

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Efecto de las Nanopartículas en la Estabilidad de las Espumas Aplicadas en Procesos de Divergencia

Cristian Camilo Beltrán Castillo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

Efecto de las Nanopartículas en la Estabilidad de las Espumas Aplicadas en Procesos de Divergencia

Cristian Camilo Beltrán Castillo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería de Petróleos

Director:

Ph.D. Sergio Hernando Lopera Castro

Línea de Investigación:

Recobro Mejorado

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2017

Al pilar de mi vida: mis padres y hermanos que con su infinito amor y apoyo han construido una inimaginable familia.

A mis grandes amigos, que no hace falta precisar para que se identifiquen, por todo su apoyo y momentos compartidos.

Agradecimientos

Al profesor Ph.D. Sergio H. Lopera por su dirección, comentarios y sugerencias durante este trabajo de investigación.

Especial agradecimiento al profesor Ph.D. Farid B. Cortés por su constante y valioso apoyo, conocimiento y guía durante esta investigación.

Al Grupo de Investigación de Yacimientos de Hidrocarburos, a todos los integrantes del Laboratorio de Yacimientos por su incalculable aporte en todos los aspectos y al grupo de investigación en Fenómenos de Superficie "Michael Polanyi".

Agradezco también a Ecopetrol (convenio específico de cooperación de ciencia y tecnología No. 3005365) y a la Universidad Nacional de Colombia por su soporte logístico y financiero.

Resumen

La eficiencia de barrido de la inyección de gas usada como un método de recobro mejorado se ve ampliamente disminuida por la existencia de canales preferenciales de flujo en la formación que ocasionan la canalización del gas, dejando así áreas que contienen grandes volúmenes de aceite sin contactar. Para mitigar este problema, se han utilizado las espumas como fluidos de divergencia, pero presentan poca estabilidad en su aplicación en yacimiento. Recientemente, la nanotecnología se ha presentado como una solución para mejorar la estabilidad de las espumas, por lo cual en este trabajo de tesis se evaluaron cuatro nanopartículas de sílice con diferentes modificaciones superficiales para lograr aumentar la estabilidad de las espumas tanto en bulto como en su aplicación en medios porosos. La estabilidad fue medida a través de diferentes parámetros: vida media, perdurabilidad, volumen máximo y tasa de drenaje. Los resultados muestran que la adición de cualquiera de las nanopartículas usadas durante este trabajo logra aumentar la estabilidad de las espumas, lográndose los mejores resultados con las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas de sílice básica, con las cuales se obtuvo también un mayor factor de reducción de movilidad y un mayor recobro adicional de aceite comparado con la espuma generada solo con surfactante, durante su aplicación en medios porosos.

Palabras clave: Espumas, Estabilidad, Nanopartículas, Modificación superficial

Abstract

The sweep efficiency of gas injection, used as an enhanced oil recovery method, is greatly decreased by the presence of preferential flow channels in the reservoir that causes gas channeling, which leaves areas that still contain large volumes of oil unable to be swept. In order to mitigate this problem, foams have been used as diversion agents, but they have reduced stability in field application. Recently, nanotechnology has been shown to improve the stability of foams, therefore in this thesis, four silica nanoparticles were evaluated with different surface modifications to increase the foam's stability both in the bulk and in their application in porous media. Their stability was measured different parameters: half-life, perdurability, maximum volume, and drainage rate. The results show that the addition of any of the nanoparticles used during this work increased the stability of the foams. And the best results were achieved with the partially hydrophobic nanoparticles of basic silica, which also obtained a greater mobility reduction factor and improve the oil recovery compared to the foams generated only with surfactant in its application in porous media.

Key words: Foams, Stability, Nanoparticles, Surface modification.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Abstract	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	1
1. Espumas y estado actual del uso de nanotecnología para su generación	4
1.1 Aplicación de las espumas en procesos de recobro mejorado de hidrocarburos.....	4
1.2 Generación de espumas a partir de nanopartículas	6
1.3 Formación de espumas a partir de nanopartículas y surfactantes	8
1.4 Aplicación en recobro de hidrocarburos de espumas mejoradas con nanotecnología	10
2. Metodología experimental para el mejoramiento de espumas con nanotecnología	14
2.1 Materiales y reactivos.....	14
2.2 Metodología experimental	14
2.2.1 Síntesis de las nanopartículas.....	15
2.2.2 Caracterización de las nanopartículas.....	16
2.2.3 Determinación de la estabilidad de la espuma generada con agitación mecánica.....	17
2.2.4 Determinación de la estabilidad de la espuma generada con inyección de gas	19
2.2.5 Evaluación de la espuma en medios porosos a condiciones de yacimiento.....	20
3. Resultados y discusión	24
3.1 Caracterización de las nanopartículas.....	24
3.1.1 Tamaño de partícula, área superficial y potencial ζ	24

3.1.2	Ángulo de contacto	27
3.1.3	Adsorción del surfactante en las nanopartículas	28
3.2	Estabilidad de las espumas generadas con agitación mecánica	29
3.3	Estabilidad de las espumas generadas con inyección de gas	39
3.4	Evaluación de las espumas en medios porosos.....	41
4.	Conclusiones y recomendaciones	46
4.1	Conclusiones	46
4.2	Recomendaciones	47
5.	Bibliografía	48

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Moléculas de surfactante en la interfaz gas-líquido [41].....	5
Figura 1-2: Adsorción del sistema nanopartículas/surfactante en la interfaz gas-líquido. Adaptado de [57]......	9
Figura 2-1: Esquema del montaje experimental para las pruebas de estabilidad de espuma con inyección de gas.	20
Figura 2-2: Esquema del montaje experimental para las pruebas de desplazamiento	22
Figura 2-3: Esquema del sistema de inyección de gas.	22
Figura 3-1: Imágenes SEM y distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas de (a y b) sílice sin modificar, (c y d) sílice ácida, (e y f) sílice básica y (g y h) sílice impregnada con residuo de refinería.	25
Figura 3-2: Potencial ζ de las nanopartículas de a) sílice sin modificar, b) sílice ácida, c) sílice básica y d) sílice impregnada con residuo de refinería.	27
Figura 3-3: Ángulo de contacto agua-aire sobre superficie con nanopartículas de a) sílice sin modificar, b) sílice ácida, c) sílice básica y d) sílice impregnada con residuo de refinería.	28
Figura 3-4: Adsorción del surfactante en las nanopartículas.....	29
Figura 3-5: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice sin modificar.	31
Figura 3-6: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice ácida.	32
Figura 3-7: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice básica.....	32
Figura 3-8: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice con VR.	33
Figura 3-9: Tasa de drenaje de las espumas formadas solo con surfactante y con la adición de nanopartículas con VR.	34
Figura 3-10: Vida media de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.....	36
Figura 3-11: Perdurabilidad de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.....	36
Figura 3-12: Tasa de drenaje de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.....	37
Figura 3-13: Volumen máximo de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.....	37
Figura 3-14: Estabilidad de las espumas generadas con inyección de gas.	40
Figura 3-15: Factor de reducción de movilidad en el medio poroso sin aceite.	43

Figura 3-16: Factor de reducción de movilidad en el medio poroso con saturación de aceite.45

Figura 3-17: Curvas de factor de recobro de aceite para cada solución espumante..45

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Características petrofísicas del medio poroso.....	21
Tabla 2-2: Condiciones para las pruebas de desplazamiento.	22
Tabla 3-1: Tamaño de partícula estimado, área superficial y punto isoeléctrico de las nanopartículas evaluadas.....	26
Tabla 3-2: Tasa de drenaje de líquido para cada solución espumante.....	34
Tabla 3-3: Normalización de los parámetros de evaluación de las espumas generadas con agitación mecánica.	38
Tabla 3-4: Ponderación de los parámetros de evaluación de las espumas generadas con agitación mecánica.	39
Tabla 3-5: Vida media y perdurabilidad de las espumas generadas con inyección del gas hidrocarburo.	40
Tabla 3-6: Ponderación de la vida media y perdurabilidad de las espumas generadas con la inyección del gas hidrocarburo.....	41

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
CE	Concentración en el equilibrio	mg/L
dp_{50-DLS}	Tamaño de partícula promedio por técnica DLS	nm
dp_{50-SEM}	Tamaño de partícula promedio por técnica SEM	nm
FR	Factor de recobro de aceite	cm^3/cm^3
H_{max}	Volumen máximo de la espuma	cm^3
H_{norm}	Volumen normalizado de la espuma	cm^3/cm^3
$H_{t=i}$	Volumen de la espuma en el tiempo i	cm^3
ΔP	Diferencial de presión	psi
ppm	Partes por millón	mg/L
Q	Cantidad adsorbida	mg/g
S_{BET}	Área superficial de las nanopartículas	m^2/g
t	Tiempo	min
t'	Tiempo adimensional de drenaje	min/min
$t_D^{1/2}$	Tiempo de vida medio por drenaje	min
V	Volumen de líquido drenado	cm^3
$wt\%$	Porcentaje en peso	g/g

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AOS	Alpha Olefin Sulfonate
CR	Condiciones de yacimiento (reservorio)
DLS	Dynamic Light Scattering
GOR	Gas Oil Ratio
MRF	Mobility Reduction Factor
NP	Nanopartícula
OOIP	Original Oil in Place
PEG	Polietilenglicol
SA	Sílice ácida

Abreviatura	Término
<i>SB</i>	Sílice básica
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope
<i>SFC</i>	Surfactante
<i>SU</i>	Sílice sin modificar
<i>SVR</i>	Sílice con residuo de refinería
<i>VP</i>	Volumen poroso
<i>VPI</i>	Volúmenes porosos inyectados de gas

Introducción

La producción de petróleo proviene en su mayoría de los campos maduros donde se hace necesario incrementar el factor de recobro por encima de la producción primaria y secundaria para lograr satisfacer la creciente demanda energética mundial [1]. De esta manera, para lograr recuperar el volumen de hidrocarburos aún remanente en el yacimiento, se utiliza la inyección de gas (principalmente CO₂, N₂, vapor de agua o gases hidrocarburos) como un método de recobro mejorado para barrer las zonas que aún contienen altos volúmenes de aceite y aumentar así el factor de recobro de crudo en el campo [2]–[4]. Este método de recobro ha sido ampliamente usado en yacimientos de crudo condensado y volátil [1], sin embargo, la eficiencia de barrido del gas inyectado se ve considerablemente disminuida por la existencia de heterogeneidades naturales, tales como las zonas de alta permeabilidad y las fracturas, que ocasionan que el gas fluya preferencialmente a través de estos canales y permanezcan aún amplias zonas del yacimiento sin contactar por el gas inyectado [5], [6]. Para mitigar dicha canalización del gas, se han usado las espumas como una alternativa para bloquear parcialmente los canales preferenciales de flujo, haciendo que el gas inyectado contacte las otras zonas del yacimiento donde no se había llegado inicialmente y lograr así desplazar el aceite remanente en estas zonas [7]–[9].

Las espumas consisten en una dispersión de burbujas de gas separadas por películas finas de líquido denominadas lamelas [5], [10], pero estas espumas se comportan como sistemas inestables, llegando a presentar poca perdurabilidad en su aplicación en yacimiento [11]–[13]. Los mecanismos de desestabilización de las espumas están relacionados con el drenaje de las lamelas, lo que debilita estas películas de líquido hasta llevar a la unión o coalescencia de las burbujas, y por el diferencial de presión existente entre las burbujas de distinto tamaño, que promueve la difusión de gas entre las burbujas hasta ocasionar la desaparición de estas [13], [14]. Además, se ha documentado también que el contacto con aceite tiene un efecto adverso sobre la estabilidad de la espuma, afectando tanto su generación como su perdurabilidad [15]–[19].

Teniendo en cuenta los problemas de estabilidad que llegan a exhibir las espumas y considerando los adelantos que se realizaron en el uso de nanopartículas para mejorar esta propiedad en las espumas usadas en la industria de los alimentos, cosméticos y medicamentos [20], [21], se inició también la investigación del uso de estos materiales para mejorar la estabilidad de las espumas empleadas en la industria del petróleo [22]. A diferencia de lo que sucede con los surfactantes, la adsorción de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido puede resultar esencialmente irreversible, si el ángulo de contacto de las nanopartículas con la fase acuosa está dentro del rango correcto [23], lo cual dependerá del grado en que la nanopartícula sea hidrofílica o hidrofóbica [24]. Usando las concentraciones apropiadas de nanopartículas y surfactante, se logra aumentar la elasticidad de las lamelas y disminuir así tanto el engrosamiento como la coalescencia de las burbujas [25], logrando también que las nanopartículas adsorbidas en la interfaz ralenticen el flujo de agua en las lamelas retrasando así el adelgazamiento de estas [26], [27]. Aún sigue siendo materia de investigación la manera en que se ubican las nanopartículas en la interfaz [28] y los arreglos que han sido propuestos son: a) una monocapa de partículas [29], b) una bicapa de partículas empacadas [30], y c) una red de agregados de partículas [31]. En los estudios que se citarán en la siguiente sección, los investigadores han evaluado principalmente nanopartículas de sílice con distintos recubrimientos en su superficie para variar su carácter hidrofílico y también han evaluado las interacciones con surfactantes específicos, generando las espumas previamente en un lecho poroso o por coinyección de la solución espumante con un gas, que en la mayoría de casos ha sido dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y aire.

Aprovechando las ventajas que exhiben las nanopartículas para la estabilización de las espumas, en esta tesis se desarrollaron nanopartículas de sílice con diferentes recubrimientos en su superficie para formular un nanofluido junto con un surfactante comercial, que se ha utilizado para generar espumas que bloqueen los canales preferenciales de flujo durante la inyección de un gas hidrocarburo (principalmente metano) usado como método de recobro. De esta manera, el objetivo general de esta tesis fue desarrollar nanofluidos (interacción surfactante/nanopartícula) que permitan tener una mayor estabilidad en las espumas utilizadas para el bloqueo de las zonas de alta permeabilidad, utilizando nanopartículas con diferentes modificaciones superficiales para obtener materiales con diferentes grados de hidrofobicidad. Por su parte, los objetivos específicos fueron:

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas con diferentes modificaciones superficiales basadas en nanopartículas de sílice.
- Diseñar un nanofluido a través de la interacción surfactante-nanopartícula que permita mejorar la estabilidad de las espumas.
- Monitorear el bloqueo generado en un medio poroso a condiciones de presión y temperatura de yacimiento por la espuma generada con el sistema surfactante/nanopartícula.

De esta manera, con el desarrollo de esta tesis se evaluará la ganancia de estabilidad de la espuma que se pudiera obtener con la inclusión de nanomateriales con diferentes modificaciones superficiales, a una solución espumante que contiene un surfactante que ya se ha evaluado anteriormente con éxito para la aplicación del bloqueo de zonas de alta permeabilidad. Para alcanzar esto, este trabajo se encuentra dividido en cuatro secciones que incluyen: 1) Contextualización de las espumas y revisión del estado actual del uso de la nanotecnología para su generación, 2) Metodología experimental para el mejoramiento de espumas con nanotecnología, 3) Resultados obtenidos y discusión de los resultados, y 4) Conclusiones de la investigación y recomendaciones para estudios futuros.

1.Espumas y estado actual del uso de nanotecnología para su generación

A continuación, se hace una discusión de los mecanismos de desestabilización que afectan a las espumas usadas en la industria del gas y el petróleo, específicamente en los procesos de recobro mejorado, y el efecto de la nanotecnología para generar y mejorar la estabilidad de estas espumas con potencial aplicación en el recobro incremental de hidrocarburos.

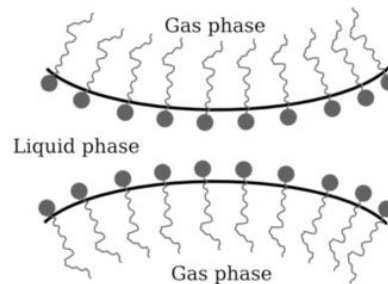
1.1 Aplicación de las espumas en procesos de recobro mejorado de hidrocarburos

La primera vez que se propuso el uso de las espumas dentro de la industria de los hidrocarburos fue de parte de Bond y Holbrook en 1958 [32], y desde entonces se ha extendido con éxito su aplicación a nivel mundial [7], [33]–[36]. Las espumas usadas en los procesos de recobro pueden ser para el control de la relación gas/petróleo (GOR, *Gas Oil Ratio*), para el control de movilidad y usadas como agentes divergentes para el bloqueo de canales preferenciales [7]. Las espumas para controlar el GOR se utilizan en los pozos productores donde se presenta conificación del gas, para realizar un bloqueo temporal de la zona problema y permitir así la producción de aceite [37]; el segundo tipo de aplicación de las espumas se usa para disminuir la relación de movilidad entre el gas de inyección y el crudo que se desea desplazar, para atenuar así la interdigitación viscosa y aumentar la eficiencia de barrido [38]; y las espumas como agentes divergentes se usan para ubicarlas en las zonas de alta permeabilidad, áreas ladronas o en fracturas, para lograr disminuir el flujo de los fluidos de desplazamiento por estas zonas, y de esta manera conducirlos hacia las zonas que aún no han sido barridas [39].

Para generar y aumentar la estabilidad de las espumas se utilizan comúnmente surfactantes [40], ya que estos compuestos están conformados por una cabeza y una cola que tienen un carácter hidrofílico e hidrofóbico respectivamente, favoreciéndole

energéticamente ubicarse en la interfaz gas-líquido (Figura 1-1), puesto que la parte hidrofóbica se ubica en el gas y la parte hidrofílica en la parte acuosa [41], disminuyendo así la tensión interfacial de los fluidos y fortaleciendo la resistencia de las lamelas [42]. Las propiedades de flujo de la espuma en el medio poroso están relacionadas con la textura (tamaño y distribución de las burbujas) y la calidad de la espuma (relación del volumen de gas respecto al volumen total de la espuma) [43]. En las aplicaciones en campo, convencionalmente el gas usado para generar las espumas ha sido nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y gases hidrocarburos, principalmente metano [44]–[47]. La selección del gas depende de su disponibilidad y de las facilidades que se manejen en el campo, incidiendo sobre la estabilidad de la espuma dependiendo si su carácter es condensable o no condensable [48], y por el parámetro de solubilidad del gas en la fase acuosa [49].

Figura 1-1. Moléculas de surfactante en la interfaz gas-líquido [41].



