidad reportado por los autores, tiene una disminución de 2.1% del valor original en la vecindad del pozo productor (círculos azules), la cual aumenta continuamente a lo largo del núcleo, encontrando su valor original a una distancia de 4.3 cm desde la frontera de inyección. De manera similar, en los resultados obtenidos en este trabajo, se observa una disminución de 2.1% en la vecindad de la frontera de inyección (línea azul). A diferencia de los resultados de Sepehri et al. (2019) la disminución en porosidad se mantiene constante a lo largo del núcleo, hasta una distancia aproximada de 5.7 cm desde el pozo inyector, y posteriormente la porosidad se reestablece hasta su condición inicial. Este comportamiento es congruente con el perfil de adsorción obtenido en el presente trabajo. Es importante mencionar que el parámetro de ajuste de este perfil, al menos para el valor en la vecindad del pozo invector, fue la densidad de la fase sólida de las NPs, lo cual es consistente con la Ec. 29. Por lo tanto, a pesar de que la variación de la densidad de la fase sólida de las NPs mantuvo la diferencia de 2.3% en la producción acumulada de aceite, respecto al valor experimental reportado por Sepehri et al. (2019), tuvo un impacto importante sobre el cambio en porosidad por la adsorción de las NPs.



Figura 48. Perfil de porosidad del núcleo después de la inyección de 1 VP de nanofluido, considerando cambio de mojabilidad y reducción de la TI como principales mecanismos de EOR.

El otro cambio importante como consecuencia de la adsorción de NPs, es el daño a la permeabilidad. En la Figura 49 se observa que, de acuerdo con los autores, la permeabilidad disminuyó 6.13 % en la vecindad de la frontera de inyección y aumentó de manera continua a lo largo del núcleo, alcanzando su valor original a 4.3 *cm* desde la frontera de inyección. En este trabajo, se observó la misma disminución en permeabilidad en la vecindad de la frontera de inyección. No obstante, la diferencia obtenida por los autores y este estudio es significativa, y al igual que en el caso de la porosidad, el perfil de permeabilidad conserva la misma tendencia que el perfil de adsorción de la Figura 47. El parámetro para ajustar el perfil de permeabilidad en la vecindad del pozo inyector, fue el exponente de Carmen-Kozeny de la Ec. 30.



Figura 49. Perfil de permeabilidad del núcleo después de la inyección de 1 VP de nanofluido, considerando cambio de mojabilidad y reducción de la TI como principales mecanismos de EOR.

Las diferencias entre los perfiles de adsorción, porosidad y permeabilidad, reportados por los autores y los obtenidos en el presente estudio, se deben principalmente al modelo de adsorción de NPs utilizado. En el simulador STARS, dicha adsorción se modeló mediante la isoterma de Langmuir reportada por Monfared et al. (2016). Por otro lado, el modelo de Sepehri et al. (2019) utilizó la taza neta de pérdida de nanopartículas (Ec. 15), la cual considera adsorción, desorción y atrapamiento, dependientes de los coeficientes experimentales de retención, arrastre y bloqueo, respectivamente.

## 5.5 Simulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyección de NPs en núcleo de carbonato (Sepehri et al. 2019), considerando únicamente el cambio de mojabilidad

A partir de los resultados obtenidos en la sección 5.4 y tomando en cuenta que Sepehri et al. (2019) sólo consideraron el cambio de mojabilidad en sus estudios de simulación, en esta etapa se evalúa la inyección de NPs, tomando en cuenta únicamente al cambio de mojabilidad, como principal mecanismo de EOR por efecto de las NPs (modelo B). La presión de disociación estructural y la disminución de la relación de movilidad, se consideraron igual que en el estudio de la sección 5.4. En el presente modelo, a medida que el nanofluido pasa a través del medio poroso, las NPs no adsorbidas en las paredes de la roca, debido a que ésta alcanzó su máxima capacidad de adsorción, permanecen en suspensión sin tener efecto sobre la TI agua-aceite. Por lo tanto, las NPs no se distribuyen en la interfaz agua-aceite, sino que estas siguen el flujo del nanofluido y se adsorben en zonas del medio poroso donde aún no se ha alcanzado la máxima capacidad de adsorción. Adicionalmente, la interpolación de las curvas de permeabilidad relativa, se realiza a través de una fracción de la capacidad máxima adsorción. Esta modificación permitió mantener el cambio en la mojabilidad (a una condición de fuertemente mojada por agua), después del desplazamiento con nanofluido, lo cual coincide con los datos reportados en literatura de la sección 4.1.

Después de realizar un análisis de sensibilidad, se encontró que el parámetro más sensible sobre la producción acumulada de aceite, fue la adsorción máxima de nanopartículas (ADMAX), la cual se modificó simultáneamente con la adsorción residual, a fin de considerar una adsorción irreversible. El rango de análisis de la ADMAX en este estudio, se modificó desde 90 a 120 *mol/m*<sup>3</sup>, observando que el valor de este parámetro tenía que aumentar, ya que, en este modelo, la EOR por efecto de las NPs, depende de la cantidad de NPs adsorbidas. El otro parámetro que también tuvo efecto sobre la producción acumulada de aceite, fue el factor de resistencia residual (RRFT), el cual representa la reducción en la permeabilidad por efecto de la adsorción de NPs. El rango de estudio del RRFT, se mantuvo, como en el modelo A, entre 1 y 2.5. Por otro lado, aunque la densidad de las NPs y el exponente de Carmen-Kozeny, no tuvieron efecto significativo sobre la producción acumulada, respectivamente.

En la Figura 50, se muestra el mejor ajuste, del modelo que solo considera cambio de mojabilidad, con los datos históricos de producción acumulada de aceite, reportados por Sepehri et al. (2019). Como se observa en la figura, la producción acumulada de aceite obtenida mediante el modelo de simulación, es igual a la reportada por los autores en su trabajo experimental, es decir 9.1% respecto a al desplazamiento con salmuera. Estos resultados muestran que este modelo de simulación, logró capturar cuantitativamente la EOR por efecto de las NPs. Así mismo, se puede observar un buen ajuste del modelo de simulación con los datos experimentales, principalmente en los puntos iniciales y finales. No obstante, el aumento inmediato en la EOR, una vez iniciada la inyección del nanofluido, según los datos reportados por los autores, no se observó en el modelo de simulación, así como tampoco en el modelo de la sección 5.4. Por lo tanto, tomando como referencia los resultados de simulación de Ju et al. (2012) en núcleos de areniscas, se verificó que la recuperación de aceite no mejora inmediatamente después del inicio de la inyección de NPs, sino que, se requiere de al menos un VP de nanofluido inyectado para observar la mejoría en la producción de aceite.



Figura 50. Ajuste histórico de la producción acumulada de aceite por desplazamiento con bache NPs considerando únicamente cambio de mojabilidad.

Para analizar el desfasamiento en el aumento de la producción de aceite descrito previamente, en la Figura 51 se muestran los perfiles de los principales parámetros involucrados en la EOR por NPs, para el tiempo en que finaliza de la inyección de NPs. La permeabilidad relativa al agua y al aceite, son las curvas en color verde olivo y azul marino,

respectivamente. Las saturaciones de agua y aceite se muestran el color verde claro y azul claro, respectivamente. La curva en color guinda es la fracción mol de NPs en fase acuosa y la café es la adsorción de NPs.



Figura 51. Perfiles de: permeabilidad relativa al agua y al aceite en color azul marino y verde olivo, respectivamente; saturacion de agua y aceite en color azul claro y verde claro, respectivamente; fraccion mole de NPs en la fase agua en color guinda, adsorcion de NPs en color café y tension interfacial en color rojo, para el tiempo en el que finaliza el bache de NPs, considerando unicamente el cambio de mojabilidad.

En la Figura 51, se observa que, desde la frontera de inyección hasta los 2.2 cm aproximadamente, donde se ha alcanzado la máxima capacidad de adsorción de NPs  $(90 \ mol/m^3)$ , las permeabilidades relativas al agua y al aceite, son las pertenecientes al desplazamiento con nanofluido. En esta región, los cambios en las permeabilidades relativas y el resultante cambio en la mojabilidad, se conservan de manera permanente, lo cual es consistente con observaciones experimentales de Al-Anssari et al. (2016), teniendo así una mayor movilidad del aceite. Por otro lado, entre los 2.2 y los 3 cm, es donde se presenta la disminución de la adsorción de NPs, desde un valor máximo hasta un valor de cero. En esta zona de transición, se observan cambios importantes en la tendencia de los perfiles de permeabilidades relativas al agua y aceite. Dichos cambios, son consecuencia de que, a medida que disminuye la cantidad de NPs adsorbidas en el medio poroso, el movimiento del agua y el aceite deja de ser gobernado por las cuervas de permeabilidad relativa por nanofluido y comienza a cambiar por el de las permeabilidades relativas originales, según la concentración de NPs adsorbidas. Finalmente, en la zona donde no se

ha alcanzado la máxima capacidad de adsorción, desde los 3 *cm* hasta la frontera de producción, el flujo de fluidos es gobernado por las curvas de permeabilidad relativa originales. Esta situación, ocasiona que, dentro del medio poroso, se desacelere la movilidad del banco de aceite (la saturación de agua disminuye y la de aceite aumenta), el cual se forma delante del bache de NPs, generando así el retraso en el incremento de la producción acumulada de aceite.

En este estudio también se analizó individualmente el perfil de adsorción de NPs, así como los resultantes de porosidad y permeabilidad, para el tiempo en que finaliza la inyección de nanofluido. En la Figura 52, se muestra que, como resultado del aumento en la capacidad máxima de adsorción descrito anteriormente, la adsorción máxima se alcanza hasta una distancia de 2.41 *cm* desde la frontera de inyección, lo cual es significativamente menor respecto al modelo A (Figura 47) donde llegó hasta los 5.6 *cm*. Sin embargo, en este modelo, el perfil de adsorción tampoco sigue de manera precisa la tendencia de los resultados de simulación reportados por Sepehri et al. (2019).







En la Figura 53 se muestra el perfil de porosidad desde la cara de inyección hasta la de producción, para el instante de tiempo en que finaliza la inyección del bache de nanofluido, los círculos son los resultados de simulación reportados por los autores y la línea continua los resultados del presente modelo. Como se puede observar, en ambos casos, el daño en la porosidad por la adsorción de NPs, genera una disminución del 2.1% en la vecindad de

la frontera de inyección. Adicionalmente, la zona donde es más evidente el daño en porosidad, coincide con los datos reportados por los autores. No obstante, en el presente modelo, el daño permanece constante desde la frontera de inyección hasta 2.41 *cm* y posteriormente se restablece rápidamente. A diferencia del modelo A, el daño en la porosidad para este modelo, es más representativo de los resultados reportados por Sepehri et al. (2019), en cuanto a la región donde se presenta dicho daño. Para ajustar el dato de porosidad en la vecindad de la frontera de inyección, en este modelo, la densidad de las NPs aumentó hasta un valor de  $270 kg/m^3$ , sin afectar significativamente la producción acumulada de aceite.



Figura 53. Perfil de porosidad del núcleo después de la inyección de 1 VP de nanofluido, considerando al cambio de mojabilidad como principal mecanismo de EOR.

Con respecto a la permeabilidad, en la Figura 54 se muestran las diferencias entre los resultados obtenidos en el presente modelo de simulación y los obtenidos por los autores. Como se aprecia en dicha figura, la reducción de la permeabilidad en la vecindad de la frontera de inyección obtenida con el modelo B, tiene una reducción de 6.13 % del valor original, lo cual es consistente con los resultados de Sepehri et al. (2019). Así mismo, aunque la zona donde es más evidente el daño, coincide con los resultados reportados por los autores, el daño permanece constante hasta una distancia de 2.41 *cm* desde a cara de inyección, y después se reestablece rápidamente. Por otro lado, a diferencia del modelo A, se observa que el daño en permeabilidad del presente modelo, es más representativo con los datos reportados por los autores para la región donde se presenta el daño. Para ajustar

la disminución de permeabilidad en la frontera de inyección, el exponente de Carmen-Kozeny se modificó ligeramente respecto al modelo A.



Figura 54. Perfil de porosidad después de la inyección de 1 VP de nanofluido.

Aunque los resultados obtenidos en el presente modelo, muestran un mejor ajuste, cuantitativamente y cualitativamente con los datos reportados por Sepehri et al. (2019), respecto al modelo A, el modelado de la adsorción de NPs en STARS, se podría definir mediante el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y variar los parámetros de esta, hasta que el perfil de adsorción del modelo reproduzca los datos de simulación reportados por los autores. De este modo, los perfiles de porosidad y permeabilidad simulados, tendrán un mayor ajuste con los datos reportados por Sepehri et al. (2019), pues como se ha podido observar previamente, estos son gobernados por el perfil de adsorción.

En la Tabla 19, se muestran las principales diferencias en los parámetros de los modelos A y B analizados previamente. La máxima capacidad de adsorción es significativamente menor en el modelo A, lo cual puede deberse a la cantidad de NPs requerida para simular el cambio de mojabilidad y la reducción de la TI de manera simultánea. En el caso de la densidad de las nanopartículas, se observa que en el modelo que solo considera cambio de mojabilidad, se tiene un valor más alto, el cual es necesario para ajustar el cambio en porosidad. Para el exponente de Carmen-Kozeny, los valores son muy similares, lo cual indica que este es un parámetro independiente del modelo utilizado.

Nombre del parámetro	Modelo que considera cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial (modelo A)	Modelo que considera únicamente cambio de mojabilidad (modelo B)
Capacidad máxima de adsorción (ADMAX) y nivel de adsorción residual (ADRT) [ <i>mol/m</i> <sup>3</sup> ]	35	90
Densidad en fase sólida de las NPs $[kg/m^3]$	100	270
Exponente de la correlación tipo Carmen-Kozeny [1]	2.7	2.8

Tabla 20 Diferencias en los parámetros de ajuste de los dos modelos de simulación realizados para reproducir el trabajo experimental de Sepehri et al. (2019).