Como se había mencionado anteriormente, los mecanismos de desestabilización de las espumas están relacionados con el drenaje de las lamelas y con el diferencial de presión existente entre las burbujas de distinto tamaño. Lo que sucede en el primer mecanismo es que, debido a fuerzas externas como la gravedad, existe un drenaje del líquido de las lamelas, lo que resulta en su adelgazamiento, debilitamiento y posterior ruptura, resultando en la coalescencia de las burbujas que implica la unión irreversible de dos o más burbujas de gas en una burbuja más grande [13], [14]. Por otro lado, el segundo mecanismo sucede debido a que las burbujas más pequeñas almacenan una mayor presión que las burbujas más grandes, existiendo un diferencial de presión que promueve la difusión de gas desde las burbujas más pequeñas hacia las más grandes (maduración de Ostwald), hasta que eventualmente las burbujas más pequeñas desaparecen mientras que las burbujas más grandes aumentan de tamaño [13], [14]. Este mecanismo también es controlado por la solubilidad del gas en el agua [5]. Respecto al efecto adverso que tiene el aceite sobre la estabilidad de la espuma, se han propuesto hasta el momento diversas hipótesis acerca de la interacción del aceite con la espuma, entre las cuales se destacan [13]: 1) el aceite puede cambiar la tensión

superficial en las lamelas, creando zonas en las que el espesor de la lamela alcanza un espesor crítico y luego se da su ruptura a partir de estas zonas, 2) el aceite se propaga entre la interfaz gas-agua-gas y se crea una nueva pseudo interfaz que puede ser inestable por el cambio en el balance de fuerzas interfaciales, y 3) el aceite puede entrar a través de la lamela formando un puente entre las dos superficies que separaba esta. Por lo tanto, ya que se ha documentado el efecto negativo que puede llegar a tener el aceite sobre la estabilidad de la espuma [15]–[19], es necesario garantizar que se pueda generar la espuma en su escenario de aplicación y que perdure el tiempo necesario dentro del yacimiento.

1.2 Generación de espumas a partir de nanopartículas

Las investigaciones del uso de nanopartículas en la generación de espumas para la industria de los hidrocarburos contemplaron inicialmente el uso únicamente de nanopartículas sin la adición de ningún surfactante. En su investigación, Espinosa et al. [22] realizaron estudios en un capilar con espumas generadas a partir de soluciones acuosas que contenían nanopartículas de sílice cubiertas con polietilenglicol (PEG). La espuma fue preformada antes de llegar al capilar con la coinyección de la solución acuosa más CO₂ en una columna empacada con esferas de vidrio. Durante este estudio, los investigadores variaron la concentración de nanopartículas entre 0.01 y 10 wt%, la salinidad del agua desde 0 hasta 4 wt% NaCl y la temperatura entre 21 y 95 °C. Los resultados mostraron que se lograron formar espumas estables con concentraciones de nanopartículas por encima de 0.05% y que el aumento de la salinidad del agua afecta la formación de la espuma; además, la espuma fue generada satisfactoriamente en todo el rango de temperatura evaluado. La resistencia al flujo aumentó típicamente de 2 a 8 veces el valor base (sin espuma), excepto con la concentración de nanopartículas de 0.5%, con la que se alcanzaron resistencias de flujo de hasta 18 órdenes de magnitud. Worthen et al. [50] compararon las espumas formadas con nanopartículas de sílice altamente hidrofílicas (cubiertas 100% por grupos silanol, SiOH, en su superficie), parcialmente hidrofóbicas (50% grupos SiOH) y nanopartículas cubiertas con PEG. Las dos primeras nanopartículas se usaron al 1% w/v y la última se usó a una concentración del 3% w/v. Las espumas también fueron preformadas por coinyección con CO₂ en una columna empacada antes de pasar al capilar. Ellos obtuvieron que con las nanopartículas altamente hidrofílicas no fue posible formar una espuma bajo ninguna de las condiciones evaluadas, mientras que al usar las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas si se formó una espuma que aumenta la resistencia al flujo de 12 a 23 veces, y con las nanopartículas cubiertas con

PEG el aumento fue de 55 a 120 veces. Más adelante estos autores complementaron su investigación al evaluar nanopartículas de sílice con diferente grado de hidrofobicidad (35, 50, 70 y 100% SiOH) y las nanopartículas cubiertas con PEG, usando todas las nanopartículas a una concentración de 1% w/v [51]. Solo fue posible generar espumas con las nanopartículas con 50% SiOH y las cubiertas con PEG. La mayor resistencia al flujo se obtuvo con las nanopartículas cubiertas con PEG (20 a 94 veces), aunque fue la espuma que presentó menor perdurabilidad. Worthen et al. destacan lo que anteriormente mencionó Binks & Horozov [20] en su investigación acerca de la oportunidad de controlar la hidrofobicidad de las nanopartículas de sílice para lograr generar espumas y mejorar su estabilidad. Ellos reportaron que tanto con las partículas altamente hidrofílicas (>70% SiOH) como con las partículas mayormente hidrofóbicas (<14% SiOH) no se lograban formar espumas, mientras que, con las nanopartículas con recubrimientos comprendidos entre estos dos porcentajes, si es posible formar espumas obteniéndose las más estables con las nanopartículas parcialmente hidrofóbicas (20 y 32% SiOH).

Yu et al. [52] midieron los diferenciales de presión obtenidos al desplazar la espuma a través de una columna empacada con esferas de vidrio. La espuma fue generada directamente en la columna mediante la coinyección de CO₂ más la solución acuosa que contenía nanopartículas de sílice sin modificar. Los investigadores encontraron que al aumentar la concentración de nanopartículas de 0.25, a 0.5 y a 1% w/v, el diferencial de presión fue respectivamente 4.9, 6.3 y 6.8 veces mayor que cuando no había espuma. En otro estudio, Mo et al. [53] utilizaron una roca berea en la que igualmente crearon la espuma a partir de la coinyección de CO₂ más el nanofluido generado a partir de sílice sin modificar. Variando la concentración de nanopartículas, encontraron que el factor de resistencia varía desde 1.3 hasta 1.8 al aumentar la concentración desde 0.01 a 0.2% w/v, y después crece drásticamente hasta 16.2 usando 0.35% w/v de las nanopartículas. Además, ellos reportaron que al aumentar la tasa de inyección del gas desde 90 hasta 160 ml/h, el factor de resistencia aumenta desde 3 hasta 16.2, ya que posiblemente se habría favorecido la fijación de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido al aplicar mayor energía, aumentando de esta manera la resistencia de las espumas. Aroonsri et al. [54] también evaluaron en medios porosos la generación de espumas mediante la coinyección de CO₂ con un nanofluido que se formuló a partir de nanopartículas modificadas en su superficie: una con PEG y las otras dos con recubrimientos patentados por la empresa fabricante. Ellos encontraron que con el incremento de salinidad desde 0 TDS hasta 3.5%, se logra que las nanopartículas presenten un comportamiento más hidrofóbico, logrando pasar de un escenario en el

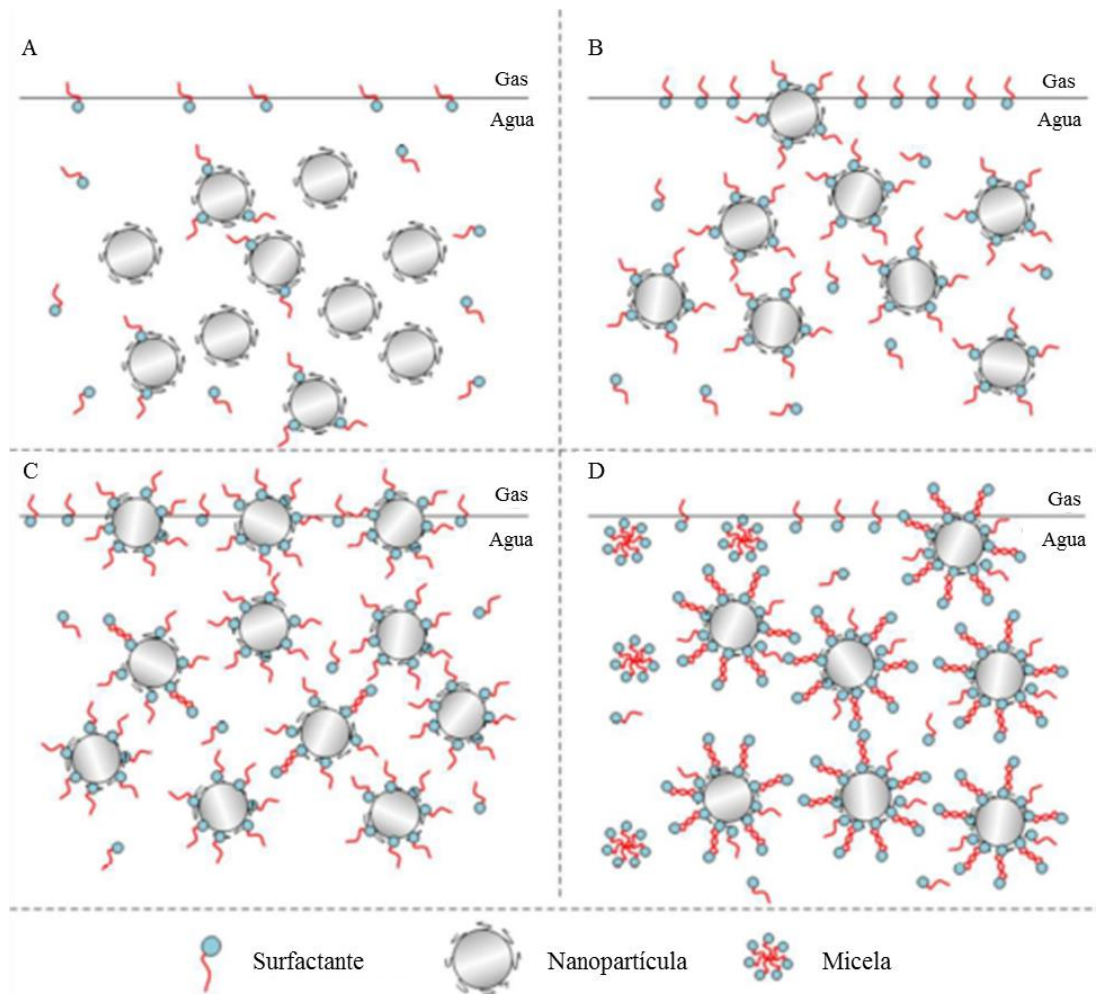
que no se forman espumas hasta lograr generar espumas estables. Además, identificaron que con una calidad del 75% se logran generar las espumas con mayor viscosidad y que con calidades por debajo de 50% y por encima de 95% no es posible formar espumas bajo las condiciones evaluadas. Al igual que los autores anteriores, Aroonsri et al. obtuvieron aumentos del factor de resistencia con el aumento de la tasa de inyección.

1.3 Formación de espumas a partir de nanopartículas y surfactantes

Las investigaciones del uso de nanotecnología para la formación de espumas también involucraron el efecto de los surfactantes en el nanofluido para potenciar la estabilidad de las espumas generadas con estos dos componentes. Al escoger las nanopartículas y el surfactante adecuado, se puede lograr que el surfactante se adsorba como una monocapa sobre las nanopartículas y cambien su carácter superficial de hidrofílico a hidrofóbico [55], haciendo que el sistema nanopartícula-surfactante se desplace desde la fase acuosa hacia la interfaz gas-líquido, donde se adsorberá para fortalecer la estabilidad de las burbujas (sección C, Figura 1-2). Además, la concentración en la que se usa cada componente también es importante ya que si la relación del surfactante respecto a las nanopartículas es baja, el efecto de la adsorción del surfactante en las nanopartículas será casi despreciable y no se logrará desplazar las nanopartículas hacia la interfaz gas-líquido (sección A, Figura 1-2) o solo una parte de las nanopartículas se adsorberá en la interfaz mientras que el resto de partículas permanecerán en la fase acuosa (sección B, Figura 1-2) [55], [56]. Por otro lado, si la concentración del surfactante sobrepasa la relación óptima, se creará una doble capa de adsorción que cambiará nuevamente el carácter superficial de hidrofóbico a hidrofílico y hará que el sistema nanopartícula-surfactante retorne hacia la fase acuosa (sección D, Figura 1-2), donde ya no ayudaría mejorar la estabilidad de las burbujas [57].

De esta manera, Yusuf, Manan y Jaafar [58] estudiaron la interacción entre nanopartículas de sílice y un surfactante no iónico (Triton X100), evaluando la adsorción del surfactante sobre las nanopartículas y su efecto sobre la estabilidad de las espumas generadas. Ellos encontraron que con bajas concentraciones de nanopartículas (menor a 1%) y de surfactante (igual a 0.01%) se obtienen espumas con buena estabilidad, pero cuando se usó una concentración de 0.5% de surfactante,

Figura 1-2: Adsorción del sistema nanopartículas/surfactante en la interfaz gas-líquido. Adaptado de [57].



la estabilidad disminuyó notoriamente ya que posiblemente con el aumento del surfactante, la superficie de la nanopartícula se volvió hidrofílica nuevamente lo que no permitió estabilizar la espuma. Por su parte, Worthen et al. [59] investigaron la sinergia entre un surfactante catiónico (CAPB) y nanopartículas de sílice que fueron coinyectados con CO_2 en una columna empacada de esferas de vidrio. Ellos reportaron que no fue posible formar espuma al usar cada componente por separado (surfactante y nanopartículas) y que al combinarlos sí se logró generar espumas obteniéndose un incremento en la viscosidad aparente de la espuma al incrementar la concentración del surfactante o de las nanopartículas, manteniendo la concentración fija de la otra especie, alcanzando valores de viscosidad de hasta 70 cp. En un estudio posterior, Worthen et al. [60] utilizaron nanopartículas de sílice con un recubrimiento no especificado más un surfactante anfótero (LAPB) para generar espumas con la coinyección de CO_2 en un empaque de arena. Los resultados mostraron una mejora en la viscosidad aparente de la espuma al incorporar 0.04% w/v del surfactante en el

nanofluido (1% w/v de sílice), lográndose valores de hasta 120 cp con la adición del surfactante, mientras que al no utilizarlo la viscosidad aparente estaba alrededor de 60 cp. Por su parte, Wang et al [61] estudiaron el uso de un surfactante catiónico (Gemini) para lograr aumentar la adsorción del surfactante principal (APG, surfactante no iónico) en nanopartículas de sílice para cambiar el carácter hidrofílico de estas y a su vez mejorar las propiedades de la espuma generada. Variando las concentraciones de cada uno de los componentes de esta mezcla, encontraron que la espuma con mayor vida media es formada con 1.75 wt% de APG, 0.003 wt% del surfactante Gemini y 1.5 wt% de las nanopartículas de sílice, además, dicha concentración de surfactantes es la que genera una mayor adsorción de estos en las nanopartículas. Esta solución fue coinyectada con CO₂ en una columna empacada para preformar la espuma y luego inyectarla en un empaque de arena, en el que se alcanzaron factores de resistencia cuatro veces mayores que cuando no se usó nanopartículas en la solución.

Singh & Mohanty [27] evaluaron en rocas berea las espumas preformadas a partir de nanopartículas de sílice con un recubrimiento no especificado más un surfactante aniónico (Bioterge AS-40), manteniendo fija la concentración del surfactante en 0.5 wt% y usando 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de las nanopartículas. Al aumentar la concentración de nanopartículas hubo un aumento de la reducción de movilidad de 1.4, 1.8 y 2.2 veces comparado con la espuma generada solo con surfactante, demostrando que se forma una espuma más resistente al incorporar nanopartículas a la solución espumante. Emrani et al. [62] también evaluaron en rocas berea las espumas generadas por la coinyección de CO₂ junto con una solución de un surfactante tipo AOS al 0.5 wt% más nanopartículas de sílice al 0.1 wt%. El factor de resistencia de la movilidad al usar solo el surfactante fue de tres veces en comparación al caso que no se usó espuma, y cuando se adicionaron las nanopartículas el factor de resistencia aumentó hasta ocho, es decir, que se aumentó la resistencia de la espuma 2.7 veces con la adición de nanopartículas.

1.4 Aplicación en recobro de hidrocarburos de espumas mejoradas con nanotecnología

En los estudios posteriores, los investigadores empezaron a evaluar el potencial uso de la formación de espumas con nanopartículas para incrementar el factor de recobro de aceite, por lo que la incorporación de aceite a los ensayos y la cuantificación del recobro fue el nuevo factor en las investigaciones. Continuando con su investigación, Yu et al. [63] usaron un crudo de 5 cp (a 25°C) en las pruebas con nanopartículas de

sílice (0.5% w/v) y CO₂ en núcleos de roca berea. En el primer núcleo que designaron como de baja permeabilidad (31 md), el recobro de aceite con agua fue de 34.7% y después de coinyectar el CO₂ con el nanofluido, incrementó hasta 83.4% lográndose un recobro adicional de aceite de 48.7%. Al compararse con la inyección sin nanopartículas, se observa una ganancia de hasta 6% de crudo al adicionar las nanopartículas a la solución. En el núcleo de alta permeabilidad (270 md), el recobro después de la inyección de agua fue de 44.7% y después de la coinyección de CO₂ con el nanofluido incrementó hasta 80.5%, un 35.8% de recobro adicional. El factor de resistencia alcanzado con la inyección de la espuma fue 1.5. Esta prueba fue realizada a temperatura ambiente y a una presión de 1200 psi, por lo que más adelante, los autores complementaron el estudio al evaluar el efecto de los cambios de presión y temperatura sobre el recobro obtenido en la roca de alta permeabilidad [64]. Al aumentar la presión desde 1200 hasta 2500 psi, el recobro acumulado de aceite aumentó desde 80.5 hasta 87.3%, lo cual pudo ser ocasionado por un aumento de la estabilidad de la espuma y por el aumento de la solubilidad del CO₂ en el crudo (aumento de la eficiencia de desplazamiento macroscópica y microscópica, respectivamente). El otro resultado obtenido fue que con el aumento de la temperatura desde 25 hasta 60°C, se observó una disminución del recobro desde 76.3 hasta 71.2% lo que evidenciaría el efecto de desestabilización de la temperatura sobre la espuma generada. Singh & Mohanty [65] utilizaron en su estudio nanopartículas de sílice cubiertas con alúmina y tratadas con diferentes cantidades de galato de propilo (0.05, 0.075 y 0.1wt%) para obtener un comportamiento más hidrofóbico, y usaron también N₂ como gas de inyección. Ellos monitorearon el cambio de la altura de la espuma generada en un cilindro graduado a temperatura ambiente, para determinar la vida media y obtuvieron como resultado 11, 23 y 34 horas para cada concentración de galato de propilo evaluada, evidenciando el aumento de la vida media con el aumento del modificador de superficie. Después realizaron pruebas de desplazamiento sin crudo en una roca berea (600 md de permeabilidad) para seleccionar la mejor concentración del tratamiento, preformando la espuma por coinyección de N₂ más las nanopartículas (1 wt%) en un lecho poroso y obtuvieron como resultado factores de reducción de movilidad de 4, 7.6 y 14.6, demostrando nuevamente el efecto positivo de aumentar la concentración de galato de propilo. Por último, en la prueba con el crudo de 30 cp (a 25°C) y usando la solución con 1 wt% de nanopartículas modificadas con 0.1 wt% de galato de propilo, obtuvieron un recobro adicional de crudo de 20.6% por encima del recobro con agua (54.1%) después de haber inyectado 8 volúmenes porosos de la espuma preformada.

Nuevamente, los investigadores incorporaron surfactantes en el nanofluido para mejorar tanto la estabilidad de la espuma generada como el recobro de crudo obtenido. Por ejemplo, Singh & Mohanty [27] continuaron su estudio con las nanopartículas de sílice con el recubrimiento no especificado y con el surfactante aniónico, utilizando además tres crudos con diferentes viscosidades (A: 9 cp, B: 382 cp y C: 36 cp). Utilizando una solución con 0.3 wt% de nanopartículas y 0.5 wt% de surfactante, realizaron medidas de la vida media a temperatura ambiente y obtuvieron que con el crudo B la vida media aumenta de 12 a 22 horas cuando se agregan nanopartículas y con el crudo C aumenta de 10 a 14 horas, mientras que con el crudo A para ambos casos la vida media fue de 24 minutos, lo cual evidencia el gran efecto desestabilizante del crudo menos viscoso que inclusive sobrepasa la mejora que ofrece la adición de las nanopartículas. En las pruebas de desplazamiento realizadas a temperatura ambiente y con el crudo C, usaron núcleos de roca berea en las que inyectaron 3.5 volúmenes porosos de la espuma preformada en un lecho poroso por la coinyección de N₂ con la solución espumante. Cuando usaron la solución con nanopartículas y surfactante, el recobro de aceite por encima de la inyección de agua fue de 10.6%, mientras que cuando solo usaron el surfactante el recobro por encima de la inyección de agua fue de 9.3%, constatando el efecto positivo de la adición de nanopartículas a la solución espumante. Por su parte, Sun et al. [10] usaron el surfactante aniónico, SDS, junto con nanopartículas de sílice parcialmente hidrofóbicas (50% SiOH) para preformar la espuma con nitrógeno en una columna empacada con esferas de vidrio y luego inyectarla a la roca. En sus pruebas usaron un crudo con una viscosidad de 413 cp (a 25°C) y para la solución espumante mantuvieron fija la concentración del surfactante en 0.5 wt% y usaron 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 wt% de nanopartículas. Después de realizar el recobro inicial con agua, inyectaron 0.6 volúmenes porosos de la espuma preformada y luego realizaron otra inyección de agua. El recobro adicional después de la última inyección de agua respectivamente para cada concentración de nanopartículas fue 12.1, 16.3, 24.4, 29.3, 37.6 y 38.3%, mostrando el beneficio de aumentar la concentración de nanopartículas por lo menos hasta 1.5 wt%, donde el aumento con la siguiente concentración ya no es tan significativo. Durante su investigación, Lu, Li y Zhou [66] estudiaron la variación de la concentración de nanopartículas y del tamaño del bache de espuma inyectado. El surfactante usado fue uno aniónico (HY-2) y las nanopartículas eran de sílice parcialmente hidrofóbicas. Ellos usaron un crudo pesado (2240 cp a 60°C, temperatura a la que realizaron las pruebas) y la espuma fue generada por la coinyección de N₂ y la solución espumante en el empaque de arena donde se había realizado previamente el recobro con agua y que

finalizó también con una inyección de agua después de la generación de la espuma. Como resultado obtuvieron que el recobro final de aceite aumentaba con el aumento de nanopartículas a la solución que contenía 0.5 wt% del surfactante, alcanzando el punto óptimo con 0.5 wt% de las nanopartículas con el que se logró 64.5% de recobro mientras que cuando solo se usó surfactante el recobro fue de 43.7%. Además, en su estudio hallaron que el volumen óptimo del bache de espuma a inyectar entre los cuatro valores evaluados, es 0.4 volúmenes porosos con el que alcanzaron un recobro final de aceite de 68.5%.

2. Metodología experimental para el mejoramiento de espumas con nanotecnología

En este capítulo se describen los materiales y protocolos experimentales empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de las nanopartículas incorporadas en la solución espumante. Durante el desarrollo de este trabajo, se utilizaron cuatro nanopartículas con diferente recubrimiento superficial: nanopartículas de sílice comercial o sin modificar (SU, *unmodified*), nanopartículas de sílice ácidas (SA, *acidic*), nanopartículas de sílice básicas (SB, *basic*), y nanopartículas de sílice impregnadas con residuo de refinería (SVR, *vacuum residue*).

2.1 Materiales y reactivos

Todas las nanopartículas fueron sintetizadas a partir de nanopartículas de sílice de tamaño 11 nm (Sigma Aldrich). Para la modificación de las nanopartículas se utilizó ácido clorhídrico (37%, Panreac AppliedChem), hidróxido de sodio (>99%, Panreac AppliedChem), tolueno (99%, Panreac AppliedChem) y agua desionizada. El residuo de refinería fue obtenido de la refinería de Barrancabermeja (Colombia). El surfactante utilizado es un surfactante tipo Alpha Olephin Sulfonate (AOS) cuyo componente activo está al 39% (Stepan company).

La salmuera utilizada tiene un contenido de cloruros de 13000 ppm y un pH de 7.6. Se utilizó un crudo liviano que tiene un API de 33.1° y una viscosidad de 5.3 cp a 60 °F. El gas hidrocarburo usado tiene la siguiente composición (%m/m): 93.49% metano, 1.33% etano, 1.25% propano, 0.72% butano y 3.21% dióxido de carbono. El medio poroso que se utilizó durante las pruebas de desplazamiento fue una cuarzoarenita correspondiente a una formación productora de Los Llanos colombianos.

2.2 Metodología experimental

Inicialmente se realiza la síntesis y caracterización de cuatro nanopartículas de sílice con diferentes recubrimientos en su superficie; después se evaluarán las espumas en

bulto (bulk foam) generadas con una solución de surfactante y nanopartículas, manteniendo fija la concentración de surfactante y variando la concentración de nanopartículas. Estas espumas son generadas de dos maneras: con agitación mecánica y con la inyección del gas hidrocarburo. Con las pruebas anteriores se busca seleccionar un tipo de nanopartícula y su concentración óptima para evaluar en la etapa posterior. Finalmente, se evaluará la formación, reducción de movilidad y perdurabilidad de la espuma en un medio poroso a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, además del recobro de aceite causado por la presencia de la espuma. Todas las pruebas se realizarán también con una solución que no contenga nanopartículas pues este será el punto de comparación de los resultados obtenidos.

2.2.1 Síntesis de las nanopartículas

En total se utilizaron cuatro nanopartículas de sílice con diferentes recubrimientos en su superficie: sílice sin modificar (SU), sílice ácida (SA), sílice básica (SB), y sílice impregnada con residuo de refinería (SVR) para evaluar de esta manera nanopartículas altamente hidrofílicas (SU), parcialmente hidrofóbicas (SA y SB) y altamente hidrofóbicas [51], [67]. La nanopartícula SU se utilizó tal cual fue entregada por la empresa proveedora.

Para la preparación de las nanopartículas SA y SB se siguió el procedimiento presentado por Franco, Guzmán y Cortés [68]. La modificación de las nanopartículas SA se obtiene agregando las nanopartículas en una solución acuosa con un pH de 3. Este pH es obtenido con la adición de alícuotas de una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 0.1N. La mezcla se somete en un baño con ultrasonido durante 2 horas. Después, se separan las nanopartículas y se lavan con agua desionizada hasta que el pH del residuo permanece constante. Finalmente, las nanopartículas son secadas durante 6 horas a una temperatura de 248 °F para eliminar cualquier tipo de humedad. Para obtener las nanopartículas SB se sigue el mismo procedimiento anterior excepto que la solución acuosa que se mezcla con las nanopartículas debe tener un pH de 10, obtenido con la adición de alícuotas de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1N.

Las nanopartículas SVR se obtienen siguiendo el procedimiento descrito por Franco, Cortés y Nassar [67]. Se prepara una solución de 6% de VR en tolueno y se añade a las nanopartículas utilizando la técnica de impregnación incipiente. Después, la

muestra se seca a 230 °F durante 2 horas. Posteriormente se macera la muestra y se lava con tolueno. Finalmente, se seca a 230 °F durante 2 horas.

2.2.2 Caracterización de las nanopartículas

Diámetro de partícula: El diámetro de partícula se determinó a través de SEM y DLS [69]. Para la técnica SEM, se utilizó el microscopio electrónico de emisión de campo JSM-6701F (JEOL, Japón) para obtener las imágenes y distribución promedio de tamaño de partícula de cada material. Cada muestra fue preparada dispersándola en etanol a una concentración de 100 mg/L y se sonicó durante 3 horas a temperatura ambiente. Luego, se coloca una gota de la solución sobre una cinta de grafito previamente ubicada en el contenedor de muestras y posteriormente, se cubre con una capa de oro y paladio y se ingresa en el microscopio electrónico para realizar el análisis.

Para la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) se utilizó el equipo Nanoplus-3 (Micromeritics Instrument) que permite la medición de tamaños de partícula en el rango nanométrico a micrométrico. Se preparan soluciones de las diferentes nanopartículas en relación de 1 mg de nanopartícula en 10 ml de solvente y de 1 mg en 20 ml. El solvente utilizado para las nanopartículas SC, SA y SB fue agua desionizada, y para las nanopartículas SVR, se utilizó metanol como solvente. Cada solución se somete en un baño con ultrasonido durante 4 horas y finalmente se toma una alícuota para realizar el análisis. Cada medición se realizó por triplicado para asegurar la reproducibilidad de las mediciones.

Área superficial: Para determinar el área superficial (S_{BET}) de las nanopartículas, se siguió el método propuesto por Brunauer, Emmett & Teller [70]. El método consiste en desgasificar las muestras mediante vacío a través de la noche previa al análisis a 284°F y luego realizar la adsorción-desorción de nitrógeno a -320.8°F utilizando el equipo Gemini VII 2390 (Micromeritics Instrument).

Determinación del potencial zeta (ζ) de las nanopartículas: El potencial ζ de las nanopartículas se mide usando el equipo Nanoplus-3 (Micromeritics Instrument). Se preparan soluciones de 10 mg de nanopartícula en 100 ml de agua desionizada y se varía el pH inicial de la solución desde 1.5 hasta 12, adicionando alícuotas de HCl o NaOH, ambas a 0.1N y manteniendo la agitación mientras se estabiliza el pH de la solución. Cada medición se realizó por triplicado para asegurar la reproducibilidad de las mediciones.

Ángulo de contacto: Para realizar las medidas del ángulo de contacto se siguió el procedimiento mostrado por Yekeen et al [71] en el cual se dispersan varias gotas del nanofluido (con una concentración de 500 mg/L de nanopartículas) en una lámina de vidrio y se seca a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se coloca una gota de agua sobre la superficie modificada y se captura la forma de la gota con una cámara Nikon D3200 (NIKON Corporation), posteriormente el ángulo se mide con el software de procesamiento de imagen ImageJ.

Adsorción del surfactante sobre las nanopartículas: Se evaluaron las propiedades de sorción de las nanopartículas estudiadas mediante el análisis termogravimétrico, para lo cual se prepararon siete soluciones de surfactante/nanopartículas, manteniendo constante la concentración del surfactante (1000 mg/L) y variando la cantidad de nanopartículas (desde 100 hasta 10000 mg/L). Cada solución se somete a una agitación de 1000 rpm por 2 horas y luego se deja en reposo por 24 horas para garantizar el equilibrio, es decir, que el adsorbente se haya saturado del adsorbato. Después, la solución se centrifuga a 4500 rpm durante 30 minutos, se descarta el sobrenadante y se deja secar el precipitado a temperatura ambiente. Luego, el precipitado se lleva a la balanza termogravimétrica TGA-Q50 (TA Instruments) que permite seguir en tiempo real el cambio de masa de la muestra con respecto a la temperatura del sistema. El flujo del gas de arrastre, en este caso aire, se fijó en 40 cc/min durante toda la prueba, con una tasa de calentamiento constante de 10 °C/min. Las pruebas se llevaron a cabo entre 30 °C y una temperatura máxima de 800 °C. La cantidad adsorbida se calcula mediante un balance de masa, utilizando como referencia las nanopartículas vírgenes.

2.2.3 Determinación de la estabilidad de la espuma generada con agitación mecánica

Para la preparación de cada nanofluido se añade inicialmente las nanopartículas a la salmuera y se agita durante 5 minutos a 1000 rpm, seguido de la adición del surfactante a la anterior suspensión. Esta solución se agita constantemente por 2 horas a 1000 rpm y luego se lleva a un baño de ultrasonido durante 30 minutos, esto con el fin de asegurar que se alcance el equilibrio de adsorción. Después se sellan las dispersiones y se dejan reposar por 24 horas antes de su uso. Para todos los nanofluidos, la concentración de surfactante se fijó en 1000 ppm basado en estudios previos [47] y las concentraciones

evaluadas de las nanopartículas fueron 100, 500 y 1000 ppm. Además, se evaluó también una solución formulada solo con el surfactante.

Para esta prueba de estabilidad se siguió un procedimiento similar al mostrado por Li et al [72]. Se toman 100 ml de la solución espumante y se agitan a 2000 rpm durante 3 minutos con el agitador vertical Digital Overhead Stirrer DLS (VELP Scientifica) para generar la espuma. Inmediatamente después, se coloca esta espuma en un cilindro graduado de 500 ml y se ubica en un horno previamente calentado a 70°C. Se registra el cambio de la altura de la espuma con el tiempo y se normaliza usando la expresión:

$$H_{norm} = \frac{H_{t=i}}{H_{max}} \quad (2.1)$$

Donde $H_{t=i}$ es la altura de la espuma en el tiempo y H_{max} corresponde a la altura máxima de la espuma. Además, se registra el tiempo al cual se han drenado 10, 20, 30, 40 y 50 ml de la solución, correspondiendo este último al tiempo de vida media de la espuma estimado por drenaje ($t_D^{1/2}$). Además, se determina el tiempo adimensional de drenaje (t') propuesto por Li et al [72], para comparar las diferentes soluciones evaluadas:

$$t' = \frac{t}{t_D^{1/2}} \quad (2.2)$$

Donde t corresponde al tiempo de drenaje de cada volumen nombrado anteriormente. De acuerdo a los autores, existe una relación lineal entre el logaritmo del tiempo adimensional de drenaje y el recíproco del volumen drenado de la solución, representado por:

$$\log(t') = \alpha \log\left(\frac{1}{V}\right) + \beta \quad (2.3)$$

Donde α corresponde a la tasa de drenaje de la espuma y permite visualizar el efecto de las diferentes nanopartículas sobre la estabilidad de la espuma. Una espuma es más estable entre menor sea la magnitud de α .

Además de la tasa de drenaje de la espuma y la máxima altura de la espuma generada, también se registró la vida media de la columna de la espuma, es decir, el tiempo

transcurrido para que la altura de la espuma sea el 50% de su máxima altura, y también, la perdurabilidad de la espuma, que se tomó como el tiempo necesario para que la espuma llegue al 10% de su altura máxima, garantizando de esta manera que aún queda una cantidad de espuma para desempeñar su trabajo.

2.2.4 Determinación de la estabilidad de la espuma generada con inyección de gas

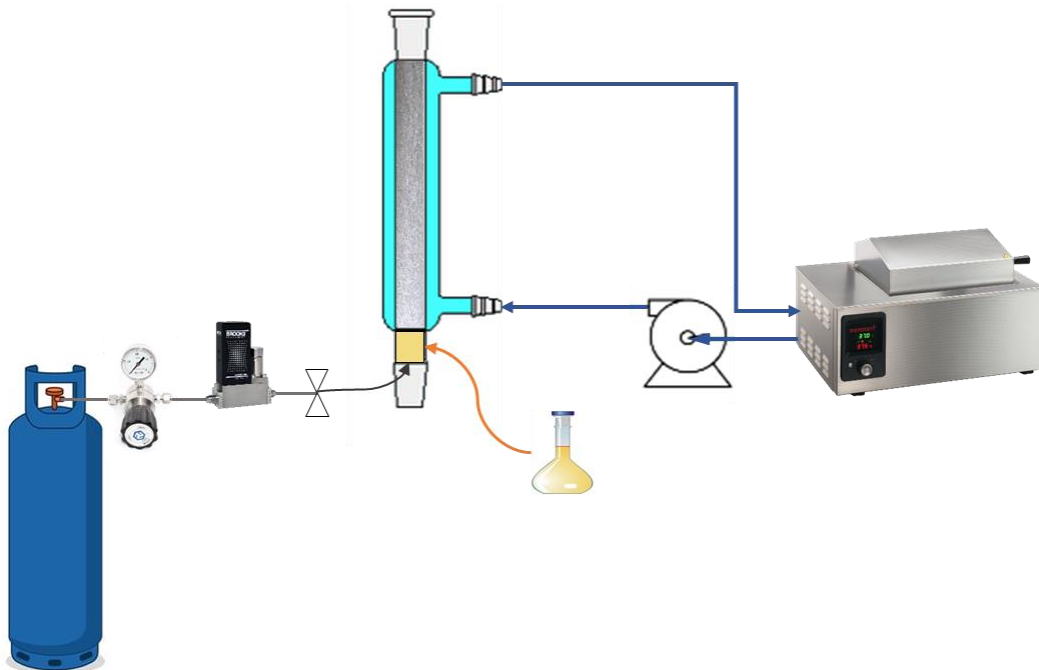
El equipo y procedimiento utilizado para esta prueba es similar al mostrado por Andrianov et al. [8] y Osei-Bonsu et al. [73]. El esquema del montaje utilizado para esta prueba se muestra en la Figura 2-1. El equipo de visualización, construido todo con borosilicato, consta de un cilindro externo (diámetro: 70 mm, altura: 690 mm) y un cilindro interno graduado (diámetro: 50 mm, altura: 690 mm) formando un anular. En la base del cilindro hay un disco poroso de vidrio sinterizado que permite dispersar el gas a través de la columna de líquido que está encima del disco poroso. La inyección del gas es controlada con un controlador de flujo Brooks, modelo SLA5850 (Brooks Instrument), que permite trabajar con caudales de hasta 5 litros estándar por minuto. Respecto al equipo reportado por los autores mencionados anteriormente, el equipo que se utilizará es distinto porque se puede trabajar a temperaturas distintas a la temperatura ambiente, circulando un fluido caliente (que puede ser agua o un aceite dependiendo del requerimiento térmico) a través del anular presente en el equipo. El fluido es calentado en un baño de agua WNB 22 (Mettler Gmbh+Co. Kg) cuya capacidad es de 22 litros y temperatura de trabajo de hasta 203 °F. Para circular el fluido caliente se utiliza una bomba recíproca modelo Optos 2HM (Eldex Laboratories).

El procedimiento para realizar esta prueba es el siguiente: 1) calentar hasta 90°C y al mismo tiempo poner a circular a través del anular del equipo, el fluido que se utilizará para mantener la temperatura deseada durante la prueba, en este caso agua, por un tiempo no menor a 15 minutos hasta garantizar que el equipo se encuentre en la temperatura deseada, 2) introducir 100 ml de la solución espumante desde la parte superior del equipo, 3) fluir el gas hidrocarburo a un caudal constante a través del disco poroso (fijado en 4 litros por minuto para estas pruebas), 4) esperar a que la columna de la espuma alcance la parte superior del equipo, suspender la inyección de gas e iniciar el tiempo de evaluación, 5) monitorear la altura de la columna de la espuma (por encima de la fase líquida). Se reporta el cambio con el tiempo de la altura normalizada

de cada espuma que se calcula usando la ecuación 2.1 y se evalúan los parámetros de vida media y perdurabilidad tal como se describieron en la sección anterior.