## 6 Modelado y simulación de inyección de NPs en núcleo de yacimiento naturalmente fracturado mediante el uso del software comercial STARS de CMG

Como se estudió en los capítulos cuatro y cinco, los trabajos experimentales y de simulación reportados, han demostrado que la inyección de nanofluidos de NPs de sílice, mejoran la recuperación de aceite en núcleos de carbonato. Sin embargo, actualmente no se tiene registro de trabajos experimentales o de simulación, sobre el efecto de las NPs de sílice como método de EOR en medios porosos fracturados. Por lo tanto, dada la relevancia de los yacimientos naturalmente fracturados descrita en el capítulo tres y el potencial mostrado por las NPs de sílice en núcleos de carbonato, es de gran interés evaluar el uso de este método de EOR en medios fracturados. En este capítulo se realiza la simulación de la inyección de NPs empleando el núcleo de carbonato de Sepehri et al. (2019) del capítulo cinco y considerando la presencia de una fractura anular. El modelo de simulación estático resultante, representa el núcleo de yacimiento naturalmente fracturado y se definieron como principales mecanismos de EOR al cambio de mojabilidad y la reducción de la TI.

### 6.1 Suposiciones del modelo de simulación del núcleo con fractura anular

A partir de los modelos de simulación creados en el capítulo cinco, se construyó el modelo de simulación del núcleo con fractura anular. Las suposiciones hechas para este modelo, son básicamente las mismas que las descritas en la sección 5.2.1 para reproducir los trabajos experimentales de Sepehri et al. (2019). Además de dichas suposiciones, para el modelo con fractura anular, se consideran dos medios porosos, correspondientes a la matriz y a la fractura. El medio poroso que representa la matriz, conserva las propiedades de modelo ajustado al desplazamiento con salmuera descrito en la sección 5.3.2, mientras que el medio poroso que representa la fractura, tiene valores altos de porosidad y permeabilidad, características propias de una fractura abierta.

### 6.2 Malla de simulación del núcleo con fractura anular

En la Figura 55, se muestra esquemáticamente la representación del núcleo con la presencia de una fractura anular. Las celdas de color azul representan el sistema de matriz, mientras que las celdas en color rojo el sistema de fracturas. Como se puede observar, en la dirección vertical se realizó una distribución logarítmica del tamaño de las celdas, desde las caras de inyección y producción, hacia el centro del núcleo. Así mismo, en la dirección

radial también se realizó una distribución logarítmica de las celdas, quedando la celda más pequeña en contacto con la fractura anular. Esta distribución de las celdas, se realizó con la finalidad de capturar los de manera precisa, los fenómenos involucrados en la EOR por efecto de las nanopartículas.



Figura 55. Malla de simulación del núcleo C26-W2 con presencia de fractura anular.

La malla de simulación está constituida por 58 celdas a lo largo del núcleo y 5 celdas en la dirección radial. En las Tablas 20 y 21 se muestra la distribución y el tamaño de las celdas en la dirección longitudinal y radial, respectivamente. Las demás propiedades de la malla de simulación que representan la matriz, permanecen igual a las de la Tabla 10, mientras que la porosidad de la fractura se definió del 99% y la permeabilidad de 1000 md.
Número de celda	Espesor [cm]
1-4	0.0100
5	0.0100
6	0.0100
7	0.0174
8	0.0312
9	0.0570
10	0.1049
11	0.1940
12-28	0.2500
29-30	0.3254
31-47	0.2500
48	0.1940
49	0.1049
50	0.0570
51	0.0312
52	0.0174
53	0.0100
54	0.0100
55-58	0.0100

Tabla 21 Celdas y su espesor a lo largo del núcleo.

Tabla 22 Celdas y su espesor en la dirección radial del núcleo

Número de celda	Espesor [cm]
1	1.3431
2	0.2465
3	0.0449
4	0.01
5	0.01

Las condiciones de presión inicial y temperatura del núcleo, son  $100 \, psi$  y  $25 \, ^{\circ}C$ , respectivamente. En este modelo, la frontera de inyección se definió en celdas que no pertenecen al medio poroso considerado como la matriz. De este modo, los fluidos inyectados pueden fluir libremente a través de la fractura anular y penetrar en la matriz mediante el proceso de imbibición, representando el comportamiento del flujo de fluidos en un yacimiento naturalmente fracturado. Por otro lado, la frontera de producción se ubicó en celdas que no pertenecen a la matriz, a fin de producir los fluidos provenientes tanto de la matriz, como de la red de fractura. Las condiciones operativas en la frontera de inyección y producción fueron de  $0.2 \, cm^3/min y \, 100 \, psi$ , respectivamente.

## 6.3 Componentes del modelo de simulación

En relación con los componentes requeridos para representar los fluidos que saturan el núcleo (matriz) y la fractura anular, así como los definidos para simular las pruebas de

desplazamiento, se utilizaron los definidos en el modelado de los estudios experimentales de Sepehri et al. (2019) (Tabla 11).

# 6.4 Alteración de permeabilidades relativas y tensión interfacial en fucion de la concentración de NPs

El cambio de mojabilidad de la matriz por efecto de las NPs, de mojada por aceite a mojada por agua, se representa en el modelo de simulación mediante la interpolación de los dos juegos de curvas de permeabilidad relativa reportados por Sepehri et al. (2019). El primero de estos son las curvas originales del núcleo y el segundo es el resultante de la inyección de un volumen poroso (VP) de nanofluido a una concentración de 0.02 cc/cc de nanopartículas de  $SiO_2$  (Figura 34). En el caso de la fractura, no se considera cambio de mojabilidad ya que se supone que está saturada al 100% de agua. El la Figura 56 se muestran las curvas de permeabilidad relativa correspondientes a la fractura a lo largo del eje del núcleo (van Golf-Racht 1982)





En el modelo de simulación, se consideró la reducción de la tensión interfacial agua-aceite a medida que aumenta la concentración de NPs, tal como se muestra en la Figura 36.

## 6.5 Cambio de porosidad y permeabilidad por efecto de la adsorción de NPs

La adsorción de NPs en las paredes del medio poroso matriz, se modeló mediante la isoterma de adsorción tipo Langmuir. Los datos utilizados para la isoterma se obtuvieron de Figura 37, utilizada para reproducir los trabajos experimentales de Sepehri et al. (2019). La

reducción de porosidad es capturada por el simulador STARS al definir un componente sólido capaz de adsorberse, según lo descrito en la sección 5.2.5. En el caso del cambio de permeabilidad, esta se considera en el simulador como una función de la porosidad del fluido, mediante la ecuación tipo Carman-Kozeny (Ec. 30), cuyo exponente característico depende del tipo de roca.

# 6.6 Simulación del desplazamiento con salmuera en el núcleo de carbonato con presencia de fractura anular

Una vez construido el modelo estático de simulación del núcleo con presencia de fractura anular, la siguiente etapa fue simular una prueba de desplazamiento con salmuera como fluido de inyección. En la Figura 57, la línea discontinua en color verde, representa la producción acumulada de aceite, por efecto del desplazamiento con salmuera en el núcleo con la fractura. Como se puede observar, la producción inicial de aceite es mínima, debido a la canalización de la salmuera a través de la fractura, donde el aceite producido se debe principalmente al mecanismo de imbibición espontánea en la vecindad matriz-fractura. Posteriormente, a medida que la fractura se satura de aceite, el gradiente de presión aumenta y por lo tanto la producción de aceite también aumenta, desplazándolo desde la matriz hacia la fractura en la vecindad de la frontera de inyección. Adicionalmente, en la Figura 57 se muestra en círculos rojos, la producción acumulada de aceite por desplazamiento con salmuera sin presencia de fractura. La recuperación acumulada de aceite en el núcleo con presencia de fractura, alcanzó un valor de 2.82 cm<sup>3</sup>, lo cual representa un 27.34% del volumen original de aceite. Este valor es aproximadamente 25% menos de la producción acumulada obtenida sin considerar la presencia de fractura. Estos porcentajes de recuperación son consistentes con los valores reportados por Beliveau et al. (1991) y Aquilera (1999) en YNF durante las etapas de recuperación primaria y secundaria. Por lo tanto, se considera que los resultados obtenidos por desplazamiento con salmuera, en el núcleo con presencia de fractura, son los esperados.



Histórico de producción de núcleo sin fractura (Sepehri et al. 2019)
 Producción acumulada de aceite por desplazamiento con salmuera en núcleo con fractura anular

Figura 57. Producción acumulada de aceite a condiciones estándar por desplazamiento con salmuera. Los círculos rojos son los datos obtenidos experimentalmente por Sepehri et al. (2019) y la curva punteada en color verde son los resultados obtenidos en el núcleo con fractura anular.

6.7 Simulación de la prueba de desplazamiento bajo el esquema de inyección de NPs en núcleo fracturado de carbonato, considerando los mecanismos de cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial

Tomando como modelo base el núcleo con fractura anular en el cual se simuló la inyección de salmuera, descrito previamente, la siguiente etapa consistió en realizar la simulación de inyección de NPs, considerando al cambio de mojabilidad y la reducción de la tensión interfacial como mecanismos de EOR. El escenario consistió en inyectar un VP de salmuera, seguido de un VP de nanofluido de NPs de  $SiO_2$  a una concentración de 0.2 % p/p y finalmente cuatro VP de salmuera.

En la Figura 58, la curva en guinda indica el inicio, la duración y el final del bache de nanofluido, mientras que la curva punteada en color verde olivo, muestra la producción acumulada de aceite bajo el escenario de inyección de nanofluido. La curva verde olivo discontinua (guiones), es la producción acumulada de aceite para el caso donde solo se inyectan seis VP de salmuera. Como se observa en la Figura 58, durante el desplazamiento del primer VP (salmuera) la producción acumulada de aceite sigue el comportamiento descrito en la sección 6.6 y se mantiene hasta poco más de la mitad del bache de nanofluido. Después de este periodo, la producción acumulada de aceite comienza a

incrementar nuevamente por efecto de las NPs. Este comportamiento se debe a que el nanofluido se canaliza a través de la fractura, contactando rápidamente toda la superficie del sistema matiz, lo cual acelera el cambio de mojabilidad y genera una imbibición de agua más fuerte, obteniendo así una mayor recuperación de aceite desde la matriz hacia la fractura. Posteriormente, debido a que la fractura se satura de aceite, el gradiente de presión aumenta y la producción de agua disminuye, debido a que el nanofluido penetra la matriz en la frontera de inyección, lo cual también favorece la producción de aceite.

Los resultados de la simulación, muestran que la producción acumulada de aceite con el esquema de inyección de NPs alcanza  $4.1 \, cm^3$  de aceite, es decir 39.5% de recuperación de aceite. Este valor representa un aumento en el factor de recuperación de 12.2% respecto al desplazamiento con salmuera. Por lo tanto, el estudio de simulación de inyección de NPs en un núcleo fracturado, muestra el potencial de este método de EOR para ser implementado a escala de un YNF.



Figura 58. Producción acumulada de aceite por desplazamiento con NPs en núcleo con fractura

anular

# 7 Conclusiones y recomendaciones

## 7.1 Conclusiones

Las NPs poseen una alta relación área superficial-a-volumen, lo cual las hace altamente reactivas. Durante el transporte de NPs a través del medio poroso, se presentan los fenómenos de adsorción, desorción y bloqueo de las gargantas de poro, resultantes de la interacción nanofluido-aceite-roca. La presencia de estos fenómenos, ha permitido identificar seis mecanismos mediante los cuales se logra aumentar la recuperación de aceite por efecto de NPs: alteración de la mojabilidad, reducción de la tensión interfacial, control de la viscosidad, presión de disociación estructural, taponamiento de la garganta de los poros y prevención de la precipitación de asfaltenos.

Los YNF son sistemas difíciles de caracterizar, de modelar y de predecir de manera precisa, debido al gran contraste de permeabilidades entre los sistemas de matriz y de fracturas, además de las heterogeneidades propias de este tipo de yacimientos. Sin embargo, los YNF poseen más del 60% de las reservas probadas de aceite a nivel mundial, de las cuales solo del 10 al 30 % se pueden recuperar por medio de la recuperación primaria y secundaria. Por lo tanto, se deben emplear métodos de recuperación mejorada apropiados, a fin de extraer el mayor volumen de aceite remanente en el yacimiento.

Evaluar el potencial los métodos de EOR para un YNF mediante pruebas de desplazamiento a nivel de núcleo, es una actividad que rara vez se realiza, debido a la complejidad para caracterizar la red de fracturas o bien conservar las propiedades de esta durante la prueba. No obstante, realizar este tipo de estudios es de gran importancia para comprender y optimizar el método de EOR en medios fracturados, a fin de diseñar y desarrollar pruebas piloto a escala de yacimiento. Por tal motivo, realizar estudios de simulación a escala de núcleo de YNF, con un modelo que capture de manera confiable los principales mecanismos de EOR del método bajo estudio, permite evaluar el efecto de este sobre diferentes propiedades de la red de fracturas.

La recuperación mejorada de aceite observada en los estudios experimentales reportados en literatura por efecto de las nanopartículas, se debe a la combinación de los fenómenos de adsorción, cambio de mojabilidad y reducción de la tensión interfacial, los cuales se aproximaron en el modelo de simulación del presente estudio, a pesar de no contar con un asistente para la configuración de este método de EOR. La razón por la cual la producción de aceite, en los modelos A y B, no incrementó de acuerdo con los resultados experimentales de Sepehri et al. (2019), es que la heterogeneidad del núcleo mencionada por los autores, debe contemplar presencia de fracturas, ya que de acuerdo con el estudio de simulación del núcleo de YNF, la fractura permite que el nanofluido contacte una mayor área superficial del sistema poroso matriz, en menos tiempo, acelerando el efecto de las NPs sobre la recuperación de aceite.

La simulación de la inyección de nanopartículas como método de EOR, en un software comercial que no está diseñado específicamente para este método de recuperación, es un proceso complejo e iterativo, el cual involucra un modelo de simulación apropiado que represente a las nanopartículas, su transporte, adsorción y los cambios resultantes en porosidad y permeabilidad, así como los mecanismos que influyen en el incremento de la recuperación de aceite.

La simulación de estudios de laboratorio de EOR en software comercial o propio, requiere de información completa, veraz y confiable para alimentar al simulador y disminuir las incertidumbres en los parámetros de simulación. De este modo, parámetros críticos como el RRFT utilizado como parámetro de ajuste podrán ser analizados dentro de un rango bien acotado y representativo del método de recuperación bajo estudio.