Al finalizar este set de pruebas se seleccionará el tipo de nanopartícula y su concentración óptima para formular el nanofluido que exhiba los mejores resultados de estabilidad para ser evaluado en la siguiente etapa que corresponde a la evaluación de la espuma en medios porosos.

Figura 2-1: Esquema del montaje experimental para las pruebas de estabilidad de espuma con inyección de gas.



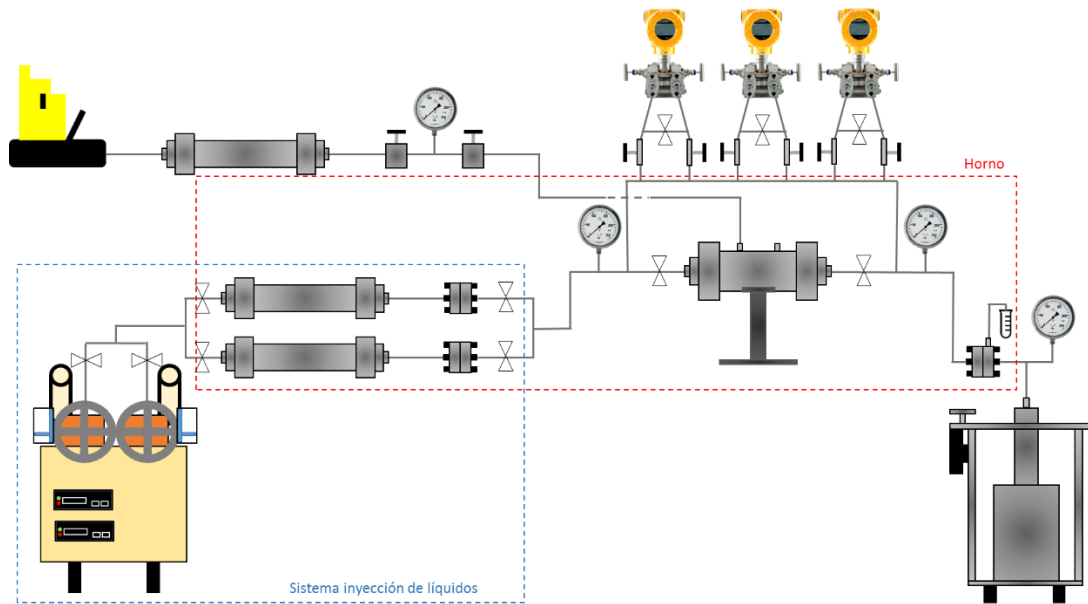
2.2.5 Evaluación de la espuma en medios porosos a condiciones de yacimiento

Se realizó un set de pruebas experimentales en medios porosos, iniciando por la evaluación de la capacidad de formación y perdurabilidad de la espuma a condición de saturación residual de agua. En estas pruebas se evaluó la solución de surfactante con y sin la nanopartícula seleccionada anteriormente. El medio poroso utilizado en estas pruebas es una cuarzoarenita característica de una formación productora de hidrocarburos de los Llanos colombianos y cuyas características se muestran en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Características petrofísicas del medio poroso.

Código	CV 36 Af. Mirador
Longitud (cm)	9.98
Diámetro (cm)	4.46
Volumen poroso (cm ³)	10.9
Porosidad (%)	7.0
Permeabilidad klinkenberg (mD)	65.1

Estas pruebas se realizaron a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, por lo tanto, el equipo utilizado, cuyo esquema se muestra en la Figura 2-2, consta de: un horno para calentamiento que alcanza una temperatura de hasta 392°F; bombas de desplazamiento positivo que consisten en una camisa de acero que soporta hasta 20000 psi de presión a través de la cual se desplaza un émbolo que empuja el fluido contenido en el sistema a una velocidad constante entre 0.002 y 16 cc/min; sistema de simulación de contrapresión o presión de poro que es ubicado en la línea de salida de los fluidos y su función es impedir que los fluidos puedan salir del medio poroso hasta tanto no superen la presión fijada (comercialmente este sistema trabaja hasta 5000 psi); un portamuestras hidrostático que está diseñado para trabajar a una presión de hasta 10000 psi; transductores de presión los cuales convierten señales hidráulicas en señales eléctricas permitiendo que la medida pueda ser leída por instrumentos digitales y pueden medir diferenciales de presión de hasta 2000 psi; sistema de recolección y almacenamiento de datos del diferencial de presión; pipeta de inyección de gas metano; controlador de flujo Brooks, modelo SLA5850 (Brooks Instrument), que permite trabajar con caudales de inyección hasta de 5 litros estándar por minuto; cilindro para inyección de fluidos que consiste en un cilindro de acero de alta presión (desde 2500 psi hasta 10000 psi) que desplazan por medio de un pistón flotante el fluido de prueba ya que a un lado del pistón está el fluido con el que trabaja la bomba de desplazamiento positivo (tersol) y al otro lado está el fluido que se desea inyectar (salmuera, crudo, solución espumante); y trampa de recolección de fluidos que permite separar el efluente gaseoso del efluente líquido y cuantificar este último. En los casos que se realiza la inyección de gas, se reemplazan los equipos del sistema de inyección de líquidos que se señala en la Figura 2-2, por el sistema de inyección de gas que se esquematiza en la Figura 2-3. Las condiciones específicas a las que se realizaron las pruebas de desplazamiento se muestran en la Tabla 2-2.

Figura 2-2: Esquema del montaje experimental para las pruebas de desplazamiento**Figura 2-3:** Esquema del sistema de inyección de gas.**Tabla 2-2:** Condiciones para las pruebas de desplazamiento.

Presión de confinamiento (psi)	5200
Presión de poro (psi)	1200
Temperatura (°F)	212
Caudal de inyección de gas condiciones estándar (cm ³ /min)	3400
Caudal de inyección de líquido (cm ³ /min)	0.3

La metodología para esta prueba consta de: 1) preparar el medio poroso, lavándolo con metanol, tolueno y/o alcohol isopropílico, y secar durante 12 horas a 240 °F, 2) inyección de 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera para determinar la permeabilidad absoluta, 3) inyección de gas a un caudal fijo de 3.4 litros por minuto hasta obtener

saturación residual de agua y monitorear el diferencial de presión para establecer la línea base, 4) inyección de 0.4 volúmenes porosos de solución espumante (surfactante o surfactante más nanopartículas), 5) inyección de gas al mismo caudal de la inyección anterior para monitorear el diferencial de presión y verificar la formación y perdurabilidad de la espuma. El caudal de inyección de gas fue fijado en ese valor pues para las condiciones establecidas, fue la cantidad escalada para laboratorio de la inyección de gas de un campo colombiano y el volumen de solución espumante inyectado fue escogido por estudios previos [47]. El bloqueo generado por la espuma se cuantifica con el factor de reducción de movilidad (*mobility reduction factor*, MRF) expresado por [74], [75]:

$$MRF = \frac{\Delta P \text{ con espuma}}{\Delta P \text{ sin espuma}} \quad (2.4)$$

En las siguientes pruebas se evaluó también a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, la capacidad de formación de espuma en presencia de aceite y agua residual y el incremental de aceite obtenido tras la generación de la espuma. El equipo utilizado es similar al utilizado en el ensayo anterior. La metodología para esta prueba consta de: 1) preparar el medio poroso, lavándolo con metanol, tolueno y/o alcohol isopropílico, y secar durante 12 horas a 240 °F, 2) inyección de 10 volúmenes porosos (VP) de salmuera para determinar la permeabilidad absoluta, 3) inyección de 10 volúmenes porosos de aceite para determinar la permeabilidad efectiva al aceite a saturación residual de agua, 4) inyección de gas a un caudal fijo de 3.4 litros por minuto hasta obtener saturación residual de agua y aceite para medir el recobro de aceite base, y también monitorear el diferencial de presión para establecer la línea base, 5) inyección de 0.4 volúmenes porosos de solución espumante (surfactante o surfactante más nanopartículas), 6) inyección de gas al mismo caudal de la inyección anterior para monitorear el volumen incremental de aceite recobrado y el diferencial de presión para verificar la formación y perdurabilidad de la espuma. El bloqueo generado por la espuma se cuantificará también con el MRF y el factor de recobro de aceite (FR) en cada etapa de recobro se cuantificará como lo presenta Singh & Mohanty [27] y Sun et al [10]:

$$FR (\%) = \frac{\text{Volumen de aceite recuperado}}{OOIP} \quad (2.5)$$

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de tamaño de partícula, área superficial y potencial ζ utilizados para caracterizar las cuatro nanopartículas evaluadas, complementados con los ángulos de contacto y las curvas de adsorción del surfactante en las nanopartículas. Luego, se muestran los resultados de la estabilidad de las espumas generadas con agitación mecánica, que se utilizaron para seleccionar las soluciones espumantes que se evaluaron luego generándolas con la inyección de un gas hidrocarburo. Por último, se presentan los resultados de la aplicación de la espuma seleccionada en un medio poroso a condiciones de presión y temperatura de yacimiento, que permiten verificar la generación y perdurabilidad de la espuma en el medio poroso.

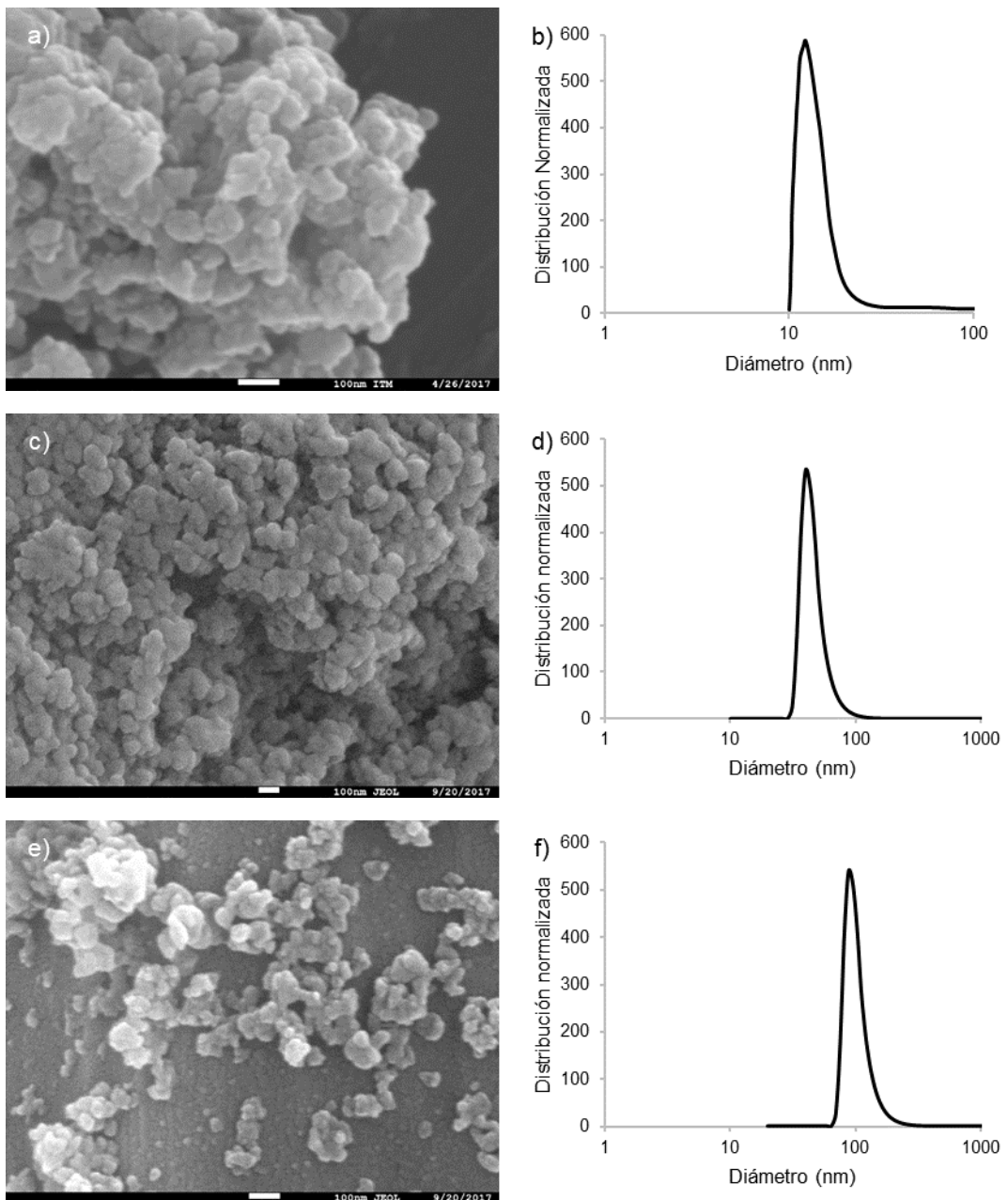
3.1 Caracterización de las nanopartículas

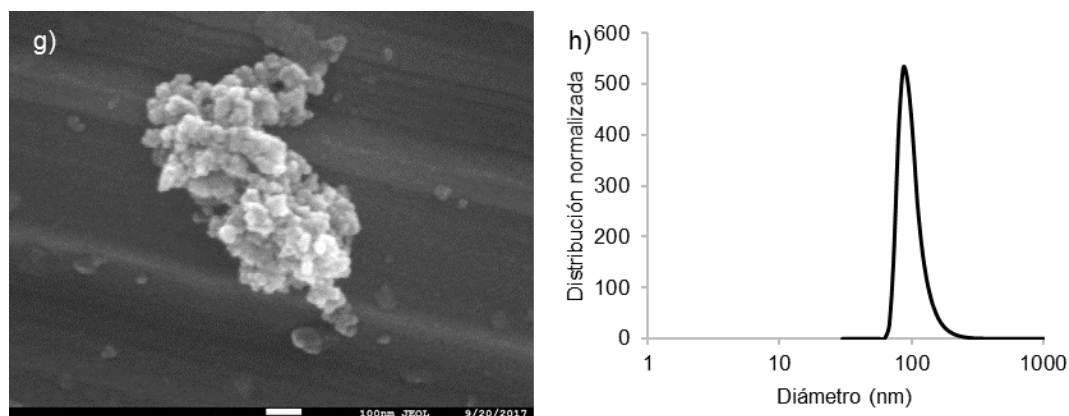
3.1.1 Tamaño de partícula, área superficial y potencial ζ

En la Figura 3-3 se presentan las imágenes SEM y la distribución de tamaño de partícula por DLS donde el panel a) y b) corresponden a las nanopartículas de sílice sin modificar, c) y d) para las nanopartículas de sílice ácida, e) y f) para las nanopartículas de sílice básica, y g) y h) para las nanopartículas de sílice impregnadas con residuo de refinería. Además, en la Tabla 3-1 se muestran los valores estimados de tamaño de partícula promedio obtenido con cada técnica junto con los resultados de área superficial y punto isoeléctrico obtenido con la medida del potencial ζ para cada nanopartícula. Se observa que el tamaño promedio de las partículas modificadas superficialmente aumenta, por efecto posiblemente del solvente que se utilizó para realizar las medidas, pero conservándose aún en el rango nanométrico [76] a excepción de las nanopartículas SVR que exceden entre 1 y 10% el valor de 100 nm. Este cambio en el diámetro de partícula puede ser ocasionado por la agregación que presentan los materiales en el fluido utilizado para la medida. Además, se observa la misma tendencia entre ambas técnicas usadas para estimar el tamaño promedio de partícula siguiendo el orden $SU < SA < SB < SVR$. Por su parte, el área superficial de las nanopartículas también cambia con el proceso de modificación superficial, y todos los valores de las

nanopartículas modificadas son menores que la de las nanopartículas sin modificar (SU), posiblemente porque los agentes químicos usados en la funcionalización superficial de las nanopartículas bloquean algunos de sus poros y restringen el acceso a estas áreas que contienen sitios activos, disminuyendo así el área superficial accesible de los materiales modificados, obteniéndose valores que siguen el orden $SU > SA > SB > SVR$ (ver Tabla 3-1).

Figura 3-1: Imágenes SEM y distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas de (a y b) sílice sin modificar, (c y d) sílice ácida, (e y f) sílice básica y (g y h) sílice impregnada con residuo de refinería.



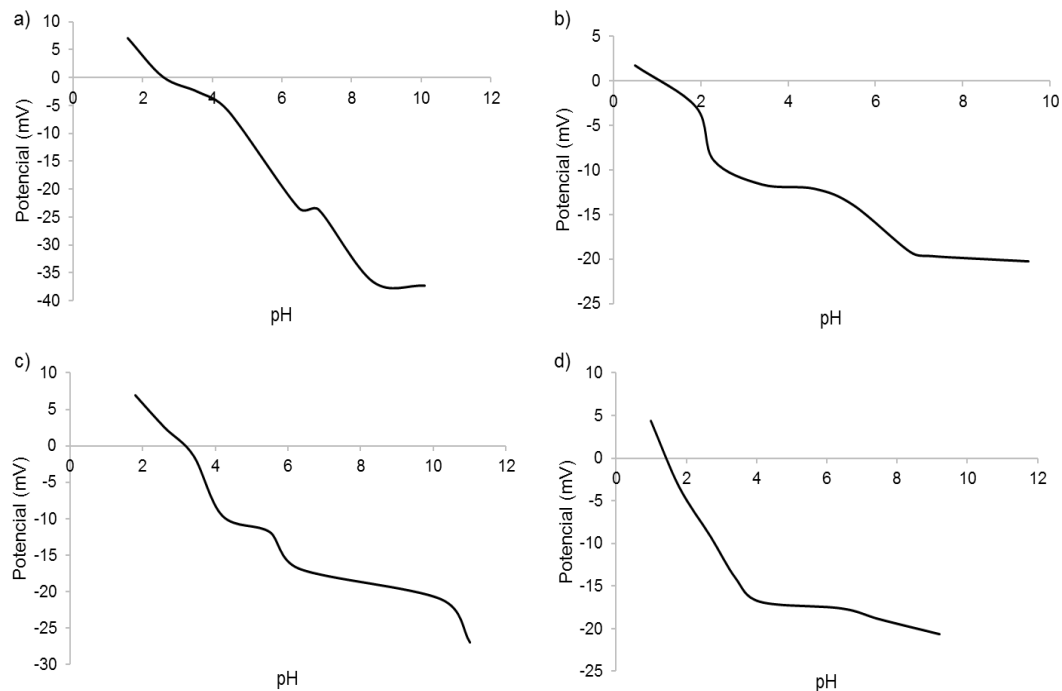


En la Figura 3-2 se muestran las medidas de potencial ζ obtenidas para cada nanopartícula en función del pH y en la Tabla 3-1 se presenta el punto isoeléctrico de cada nanopartícula, identificándose que para el caso de la salmuera que se utiliza para generar los nanofluidos, la superficie de las nanopartículas exhibirán un potencial negativo ya que el pH de la salmuera es de 7.6, valor que está por encima del punto isoeléctrico de todas las nanopartículas. Es importante conocer la carga que exhibirán las nanopartículas al pH del medio en el que estarán, pues esto describirá los posibles tipos de interacciones que se pueden dar entre el surfactante y la nanopartícula. Por ejemplo, para este caso se descartan interacciones electrostáticas de atracción pues los nanomateriales exhiben carga negativa y el surfactante es aniónico [77], lo que no permite que se genere una atracción electrostática entre estos materiales. Dado lo anterior, la única manera en que interactuará el surfactante con las nanopartículas será a través de atracciones entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante y los sitios hidrofóbicos de los nanomateriales [78] y/o interacciones laterales hidrofóbicas que ocurren entre las moléculas del surfactante [79].

Tabla 3-1: Tamaño de partícula estimado, área superficial y punto isoeléctrico de las nanopartículas evaluadas.

Nanopartícula	dp_{50-SEM} (nm)	dp_{50-DLS} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Punto isoeléctrico
SU	11.0	19.1	395.0	2.6
SA	41.6	55.5	255.7	0.8
SB	81.6	80.4	250.8	3.1
SVR	109.5	101.4	91.1	1.4

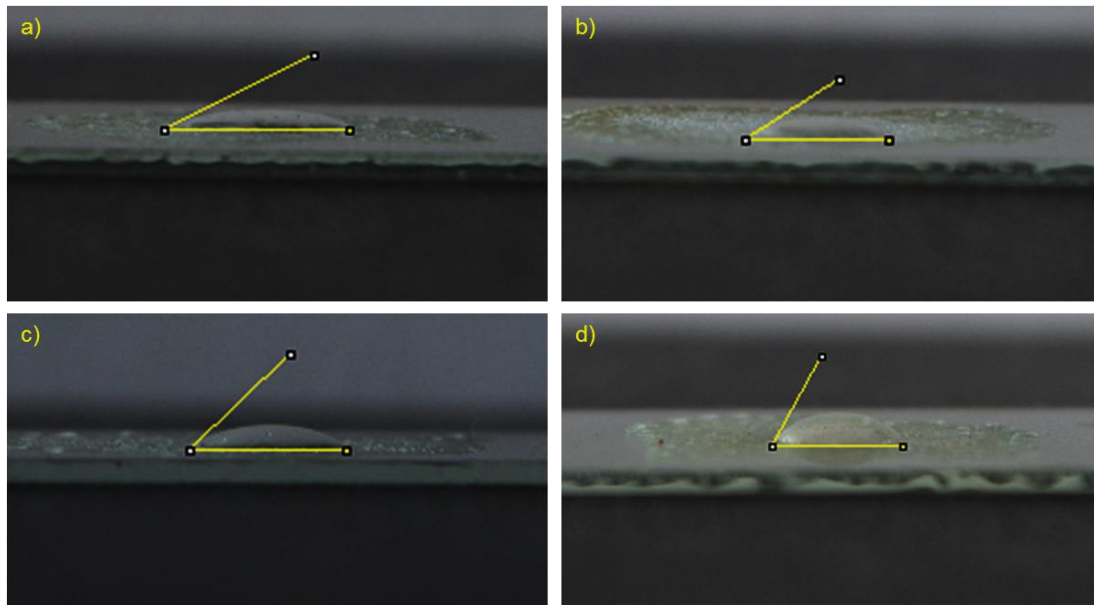
Figura 3-2: Potencial ζ de las nanopartículas de a) sílice sin modificar, b) sílice ácida, c) sílice básica y d) sílice impregnada con residuo de refinería.



3.1.2 Ángulo de contacto

En la Figura 3-3 se muestran los ángulos de contacto de una gota de agua sobre las superficies con las distintas nanopartículas evaluadas. Los ángulos medidos fueron 26° , 32° , 44° y $61^\circ (\pm 1^\circ)$ para las nanopartículas SU, SA, SB y SVR respectivamente. De esta manera, se muestra que con la modificación superficial de las nanopartículas se logra cambiar el carácter hidrofílico de las nanopartículas SU, hacia un carácter parcialmente hidrofóbico como el obtenido con las nanopartículas SB y SVR. La importancia de lograr modificar la naturaleza hidrofílica de las nanopartículas radica en que, como se ha mencionado anteriormente, diversos autores [20], [24], [50], [51], [55], [61], [65] han reportado en sus investigaciones que al usar nanopartículas hidrofílicas se logra solo una mejora leve de la estabilización de las espumas o en algunos casos inclusive no se logra mejorar esta propiedad, mientras que al usar nanopartículas parcialmente hidrofóbicas si se logra obtener un efecto estabilizador en la espuma generada. El carácter parcialmente hidrofóbico de las nanopartículas ampliará la energía necesaria para desprenderlas de la interfaz gas-líquido en dónde se fijarán para reforzar la estabilidad de la espuma.

Figura 3-3: Ángulo de contacto agua-aire sobre superficie con nanopartículas de a) sílice sin modificar, b) sílice ácida, c) sílice básica y d) sílice impregnada con residuo de refinería.

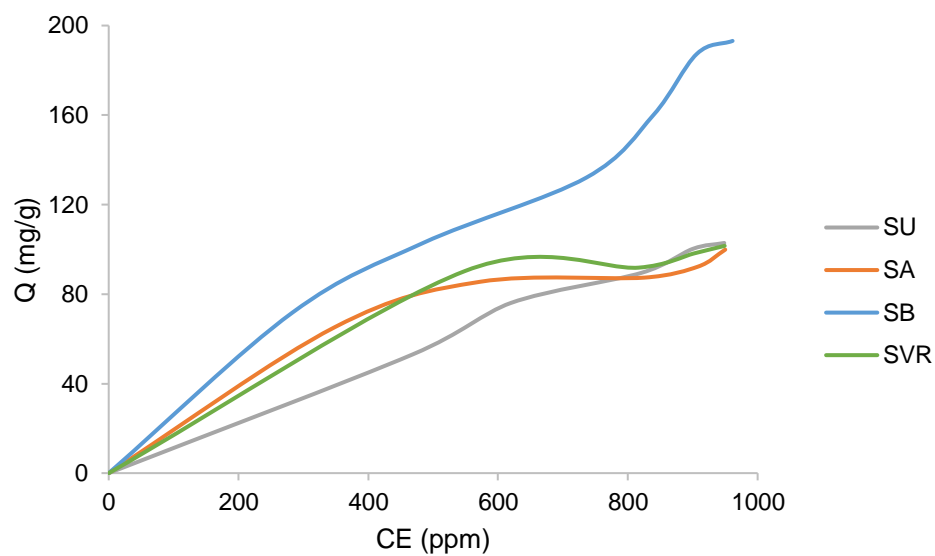


3.1.3 Adsorción del surfactante en las nanopartículas

En la Figura 3-4 se presentan las curvas de adsorción del surfactante en las distintas nanopartículas evaluadas que muestran la cantidad de surfactante adsorbido en miligramos por gramo de nanopartícula en función de la concentración en el equilibrio (CE) que corresponde a la concentración del surfactante remanente en la solución acuosa, es decir, la cantidad de surfactante que no se adsorbió. El surfactante usado es aniónico [77], y la adsorción de este tipo de surfactantes en nanopartículas ya ha sido estudiado anteriormente [78]. Dado que la adsorción del surfactante en las nanopartículas es el resultado de la acción de varias fuerzas [80], en las curvas presentadas se pueden distinguir dos regiones: en la primer región la adsorción es ocasionada por las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante y los sitios hidrofóbicos de las nanopartículas, y también por las interacciones laterales de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante, que ocasiona la formación de agregados del surfactante en la superficie de la nanopartícula; y en la segunda región donde se observa la disminución de la pendiente de la curva posiblemente es consecuencia de que ya solo están actuando las interacciones laterales pues los sitios hidrofóbicos de los materiales ya fueron ocupados por las cadenas hidrocarbonadas del surfactante. En la gráfica se observa que la nanopartícula sobre la que más se adsorbe el surfactante es la de sílice básica, mostrando así la importancia de modificar el carácter de la nanopartícula de sílice hacia una superficie más hidrofóbica, pues a

pesar de que la nanopartícula SC es la que posee mayor área superficial, dado su carácter altamente hidrofílico, la adsorción del surfactante en este material es menor teniendo en cuenta los mecanismos de interacción mencionados anteriormente. Por otro lado, pese a que la nanopartícula SVR es la que presenta el carácter más hidrofóbico entre las cuatro nanopartículas, tampoco la adsorción del surfactante sobre esta es la más alta posiblemente porque su área superficial resultó disminuida ampliamente en el proceso de modificación superficial, lo cual disminuye así también los sitios en los cuales se podría adsorber el surfactante.

Figura 3-4: Adsorción del surfactante en las nanopartículas.



3.2 Estabilidad de las espumas generadas con agitación mecánica

Entre la Figura 3-5 y la Figura 3-8 se presenta la variación de la altura de la espuma obtenida para cada tipo de nanopartículas, variando la concentración de nanopartículas en 100, 500 y 1000 ppm y manteniendo fija la concentración del surfactante en 1000 ppm (denominado SFC). Además, en todas las figuras se presenta como referencia la curva obtenida solo con el surfactante (curva amarilla). Cuando se adicionó 100 ppm de las nanopartículas de sílice sin modificar (Figura 3-5), se observó un deterioro en el comportamiento de la espuma pues su estabilidad alcanza a ser ligeramente menor que la de la espuma generada solo con el surfactante. La vida media y perdurabilidad de la espuma formada solo con surfactante fue 26 y 68 minutos, mientras que cuando se adicionó esta cantidad de nanopartículas, estos valores disminuyeron a 23 y 54 minutos respectivamente (se recuerda que la perdurabilidad de la espuma se tomó

como el tiempo necesario para que la esta llegue al 10% de su altura máxima, garantizando así que aún queda una cantidad de espuma disponible para desempeñar su trabajo). Posiblemente lo que sucede es que esta concentración para este tipo de material en específico es muy baja y las pocas nanopartículas que se ubican en la interfaz no logran aumentar la estabilidad de la espuma y, por el contrario, como cierta cantidad del surfactante se adsorbe sobre las nanopartículas entonces habrá menos surfactante disponible del que estabilizó la espuma en el caso base que solo se usó surfactante, y por esto los valores de vida media y perdurabilidad son menores. Sin embargo, al aumentar la concentración de este mismo tipo de nanopartículas a 500 y 1000 ppm, si se observa que hay una mejora por la adición de este material pues la vida media de la espuma aumentó hasta 36 y 38 minutos respectivamente, y la perdurabilidad aumentó hasta 92 y 105 minutos para cada concentración respectiva.

Cuando se usaron las nanopartículas con la superficie ácida, en las gráficas se logra observar la mejora otorgada por la adición de este material (Figura 3-6). Si bien, la vida media de la espuma generada con el surfactante más 100 ppm de sílice ácida fue de 25 minutos, por debajo del caso base, su perdurabilidad aumentó hasta 280 minutos a pesar de que se observó una fuerte caída del último 30% de la espuma. Al modificar la superficie a ácida, se logró atenuar el problema del uso de la más baja concentración de nanopartículas evaluada, al menos en lo referente a la perdurabilidad. En los casos que se usaron 500 y 1000 ppm de nanopartículas, la vida media de las espumas fue de 40 y 41 minutos respectivamente y la perdurabilidad de estas fue de 278 y 374 minutos para la concentración correspondiente, evidenciando así el refuerzo que se logra al usar este tipo de nanopartículas en la solución espumante.

Por otra parte, cuando se utilizaron las nanopartículas de sílice básica en la solución espumante, se obtuvo nuevamente una menor estabilidad de la espuma cuando se adicionaron 100 ppm de este material en comparación con la espuma generada solo con el surfactante (Figura 3-7), al igual que sucedió con esta concentración de las nanopartículas de sílice sin modificar. El hecho de que el surfactante se adsorba sobre las nanopartículas no implicará que la espuma generada deba tener menor estabilidad porque hay menos surfactante disponible, ya que el surfactante adsorbido ayudará a que las nanopartículas se ubiquen en la interfaz gas-líquido lo que compensará y reforzará la estabilidad de la espuma, pero para el caso también de este material, la concentración de 100 ppm es muy baja y las nanopartículas que se ubican en la interfaz no logran al menos compensar el surfactante que se adsorbe sobre el nanomaterial.

En la figura también se muestra que al incrementar la concentración a 500 y 1000 ppm, aumenta tanto la vida media como la perdurabilidad de la espuma, alcanzando valores de 36 y 38 minutos de vida media, y de 400 y 111 minutos de perdurabilidad para cada concentración respectivamente. Si bien la vida media aumentó con el aumento de las nanopartículas, no se obtuvo el mismo comportamiento con la perdurabilidad pues el valor más alto se alcanzó con la concentración de 500 ppm. Otro hecho que se evidenció con este tipo de nanopartículas, es que el último 20% del volumen de la espuma no se reduce drásticamente con ninguna de las tres concentraciones, comportamiento que sucedió con las nanopartículas sin modificar y las ácidas, y que también, como se mostrará a continuación, sucedió con las nanopartículas con residuo de refinería para alguna de las concentraciones evaluadas.

Para el caso de las nanopartículas impregnadas con residuo de refinería, se observó la mejora en los parámetros de vida media y perdurabilidad con las tres concentraciones de nanopartículas evaluadas (Figura 3-8). La vida media de la espuma aumentó a 36, 42 y 52 minutos con el aumento también de las nanopartículas a 100, 500 y 1000 ppm, mientras que, la perdurabilidad fue de 204, 334 y 148 minutos, respectivamente. Con las concentraciones de 100 y 500 ppm se observó el mismo comportamiento mencionado anteriormente de la disminución drástica del último 20-25% de la espuma, lo cual disminuye la perdurabilidad de la espuma que se podría alcanzar si esta siguiera la tendencia de disminución del volumen que muestra previamente.

Figura 3-5: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice sin modificar.

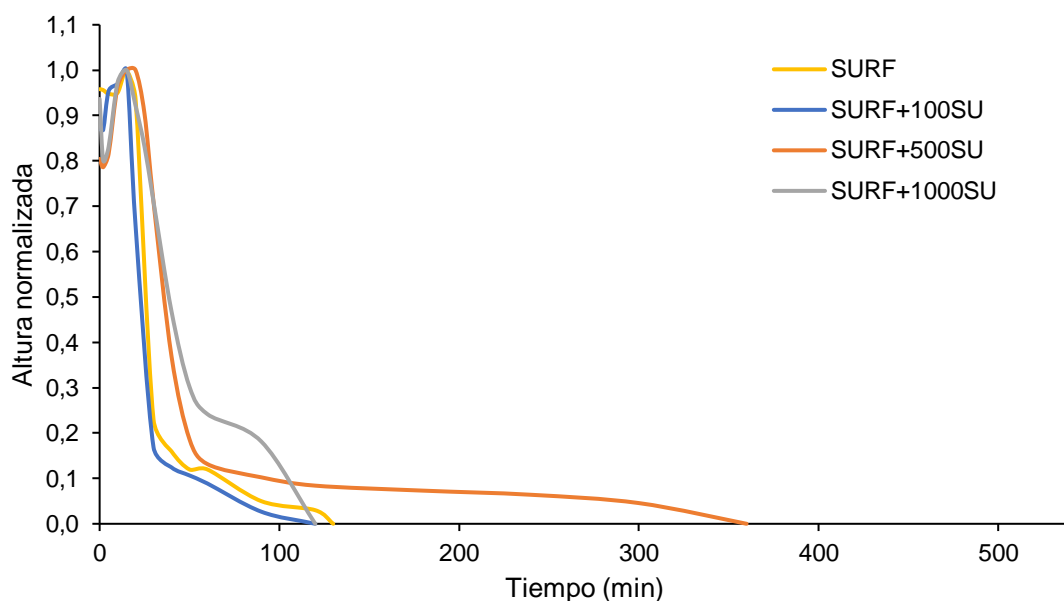


Figura 3-6: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice ácida.

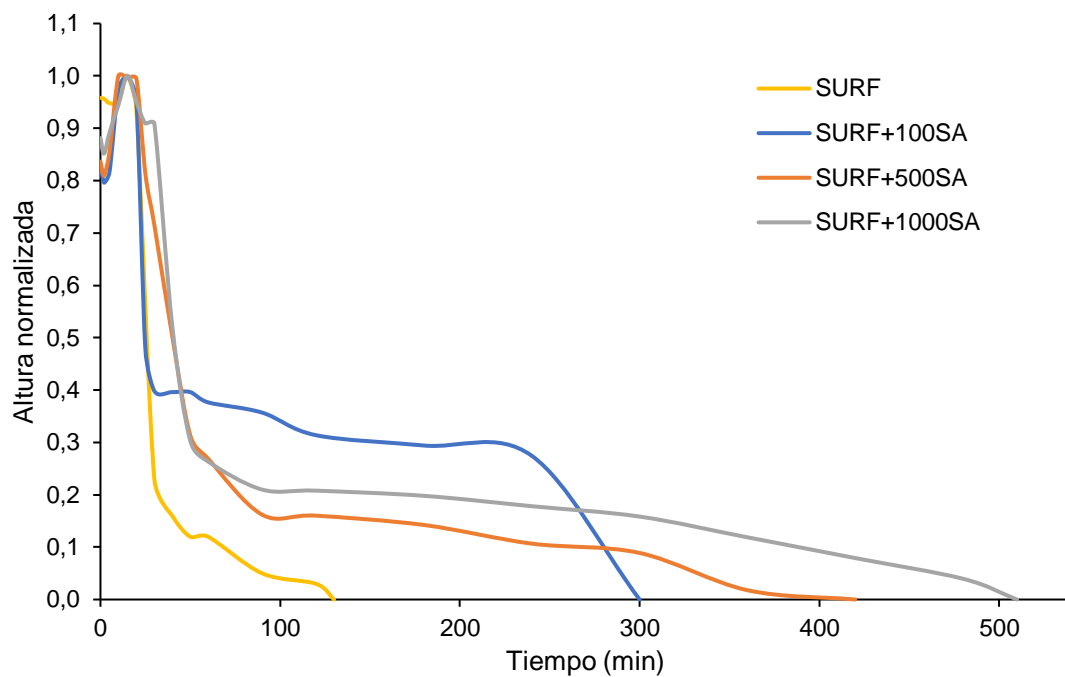


Figura 3-7: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice básica.