## 7.2 Recomendaciones

Realizar estudios de simulación de inyección de NPs a escala de yacimiento, considerando un arreglo de pozos inyectores y productores, empleando los modelos de simulación A y B ajustados a los trabajos experimentales de Sepehri et al. (2019). A partir de los resultados obtenidos, realizar estudios paramétricos de las variables más sensibles identificadas en los modelos A y B, a fin de evaluar la incertidumbre de éstos sobre la producción acumulada de aceite a escala de yacimiento.

Realizar estudios paramétricos en el modelo de núcleo fracturado, considerando la variación de las propiedades de la fractura, concentración de las NPs y esquemas de inyección.

Realizar estudios experimentales del efecto de las nanopartículas en el cambio de mojabilidad, la reducción de la tensión interfacial, la adsorción de éstas en las paredes del medio poroso y pruebas de desplazamiento en núcleos de carbonatos de yacimientos de México, candidatos a la aplicación de este método. Como resultado de estos estudios, se podrá generar la información completa para validar/complementar/mejorar los modelos de

simulación e identificar de manera precisa los parámetros más sensibles, así como su rango de incertidumbre, con el objetivo de realizar simulaciones a nivel de yacimiento con menor grado de incertidumbre para la aplicación de una prueba piloto.

## Referencias

Afolabi, R. O. 2019. Enhanced oil recovery for emergent energy demand: challenges and prospects for a nanotechnology paradigm shift. *International Nano Letters* **9** (1): 1—15. https://doi.org/10.1007/s40089-018-0248-0.

Agista, M. 2017. A Literature Review and Transport Modelling of Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery. MS thesis, University of Stavanger, Stavanger, Norway (Spring 2017)

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): 1-29. <u>https://doi.org/10.3390/app8060871</u>.

Aguilera, R. 1995. *Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company.

Aguilera, R. 1998. Geologic aspects of naturally fractured reservoirs. *The Leading Edge*, **17**(12), 1667–1670. <u>https://doi.org/10.1190/1.1437912</u>

Aguilera, R. 1999. Recovery Factors and Reserves In Naturally Fractured Reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **38**(7): 15-18. PETSOC-99-07-DA. <u>https://doi.org/10.2118/99-07-DA</u>

Ahmed, T. and Meehan, N. 2012. Introduction to Enhanced Oil Recovery. In *Advanced Reservoir Management and Engineering*, second edition, Ahmed, T. and Meehan, N., Chapter 6, 567-568. Waltham, MA: Gulf Professional Publishing.

Ahr, Wayne M. 2008. *Geology of Carbonate Reservoirs (The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks)*, first edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Al-Anssari, S., Arif, M., Wang, S. et al. 2018. Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions. *Fuel* **211**: 405–414. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.111</u>.

Al-Anssari, S., Barifcani, A., Wang, S. et al. 2016. Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid. *Journal of Colloid and Interface Science* **461**: 435–442. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.051</u>.

Alomair, O., Matar, K., and Alsaeed, Y. 2014. Nanofluids Application for Heavy Oil Recovery. SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Adelaide, Australia 14-16 October 2014. SPE-171539-MS. <u>https://doi.org/10.2118/171539-MS</u>

Amedi, H. y Ahmadi, M. 2016. Experimental investigation the effect of nanoparticles on the oil-water relative permeability. *Eur. Phys. J. Plus* **131** (5): 1 — 8. 125. https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16125-4.

Barenblatt, G., Zheltov, Iu. and Kochina, I. 1960. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks [strata]. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics* **24** (5): 1286–1303. <u>https://doi.org/10.1016/0021-8928(60)90107-6</u>.

Bear, J. 1988. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, republication. Mineola, New York: Dover Publications, Inc.

Beliveau, D., Payne, D. A., and Mundry, M. 1991. Analysis of the Waterflood Response of a Naturally Fractured Reservoir. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, TX, 6-9 October. SPE-22946-MS. <u>https://doi.org/10.2118/22946-MS</u>

Bennetzen, M.V., Mogensen, K. 2014. Novel Applications of Nanoparticles for Future Enhanced Oil Recovery. International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malasia, 10–12 Diciembre 2014. IPTC-17857-MS. <u>https://doi.org/10.2523/IPTC-17857-MS</u>.

Bera, A. and Belhaj, H. 2016. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **34**(): 1284–1309. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.023

Bergeron, V. 1999. Forces and structure in thin liquid soap films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**(19), R215–R238. doi:10.1088/0953-8984/11/19/201.

Berre, I., Doster, F. and Keilegavlen, E. 2019. Flow in Fractured Porous Media: A Review of Conceptual Models and Discretization Approaches. *Transport in Porous Media* 130 (1): 215-236. <u>https://doi.org/10.1007/s11242-018-1171-6</u>.

Bhushan, B. 2010. Introduction to Nanotechnology. In *Springer Handbook of Nanotechnology,* tercera edición, Bhushan, B., Cap. 1, pp 1. Heidelberg, Berlin: Springer.

Biryukov, D. and Kuchuk, F. 2012. Transient Pressure Behavior of Reservoirs with Discrete Conductive Faults and Fractures. *Transp Porous Med* **95**(1): 239–268. https://doi.org/10.1007/s11242-012-0041-x Blaskovich F.T., Cain G.M., Sonier F. et al. 1983. A Multicomponent Isothermal System for Efficient Reservoir Simulation. Presented at the SPE Middle East Oil Technical Conference and Exhibition, Manama, Bahrain, 14-17 March. SPE-11480-MS. https://doi.org/10.2118/11480-MS.

Bourbiaux, B., Fourno, A., Nguyen, Q.-L. et al. 2016. Experimental and Numerical Assessment of Chemical Enhanced Oil Recovery in Oil-Wet Naturally Fractured Reservoirs. *SPE Journal* **21** (3): 706–719. SPE-169140-PA. <u>https://doi.org/10.2118/169140-PA</u>.

Bratton, T., Canh, D., Nguyen, V., Gillespie, P. et al. 2006. La Naturaleza de los Yacimientos Naturalmente Fracturados. *Oilfield Review*: 10.

Camacho, V. R., Vasquez C. M., Castrejon, A. R. et al. 2005. Pressure Transient and Decline Curve Behaviors in Naturally Fractured Vuggy Carbonate Reservoirs. *SPE Reservoir Evaluation* & *Engineering* **8** (02): 95-112. SPE-77689-PA. https://doi.org/10.2118/77689-PA.

Chai, Z., Yan, B., Killough, J. E. et al. 2018. An efficient method for fractured shale reservoir history matching: The embedded discrete fracture multi-continuum approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **160**: 170–181. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.055.

Chamsa-ard, W., Brundavanam, S., Fung, C. et al. 2017. Nanofluid Types, Their Synthesis, Properties and Incorporation in Direct Solar Thermal Collectors: A Review. *Nanomaterials* **7** (6): 1—30.131. <u>https://doi.org/10.3390/nano7060131</u>.

Cheraghian, G. and Hendraningrat, L. 2016a. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: effects of nanoparticles on interfacial tension. *International Nano Letters*, **6**(2), 129–138. <u>https://doi.org/10.1007/s40089-015-0173-4</u>

Cheraghian, G., and Hendraningrat, L. 2016b. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *International Nano Letters*, **6**(1), 1–10. <u>https://doi.org/10.1007/s40089-015-0170-7</u>

Choi, S. U. S. 2009. Nanofluids: From Vision to Reality Through Research. *Journal of Heat Transfer*, **131**(3): 1—9. 033106. doi:10.1115/1.3056479.

Choi, S.U.S., and Eastman, J.A. 1995. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. International mechanical engineering congress and exhibition, San Francisco, CA (United States), 12-17 Nov 1995. W-31109-ENG-38.

Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M. et al. 2008. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media. *Ecotoxicology* **17**: 326–343. 3 DOI 10.1007/s10646-008-0213-1.

Committee on Fracture Characterization and Fluid Flow, National Research Council. 1996. *Rock Fractures and Fluid Flow: Contemporary Understanding and Applications*. Washington, DC: The National Academies Press.

Das, S.K., Choi, S.U.S., Yu, W. et al. 2008. *Nanofluids: Science and Technology*, first edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Dershowitz, W. S., La Pointe, P. R. and Doe, T. W. 2004. Advances in Discrete Fracture Network Modeling. Proceedings of the US EPA/NGWA Fractured Rock Conference, Portland, Maine, USA, 13–15 September, 882–894.

Dominguez, G., Fernando, S., and Chilingarian, G. 1992. Simulation of Carbonate Reservoirs. In *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis*, Part I, Chilingarian, G., Mazzullo, S., Rieke, H. et al., Chapter 12, 543–588. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.

Donaldson, E. and Alam, W. Wettability and production. In *Wettability*, first edition, Donaldson, E. and Alam, W., Chapter 3, 150-151. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.

El-Amin, M.F., Kou, J. and Sun, S. 2017. Discrete-fracture-model of multi–scale timesplitting two–phase flow including nanoparticles transport in fractured porous media. *Journal of Computational and Applied Mathematics* **333** (22): 327-349. S0377-0427(17)30568-X. <u>https://doi.org/10.1016/j.cam.2017.11.008</u>. (Preprint; posted 2 october 2017).

El-Diasty,A.B. 2015. The Potential of Nanoparticles to Improve Oil Recovery in Bahariya Formation, Egypt: An Experimental Study. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malasia, 11–13 Agosto 2015. SPE-174599-MS. https://doi.org/10.2118/174599-MS.

132

Escobar, F. 2004. Propiedades Físicas del Medio Poroso. En *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*, primera edición, Escobar, F., Cap. 2, 105-106. Neiva, Huila: Universidad Surcolombiana.

Farhad, T. 2008. *Development of an Implicit Full-Tensor Dual Porosity Compositional Reservoir Simulator*. PhD Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, Texas (December 2008).

Fernø, M. 2012. Enhanced Oil Recovery in Fractured Reservoirs. In *Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites*, first edition, Romero-Zeron, L. Chapter 4, 89-110. Rijeka, Croatia: InTech.

Firoozabadi, A. 2000. Recovery Mechanisms in Fractured Reservoirs and Field Performance. *J Can Pet Technol* **39** (11): 13–17. PETSOC-00-11-DAS. https://doi.org/10.2118/00-11-DAS

Flemisch, B., Berre, I., Boon, W. et al. 2018. Benchmarks for single-phase flow in fractured porous media. *Adv. Water Resour.* **111**: 239–258. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.10.036.

Fyen, W., Holsteyns, F., Bearda, T. et al. 2015. A Detailed Study of Semiconductor WaferDrying. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Vol. 1, 2nd Edition, Kohli,R., and Mittal, K., Chap. 19, 802-804. Waltham, MA: William Andrew

Gallardo, E. 2012. *Modelo de Flujo por Imbibición en Yacimientos Fracturados*. BSE thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México (2012).

Garbin, V., Crocker, J. and Stebe, K. 2012. Nanoparticles at fluid interfaces: Exploiting capping ligands to control adsorption, stability and dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science* **387** (1): 1–11. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.047</u>.

Geiger, S., Matthäi, S., Niessner, J. et al. 2009b. Black-Oil Simulations for Three-Component, Three-Phase Flow in Fractured Porous Media. *SPE J.* **14** (02): 338–354. SPE-107485-PA. <u>https://doi.org/10.2118/107485-PA</u>.

Geiger-Boschung, S., Huangfu, Q., Reid, F. et al. 2009a. Massively Parallel Sector Scale Discrete Fracture and Matrix Simulations. Presented at the SPE Reservoir Simulation Symposium, The Woodlands, Texas, 2–4 February. SPE-118924-MS. https://doi.org/10.2118/118924-MS. Gholinezhad, J., Fianu, J. S., and Galal Hassan, M. 2018. *Challenges in Modelling and Simulation of Shale Gas Reservoirs*, first edition. Cham, Switzerland: Springer Briefs in Petroleum Geoscience & Engineering.

Gilman, J. R. and Kazemi, H. 1988. Improved Calculations for Viscous and Gravity Displacement in Matrix Blocks in Dual-Porosity Simulators. *Journal of Petroleum Technology* **40** (01): 60–70. SPE-16010-PA. <u>https://doi.org/10.2118/16010-PA</u>.

Giraldo, J., Benjumea, P., Lopera, S. et al. 2013. Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids. *Energy & Fuels* **27**(7): 3659– 3665. <u>https://doi.org/10.1021/ef4002956</u>

Gruesbeck, C. and Collins, R.E. 1982. Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **22** (6): 847–856. SPE-8430-PA. <u>https://doi.org/10.2118/8430-PA</u>.

Hendraningrat, L. 2015. Unlocking the Potential of Hydrophilic Nanoparticles as Novel Enhanced Oil Recovery Method: An Experimental Investigation. Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.

Hendraningrat, L. and Torsaeter, O. 2014. Understanding Fluid-Fluid and Fluid-Rock Interactions in the Presence of Hydrophilic Nanoparticles at Various Conditions. SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Adelaide, Australia, 14-16 October. SPE-171407-MS. <u>https://doi.org/10.2118/171407-MS</u>

Hendraningrat, L., Li, S. and Torsaeter, O. 2013b. Effect of Some Parameters Influencing Enhanced Oil Recovery Process using Silica Nanoparticles: An Experimental Investigation. Presented at the SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, 16-18 September. SPE-165955-MS. https://doi.org/10.2118/165955-MS

Hendraningrat, L., Li, S., y Torsæter, O. 2013a. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **111**: 128–138. <u>https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.003</u>.

Hidayati, D., Chen, H.-Y., and Teufel, L. 2000. The Reliability of Permeability Anisotropy Estimation From Interference Testing of Naturally Fractured Reservoirs. Presented at the SPE International Petroleum Conference and Exhibition, Villahermosa, Mexico, 1—3 February. SPE-59011-MS. <u>https://doi.org/10.2118/59011-MS</u>

Hill, A. C. and Thomas, G. W. 1985. A New Approach for Simulating Complex Fractured Reservoirs. Presented at the SPE Middle East Oil Technical Conference and Exhibition, Bahrain, 11–14 March. SPE-13537-MS. <u>https://doi.org/10.2118/13537-MS</u>.

Hirasaki, G. 1991. Wettability: Fundamentals and Surface Forces. *SPE Formation Evaluation*, **6**(2), 217–226. SPE-17367-PA. <u>https://doi.org/10.2118/17367-PA</u>.

Hocott, C.R. 1939. Interfacial Tension between Water and Oil under Reservoir Conditions. *Transactions of the AIME* **132**(1): 184–190. <u>https://doi.org/10.2118/939184-G</u>

Ilyas S.U., Pendyala R., and Marneni N. 2017. Stability of Nanofluids. In *Engineering Applications of Nanotechnology*, first edition, Korada, V., Hisham B Hamid, N., Cap. 1, 1—9. Cham, Suiza: Springer

Islam, M.1994. Role of asphaltenes on oil recovery and mathematical modeling of asphaltene properties. In *Asphaltenes and asphalts*, first edition, Yen, T. and Chilingarian, G., Chapter 11, 249-294. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.

Jiang, J. and Younis, R. M. 2016. Hybrid Coupled Discrete-Fracture/Matrix and Multicontinuum Models for Unconventional-Reservoir Simulation. *SPE Journal* **21** (03): 1009–1027. SPE-178430-PA. <u>https://doi.org/10.2118/178430-PA</u>.

Johns, R., Yuan, H., and Dindoruk, B. 2004. Quantification of Displacement Mechanisms in Multicomponent Gasfloods. *SPE Journal* **9** (03): 314–321. SPE-88999-PA. <u>https://doi.org/10.2118/88999-PA</u>

Ju, B. and Fan, T. 2009. Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. *Powder Technology* **192** (2): 195-202. <u>https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.12.017</u>.

Ju, B., Dai, S., Luan, Z. et al. 2002. A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. Presented at the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, Australia, 8–10 October. SPE 77938. <u>https://doi.org/10.2118/77938-MS</u>.

Ju, B., Fan, T. and Li, Z. 2012. Improving water injectivity and enhancing oil recovery by wettability control using nanopowders. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **86** (20): 206 – 216. <u>https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.03.022</u>.

Ju, B., Fan, T., and Ma, M. 2006. Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles. *CHINA PARTICUOLOGY* **4** (1): 41 – 46. <u>https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60232-2</u>.

Karimi, A., Fakhroueian, Z., Bahramian, A. et al. 2012. Wettability Alteration in Carbonates using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications. *Energy & Fuels* **26**(2): 1028–1036. <u>https://doi.org/10.1021/ef201475u</u>

Kasiri, N. and Bashiri, A. 2011. Wettability and Its Effects on Oil Recovery in Fractured and Conventional Reservoirs. *Petroleum Science and Technology* **29**(13): 1324–1333. <u>https://doi.org/10.1080/10916460903515540</u>

Kazemi, H., Merrill, L. S., Porterfield, K. L. et al. 1976. Numerical Simulation of Water-Oil Flow in Naturally Fractured Reservoirs. *SPE J.* **16** (06): 317–326. SPE-5719-PA. <u>https://doi.org/10.2118/5719-PA</u>.

Kazemzadeh, Y., Eshraghi, S., Kazemi, K. et al. 2015. Behavior of Asphaltene Adsorption onto the Metal Oxide Nanoparticle Surface and Its Effect on Heavy Oil Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**(1), 233–239. <u>https://doi.org/10.1021/ie503797g</u>

Khelifa, C., Zeddouri, A. and Djabes, F. 2014. Influence of Natural Fractures on Oil Production of Unconventional Reservoirs. *Energy Procedia* 50: 360–367. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.043

Khilar, K.C.; Fogler, H.S. 1998.Colloidally Induced Release of Fines in Porous Media. En *Migrations of Fines in Porous Media*, primera edición, Fogler, H.S., Capitulo 3, 29--59. Berlin, Alemania: Springer Science & Business Media.

Kondiparty, K., Nikolov, A., Wu, S. et al. 2011. Wetting and Spreading of Nanofluids on Solid Surfaces Driven by the Structural Disjoining Pressure: Statics Analysis and Experiments. *Langmuir*, **27**(7), 3324–3335. <u>https://doi.org/10.1021/la104204b</u>.

Kuchuk, F., Biryukov, D., and Fitzpatrick, T. 2015. Fractured-Reservoir Modeling and Interpretation. *SPE Journal* **20** (05): 0983–1004. SPE-176030-PA. <u>https://doi.org/10.2118/176030-PA</u>

Kumar, S., Yen, T., Chilingarian, G. et al. 1989. Alkaline Flooding. In *Enhanced Oil Recovery Il processes and operations,* first edition, Donaldson, E., Chilingarian, G. and Yen, T. Chap.
9, 260-262. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.

Lake, L. 1989. *Enhanced Oil Recovery*, first edition. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall Editorial.

Lazo, J.C., Navarro, A.E., Sun-Kou, M.R. et al. 2008. Síntesis y Caracterización de Arcillas Organofílicas y su Aplicación como Adsorbentes del Fenol. Rev Soc Quím Perú **74** (1): 3-19

Lemonnier, P. and Bourbiaux, B. 2010. Simulation of Naturally Fractured Reservoirs. State of the Art. Part 1 Physical Mechanisms and Simulator Formulation. *Oil & Gas Science and Technology*. **65** (2): 239–262. <u>https://doi.org/10.2516/ogst/2009066</u>

Li, S., Hendraningrat, L. and Torsaeter, O. 2013. Improved Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanoparticles Suspension: 2-Phase Flow Experimental Studies. International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, 26–28 March. IPTC-16707-MS. https://doi.org/10.2523/IPTC-16707-MS.

Lorenz, J. and Cooper, S. 2020. *Applied Concepts in Fractured Reservoirs*, first edition. Chichester, UK: John Wiley and Sons Ltd.

Lyons, W., Plisga, G. and Lorenz, M. 2015. Reservoir Engineering. In *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*, Third Edition, Lyons, W., Plisga, G. and Lorenz, M., Chap. 5, 5-1— 5-37. Waltham, MA: Gulf Professional Publishing.

Maghzi, A., Kharrat, R., Mohebbi, A. et al. 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. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.017</u>

Manrique, E., Muci, V. and Gurfinkel, M. 2006. EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. Presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 22—26 April. SPE-100063-MS. https://doi.org/10.2118/100063-MS.

McClure, M. W. and Horne R. N. 2013. *Discrete Fracture Network Modeling of Hydraulic Stimulation: Coupling Flow and Geomechanics*, first edition. New York: Springer

Mercado, M., Martinez, B., Asadi, M. and Casas, D. 2005. Gasflood-Flow Pattern Evaluation: Mesozoic Chiapas-Tapasco Basin Field Revisited. Presented at the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, Brazil, 20 – 23 June. SPE-93241-MS. <u>https://doi.org/10.2118/93241-MS</u>

Moedano, D. y Camacho, R. 2022. Simulación de la inyección de nanopartículas como método de EOR en un núcleo de yacimiento naturalmente fracturado. Presentado en la sesión: Sistemas Energéticos Convencionales, InterPore Capítulo México, RACMI 2022 en línea, 17-18 Marzo.

Moedano, D., Camacho, R., Cano, E., Calderón, A. y Bustamante, D. 2022. Simulación de inyección de nanopartículas como método de EOR en un yacimiento carbonatado de México. Presentado en el CMP 2022, Villahermosa, Tabasco, 6-9 Julio. CMP2022\_256.

Moeinzadeh, S., Jabbari, E. 2017. Nanoparticles and Their Applications. In *Springer Handbook of Nanotechnology,* cuarta edición, Bhushan, B., Cap. 11, pp 335,348-349. Heidelberg, Berlin: Springer.

Narr, W., Schechter, D., Thompson, L. 2006. *Naturally Fractured Reservoir Characterization*, first edition. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers

Nassar, N., Hassan, A. and Pereira-Almao, P. 2011. Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **25**(4), 1566–1570. <u>https://doi.org/10.1021/ef2001772</u>

Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z. et al. 2015. Comparative Study of Using Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery: Wettability Alteration of Carbonate Rocks. *Energy & Fuels*, **29** (4), 2111–2119. <u>https://doi.org/10.1021/ef5024719</u>.

Nelson, R.A. 2001. *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Huston, Texas: Gulf Professional Publishing.

Ogolo N., Olafuyi O. y Onyekonwu M. 2012. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, 8-11, SPE 160847.

P. Padmaja and Harnish Soni, 2019. *Nanofluids:* Preparation Methods and Challenges in Stability. In *Nanofluids and Their Engineering Applications*. first Edition, Subramanian, K.;
Rao, T. and Balakrishnan, A., Cap. 1, 3. Boca Ratón, Florida: Taylor & Francis Group.

Pallav, S. 2003. *New Transfer Functions for Simulation of Naturally Fractured Reservoirs with Dual Porosity Models.* MC Thesis, Stanford University, Stanford, California (May 2003).

Pichery, C. (2014). Sensitivity Analysis. *Encyclopedia of Toxicology,* Third Edition: 236-237. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00431-0 Pola, J., Geiger, S., Mackay, E. et al. 2019. The Impact of Micro- and Meso-Scale Heterogeneities on Surfactant Flooding in Carbonate Reservoirs. Presented at the SPE Europec featured at 81st EAGE Conference and Exhibition, London, England, UK, 3-6 June. SPE-195557-MS. <u>https://doi.org/10.2118/195557-MS</u>.

Pye, D. 1964. Improved Secondary Recovery by Control of Water Mobility. *Journal of Petroleum Technology*, **16**(8): 911–916. <u>https://doi.org/10.2118/845-PA</u>

Rangel, E. 2012. El Futuro de la Producción de Aceite en México: Recuperación Avanzada y Mejorada IOR-EOR. Documento Interno, CNH, México (2012).

Rangel, E. 2015. *IOR-EOR Una Oportunidad Histórica para México*. PHD Especialidad, Academia de Ingeniería México, Centro Histórico, CDMX (Febrero 2015).

Roco, M.C. 2007. National Nanotechnology Initiative — Past, Present, Future. In *Handbook of NANOSCIENCE, ENGINEERING, and NANOTECHNOLOGY,* segunda edición, William, A. G. III., Donald, W.B., Sergey, E.L., Gerald, J.I., Capítulo 3, 3.1-3.3. Boca Ratón, Florida: Taylor & Francis Group.

Rosen, M. J. 2004. *Surfactants and interfacial phenomena*, third edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. et al. 2014. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Second Edition. San Diego, CA/ USA: Elsevier.

Roustaei, A. and Bagherzadeh, H. 2015. Experimental investigation of SiO2 nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, **5** (1): 27–33. <u>https://doi.org/10.1007/s13202-014-0120-3</u>.

Roustaei, A., Moghadasi, J., Bagherzadeh, H. et al. 2012. An Experimental Investigation of Polysilicon Nanoparticles' Recovery Efficiencies through Changes in Interfacial Tension and Wettability Alteration. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 12–14 June. SPE 156976. https://doi.org/10.2118/156976-MS.

Safari, M. and Jamialahmadi, M. 2013. Effect of polysilicon nanoparticles on enhanced oil recovery in Iranian oil reservoir. *International Journal of Nano Dimension* **3** (3): 199-205. <u>https://dx.doi.org/10.7508/ijnd.2012.03.005</u>. Safari, M., Golsefatan, A., Rezaei, A. et al. 2015. Simulation of Silica Nanoparticle Flooding for Enhancing Oil Recovery. *Petroleum Science and Technology* **33** (2): 152–158. <u>https://doi.org/10.1080/10916466.2014.945597</u>.

Salehi, M., Johnson, S., and Liang, J. 2008. Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs. *Langmuir* **24** (24): 14099–14107. <u>https://doi.org/10.1021/la802464u</u>

Samaniego, F. and Cinco-Ley, H. 2009. Naturally Fractured Reservoirs. In *Transient Well Testing*, first edition, Kamal, M., Chapter 10, 221-275. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers.

Sandiford, B.B. 1964. Laboratory and Field Studies of Water Floods Using Polymer Solutions to Increase Oil Recoveries. *Journal of Petroleum Technology*, **16**(8), 917–922. <u>https://doi.org/10.2118/844-PA</u>

Satter, A. and Iqbal, G. 2016. Waterflooding and waterflood surveillance. In *Reservoir Engineering: The Fundamentals, Simulation, and Management of Conventional and Unconventional Recoveries, first edition,* Satter, A. and Iqbal, G., Chapter 16, 296-297. Waltham, MA: Gulf Professional Publishing.

Schlumberger. 2007. Carbonate reservoirs: Meeting unique challenges to maximize recovery. Schlumberger Market Analysis.

Sepehri, M., Moradi, B., Emamzadeh, A. et al. 2019. Experimental study and numerical modeling for enhancing oil recovery from carbonate reservoirs by nanoparticle flooding. *Oil* & *Gas Science and Technology - Revue IFP Energies Nouvelles* **74** (5): 1-16. https://doi.org/10.2516/ogst/2018080.

Sharma, M. and Shah, D. 1989. Use of Surfactants in Oil Recovery. In *Enhanced Oil Recovery II processes and operations,* first edition, Donaldson, E., Chilingarian, G. and Yen, T. Chap. 10, 260-262. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.

Sheng, James J. 2011. *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*, first edition. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier

Singh, R. and Mohanty, K. 2016. Foams With Wettability-Altering Capabilities for Oil-Wet Carbonates: A Synergistic Approach. *SPE J.* 21 (04), 1126–1139. SPE-175027-PA. https://doi.org/10.2118/175027-PA. Sun, X., Zhang, Y., Chen, G. et al. 2017. Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. *Energies* **10**(3): 1--33. 345. <u>https://doi.org/10.3390/en10030345</u>

Tarahhom, F. 2008. *Development of an Implicit Full-Tensor Dual Porosity Compositional Reservoir Simulator.* PhD Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, Texas (December 2008).

Tarboush, B. and Husein, M. 2012 Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **378**(1): 64–69. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.016</u>

Thomas, L. K., Dixon, T. N. and Pierson, R. G. 1983. Fractured Reservoir Simulation. *SPE J.* **23** (01): 42–54. SPE-9305-PA. <u>https://doi.org/10.2118/9305-PA</u>.

Tiab, D. and Donaldson, E. 2004. *Petrophysics (Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties)*, second edition. Burlington, Massachusetts: Gulf Professional Publishing.

Tiab, D. and Donaldson, E. 2015. Reservoir characterization. In *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties,* fourth edition, Tiab,D. and Donaldson, E., Chapter 10, 593-595. Waltham, MA: Gulf Professional Publishing.