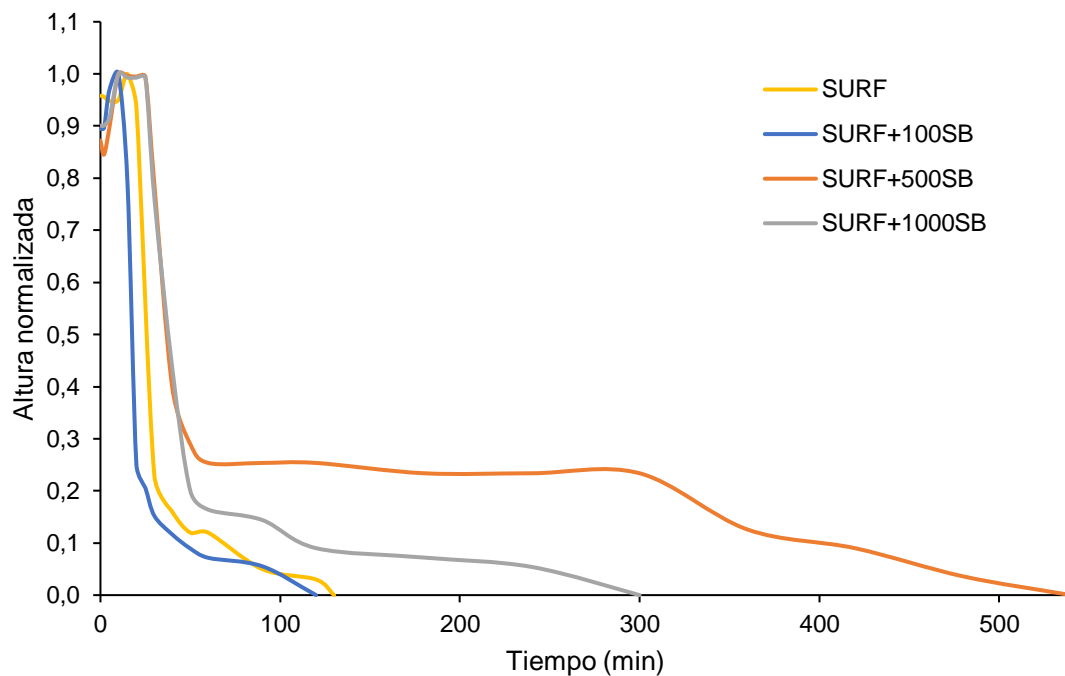
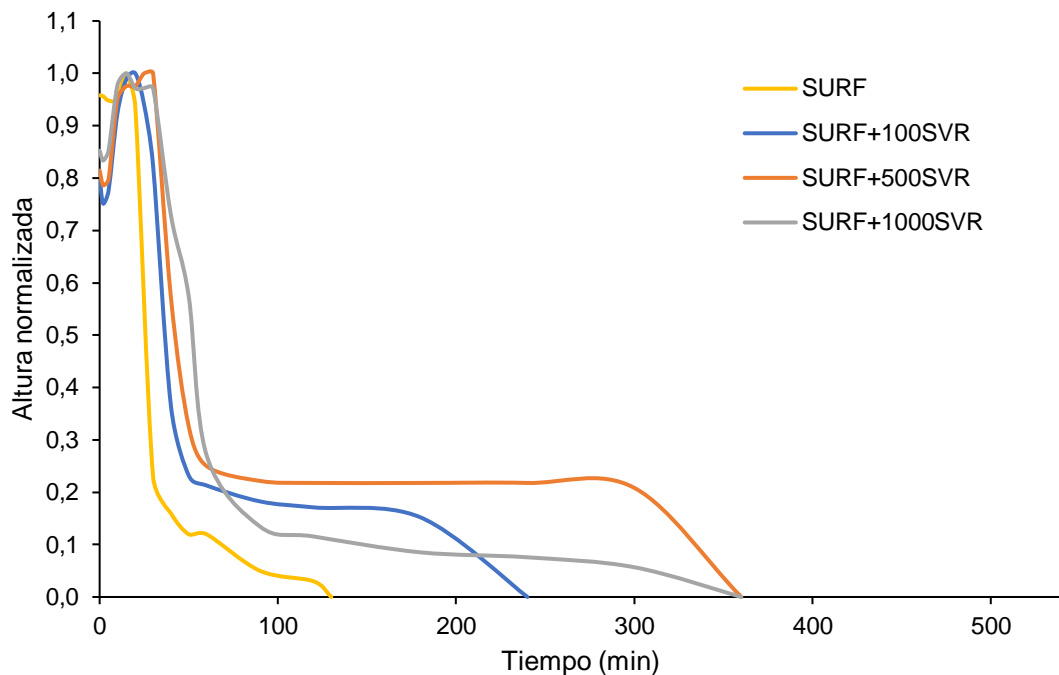


Figura 3-8: Estabilidad de espumas generadas con la adición de nanopartículas de sílice con VR.



El otro parámetro que se evaluó en estas pruebas fue la tasa de drenaje de la espuma siguiendo el procedimiento que se expuso en la metodología. Como ejemplo, en la Figura 3-9 se presenta el procedimiento gráfico que se realiza para calcular la tasa de drenaje de las espumas con y sin nanopartículas con VR, el cual se repitió con las otras espumas para determinar este parámetro. De acuerdo a Li et al [72], existe una relación lineal entre el logaritmo del tiempo adimensional de drenaje y el logaritmo del recíproco del volumen drenado de la solución, por lo que se grafican estos datos para cada espuma y se realiza un ajuste lineal para determinar el valor de la pendiente de cada ajuste. Para comparar las diferentes soluciones espumantes se utiliza la magnitud de cada pendiente, que entre menor sea implica que la velocidad a la cual se está drenando el líquido de la columna de la espuma es menor y, por lo tanto, está debilitando más lentamente la estabilidad de la espuma. Por ejemplo, en la Figura 3-9 se muestra que la mayor tasa de drenaje corresponde a la solución con solo surfactante, cuya magnitud fue de 3.11 y va disminuyendo a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas hasta llegar a 0.95 con la solución que contiene el surfactante y 1000 ppm de las nanopartículas con VR. En la Tabla 3-2 se muestran los valores obtenidos de tasa de drenaje para todas las soluciones espumantes evaluadas. En general, se puede observar que la adición de cualquiera de las nanopartículas evaluadas tiene un efecto positivo sobre la disminución de la tasa de drenaje, es decir, que las nanopartículas se están ubicando en la interfaz gas-líquido, logrando ralentizar

Figura 3-9: Tasa de drenaje de las espumas formadas solo con surfactante y con la adición de nanopartículas con VR.

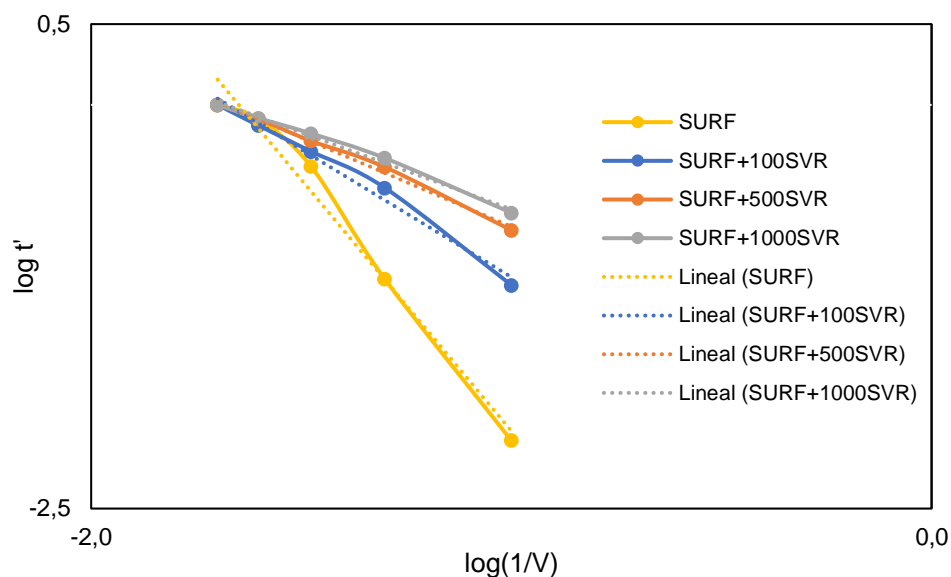


Tabla 3-2: Tasa de drenaje de líquido para cada solución espumante.

Solución	Tasa de drenaje (cc/min)
SURF	3.11
SURF+100SU	1.26
SURF+500SU	1.36
SURF+1000SU	1.96
SURF+100SA	1.32
SURF+500SA	0.84
SURF+1000SA	1.29
SURF+100SB	0.87
SURF+500SB	1.25
SURF+1000SB	1.28
SURF+100SVR	1.58
SURF+500SVR	1.11
SURF+1000SVR	0.95

el flujo de agua y el consiguiente adelgazamiento de la lamela que resulta en la coalescencia de las burbujas. En comparación con la solución sin nanopartículas, la menor disminución de la tasa de drenaje fue del 32% y corresponde al nanofluido formulado con 1000 ppm de SU, mientras que la mayor disminución se alcanzó con el nanofluido que contiene 500 ppm de SA y fue del 73%. No se encontró ninguna relación

entre la velocidad de drenaje y la cantidad de nanopartículas adicionadas, pues mientras que hubo un aumento de la velocidad de drenaje con el incremento de las nanopartículas SU y SB, por otro lado, se observó una disminución de dicha tasa con el incremento de las nanopartículas SVR.

Entre la Figura 3-10 y la Figura 3-13 se muestra gráficamente los resultados obtenidos de los parámetros mencionados anteriormente y también el criterio restante del máximo volumen de espuma generado. Para este último criterio (Figura 3-13) se encuentra que el aumento al adicionar las nanopartículas fue entre 5 y 12% para la mayoría de casos, excepto cuando se usó 1000 ppm de sílice sin modificar que hubo una reducción del 34% del volumen máximo. Haber logrado estos aumentos de volumen máximo con las nanopartículas evaluadas, es un comportamiento favorable pues solo se han reportado aumentos del 3% al usar hasta 10000 ppm de nanopartículas de sílice [57], mientras que en los otros casos se han reportado disminuciones del 35%, 64% y 86% usando concentraciones de hasta 50000 ppm de nanopartículas de alúmina [71], 20000 ppm de nanopartículas de laponita [81] y 50000 ppm de nanopartículas de sílice [58], respectivamente, junto con los surfactantes indicados. En lo referente a la vida media (Figura 3-10), se observa que esta aumenta con el incremento también de la concentración a 500 y 1000 ppm de cualquiera de las cuatro nanopartículas evaluadas, incluyendo también la concentración de 100 ppm de las nanopartículas SVR. En estos casos, la vida media aumentó entre 40 y 62% con la adición de las nanopartículas e inclusive se registró un aumento del 100% al adicionar 1000 ppm de las nanopartículas SVR. El aumento más notable se registró con la adición de 500 ppm de las nanopartículas y un cambio más reducido se logró al aumentar a 1000 ppm. Las investigaciones han reportado aumentos en la vida media de 27%, 40% y 48% al adicionar respectivamente 500 ppm de nanopartículas de alúmina, sílice y sílice modificada con diclorodimetilsilano [71], incrementos del 42% con la adición de 1000 ppm de nanopartículas de sílice tratadas con PEG [27], incrementos de hasta el 114% al usar 5000 ppm de nanopartículas de sílice [57], e incrementos del 40% y 106% al adicionar 10000 ppm de nanopartículas de sílice y alúmina, respectivamente [82]. En la mayoría de casos la perdurabilidad de la espuma aumentó entre 1.5 y 6 veces con la adición de las nanopartículas (Figura 3-11), y en dos casos fue 0.7 y 0.8 veces el valor base (con 100 ppm SU y 100 ppm SB, respectivamente). En cuanto a la tasa de drenaje (Figura 3-12), se observa que la adición de cualquier nanopartícula en cualquier concentración evaluada logra mejorar este parámetro y su posible explicación ya se realizó previamente. Para estos dos últimos parámetros no se encontraron reportes en

la literatura revisada que muestren los escenarios con y sin la adición de nanopartículas.

Figura 3-10: Vida media de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.

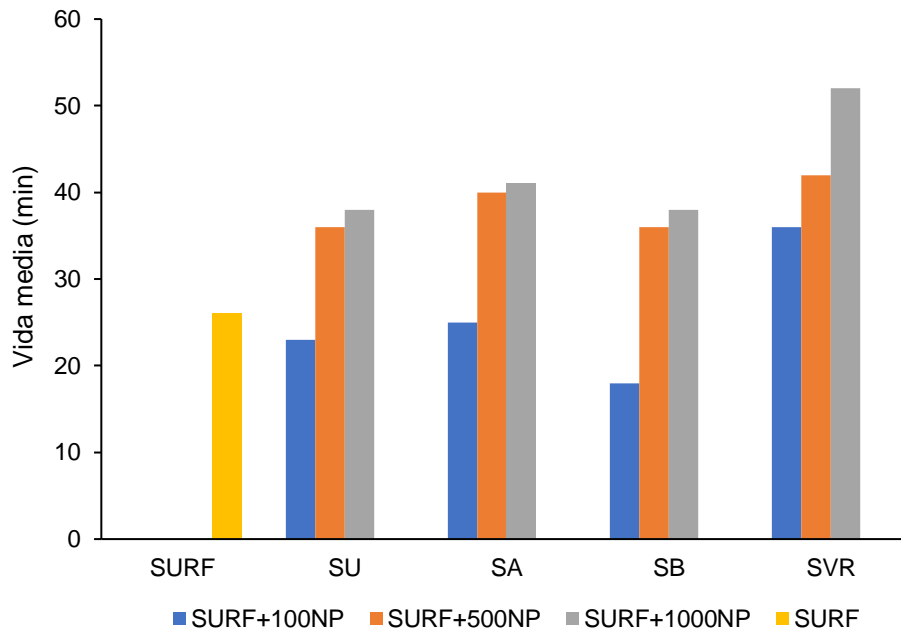


Figura 3-11: Perdurabilidad de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.

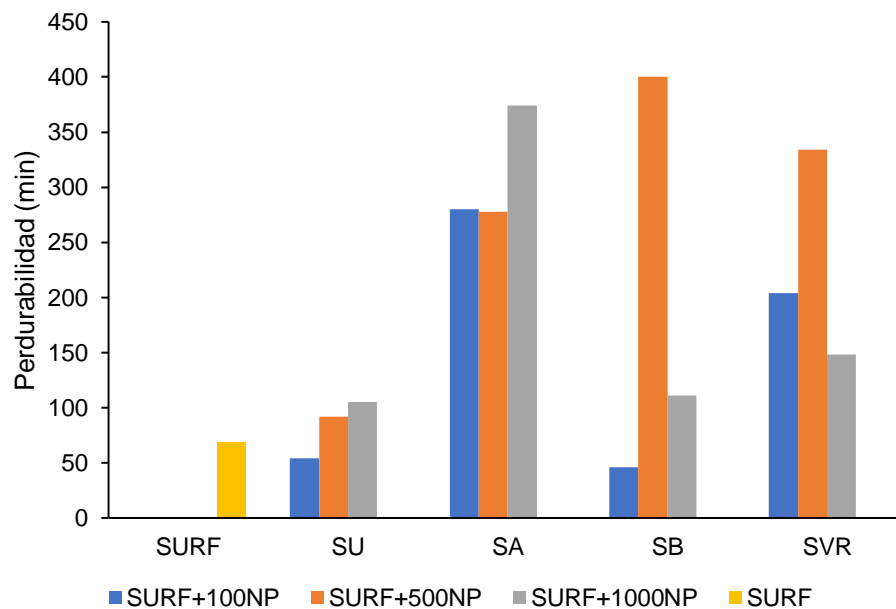


Figura 3-12: Tasa de drenaje de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.

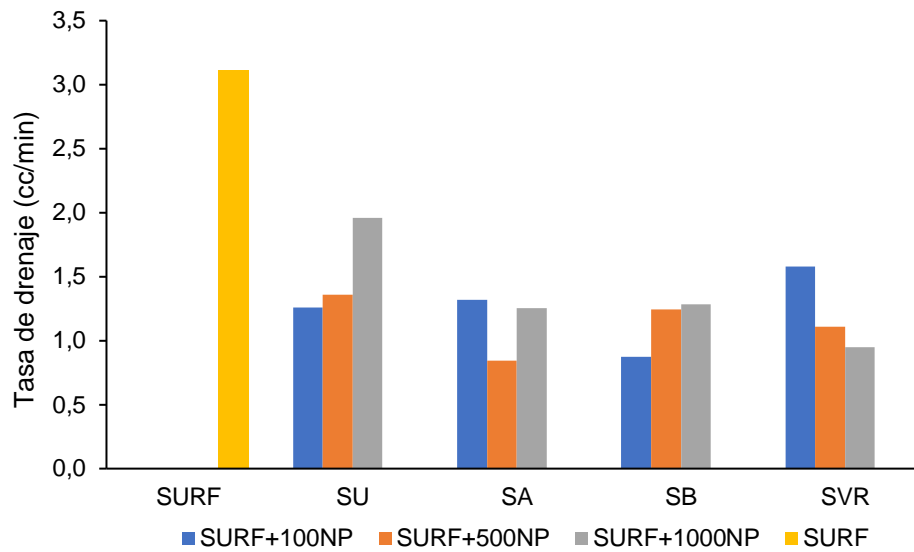
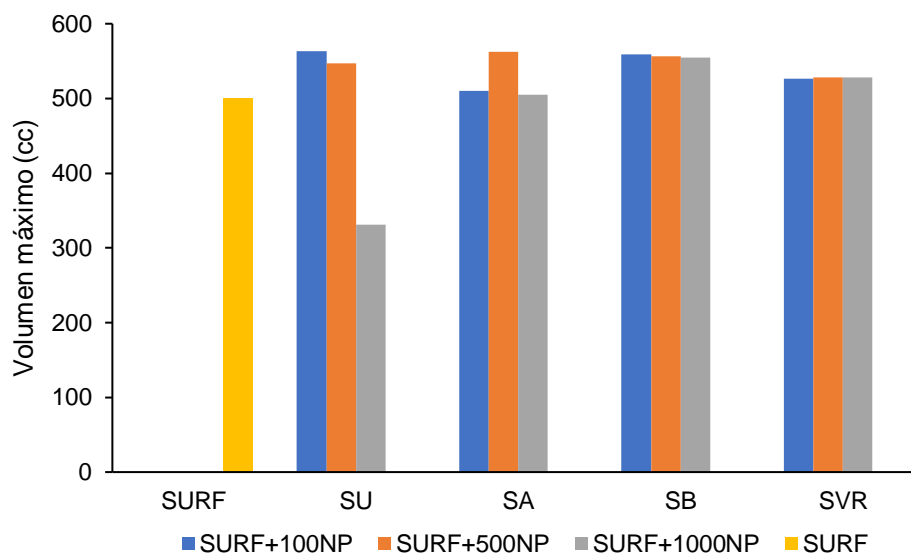


Figura 3-13: Volumen máximo de las espumas formadas con y sin la adición de las nanopartículas SU, SA, SB y SVR.



Dado que no existe una tendencia entre los resultados de los parámetros anteriormente expuestos que permita escoger una solución espumante para las siguientes pruebas, se ponderaron los resultados guiados con la opinión de expertos¹. Ya que las unidades y magnitudes de cada parámetro son distintas, inicialmente se normalizó cada parámetro respecto al mayor resultado obtenido. En el caso de la tasa de drenaje que

¹ Alonso Ocampo. Enhanced Oil Recovery Advisor, Equión Energía Ltd.
Farid Cortés. Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

tiene un comportamiento inverso a los demás parámetros, ya que entre menor sea su valor, mayor será la estabilidad de la espuma, se normalizó entonces el inverso de dicha tasa para lograrlo ponderar con los demás parámetros. Los valores obtenidos con la normalización se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Normalización de los parámetros de evaluación de las espumas generadas con agitación mecánica.