Tiab, D. and Donaldson, E. 2016. Naturally Fractured Reservoirs. In *Petrophysics. Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*, fourth edition, Tiab, D. and Donaldson, E., Chapter 8, pages 415–481. Waltham, MA: Gulf Professional Publishing.

Tupayachi, R. 2019. *Convección de Marangoni en Ondas Químicas: efectos del inhibidor y activador*. MS tesis, Pontifica Universidad Católica de Perú, Lima, Perú (2019)

Van Golf-Racht, T.D. 1982. *Fundamentals of Fractured Reservoir Engineering*, First edition. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Vasilev, I., Alekshakhin, Y. and Kuropatkin, G. 2016. Pressure Transient Behavior in Naturally Fractured Reservoirs: Flow Anaysis. SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition, Astana, Kazakhstan, 1-3 November 2016. SPE-182562-MS. https://doi.org/10.2118/182562-MS. Vollath, D. 2013. Nanoparticles – Nanocomposites. In *Nanoparticles – Nanocomposites – Nanomaterials: An Introduction for Beginners*, primera edición, Vollath, D., Cap. 2, 7-13. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

Warren, J. E. and Root, P. J. 1963. The Behavior of Naturally Fractured Reservoirs. *SPE J.* **3** (03): 245–255. SPE-426-PA. <u>https://doi.org/10.2118/426-PA</u>.

Wennberg, O., Casini, G., Jonoud, S. et al. 2016. The characteristics of open fractures in carbonate reservoirs and their impact on fluid flow: a discussion. *Petroleum Geoscience* **22**(1): 91-104. <u>https://doi.org/10.1144/petgeo2015-003</u>

Wichlab.com. 2022. Size-comparison-Bio-nanoparticles nanometer scale comparison nanoparticle size comparison nanotechnology chart ruler. *Wichlab.com*, December 2010, <u>https://www.wichlab.com/nanometer-scale-comparison-nanoparticle-size-comparison-nanotechnology-chart-ruler-2/</u> (accessed 09 June 2022)

Wu, Y.-S., Di, Y., Kang, Z. et al. 2011. A multiple-continuum model for simulating singlephase and multiphase flow in naturally fractured vuggy reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **78** (1): 13-22. <u>https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.05.004</u>.

Yen, T. and Chilingarian, G.1994. *Asphaltenes and asphalts*, first edition. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.

Yousefvand, H. and Jafari, A. 2015. Enhanced Oil Recovery Using Polymer/nanosilica. *Procedia Materials Science*, **11**(), 565–570. <u>https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.068</u>

Yu, W., and Xie, H. 2012. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, **2012**: 1–17. 435873. doi:10.1155/2012/435873.

Zeyghami, M., Kharrat, R. and Ghazanfari, M. 2014. Investigation of the Applicability of Nano Silica Particles as a Thickening Additive for Polymer Solutions Applied in EOR Processes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **36**(12), 1315-1324. <u>https://doi.org/10.1080/15567036.2010.551272</u>

Zhang, T. 2012. *Modeling of Nanoparticle Transport in Porous Media*. PhD Thesis, University of Texas, Austin, Texas (August 2012).

## **Apéndices**

### Apéndice A

A continuación, se detalla el modelo de Ju et al. 2012, el cual es el más general y constituye la base para determinar el transporte de NPs en medios porosos. En el modelo se realizaron las siguientes consideraciones: (1) El flujo es en condiciones isotérmicas, (2) La arenisca y los fluidos son compresibles, (3) El medio poroso es heterogéneo, (4) El flujo de fluidos en el medio poroso sigue la Ley de Darcy, (5) La fuerza gravitacional es considerada, (6) La viscosidad y la densidad del aceite y el agua son constantes y son fluidos Newtonianos. En primer lugar, ya que el flujo de fluidos en medios porosos sigue la Ley de Darcy, las ecuaciones que gobiernan el flujo multifásico ligeramente compresible de fluidos Newtonianos, son:

$$\nabla \cdot \left(\frac{k \cdot k_{rw}}{B_w \cdot \mu_w} \nabla \Phi_w\right) + q_w = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi \cdot S_w}{B_w}\right)$$
A.1

$$\nabla \cdot \left(\frac{k \cdot k_{ro}}{B_o \cdot \mu_o} \nabla \Phi_o\right) + q_o = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi \cdot S_o}{B_o}\right)$$
A.2

Donde  $\Phi_o$  y  $\Phi_w$  están definidas como:

$$\Phi_o = p_o + \gamma_o \cdot z \tag{A.3}$$

$$\Phi_w = p_w + \gamma_w \cdot z = p_o + p_{cwo} + \gamma_w \cdot z \tag{A.4}$$

Donde *t* es el tiempo,  $\phi$  es la porosidad del medio poroso, *k* es la permeabilidad absoluta,  $k_r$ , *B*,  $\mu$ , *q*, *S*, y *p* son la permeabilidad relativa, el factor de volumen, la viscosidad, el gasto de producción o inyección, la saturación y la presión de cada una de las fases (aceite o agua), respectivamente, y  $p_c$  es la presión capilar. Para flujo de las fases aceite y agua, la suma de sus saturaciones es igual a uno.

De acuerdo con las propiedades o el tipo de NP, estas pueden estar presentes ya sea en la fase aceite o en la fase agua. Si se tienen NP hidrofóbicas (HLP), estas se encontrarán presentes en la fase aceite (l = o) y si se tienen NP hidrofílicas (LHP), estas se encontrarán presentes en la fase agua (l = w). Usualmente estas últimas son utilizadas en los procesos de EOR. Debido a que el tamaño de las NP se encuentra en la escala nanométrica, se considera la difusión Browniana. Por lo tanto, la ecuación que describe el transporte de NP en el medio poroso, conocida como la ecuación de convección-difusión-adsorción, es expresada como:

$$\frac{\partial(\phi S_l C_l)}{\partial t} + u_{lx} \frac{\partial C_l}{\partial x} + u_{ly} \frac{\partial C_l}{\partial y} + u_{lz} \frac{\partial C_l}{\partial z} - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \phi S_l D_{lx} \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \phi S_l D_{ly} \frac{\partial C_l}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \phi S_l D_{lz} \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \right] + R_l = 0 \qquad A.5$$

La condición inicial para la Ec. A.5 es:

$$C_l = 0, t = 0 \tag{A.6}$$

La condición de frontera en donde se encuentra el pozo inyector es:

$$C_l = C_{i,iny}$$
 A.7

Donde  $C_l$  es la concentración de NPs en la fase l,  $D_l$  es el coeficiente de dispersión de NPs en la fase l,  $R_l$  es la taza neta de pérdida de NPs en la fase l, y  $C_{i,iny}$  es la concentración de NPs en los fluidos inyectados.

A medida que las NPs son transportadas por el flujo de fluidos dentro del yacimiento, estas pueden adsorberse en las paredes del medio poroso, o bien, quedar atrapadas en las gargantas de los poros. Además, las NPs retenidas en el medio poroso, se pueden desorber o desbloquear por fuerzas hidrodinámicas, y luego posiblemente adsorberse o quedar atrapadas en otras paredes u otras gargantas del medio poroso, respectivamente. Por lo tanto, la taza neta de pérdida de NPs en la fase l de la Ec. A.5, es definida mediante la modificación de Ju et al. (2002) como:

$$R_l = \frac{\partial v_l}{\partial t} + \frac{\partial v_l^*}{\partial t}$$
A.8

Donde  $v_l$  es el volumen de NPs en contacto con la fase *l* adsorbidas en la superficie de los poros por unidad de volumen de roca,  $v_l^*$  es el volumen de NPs en contacto con la fase *l* 

atrapadas en las gargantas de los poros por unidad de volumen de roca, debido a taponamiento o al efecto de puenteo.

De acuerdo con resultados experimentales de Gruesbeck y Collins (1982), el flujo de fluidos dentro del medio poroso tiene una velocidad crítica, por debajo de la cual únicamente puede ocurrir retención de NPs, y por encima de la cual se presentan de manera simultánea la retención y el arrastre de NPs. Ju et al. (2012) presentaron un modelo modificado de Gruesbeck y Collins (1982) para la depositación superficial, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial v_l}{\partial t} = \begin{cases} \alpha_{d,l} u_l C_l & , cuando & u_l < u_{lc} \\ \alpha_{d,l} u_l C_l - \alpha_{e,l} v_l (u_l - u_{lc}) & , cuando & u_l > u_{lc} \end{cases}$$
A.9

La condición inicial de la Ec. A.9 es:

$$v_l = 0, t = 0$$
 A.10

En la Ec. A.9,  $\alpha_{d.l}$  y  $\alpha_{e.l}$  son coeficientes de retención superficial y arrastre de NPs en la fase *l*, respectivamente y  $u_{lc}$  es la velocidad crítica del flujo para que la fase *l* arrastre NPs (Ju et al. 2012).

La ecuación que describe el atrapamiento de NPs en las gargantas de los poros, en la fase *l*, está dada por:

$$\frac{\partial v_l^*}{\partial t} = \alpha_{p.l} u_l C_l \tag{A.11}$$

Donde  $\alpha_{p,l}$  es el coeficiente de bloqueo de la garganta del poro. La condición inicial de la Ec. A.11 es:

$$v_l^* = 0, t = 0$$
 A.12

Mientras las NPs son transportadas en el medio poroso, la adsorción de estas en las paredes de los poros y el bloqueo de las gargantas de los poros, ocasionan cambios en la porosidad y en la permeabilidad del yacimiento. De acuerdo con Ju et al. (2002) la ecuación para calcular los cambios en la porosidad local instantánea es:

$$\phi = \left(\phi_0 - \sum \Delta \phi\right) \tag{A.13}$$

Donde,  $\phi_0$  es la porosidad inicial y  $\sum \Delta \phi$  representa la variación de porosidad por adsorción y desorción de NPs en el medio poroso, la cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\sum \Delta \phi = v_l^* + v_l \tag{A.14}$$

Adicionalmente, Ju et al. (2002) definieron la expresión para calcular los cambios en la permeabilidad local instantánea debido a la adsorción y bloqueo de NPs en el medio poroso, como:

$$k = k_0 [(1 - f)k_f + f\phi/\phi_0]^n$$
 A.15

Donde  $k_0$  es la permeabilidad inicial,  $k \neq \phi$  son la permeabilidad y la porosidad locales instantáneas del medio poroso, respectivamente,  $k_f$  es una constante para la filtración de fluidos permitida por los poros taponeados, y *f* es la fracción del área de sección transversal original abierta al flujo, definida mediante la siguiente ecuación (Ju et al. 2002):

$$f = 1 - \alpha_{fe} v_l^* \tag{A.16}$$

Donde  $\alpha_{fe,l}$  es el coeficiente de eficiencia de flujo para las NPs (Ju et al. 2002, El-Amin et al. 2013).

Como resultado de la presencia de NPs en los fluidos dentro del medio poroso, la presión capilar puede cambiar debido a la alteración de la tensión interfacial, lo cual afectará los comportamientos de flujo multifásico dentro del medio porosos (Ju et al. 2012). Para un sistema de dos fases, la presión capilar para un tubo delgado ideal con diámetros iguales se expresa como:

$$p_c = \frac{2 \cdot \sigma_{wo} \cdot \cos(\theta)}{r}$$
 A.17

Donde  $\sigma_{wo}$  es la tensión interfacial entre las fases mojante y no mojante,  $\theta$  es el ángulo de contacto y r es el radio del tubo capilar. Durante la inyección de NPs como método de EOR, la presencia de las NPs en los fluidos ocasionará cambios en la tensión interfacial ( $\sigma$ ), y la adsorción de las NPs en las paredes de los poros ocasionará cambios en el ángulo de contacto ( $\theta$ ) debido al cambio de mojabilidad. Por lo tanto, la tensión interfacial se puede considerar como función de la concentración de NPs en el fluido, y el ángulo de contacto como función de la retención de NPs en las paredes de los poros. Por otro lado, la presión capilar de un medio poroso se obtiene mediante experimentos de inyección de mercurio y se considera como función de la saturación de la fase mojante, si la mojabilidad no cambia. Teniendo esto en cuenta y considerando la alteración de la medio poroso, la presión capilar se puede considerar como (Ju et al. 2012):

$$p_c = f(S_w, C_l, v_l^* + v_l)$$
 A.18

Como ya se ha mencionado, la adsorción de NPs en las paredes de los poroso genera el cambio de mojabilidad del medio poroso, lo cual, a su vez ocasiona cambios en la forma de las curvas de permeabilidad relativa. Por tal motivo, Ju et al. (2002) proponen el modelo descrito a continuación para estimar las permeabilidades relativas, considerando la adsorción de NPs, las propiedades geométricas de éstas y el área específica del medio poroso.

Suponiendo un contacto puntual de nanopartículas esféricas tocándose entre sí, y usando el volumen real de las NPs como el denominador, el área específica de las NPs es  $s_b = 6/d$ ; donde *d* es el diámetro de las NPs (Ju et al. 2002).

Inicialmente las NPs adheridas a las paredes de los poros se esparcen como una sola capa, por lo tanto, el área superficial de las NPs está dada mediante la siguiente ecuación (Ju et al. 2012):

$$s = (v_l^* + v_l)s_b = (v_l^* + v_l)\frac{6}{d}$$
 A.19

Para tomar en cuenta la irregularidad de las NPs y sus características de adsorción, a la Ec. A.19 se agrega el coeficiente de área superficial  $\beta$ . Por lo tanto, el área superficial de NPs queda definida como:

$$s = \beta (v_l^* + v_l) \frac{6}{d}$$
 A.20

Para calcular el área específica del medio poroso, Ju et al. (2012) presentaron la siguiente ecuación:

$$s_v = 7000\phi \sqrt{\frac{\phi}{\omega k}}$$
 A.21

Donde  $\omega$  es un coeficiente para calcular el área específica.

Cuando  $s > s_v$ , la superficie total por unidad de volumen del medio poroso está completamente cubierta por NPs adsorbidas o atrapadas en las gargantas de los poros. En este caso, la mojabilidad del medio poroso está determinada por las NPs. Por otro lado, cuando  $s < s_v$ , solo una parte de la superficie por unidad de volumen del medio poroso está ocupado por las NPs (Ju et al. 2009).

Las permeabilidades relativas del agua y el aceite antes del tratamiento con NPs, son definidas respectivamente como  $k_{rwj}$  y  $k_{roj}$ , a una saturación de agua  $S_{wj}$  (Ju et al. 2012). Cuando las superficies por unidad de volumen de medio poroso están completamente cubiertas por NPs, es decir  $s < s_v$ , las permeabilidades relativas de las fases agua y aceite, son definidas como  $k'_{rwj}$  y  $k'_{roj}$ , respectivamente. De otro modo, cuando  $0 < s < s_v$ , las permeabilidades relativas de las fases agua y aceite, las permeabilidades relativas de las fases agua y aceite, permeabilidades relativas de las fases agua y aceite son consideradas como una función lineal de la superficie cubierta por NPs, dadas por (Ju et al. 2012):

$$k'_{rwjp} = k_{rwj} + \frac{k'_{rwj} - k_{rwj}}{s_v}s$$
 A.22

у

$$k'_{rojp} = k_{roj} + \frac{k'_{roj} - k_{roj}}{s_v}s$$
A.23

El modelo matemático descrito previamente, es un sistema no lineal el cual incluye la ecuación de continuidad de las fases agua (w) y aceite (o) (Ec. A.1 y A.2), la ecuación convección—difusión—adsorción (Ec. A.5), y una serie de ecuaciones auxiliares. Para la solución del modelo, Ju et al. (2012) emplearon el método de diferencias finitas para transformar las ecuaciones parciales no lineales en ecuaciones algebraicas lineales. Para resolver la ecuación presión—saturación (Ec. A1 y A2) los autores emplearon la técnica Implicit—Pressure /Explicit—Saturation (IMPES) y para resolver la ecuación convección—difusión—adsorción (Ec. A.5) utilizaron un método explícito. De acuerdo con Ju et al. (2012) el procedimiento de solución es el siguiente:

- (1) Primero se obtiene la distribución de presiones mediante la solución de la ecuación presión—saturación (Ec. A1 y A2), luego se puede calcular la derivada de la presión para cada fase en cada dirección mediante el uso de la distribución de presión. La velocidad de cada fase ( $u_{lx}$ ,  $u_{ly}$  y  $u_{lz}$ ) se puede calcular mediante la Ley de Darcy cuando se conoce la derivada de la presión. Estas velocidades son utilizadas para resolver la ecuación A.5.
- (2) Se calcula la distribución de concentración de NPs mediante la solución de la ecuación convección—difusión—adsorción (Ec. A.5) utilizando el método iterativo explicito.
- (3) Se calculan los nuevos valores de porosidad  $\phi$ , permeabilidad absoluta k, y permeabilidades relativas de las fases agua y aceite, para cada celda, utilizando las ecuaciones A.13, A.15, A.22 y A.23, respectivamente. Posteriormente, se regresa al primer paso si no se ha alcanzado el tiempo máximo de simulación.

## Apéndice B

Cálculo de la masa molecular de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppm.

Para el cálculo del peso molecular de la salmuera, se requiere conocer de la concentración de sal en el agua y el peso molecular de cada uno de los componentes presentes en la sal y en el agua.

$$MM_{0} = 16 [g/mol]$$

$$MM_{H} = 1 [g/mol]$$

$$MM_{Na} = 23 [g/mol]$$

$$MM_{Cl} = 35.45 [g/mol]$$

$$MM_{H20} = MM_{0} + (2MM_{H}) = 16 [\frac{g}{mol}] + 2 [\frac{g}{mol}] = 18 [\frac{g}{mol}]$$

$$MM_{NaCl} = (MM_{Na}) + (MM_{Cl}) = 23 [\frac{g}{mol}] + 35.45 [\frac{g}{mol}] = 58.45 [\frac{g}{mol}]$$

La concentración de sal es de 80,000 ppm, que es equivalente en porcentaje a 8 wt%. A partir de esta información, la masa molecular de la salmuera queda definido como:

$$MM_{H20+NaCl} = ((MM_{H20})(fracción)) + ((MM_{NaCl})(fracción))$$

$$MM_{H20+NaCl} = \left(18\left[\frac{g}{mol}\right]\right)(1-0.08)\right) + \left((58.45\left[\frac{g}{mol}\right])(0.08)\right) = 21.236\left[\frac{g}{mol}\right]$$
$$MM_{salmuera} = 21.236\left[\frac{g}{mol}\right]\left(\frac{1kg}{1000g}\right) = 0.021236\left[\frac{kg}{kmol}\right]$$

Cálculo de la viscosidad de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppm a una temperatura de 25 °C

#### 1. Método gráfico de Matthews & Russell

La gráfica de la Figura B.1 se ocupa a menos de 212 °*F*, y la viscosidad está dada a 1 *atm*. Este método gráfico es aplicable en un rango de valores de presión menores a 10,000 *psia*, en un rango de temperaturas de 60 a 400 °*F* y una salinidad menor a 26 % o 260,000 *ppm*. La presión de trabajo en este estudio es de 100 *psi* por lo que no requiere de corrección. Para la temperatura de interés de 25 °*C* (77 °*F*), el valor de la viscosidad es de 1.1 [*cp*].



Figura B.1 Viscosidad del agua a una atmosfera en función de la temperatura y salinidad (Tomado de Bánzer, C. (1996))

#### 2. Correlación de Matthews & Russell

La correlación que ajusta con las curvas de viscosidad de la Figura B.1, está dada por la Ec. B1, la cual aplica para los rangos de presión, temperatura y salinidad descritos en el método grafico de Matthews & Russell.

$$\mu_w = A + \frac{B}{T}$$
B.1

Los parámetros A y B están definidos por las expresiones B.2 y B.3, respectivamente:

$$A = -0.04518 + 0.009313 S - 0.000393 S^2$$
B.2

$$B = 70.634 + 0.09576 S^2$$
 B.3

Donde:

 $\mu_w$ : Viscosidad de la salmuera, *cp T*: Temperatura, °*F S*: Salinidad, % *p/p* 

Sustituyendo valores se tiene:

$$A = -0.04518 + ((0.009313)(0.08)) - ((0.000393)(0.08^{2})) = -0.044432445$$

$$B = 70.634 + ((0.09576)(0.08^2)) = 70.63461286$$
$$\mu_w = -0.0444 + \frac{70.6346}{77} = 0.8729 \ [cp]$$

#### 3. Correlación de McCoy, R.L,

Aplica para cualquier rango de presión, temperatura y salinidad. El cálculo se inicia con la viscosidad del agua pura a 500 *psia* a la temperatura de interés ( $25 \,^{\circ}C$ ), dada mediante la ecuación B.4.

$$\mu_{wp} = 0.02414x 10^{\left(\frac{247.8}{T-140}\right)}$$
B.4

Donde

 $\mu_{wp}$ : Viscosidad del agua pura, cp*T*: Temperatura, *K* 

La corrección de  $\mu_{wp}$  por salinidad, está dada por la ecuación B.5:

$$\frac{\mu_w}{\mu_{wp}} = 1 - 1.87x10^{-3}S^{0.5} + 2.18x10^{-4}S^{2.5} + (T^{0.5} - 1.35x10^{-2}T)(2.76x10^{-3}S - 3.44x10^{-4}S^{1.5})$$
B.5

Donde

 $\mu_w$ : Viscosidad de la salmuera, *cp T*: Temperatura, °*F S*: Salinidad, *wt*% (1% = 10,000 *ppm*)

Sustituyendo, se tiene:

 $\mu_{wp} = 0.02414x10^{\left(\frac{247.8}{298.15 - 140}\right)} = 0.89043$ 

$$\begin{aligned} \frac{\mu_w}{\mu_{wp}} &= 1 - 1.87 x 10^{-3} (8)^{0.5} + 2.18 x 10^{-4} (8)^{2.5} \\ &+ \left( (77)^{0.5} - 1.35 x 10^{-2} (77) \right) (2.76 x 10^{.3} (8) - 3.44 x 10^{-4} (8)^{1.5}) = 1.1447 \\ &\frac{\mu_w}{\mu_{wp}} = 1.1447 \\ &\mu_w = 1.1447 * \mu_{wp} \end{aligned}$$

$$\mu_w = 1.1447 * 0.89043 = 1.019 \, cp$$

### 4. Correlación de Van Wingen N.

Aplica para cualquier rango de presión, temperatura y salinidad, la viscosidad de la salmuera está dada por la ecuación B.6.

$$\mu_w = exp^{(1.003 - 1.479x10^{-2}(T) + 1.982x10^{-5}T^2)}$$
B.6

Donde

*T*: Temperatura, °*F*  $\mu_w$ : Viscosidad de la salmuera, *cp* 

Para la temperatura de  $T = 77 \,^{\circ}F \,(25 \,^{\circ}C)$ , se tiene:

$$\mu_w = exp[1.003 - (1.479x10^{-2}(77)) + (1.982x10^{-5}(77^2))]$$
$$\mu_w = 0.9818 [cp]$$

Cálculo de la densidad de la salmuera con una salinidad de 80,000 ppm a una temperatura de 25 °C

#### 1. Procedimiento general

Primero se calculó la densidad relativa mediante la Ec. B7, la cual considera la masa molecular del agua y de la salmuera.

$$\gamma_w = \frac{MM_{Salmuera}}{MM_{H_2O}}$$
B.7

Donde:

 $\gamma_w$ : Densidad relativa de la salmuera, [1]  $MM_{Salmuera}$ : Masa molecular de la salmuera,  $\frac{g}{mol}$  $MM_{H_2O}$ : Masa molecular del agua,  $\frac{g}{mol}$ 

Posteriormente, a partir de la densidad del agua a condiciones estándar, se calcula la densidad de la salmuera mediante la expresión B.8.

$$\rho_{Salmuera} = (\gamma_w)(\rho_{H_20})$$
B.8

Donde:

 $\rho_{Salmuera}$ : Densidad de la salmuera,  $\frac{g}{mol}$  $\rho_{H_2O}$ : Densidad del agua a condiciones estándar,  $\frac{g}{mol}$ 

Sustituyendo valores en las Ec. B.7 y B.8, se tiene:

$$\gamma_{w} = \frac{MM_{Salmuera}}{MM_{H2O}} = \frac{21.236[\frac{g}{mol}]}{18[\frac{g}{mol}]} = 1.18$$

$$\rho_{salmuera} = (1.18) \left( 1 \left[ \frac{g}{cm^{3}} \right] \right) = 1.18 \left[ \frac{g}{cm^{3}} \right]$$

#### 2. Correlación de McCain, W.D., Jr

La correlación dada en la Ec. B.9 proporciona la densidad de la salmuera en función del porcentaje total de sólidos disueltos.

$$\rho_{wl} = 62.368 + 0.438603(S) + 1.60074x10^{-3}(S^2)$$
 B.9

Donde

 $\rho_{wl}$ : Densidad de la salmuera a condiciones estandar,  $lb/ft^3$ 

S: Salinidad en porcentaje por peso de solidos disueltos (1% = 10,000 ppm)

Sustituyendo valores en la Ec. B.9, se tiene:

$$\rho_{wl} = 62.368 + 0.438603(8) + 1.60074x10^{-3}(8^2) = 65.9792 \frac{lb}{ft^3}$$

Llevando a las unidades de interés  $(g/cm^3)$ 

$$65.9792 \frac{lb}{ft^3} \left[ \frac{453.59g}{1 \ lb} \right] \left[ \frac{1 \ ft^3}{28316.84 \ cm^3} \right] = 1.0568 \frac{g}{cm^3}$$

Cálculo del peso molecular del aceite reportado por Sepehri et al. (2019)

#### 1. Reglas de mezclado

A partir de la composición del aceite reportada por Sepehri et al. (2019), se calculó su masa molecular, utilizando la masa molecular de cada componente y su fracción mol dentro de la mezcla. El método utilizado fue el de la regla de mezclado, el cual es aplicable en todo rango de presiones y temperaturas. En la Tabla B.1 se muestran los componentes del aceite de Sepehri et al. (2019), el porcentaje de cada uno de estos dentro de la mezcla, su peso molecular y el producto del peso molecular por la fracción mole.

Composición Aceite	Porcentaje Mole (%)	$MM_i\left[\frac{g}{mol}\right]$	$MM_{i}\left[rac{g}{mol} ight]$ *FraccMol
H <sub>2</sub> S	0	34	0
N <sub>2</sub>	0	28	0
<i>CO</i> <sub>2</sub>	0	44	0
<i>C</i> <sub>1</sub>	0	16	0
<i>C</i> <sub>2</sub>	0.07	30	0.021
<i>C</i> <sub>3</sub>	0.45	44	0.198
iC <sub>4</sub>	0.53	58	0.3074
nC <sub>4</sub>	1.4	58	0.812
iC <sub>5</sub>	0.61	72	0.4392
$nC_5$	0.52	72	0.3744
<i>C</i> <sub>6</sub>	9.12	86	7.8432
<i>C</i> <sub>7</sub>	7.25	100	7.25
C <sub>8</sub>	7.13	114	8.1282
C <sub>9</sub>	6.12	128	7.8336
C <sub>10</sub>	6.1	142	8.662
<i>C</i> <sub>11</sub>	5.03	156	7.8468
C <sub>12+</sub>	55.67	170	94.639
	100		

Tabla B.1 Cálculo del peso molecular del aceite composicional reportado por Sepehri et al. (2019)

De este modo, la masa molecular del aceite queda definido mediante la Ec. B.10.

$$MM_o = \sum_{i=1}^{n} [(MM_i)(fracción \ mol_i)]$$
B.10

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$MM_o = \sum_{i=1}^{n} [(MM_i)(fracción_i)] = 144.3548 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

Cálculo de la viscosidad del aceite reportado por Sepehri et al. (2019) a 25 °C y 100 psi

### 1. Correlación de Beal

Esta correlación (Ec. B.11) reporta la viscosidad de aceite libre de gas (muerto) y su rango de aplicación es de 10 a  $52.5 \circ API$ , con temperaturas de 98 hasta  $250 \circ F$ .

$$\mu_{od} = \left(0.32 + \frac{1.8 \times 10^7}{\gamma_{API}^{4.53}}\right) \left(\frac{360}{T - 260}\right)^a$$
B.11

El exponente a de la ecuación B.11, está definido mediante la expresión B.12:

$$a = 10^{\left(0.43 + \frac{8.33}{\circ API}\right)}$$
 B.12

Donde:

 $\mu_{od}$ : Viscosidad del aceite libre de gas a 1 *atm* y *T*, *cp* 

°API: Densidad API del aceite

T: Temperatura del yacimiento, °F

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$a = 10^{\left(0.43 + \frac{8.33}{27.3}\right)} = 5.4341$$
$$\mu_{od} = \left(0.32 + \frac{1.8x10^7}{27.3^{4.53}}\right) \left(\frac{360}{537 - 260}\right)^{5.4341} = 24.663 \ [cp]$$

### 2. Correlación de Glasso, O.

La correlación esta dada por la ecuación B.13 y su rango de aplicación es de los 20.1 a 48.1 °API, con temperaturas de 50 hasta 300 °F.

$$\mu_{od} = (3.141x10^{10})(T^{-3.444})((\log(\gamma_{API}))^a)$$
B.13

El exponente *a* de la ecuación B.11, está definido mediante la expresión B.14:

$$a = (10.313(\log(T)) - 36.447)$$
 B.14

Donde:

 $\mu_{od}$ : Viscosidad del aceite libre de gas a 1 atm y T, cp °*API*: Densidad API del aceite

T: Temperatura del yacimiento, °F

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$a = (10.313(\log(77)) - 36.447 = -16.99$$
$$\mu_{od} = (3.141x10^{10})(77^{-3.444})((\log(23.7))^{-16.99}) = 21.7[cp]$$
## 3. Correlación de Kartoatmodjo, T. & Schmidt, Z.