Solución	Vida media normalizada	Perdurabilidad normalizada	Inverso de tasa de drenaje normalizado	Volumen máximo normalizado
SURF	0.50	0.17	0.27	0.89
SURF+100SU	0.44	0.14	0.67	1.00
SURF+500SU	0.69	0.23	0.62	0.97
SURF+1000SU	0.73	0.26	0.43	0.59
SURF+100SA	0.48	0.70	0.64	0.91
SURF+500SA	0.77	0.70	1.00	1.00
SURF+1000SA	0.79	0.94	0.67	0.90
SURF+100SB	0.35	0.12	0.97	0.99
SURF+500SB	0.69	1.00	0.68	0.99
SURF+1000SB	0.73	0.28	0.66	0.99
SURF+100SVR	0.69	0.51	0.53	0.93
SURF+500SVR	0.81	0.84	0.76	0.94
SURF+1000SVR	1.00	0.37	0.89	0.94

Los valores asignados para la ponderación fueron los siguientes y los resultados se muestran en la Tabla 3-4:

- 40% Perdurabilidad de la espuma
- 30% Vida media de la espuma
- 15% Tasa de drenaje
- 15% Volumen máximo de espuma generado

Tabla 3-4: Ponderación de los parámetros de evaluación de las espumas generadas con agitación mecánica.

Solución	Resultado ponderación
PSC1+500SB	0.86
PSC1+1000SA	0.84
PSC1+500SVR	0.83
PSC1+500SA	0.81
PSC1+1000SVR	0.72
PSC1+100SA	0.66
PSC1+100SVR	0.63
PSC1+1000SB	0.58
PSC1+500SC	0.54
PSC1+1000SC	0.48
PSC1+100SB	0.44
PSC1+100SC	0.44
PSC1	0.39

La solución espumante con mayor calificación fue la compuesta por el surfactante y 500 ppm de las nanopartículas de sílice básicas. Igualmente, la solución con menor calificación es la que contiene solo el surfactante, lo cual evidencia el efecto estabilizador que genera la adición de nanopartículas en la solución espumante. Además, se obtuvo que la estabilización con las nanopartículas que son parcialmente hidrofóbicas (SB) es mayor que la obtenida con las nanopartículas hidrofílicas (SU y SA) y mayormente hidrofóbicas (SVR), comportamiento que ha sido reportado también previamente [20], [24], [50], [51], [55], [61], [65]. Para la siguiente prueba no se restringió la evaluación de solo la solución del surfactante con 500 ppm de las nanopartículas SB, sino que se incluyeron también las soluciones que contienen 500 ppm de las tres nanopartículas restantes, al igual que la solución que solo contiene el surfactante puesto que este es el escenario base para la comparación de los resultados obtenidos.

3.3 Estabilidad de las espumas generadas con inyección de gas

Los resultados obtenidos con la inyección del gas hidrocarburo para las cinco soluciones espumantes evaluadas se presentan en la Figura 3-14. Se logra identificar que la vida media de cualquiera de las espumas formadas con nanopartículas es mayor

que la de la espuma generada solo con el surfactante y siguen el orden SB > SVR > SU > SA > SURF. En la Tabla 3-5 se muestran los valores de vida media y perdurabilidad obtenidos con cada solución espumante. El mayor aumento de la vida media al adicionar nanopartículas fue del 41% y el menor fue del 24%, porcentajes de cambio semejantes a los obtenidos en otras investigaciones [27], [61], [71], [82], inclusive logrando usar menor concentración de nanopartículas que las reportadas en dichos estudios. Respecto a la perdurabilidad, se logró un aumento de hasta el 11% al adicionar las nanopartículas SB, pero también se registraron disminuciones del 7% al usar las nanopartículas SA y SVR. Para lograr escoger la solución espumante con el mejor desempeño, nuevamente se contó con la opinión experta para asignar los siguientes valores a cada medición:

- 60% Perdurabilidad de la espuma
- 40% Vida media de la espuma

Figura 3-14: Estabilidad de las espumas generadas con inyección de gas.

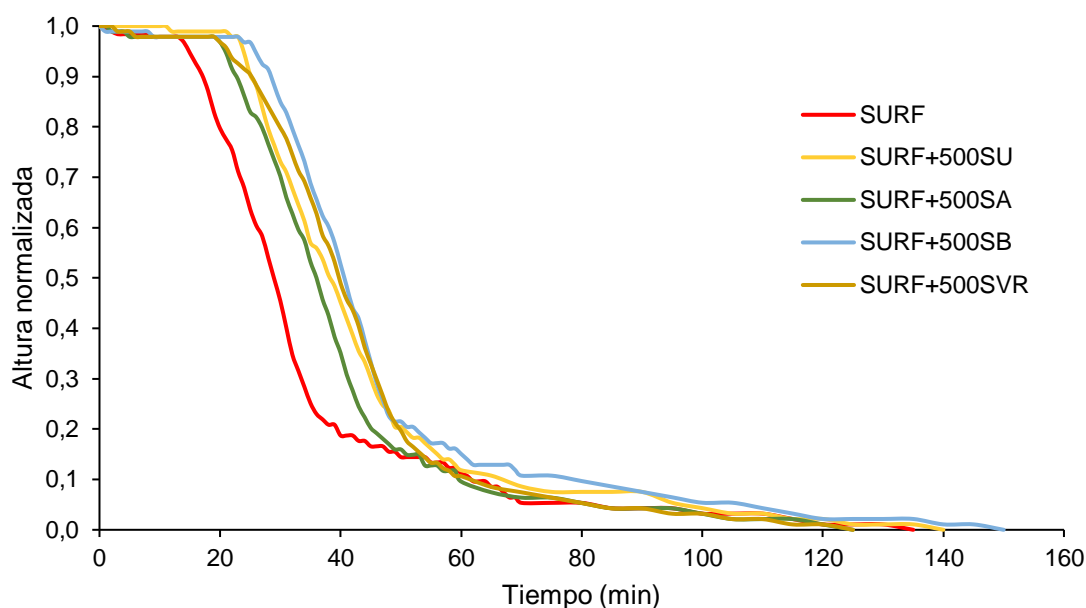


Tabla 3-5: Vida media y perdurabilidad de las espumas generadas con inyección del gas hidrocarburo.

Solución	Vida media (min)	Perdurabilidad (min)
SURF	29	62
SURF+500SU	38	67
SURF+500SA	36	60
SURF+500SB	41	79
SURF+500SVR	40	62

Los resultados de las normalizaciones y de la ponderación de los resultados se muestra en la Tabla 3-6. Nuevamente se logra verificar que la adición de nanopartículas tiene un efecto favorable sobre las espumas al generar una mayor estabilidad que en el caso de la espuma generada solo con surfactante. La solución espumante con el mejor desempeño, y con la que se lograron los mayores aumentos tanto en vida media como en perdurabilidad, fue el nanofluido que contiene 1000 ppm del surfactante y 500 ppm de las nanopartículas SB, quedando así este fluido seleccionado para ser evaluado a continuación en medios porosos. Estos valores obtenidos usando ya un gas hidrocarburo como el que se utilizaría para su aplicación en campo, muestran resultados motivadores para reforzar la estabilidad de las espumas que han sido ya generadas en campo solo con el surfactante, adicionando nanopartículas a la solución espumante.

Tabla 3-6: Ponderación de la vida media y perdurabilidad de las espumas generadas con la inyección del gas hidrocarburo.

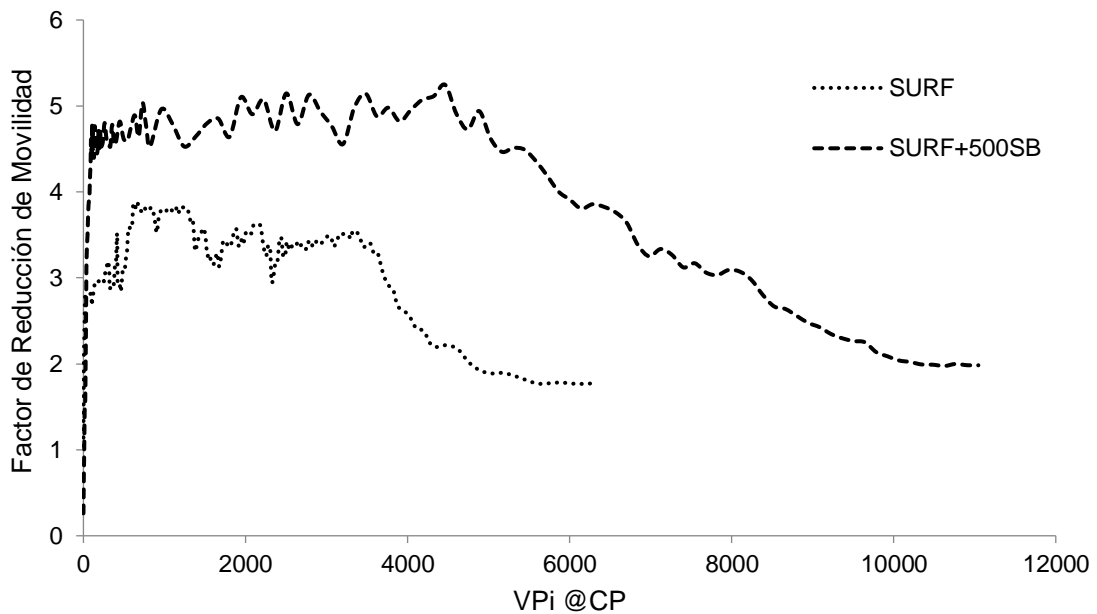
Solución	Vida media normalizada	Perdurabilidad normalizada	Ponderación
SURF+500SB	1.00	1.00	1.00
SURF+500SU	0.93	0.85	0.88
SURF+500SVR	0.98	0.78	0.86
SURF+500SA	0.88	0.75	0.80
SURF	0.71	0.78	0.75

3.4 Evaluación de las espumas en medios porosos

En las pruebas de desplazamiento se evaluó el nanofluido seleccionado anteriormente y la solución que no contiene nanopartículas. Las primeras pruebas que se realizaron tenían el propósito de verificar que se lograra formar espuma dentro del medio poroso bajo las condiciones evaluadas y con las soluciones correspondientes, ya que no siempre hay correlación entre los resultados de las espumas en bulto y los desplazamientos en medios porosos [83], [84]. Por lo anterior, las primeras pruebas se realizaron sin aceite para descartar que el efecto desestabilizador que tiene el aceite sobre las espumas fuera el que no permitiera la formación de esta. En la Figura 3-15 se muestra el factor de reducción de movilidad del gas versus los volúmenes porosos de gas inyectados a las condiciones de la prueba, es decir, el volumen de gas inyectado se reporta a una temperatura de 212 °F y una presión de 1200 psi. Para ambas pruebas se utilizó la misma muestra de roca caracterizada anteriormente (Tabla 2-1), y al

finalizar cada prueba, la muestra fue lavada y secada, lográndose restaurar su permeabilidad hasta el valor obtenido antes de generar la espuma. En la figura se puede observar que en ambos casos hubo un aumento del factor de reducción de movilidad por encima de uno, lo que demuestra que en ambos casos se pudo generar una espuma que bloquea parcialmente la inyección de gas. Dicha reducción de movilidad fue mayor aproximadamente un 36% en el caso que se usaron nanopartículas en la solución espumante (calculado con los valores más altos obtenidos con cada solución), además de que la espuma generada solo con surfactante se comenzó a destruir (lo que equivale a una ganancia de movilidad del gas) alrededor de 3500 volúmenes porosos de gas inyectados, mientras que la espuma generada con la adición de nanopartículas se comenzó a desestabilizar aproximadamente a los 4900 volúmenes porosos de gas inyectados. Adicionalmente, la velocidad de rompimiento de la espuma fue menor en el caso que se usaron nanopartículas, lo que equivale a que su perdurabilidad en el medio poroso es mayor: cuando se utilizó solamente el surfactante, después de haber inyectado 4800 volúmenes porosos de gas, se tenía aproximadamente un factor de reducción de movilidad de dos, mientras que para alcanzar este mismo valor cuando se usaron nanopartículas, se necesitaron inyectar 11000 volúmenes porosos de gas. La perdurabilidad de la espuma con la adición de nanopartículas es 2.3 veces mayor que cuando no se utilizaron estas.

El factor de reducción de movilidad con la solución de 1000 ppm de surfactante y 500 ppm de las nanopartículas SB estuvo alrededor de 5, mientras que en otras investigaciones se han reportado valores de 1.6 usando 10000 ppm de nanopartículas de sílice cubiertas con PEG [54], valores de 1.7 usando 2000 ppm de nanopartículas de sílice y de 16 al aumentar la concentración hasta 5000 ppm [53], reducciones de 5, 6.3 y 6.9 usando nanopartículas de sílice a concentraciones de 2500 ppm, 5000 ppm y 10000 ppm respectivamente [52], y valores de 8 usando 10000 ppm de nanopartículas de sílice en pruebas a temperatura ambiente pero cuando se incrementó la temperatura a 250 °F no se obtuvo ningún beneficio por la adición de las nanopartículas [62]. De esta manera se muestra que en algunos casos se logró una menor reducción de movilidad, usando inclusive una mayor concentración de nanopartículas, y que en los casos en que en las otras investigaciones se reportaron mayores reducciones de movilidad, la concentración de nanopartículas usada era de 5 a 20 veces mayor que la usada en este estudio.

Figura 3-15: Factor de reducción de movilidad en el medio poroso sin aceite.

Después de haber logrado los resultados anteriores, se continuó con las siguientes pruebas para verificar la generación de la espuma en presencia de aceite, dado el efecto adverso que tiene este sobre la vida de la espuma, y evaluar además el recobro adicional de aceite que se pudiera obtener como consecuencia del bloqueo con la espuma de los canales preferenciales de flujo. La Figura 3-16 muestra que, a pesar de la presencia del crudo liviano, que es el tipo de crudo que afecta en mayor medida la estabilidad de las espumas [40], se logró formar espuma en el medio poroso con ambas soluciones espumantes, aunque al compararse con la Figura 3-15 se logra evidenciar el efecto adverso que tiene el aceite sobre la estabilidad de la espuma. Nuevamente la mayor reducción de movilidad en todo el rango de volúmenes porosos inyectados se logró con la solución que contenía nanopartículas. Cuando se utilizó solamente el surfactante, el factor de reducción de movilidad del gas alcanzó casi el valor inicial (4% por encima) después de haber inyectado 5300 volúmenes porosos de gas, mientras que en el caso que se adicionaron nanopartículas, después de haber inyectado 11000 volúmenes porosos de gas, el factor de reducción de movilidad estaba 15% por encima del valor inicial, dejando así una resistencia residual al flujo en el medio. El bloqueo adicional logrado con el nanofluido también causó un mayor recobro de aceite, como se puede observar en la Figura 3-17. Inicialmente, el recobro con gas antes de generar la espuma fue alrededor de 52% para ambos casos, y después de la generación de la espuma se logró recobrar aceite adicional ya que posiblemente la espuma se formó en los canales preferenciales de flujo (por donde anteriormente ya había fluido el gas) y permitió que el gas que se inyectó después, barrera las zonas con crudo que no habían sido contactadas inicialmente. Al ubicarse en el punto de 7900 volúmenes porosos

inyectados de gas, el recobro adicional de aceite con la espuma que no contenía nanopartículas fue 10.5%, mientras que cuando se adicionaron nanopartículas, el recobro adicional fue del 17%. El valor final del recobro adicional de aceite cuando se usaron nanopartículas alcanzó el 18.1%. Con la inyección de gas después de la generación de la espuma en el medio poroso, se logró recobrar el 22% del aceite aún remanente en la roca en el caso que no se usaron nanopartículas en la solución, mientras que cuando se adicionaron las nanopartículas, se logró incrementar el recobro hasta el 38% del aceite que aún quedaba en el medio después de hacer el barrido inicial con gas, representando este un volumen adicional considerable como beneficio de la aplicación de esta tecnología.

Durante este estudio, la diferencia de recobro adicional lograda al adicionar 500 ppm de las nanopartículas SB evaluadas fue del 7.6%, mientras que los reportes de otras investigaciones fueron: un incremento de 1.3% cuando se adicionaron 3000 ppm de nanopartículas de sílice [27], un recobro adicional de entre 3 y 6% al adicionar 5000 ppm de nanopartículas de sílice [63], un aumento del recobro de aceite de 5.1% al adicionar 1000 ppm de nanopartículas de sílice modificadas por el fabricante [10], un incremento del 6.2% del adicional de aceite al usar 10000 ppm de nanopartículas de sílice modificadas con galato de propilo [65], y aumentos del 6% al adicionar 1000 ppm de nanopartículas de sílice parcialmente hidrofóbicas modificadas por el fabricante [66]. Con esta revisión se muestra que se lograron mayores incrementos del recobro adicional de aceite logrando usar además una menor concentración de nanopartículas, lo cual trae asociado directamente un mayor beneficio económico.

Figura 3-16: Factor de reducción de movilidad en el medio poroso con saturación de aceite.