La correlación está dada por la ecuación B.15 y su rango de aplicación es de los 14.4 a 58.9 °*API*, con temperaturas de 75 hasta  $320 \, {}^{\circ}F$ .

$$\mu_{od} = (16x10^8)(T^{-2.8177}) \big( (\log(\gamma_{API}))^{((5.7526\log(T)) - 26.9718)} \big)$$
B.15

Donde:

 $\mu_{od}$ : Viscosidad del aceite libre de gas a 1 *atm* y *T*, *cp* 

°API: Densidad API del aceite

T: Temperatura del yacimiento, °F

Sustituyendo valores, se tiene:

 $\mu_{od} = (16x10^8)(77^{-2.8177}) \big( (\log(27.3))^{((5.7526\log(77)) - 26.9718)} \big) = 22.6111 \, [cp]$ 

Cálculo de la densidad del aceite reportado por Sepehri et al. (2019) a 25 °C y 100 psi

## 1. Densidad del aceite muerto

Tomando en cuenta que se trata de un aceite muerto, sin presencia de gas disuelto, la densidad del aceite se puede calcular a partir de la definición de densidad relativa del aceite, la cual se define como la relación de la densidad del aceite a la densidad del agua, ambas medidas a la misma presión y temperatura (Ec. B.16).

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_{H2O}}$$
B.16

Sabiendo que la densidad relativa del aceite reportada por Sepehri et al. (2019) fue de 0.8911, se resuelve la ec B.16 para la densidad del aceite como:

$$\rho_o = (0.8911) \left( 1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \right) = 0.8911 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

# 2. Considerando que a las condiciones de presión de 100 psi el aceite puede tener gas en solución

Para calcular la densidad del aceite considerando que a las condiciones de presión de la prueba de desplazamiento pudiera haber presencia de gas en solución, se utiliza la Ec. B.17.

$$\rho_o = \frac{350\gamma_o + 0.0764\gamma_{gd}R_s}{5.615\,B_o}$$
B.17

Donde:

 $\rho_o:$  Densidad del aceite,  $lb/ft^3$   $B_o:$  Factor de volumen del aceite,  $V_{o@c.y.}/V_{o@c.e.}$   $R_s:$  Relación de solubilidad, SCF/STB  $\gamma_o:$  Densidad relativa del aceite (agua = 1)  $\gamma_{gd}:$  Densidad relativa del gas disuelto (aire = 1) 350: Densidad del agua condiciones estándar, lb/bls0.0764: Densidad del aire a condiciones estándar,  $lb/ft^3$ ] 5.615: Factor de conversión,  $ft^3/bl$ 

Para poder emplear esta correlación, se sigue el siguiente procedimiento:

1) Primero se calcula la relación de solubilidad con la correlación de Standing En esta correlación la presión debe está dada en *psia* y la temperatura en °*F* (aplicable a todo valor de *p* y *T* por debajo de la  $p_b$ )

Consideraremos una gravedad específica del gas de 1 ( $\gamma_q = 1$ )

$$R_s = \gamma_g \left[ \left( \frac{p}{18.2} + 1.4 \right) \left( 10^{\left( (0.0125\gamma_{API}) - 0.00091 \, T \right)} \right) \right]^{1.2048}$$

Sustituyendo valores:

$$\begin{split} R_s &= \gamma_g \left[ \left( \frac{114.7}{18.2} + 1.4 \right) \left( 10^{\left( (0.0125(23.7)) - (0.00091(77)) \right)} \right) \right]^{1.2048} \\ R_s &= 24.8262 \left[ \frac{scf}{STB} \right] \end{split}$$

2) Se realiza el cálculo de la densidad del aceite considerando gas disuelto a una temperatura de 25°C y 100 *psi*.

Primero se calcula la densidad relativa del gas disuelto y el factor de volumen del aceite (*Bo*). En los calculo se considera la densidad *API* del aceite (27.3°*API*) y la densidad relativa del aceite reportada por Sepehri et al. (2019) (0.8911).

La densidad relativa del gas disuelto se calcula mediante la siguiente expresión

$$\gamma_{gd} = \frac{12.5 + \gamma_{API}}{50} - 3.5715 \times 10^{-6} \gamma_{API} R_s$$

Sustituyendo valores

$$\gamma_{gd} = \frac{12.5 + 27.3}{50} - (3.5715 \times 10^{-6})(27.3) \left(24.8262 \left[\frac{scf}{STB}\right]\right) = 0.79$$

El factor de volumen de aceite se calculó por medio de la correlación de Standing:

$$B_o = 0.9759 + 0.00012 \left[ R_s \left( \frac{\gamma_g}{\gamma_o} \right) + 0.25 T \right]^{1.2}$$

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$B_o = 0.9759 + 0.00012 \left[ 24.8262 \left[ \frac{scf}{STB} \right] \left( \frac{1}{0.8911} \right) + ((0.25)(77[^\circ F])) \right]^{1.2}$$
$$B_o = 1.0254 \left[ bbl/STB \right]$$

Con los valores obtenidos para la densidad relativa del gas disuelto y el factor de volumen del aceite, se utiliza la ecuación B.17 para calcular la densidad del aceite a la presión de 100 psi y 25 °C.

Cálculo de la densidad:

$$\rho_o = \frac{((350)(0.8911)) + ((0.0764)(0.79)\left(24.8262\left[\frac{scf}{STB}\right]\right)}{(5.615)\left(1.0254\left[\frac{bbl}{stb}\right]\right)} = 54.41\left[\frac{lbs}{ft^3}\right]$$

$$\rho_o = 54.41\left[\frac{lb}{ft^3}\right]\left(\frac{1\left[\frac{g}{cm^3}\right]}{62.4\left[\frac{lb}{ft^3}\right]}\right) = 0.8823\left[\frac{g}{cm^3}\right]$$

# Apéndice C

Datos de históricos de recuperación de aceite por inyección de agua y nanofluidos en las unidades requeridas por CMG.

Para poder comparar los resultados experimentales reportados por Sepehri et al. (2019) (Figura 23) con los obtenidos de simulación en STARS, se generó un archivo del histórico de producción con extensión .fhf. En dicho archivo, se deben reportar en el eje x el tiempo en [h] y en el eje y la recuperación acumulada de aceite en  $[cm^3]$ . Para ello, a partir de los datos de la Figura 23 se realizó la conversión a las unidades anteriormente mencionadas, de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

El volumen de roca (Vr) del núcleo de Sepehri et al. (2019) se calculó mediante la Ec. (C.1).

$$Vr = A_{ST} * L_N = A_{ST} * (n_c * l_c)$$
 C.1

Donde:

 $A_{ST}$ : Área de la sección transversal del núcleo,  $cm^2$ 

L<sub>N</sub>: Longitud del núcleo, cm

n<sub>c</sub>: número de celdas

*l<sub>c</sub>*: Longitud de la celda, *cm* 

Tomando en cuenta los datos de la Tabla 10 y sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación C.1, se tiene:

$$Vr = A_{ST} * L_N = A_{ST} * (n_c * l_c) = 8.6 * (40 * 0.25) = 86 [cm^3]$$

El volumen poroso se determinó mediante la Ec. C.2.

$$V_p = V_r * \phi \tag{C.2}$$

Sustituyendo en volumen de roca calculado previamente y la porosidad reportada en la Taba 10, se calculó el volumen poroso.

$$V_p = V_r * \phi = 86 * 0.15 = 12.9 [cm^3]$$

De este modo es posible estimar el tiempo necesario para inyectar un volumen poroso en el núcleo, sabiendo que el gasto de inyección ( $q_{iw}$ ) es de 0.2  $\left[\frac{cm^3}{min}\right]$ .

$$t_{1V_p} = 12.9[cm^3] \times \frac{1 \ [min]}{0.2 \ [cm^3]} = 64.5 \ [min] = 1.075 \ [h] = 0.04479 \ [dias]$$

160

De manera general se utiliza la expresión C.3 para convertir los volúmenes porosos [VP] de agua inyectados a tiempo de inyección de agua en [h]

$$t_{Iny_{agua}}[h] = \underbrace{Iny_{agua}[VP]}_{Dato \ a \ ingresar} \left(\frac{12.9[cm^3]}{1[VP]}\right) \left(\frac{1[min]}{0.2[cm^3]}\right) \left(\frac{1[h]}{60[min]}\right) = 1.075 \left(\frac{[h]}{[VP]}\right) Iny_{agua}[VP]$$
C.3

El volumen de aceite contenido inicialmente en el núcleo se estimó de acuerdo con la Ec. C.4

$$V_o = V_p * S_{O_{original}} = V_p (1 - S_{w_{connata}}) = V_p - V_{w_{connata}}$$
C.4

Donde:

Sooriainal: Saturación de aceite original, fracc

 $S_{w_{connuta}}$ : Saturación de agua connata, cm

 $V_{w_{connata}}$ : Volumen de agua connata,  $cm^3$ 

En este cálculo no se tomó en cuenta el factor de volumen de aceite ( $B_o$ ) porque el experimento no se hace a condiciones de yacimiento, lo cual indica que el valor de  $B_o$ , es muy cercano a uno. Además, en el trabajo de Sepehri et al. (2019) no se proporciona el valor de  $B_o$ . Por lo tanto, con el valor de  $V_p$  calculado y con el valor de  $S_{w_{connata}}$  de la Figura 28, se calcula el volumen original de aceite, como:

$$V_o = V_p * S_{O_{original}} = V_p (1 - S_{w_{connata}}) = V_p - V_{w_{connata}} = 12.9 - (12.9 * 0.2) = 10.32 \ [cm^3]$$

A partir del volumen original de aceite calculado, es posible obtener la recuperación de aceite en  $cm^3$ , mediante la Ec. C.5.

$$RF[cm^{3}] = \underbrace{RF[\%]}_{Dato\ a\ ingresar} \left(\frac{10.32\ [cm^{3}]}{100\ [\%]}\right) = 0.1032 \left(\frac{[cm^{3}]}{[\%]}\right) RF[\%]$$
C.4

# Conversión de unidades de la concentración de NPs de la gráfica de tensión interfacial

En el Preprocesador del simulador numérico de yacimientos de CMG (*Builder*), al agregar datos de Tensión Interfacial (TI), la concentración del componente en la fase agua, en este caso nanopartículas (NPs), se debe ingresar en unidades de [*fracción mol*]. Sin embargo, Sepehri et al. (2019) reportan la concentración de NPs en [g/L]. Por lo tanto, a continuación se muestran los cálculos realizados para dicha conversión de unidades.

1. Cálculo de la masa molecular de las nanopartículas de sílice SiO<sub>2</sub> y del agua:

Masa molecular del Si = 28.0855

Masa molecular del 0 = 15.9994

$$M_{SiO_2} = (28.0855) + 2(15.9994) = 60.0843 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

Masa molecular del H = 1.00794

Masa molecular del 0 = 15.9994

$$M_{H_20} = 2(1.00794) + (15.9994) = 18.01528 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

2. Cálculo del número de moles (*n*) en 1[g] de  $SiO_2$  (Se considera 1[g] de  $SiO_2$  ya que para la primera concentración de NPs de  $SiO_2$  en la medición de la TI fue de 1[g/L]).

$$n = \frac{masa\ total\ del\ SiO_2}{masa\ molecular\ del\ SiO_2} = \frac{m}{M} = \frac{1[g]}{60.0843\ \left[\frac{g}{mol}\right]} = 0.016643\ [mol]$$

3. Cálculo del número de moles (*n*) de  $H_20$  en 1[*L*] (Se considera 1[*L*] de  $H_20$  ya que las concentraciones de NPs de  $SiO_2$  están referidas a 1[*L*]). La masa de 1[*L*] de  $H_20$  se considera igual a 1000 [*g*], tomando como referencia  $\rho_{H_20 \ @ c.e.} = 1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$ .

$$n = \frac{masa \ total \ del \ H_2 0}{masa \ molecular \ del \ H_2 0} = \frac{m}{M} = \frac{1000 \ [g]}{18.01528 \ \left[\frac{g}{mol}\right]} = 55.5084 \ [mol]$$

4. Cálculo de la fracción mol del soluto de 1 [g] de NPs en 1 [L] de agua.

 $Fraccion \ mol \ de \ soluto = \frac{No. \ de \ moles \ de \ soluto}{No. \ de \ moles \ de \ soluto + No. \ de \ moles \ de \ solvente}$   $Fraccion \ mol \ de \ soluto = \frac{0.016643 \ [mol]}{0.016643 \ [mol] + 55.5084 \ [mol]} = 0.0002997386 \ [fracc \ mol]$ 

5. Este procedimiento se repite para cada valor de concentración de nanofluido dado en [g/L] de la gráfica de TI, reportada por Sepehri et al. (2019), y se obtiene el correspondiente valor en unidades de *fracc mol*, tal como se muestra en la Figura 30.

Adicionalmente, *Builder* permite cargar datos de TI ingresando los datos de concentración del componente en la fase agua, en unidades de porciento peso (% wt). Es decir, la concentración del nanofluido reportada por Sepehri et al. (2019) en la gráfica de TI, se deberá de cambiar de [g/L] a [% wt]. Para realizar la conversión, se utiliza la ecuación C.5, donde la *masa total de la solución* está formada por la masa del *soluto* más la del *solvente* juntos.

$$\% p/p = \frac{masa \ del \ soluto}{masa \ total \ de \ la \ solución} \times 100$$
C.5

Aplicando la Ec. C.5 considerando 1 [*L*] de agua y la densidad del agua como  $\rho_{H_20 @ c.e.} = 1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$ , se tiene, para la concentración de NPs de  $1 \left[ g/L \right]$  el siguiente % p/p:

$$\% p/p = \frac{1 [g]}{1000 [g] + 1 [g]} \times 100 = 0.0999 \approx 0.1$$

Este cálculo se repite para cada valor de concentración de la grafica de TI y se obtiene otra opción de poder cargar los datos en *Builder*.

## Conversión de unidades de la concentración de NPs en el fluido de inyección

El volumen poroso de nanofluido inyectado en el núcleo tiene una concentración de  $0.02 \ cc/cc$  (fracción de soluto) en la corriente de entrada, sin embargo, en el simulador se debe ingresar este dato en unidades de fracción mole. A continuación, se detallan el procedimiento realizado para la conversión de unidades:

Partiendo de la ecuación C.6 de concentración (v/v)

$$concentracion \% (V/V) = \frac{Volumen \ de \ soluto}{Volumen \ de \ solution} \times 100$$
C.6

Dado que el dato de concentración reportado por Sepehri et al. (2019) es de  $0.02 \ cm^3/cm^3$ , en el presente estudio la Ec. C.6 se consideró como se muestra en la Ec. C.7.

$$concentracion (cc/cc) = \frac{cm^3 \ de \ soluto}{cm^3 \ de \ solucion}$$
C.7

Donde, la *solución* está formada por el *soluto* y el *solvente* juntos, por lo tanto, la Ec. C.7, se puede reescribir como:

$$concentracion (cc/cc) = \frac{volumen \ de \ soluto \ [cm^3]}{volumen \ de \ (soluto + solvente) \ [cm^3]}$$
C.8

Considerando 1  $[cm^3]$  de volumen de solución, y sustituyendo en la Ec. C.8, se tiene:

 $concentracion (cc/cc) = \frac{volumen \ de \ soluto \ [cm^3]}{volumen \ de \ (soluto + solvente) \ [cm^3]} = \frac{volumen \ de \ soluto \ [cm^3]}{1 \ [cm^3]} = 0.02$ 

Resolviendo para el *volumen de soluto* en  $cm^3$ , se tiene:

volumen de soluto [
$$cm^3$$
] = 0.02 × 1

volumen de soluto 
$$[cm^3] = 0.02$$

Es decir, en 1  $[cm^3]$  de solución, se tienen 0.02  $[cm^3]$  de soluto

Ahora bien, para calcular la fracción mole, primero se realiza la conversión de la concentración (v/v) a una fracción en  $\frac{m}{p}$ . Para ello se consideró un volumen de 1 [*L*] de solución y sustituyendo en la Ec. C.8, se tiene:

$$concentracion (cc/cc) = \frac{volumen \ de \ soluto \ [cm^3]}{volumen \ de \ (soluto + solvente) \ [cm^3]} = \frac{volumen \ de \ soluto \ [cm^3]}{1000[cm^3]} = 0.02$$

Resolviendo para el volumen de soluto [cm<sup>3</sup>] de soluto, se tiene:

volumen de soluto  $[cm^3] = 0.02 \times 1000$ 

$$cm^3$$
 de soluto = 20

Sabiendo que la *densidad bruta del soluto* es de  $\rho_{bulk_{NPs_{SiO_2}}} = 0.1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$  y la *densidad de la solución* (nanofluido) es de  $\rho_{solución @ c.e.} = 1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$ 

A partir de la definición de densidad  $\rho = \frac{m}{v} \rightarrow m = \rho \cdot V$ , se puede estimar el porciento peso, de acuerdo con la Ec. C.9:

$$\% p/p = rac{masa \ del \ soluto}{masa \ total \ de \ la \ solución} imes 100$$
 C.9

Y sustituyendo en la Ec. C.8, se tiene:

$$\% p/p = \frac{masa \ del \ soluto}{masa \ total \ de \ la \ solución} \times 100 = \frac{0.1 \left[\frac{g}{cm^3}\right] \times 20 \ [cm^3]}{1 \left[\frac{g}{cm^3}\right] \times 100 \ [cm^3]} \times 100 = \frac{2 \ [g]}{1000 \ [g]} \times 100 = 0.2 \ \% \ p/p$$

Por lo tanto, el por ciento en peso (% p/p) de NPs de  $SiO_2$  en el nanofluido inyectado bajo el primer escenario de simulación, es:

$$\% p/p = 0.2 de NPs de SiO_2$$

Lo cual representa 2 [g/L] y para convertirlo a fracción mole se siguió el siguiente procedimiento:

1. Cálculo de la masa molecular de las nanopartículas de sílice SiO<sub>2</sub> y del agua:

Masa molecular del Si = 28.0855Masa molecular del 0 = 15.9994 $M_{SiO_2} = (28.0855) + 2(15.9994) = 60.0843 \left[\frac{g}{mol}\right]$ Masa molecular del H = 1.00794Masa molecular del 0 = 15.9994 $M_{H_2O} = 2(1.00794) + (15.9994) = 18.01528 \left[\frac{g}{mol}\right]$  2. Cálculo del número de moles (*n*) en 2[g] de  $SiO_2$  (Se considera 2[g] de  $SiO_2$  ya que la fracción de soluto (concentración de NPs en el nanofluido) en la corriente de inyección de nanofluidos es de 0.02 cc/cc (que es equivalente a 2[g/L])).

$$n = \frac{masa\ total\ del\ SiO_2}{masa\ molecular\ del\ SiO_2} = \frac{m}{M} = \frac{2\ [g]}{60.0843\ \left[\frac{g}{mol}\right]} = 0.033286566\ [mol]$$

3. Cálculo del número de moles (*n*) de  $H_2O$  en 1[*L*] (Se considera 1[*L*] de  $H_2O$  ya que las concentraciones de NPs de  $SiO_2$  están referidas a 1[*L*]). La masa de 1[*L*] de  $H_2O$  se considera igual a 1000 [*g*], tomando como referencia  $\rho_{H_2O @ c.e.} = 1 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$ .

$$n = \frac{masa \ total \ del \ H_2 O}{masa \ molecular \ del \ H_2 O} = \frac{m}{M} = \frac{1000 \ [g]}{18.01528 \ \left[\frac{g}{mol}\right]} = 55.5084 \ [mol]$$

4. Cálculo de la fracción mol del soluto de 2[g] de NPs en 1[L] de agua.

$$Fraccion \ mol \ de \ soluto = \frac{No. \ de \ moles \ de \ soluto}{No. \ de \ moles \ de \ soluto + No. \ de \ moles \ de \ solvente}$$

$$Fraccion \ mol \ de \ soluto = \frac{0.033286566 \ [mol]}{0.033286566 \ [mol] + 55.5084 \ [mol]} = 0.0005993 \ [fracc]$$

$$Fraccion \ mol \ de \ soluto = 0.0005993 \ [fracc]$$

Ahora es necesario convertir  $0.2 \% p/p \ de \ NPs \ de \ SiO_2$  a partes por millón [*ppm*]. Para ello, se realiza el siguiente procedimiento:

1% p/p = 10,000 [ppm]

Por lo tanto:

$$x [ppm] = 10,000 \cdot y (\% p/p)$$

Para el caso de % p/p = 0.2 = y, de NPs de SiO<sub>2</sub>, se tiene:

$$x [ppm] = 10,000 \cdot 0.2 (\% p/p) = 2000 [ppm]$$

Esto es:

$$\frac{2[g]}{1[l]} = 2\frac{[g]}{[l]} \times \frac{10^3 [mg]}{1[g]} = 2000\frac{[mg]}{[l]} = 2000[ppm]$$

Conversión de unidades de la concentración de equilibrio y del adsorbato adsorbido de la isoterma de adsorción de Monfared et al. 2015.

Para poder cargar en STARS los datos de la isoterma de adsorción reportada por Monfared et al. (2015) mostrada en la Figura C.1, se debe hacer la conversión de unidades de  $C_{eq}[mg/L] vs q_{eq}[mg/g]$  a  $C_{eq}[fraccion mol] vs q_{eq}[mol/m^3]$  y llevarla a las condiciones de temperatura de 298 *K* (25 °*C*).



Figura C.1 Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para la adsorción de NPs de sílice sobre una superficie de calcita (Tomada de Monfared et al. (2015))

A continuación, se describe el procedimiento para realizar la conversión de unidades:

1. Conversión de unidades de la concentración de equilibrio, de  $C_{eq}\left[\frac{g}{L}\right]$  a  $C_{eq}[fracción mol]$ Primero, la concentración de equilibrio en el eje x se convertirá de  $C_{eq}\left[\frac{mg}{L}\right]$  a  $C_{eq}\left[\frac{g}{L}\right]$ , como se muestra a continuación:

$$C_{eq}\left[\frac{mg}{L}\right] \times \left(\frac{1\ [L]}{1000\ [ml]}\right) \to C_{eq}\left[\frac{mg}{ml}\right]$$
$$C_{eq}\left[\frac{mg}{L}\right] \times \left(\frac{1\ [g]}{1000\ [mg]}\right) \to C_{eq}\left[\frac{g}{L}\right]$$

Para convertir las unidades de la concentración de equilibrio de  $C_{eq}\left[\frac{g}{L}\right]$  a  $C_{eq}[mole\ fraction]$ , se utilizó la ecuación C.10 (https://www.engineeringtoolbox.com).

$$Ce[fraction mole] = \frac{M_{solvente} \left[\frac{g}{mol}\right] \times Ce\left[\frac{g_{soluto}}{l_{solución}}\right]}{Ce\left[\frac{g_{soluto}}{l_{solvente}}\right] \times \left(M_{solvente} \left[\frac{g}{mol}\right] - M_{soluto} \left[\frac{g}{mol}\right]\right) + \frac{1000}{1} \left[\frac{ml}{l}\right] \times \rho_{soulución} \left[\frac{g}{ml}\right] \times M_{solvente} \left[\frac{g}{mol}\right]}$$
C.10

Donde:

$$M_{solvente}$$
: Masa molecular del solvente,  $\left[\frac{g}{mol}\right]$   
 $M_{soluto}$ : Masa molecular del soluto,  $\left[\frac{g}{mol}\right]$   
 $\rho_{soulución}$ : Densidad de la solución,  $\left[\frac{g}{ml}\right]$   
 $Ce$ : Gramos de soluto/litro de solución,  $\left[\frac{g_{soluto}}{l_{solución}}\right]$ 

De este modo, la concentración de equilibrio obtenida en unidades de  $\left[\frac{g}{L}\right]$ , se puede calcular en unidades de fracción mole.

2. Conversión de unidades del eje *y* de la isoterma de adsorción reportada por Monfared et al. (2015). El adsorbato adsorbido se tiene en unidades de  $Q_e\left[\frac{mg}{g}\right]$  y se convertirá a unidades de  $Q_e\left[\frac{gmol}{m^3}\right]$ .

Sabiendo que  $Q_e$  es la cantidad de NPs adsorbidas en equilibrio por unidad de masa de adsorbente, es decir:  $Q_e = \frac{cantidad de adsorbato adsorbido en [mg]}{cantidad de adsorvente [g]}$ . Entonces, la conversión requerida queda definida como:

$$Q_e\left[\frac{gmole}{m^3}\right] = Q_e\left[\frac{mg}{g}\right] \times \left(\frac{1[g]}{1000[mg]}\right) \times \left(\frac{1000[g]}{1[kg]}\right) \times \left(\frac{1}{M_{soluto}}\left[\frac{g}{gmol}\right]\right) \times \rho_{roca}\left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

Con esta expresión, los datos leídos en el eje y de la grafica de la Figura C1, se obtienen en las unidades requeridas por el simulador.

Para obtener la isoterma de adsorción a la temperatura de 298 K (25 °C), se realizaron el procedimiento aquí descrito para las curvas de 293 K y 303 K. Posteriormente, se interpoló entre los valores resultantes para hallar los resultantes a la temperatura de interés.

Adicionalmente, también se consideró la conversión de unidades para la cantidad de NPs adsorbidas en equilibrio por unidad de masa de adsorbente, de acuerdo con la expresión C.11 (STARS, Apéndice D: Fluid and Rock Properties, sección D7 Component Adsorption and Blockage), la cual contempla la porosidad y la densidad de la roca.

$$Q_e \left[\frac{gmole}{m^3}\right] = Q_e \left[\frac{mg_{NP}}{g_{r\_caliza}}\right] \frac{(1-\varphi)\rho_{r\_caliza}}{\varphi} \left[\frac{g_{r\_caliza} \cdot PV}{cm^3 \cdot PV}\right] \times \left[\frac{1[g_{NP}]}{1000[mg_{NP}]}\right] \times \left(\frac{100 \ cm}{1 \ m}\right)^3 \times \left(\frac{1}{M_{SiO_2}}\left[\frac{g_{NP}}{gmol_{NP}}\right]\right)$$
C.11

Donde:

- $\varphi$ : Porosidad de la roca, fracc
- $\rho_{r\_caliza}$ : Densidad de la roca caliza,  $\frac{g}{cm^3}$

 $M_{SiO_2}$ : Masa molecular de las NPs,  $\frac{g}{amol}$ 

La Ec. C.11 se aplica para cada valor de los datos leídos en el eje y de la gráfica de la Figura C1. Esta es otra forma de realizar la conversión de unidades de la cantidad de NPs adsorbidas en equilibrio por unidad de masa de adsorbente, a fin de obtener los datos en las unidades requeridas por el simulador. De igual manera que el el primer procedimiento de conversión de unidades, para obtener la isoterma de adsorción a la temperatura de interés, se generan las curvas a 293 K y 303 K, para posteriormente interpolar entre estas dos y hallar resultante a 298 *K*.