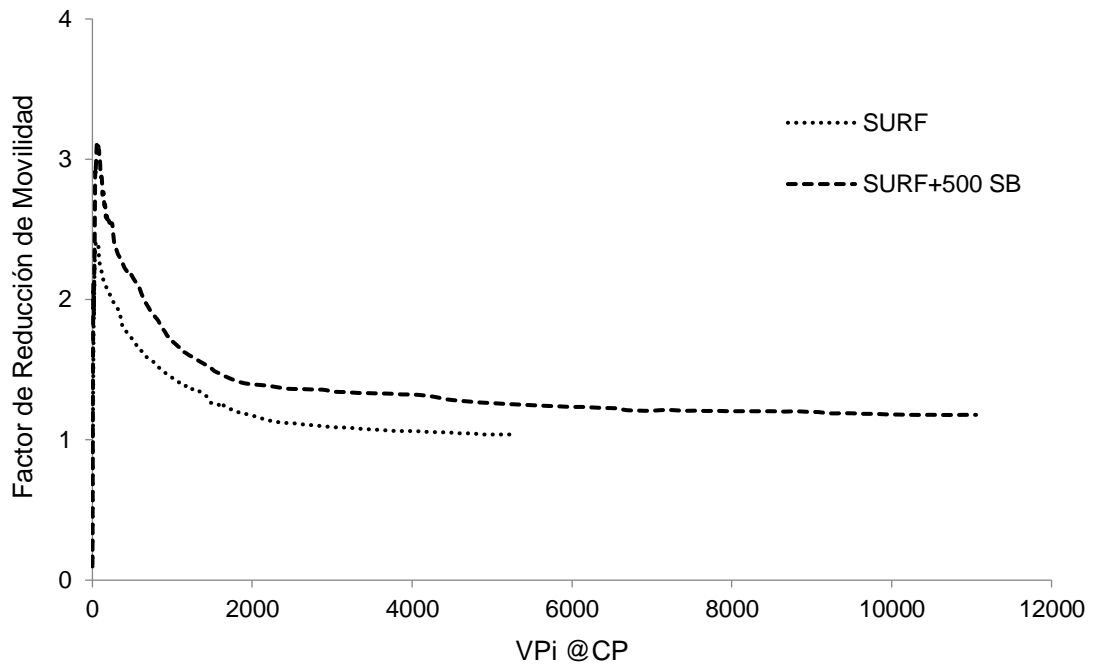
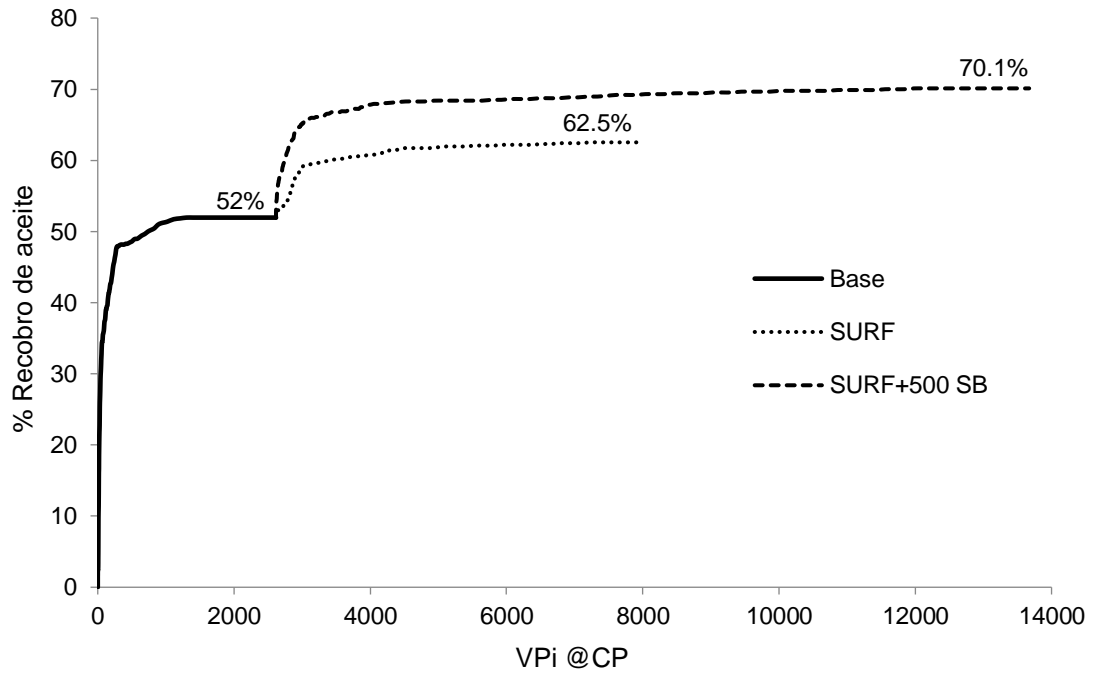


Figura 3-17: Curvas de factor de recobro de aceite para cada solución espumante.



4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Con base en el trabajo desarrollado en esta tesis, se destacan las siguientes conclusiones:

El uso de nanopartículas para diseñar una solución espumante mejora sustancialmente la estabilidad de las espumas que son usadas durante la inyección de gas como agentes de bloqueo de los canales preferenciales de flujo. El aumento de la estabilidad de la espuma se caracterizó con los parámetros de vida media, perdurabilidad, velocidad de drenaje y máximo volumen generado, tanto en las espumas generadas con agitación mecánica como en las generadas con la inyección de un gas hidrocarburo, lográndose los mejores resultados con el nanofluido formado a partir de 500 ppm de las nanopartículas de sílice con superficie básica y 1000 ppm del surfactante.

El nanofluido previamente seleccionado exhibió mejores resultados que la solución espumante generada a partir solo del surfactante, durante su aplicación en medios porosos a condiciones de temperatura de 212 °F y presión de 1200 psi, en los escenarios con y sin saturación de aceite, ya que generó una espuma que originó una mayor reducción de movilidad para el gas inyectado y que perduró más tiempo en el medio poroso. Esta espuma logró bloquear en mayor medida los canales preferenciales de flujo y de esta manera logró aumentar la eficiencia de barrido con el gas inyectado, lográndose recuperar el 38% del aceite aún remanente después de la inyección inicial de gas. Además, la resistencia residual posterior al uso de la espuma es mínima, lo que no pondría en riesgo la inyectividad y/o productividad hacia o desde el medio poroso.

La adición de cualquiera de las nanopartículas evaluadas durante este trabajo (sílice sin modificar, sílice con superficie ácida, sílice con superficie básica y sílice impregnada con residuo de refinería) a la solución espumante, logra aumentar la estabilidad de la espuma seleccionando la interacción nanopartícula/surfactante apropiada. Esta

interacción debe promover la fijación de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido donde lograrán disminuir la velocidad de drenaje de las lamelas y la difusión de gas entre las burbujas, que son los principales mecanismos de desestabilización de las espumas, aumentando así el efecto del bloqueo parcial de los canales preferenciales para lograr incrementar la eficiencia de barrido del gas y de esta manera aumentar el volumen recuperado de petróleo.

4.2 Recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- No se deben tomar los resultados de este estudio como una pauta general para reforzar la estabilidad de las espumas con nanopartículas, pues cada vez que se vaya a evaluar la nanotecnología para este fin, se debe realizar el estudio para el caso en específico del medio poroso, tipo de surfactante, tipo de crudo, contenido de iones de la salmuera, composición del gas, y presión y temperatura de la aplicación.
- Evaluar otro esquema de inyección de la espuma, tal como la coinyección del gas y la solución espumante, que pudiese maximizar las propiedades de resistencia de la espuma tanto en su aplicación en laboratorio como a nivel de campo.
- Teniendo en cuenta los límites del escalamiento de las condiciones de campo, evaluar la estabilidad de las espumas con el mayor caudal de inyección de gas para incrementar la fijación de las nanopartículas en la interfaz gas-líquido y con esto aumentar la estabilidad de las espumas generadas.

5. Bibliografía

- [1] V. Alvarado and E. Manrique, "EOR's Current Status," *Enhanc. Oil Recover.*, pp. 133–156, 2010.
- [2] J. J. Taber, F. D. Martin, and R. S. Seright, "EOR Screening Criteria Revisited - Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects," *SPE Reserv. Eng.*, vol. 12, no. 3, pp. 189–198, 1997.
- [3] P. J. Sanger and J. Hagoort, "Recovery of gas-condensate by nitrogen injection compared with methane injection," *SPE J.*, vol. 3, no. 1, pp. 26–33, 1998.
- [4] D. M. Boersma and J. Hagoort, "Displacement Characteristics of Nitrogen Flooding vs. Methane Flooding in Volatile Oil Reservoirs," *SPE Reserv. Eng.*, vol. 9, no. November, 1994.
- [5] L. Lake, R. Johns, B. Rossen, and G. Pope, *Fundamentals of Enhanced Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- [6] Y.-B. Chang, M. T. Lim, G. a. Pope, and K. Sepehrnoori, "CO₂ Flow Patterns Under Multiphase Flow: Heterogeneous Field-Scale Conditions," *SPE Reserv. Eng.*, vol. 9, no. August, pp. 208–216, 1994.
- [7] A. Turta and A. Singhal, "Field Foam Applications in Enhanced Oil Recovery Projects: Screening and Design Aspects," *J. Can. Pet. Technol.*, vol. 41, no. 10, 2002.
- [8] A. Andrianov, R. Farajzadeh, M. Mahmoodi Nick, M. Talanana, and P. L. J. Zitha, "Immiscible foam for enhancing oil recovery: Bulk and porous media experiments," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 5, pp. 2214–2226, 2012.
- [9] W. J. Renkema and W. R. Rossen, "Success of SAG Foam Processes in Heterogeneous Reservoirs," *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, no. C, p. SPE 110408, 2007.
- [10] Q. Sun, Z. Li, S. Li, L. Jiang, J. Wang, and P. Wang, "Utilization of surfactant-stabilized foam for enhanced oil recovery by adding nanoparticles," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 4, pp. 2384–2394, 2014.
- [11] E. Isaacs, F. McCarthy, and J. Maunder, "Investigation of Foam Stability in Porous Media at Elevated Temperatures," *SPE Reserv. Eng.*, vol. 3, no. May, pp. 565–572, 1988.

- [12] A. T. Adeniyi, M. O. Onyekonwu, O. A. Olafuyi, and L. O. Sonibare, "Surfactants Selections Criteria for Enhanced Oil Recovery in High Temperature and High Salinity Environment," 2015.
- [13] R. Farajzadeh, A. Andrianov, R. Krastev, G. J. Hirasaki, and W. R. Rossen, "Foam-Oil interaction in porous media: Implications for foam assisted enhanced oil recovery," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 183–184, no. June 2012, pp. 1–13, Nov. 2012.
- [14] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks, "On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties," *Soft Matter*, vol. 4, no. 7, p. 1531, 2008.
- [15] L. Arnaudov, N. D. Denkov, I. Surcheva, P. Durbut, G. Broze, and A. Mehreteab, "Effect of Oily Additives on Foamability and Foam Stability. 1. Role of Interfacial Properties," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 6999–7010, Oct. 2001.
- [16] A. Hadjiiski, S. Tcholakova, N. D. Denkov, P. Durbut, G. Broze, and A. Mehreteab, "Effect of Oily Additives on Foamability and Foam Stability. 2. Entry Barriers," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 7011–7021, Oct. 2001.
- [17] A. K. Vikingstad, A. Skauge, H. Høiland, and M. Aarra, "Foam-oil interactions analyzed by static foam tests," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 260, no. 1–3, pp. 189–198, 2005.
- [18] A. K. Vikingstad, M. G. Aarra, and A. Skauge, "Effect of surfactant structure on foam-oil interactions. Comparing fluorinated surfactant and alpha olefin sulfonate in static foam tests," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 279, no. 1–3, pp. 105–112, 2006.
- [19] K. T. Raterman, "An Investigation of Oil Destabilization of Nitrogen Foams in Porous Media," *Proc. SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, 1989.
- [20] B. P. Binks and T. S. Horozov, "Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 24, pp. 3722–3725, 2005.
- [21] E. Dickinson, "Food emulsions and foams: Stabilization by particles," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 40–49, 2010.
- [22] D. Espinosa, F. Caldelas, K. Johnston, S. L. Bryant, and C. Huh, "Nanoparticle-Stabilized Supercritical CO₂ Foams for Potential Mobility Control Applications," *SPE J.*, pp. 1–13, 2010.
- [23] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis, and B. S. Murray, "Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles," *Langmuir*, vol. 20, no. 20, pp. 8517–8525, 2004.
- [24] B. P. Binks, "Particles as surfactants - Similarities and differences," *Curr. Opin.*

- Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 21–41, 2002.
- [25] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin, and B. P. Binks, “Particle-stabilised foams: an interfacial study,” *Soft Matter*, vol. 5, no. 11, p. 2215, 2009.
- [26] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, and B. S. Murray, “Outstanding stability of particle-stabilized bubbles,” *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3106–3108, 2003.
- [27] R. Singh and K. K. Mohanty, “Synergistic Stabilization of Foams by a Mixture of Nanoparticles and Surfactants,” *SPE Improv. Oil Recover. Symp.*, pp. 1–13, 2014.
- [28] T. S. Horozov, “Foams and foam films stabilised by solid particles,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 134–140, 2008.
- [29] G. Kaptay, “Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 230, no. 1–3, pp. 67–80, 2003.
- [30] K. P. Velikov, F. Durst, and O. D. Velev, “Direct observation of the dynamics of latex particles confined inside thinning water-air films,” *Langmuir*, vol. 14, no. 5, pp. 1148–1155, 1998.
- [31] G. Kaptay, “On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 282–283, pp. 387–401, Jul. 2006.
- [32] D. C. Bond and O. C. Holbrook, “Gas drive oil recovery process,” 2866507, 1958.
- [33] T. W. Patzek, “Field Applications of Steam Foam for Mobility Improvement and Profile Control,” no. May, pp. 79–85, 1996.
- [34] A. Skauge, M. G. Aarra, L. Surguchev, H. A. Martinsen, and L. Rasmussen, “Foam-Assisted WAG: Experience from the Snorre Field,” pp. 1–11, 2002.
- [35] F. Skoreyko, A. V. Pino, H. R. Prada, and Q. P. Nguyen, “Development of a New Foam EOR Model From Laboratory and Field Data of the Naturally Fractured Cantarell Field,” no. 1999, 2011.
- [36] R. M. Enick, D. Olsen, J. Ammer, and W. Schuller, “Mobility and Conformance Control for CO₂ EOR via Thickeners, Foams, and Gels - A Literature Review of 40 Years of Research and Pilot Tests,” pp. 1–12, 2012.
- [37] H. Cubillos, J. Montes, C. Prieto, and P. Romero, “Assessment of Foam for GOR Control to Optimize Miscible Gas Injection Recovery,” 2012.
- [38] R. Rafati, H. Hamidi, A. K. Idris, and M. A. Manan, “Application of sustainable foaming agents to control the mobility of carbon dioxide in enhanced oil recovery,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 21, no. 2, pp. 155–163, 2013.

- [39] W. R. Rossen, A. Ocampo, A. Restrepo, H. Cifuentes, and J. Marin, "Long-Time Diversion in Surfactant-Alternating-Gas Foam Enhanced Oil Recovery From a Field Test," no. February, pp. 27–29, 2016.
- [40] N. Yekeen, A. K. Idris, M. A. Manan, and A. M. Samin, "Experimental study of the influence of silica nanoparticles on the bulk stability of SDS-foam in the presence of oil," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 3, pp. 416–424, 2017.
- [41] A. A. Eftekhari, R. Krastev, and R. Farajzadeh, "Foam Stabilized by Fly Ash Nanoparticles for Enhancing Oil Recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 50, 2015.
- [42] Y. Liu, R. B. Grigg, and R. K. Svec, "CO₂ Foam Behavior: Influence of Temperature, Pressure, and Concentration of Surfactant," 2005.
- [43] G. J. Hirasaki and J. B. Lawson, "Mechanisms of Foam Flow in Porous Media: Apparent Viscosity in Smooth Capillaries," *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 25, no. 2, pp. 176–190, Apr. 1985.
- [44] H. Qingfeng, Z. Youyi, L. Yousong, and W. Rui, "Studies On Foam Flooding EOR Technique For Daqing Reservoirs After Polymer Flooding," *Eighteenth SPE Improv. Oil Recover. Symp. held*, pp. 1–11, 2012.
- [45] E. Delamaide, A. Cuenca, and M. Chabert, "State of the Art Review of the Steam Foam Process," no. October, pp. 19–20, 2016.
- [46] J. P. Heller, "CO₂ Foams in Enhanced Oil Recovery," 1994, pp. 201–234.
- [47] A. Ocampo, A. Restrepo, H. Cifuentes, J. Hester, N. Orozco, C. Gil, E. Castro, S. Lopera, and C. Gonzalez, "Successful Foam EOR Pilot in a Mature Volatile Oil Reservoir Under Miscible Gas Injection," *Int. Pet. Technol. Conf.*, no. IPTC 16984, pp. 1–8, 2013.
- [48] A. H. Falls, J. B. Lawson, and G. J. Hirasaki, "The Role of Noncondensable Gas in Steam Foams," *J. Pet. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 95–104, 1988.
- [49] A. N. Beni, A. Varavei, M. Delshad, and R. Farajzadeh, "Modeling Gas Solubility in Water for Foam Propagation in Porous Media," *Spe*, no. 2012, 2013.
- [50] A. J. Worthen, H. G. Bagaria, Y. Chen, S. L. Bryant, C. Huh, and K. P. Johnston, "Nanoparticle Stabilized Carbon Dioxide in Water Foams for Enhanced Oil Recovery," *SPE Improv. Symp.*, p. 7, 2012.
- [51] A. J. Worthen, H. G. Bagaria, Y. Chen, S. L. Bryant, C. Huh, and K. P. Johnston, "Nanoparticle-stabilized carbon dioxide-in-water foams with fine texture," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 391, no. 1, pp. 142–151, 2013.
- [52] J. Yu, C. An, D. Mo, N. Liu, and R. Lee, "Foam Mobility Control for Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam," *Eighteenth SPE Improv. Oil Recover. Symp.*, pp. 1–13, 2012.

- [53] D. Mo, J. Yu, N. Liu, and R. Lee, "Study of the Effect of Different Factors on Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam for Mobility Control," *Spe*, pp. 1–11, 2012.
- [54] A. Aroonsri, A. Worthen, T. Hariz, K. Johnston, C. Huh, and S. Bryant, "Conditions for Generating Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foams in Fracture and Matrix Flow," *Spe*, vol. 2, no. 2012, pp. 1–19, 2013.
- [55] Q. Sun, Z. Li, J. Wang, S. Li, B. Li, L. Jiang, H. Wang, Q. Lü, C. Zhang, and W. Liu, "Aqueous foam stabilized by partially hydrophobic nanoparticles in the presence of surfactant," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 471, pp. 54–64, 2015.
- [56] W. Yang, T. Wang, Z. Fan, Q. Miao, Z. Deng, and Y. Zhu, "Foams Stabilized by In Situ-Modified Nanoparticles and Anionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery," 2017.
- [57] S. Li, C. Qiao, Z. Li, and S. Wanambwa, "Properties of Carbon Dioxide Foam Stabilized by Hydrophilic Nanoparticles and Hexadecyltrimethylammonium Bromide," *Energy & Fuels*, p. acs.energyfuels.6b03130, 2017.
- [58] S. Yusuf, M. Manan, and M. Z. Jaafar, "Aqueous Foams Stabilized by Hydrophilic Silica Nanoparticles via In-Situ Physisorption of Nonionic TX100 Surfactant," *Iran. J. Energy Environ.*, vol. 4, no. 1, pp. 8–16, 2013.
- [59] A. J. Worthen, S. L. Bryant, C. Huh, and K. P. Johnston, "Carbon dioxide-in-water foams stabilized with nanoparticles and surfactant acting in synergy," *AIChE J.*, vol. 59, no. 9, pp. 3490–3501, Sep. 2013.
- [60] A. J. Worthen, P. S. Parikh, Y. Chen, S. L. Bryant, C. Huh, and K. P. Johnston, "Carbon dioxide-in-water foams stabilized with a mixture of nanoparticles and surfactant for CO₂ storage and utilization applications," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 7929–7938, 2014.
- [61] J. Wang, G. Xue, B. Tian, S. Li, K. Chen, D. Wang, Y. Sun, H. Xu, J. T. Petkov, and Z. Li, "Interaction between surfactants and SiO₂ nanoparticles in multiphase foam and its plugging ability," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 1, pp. 408–417, 2017.
- [62] A. S. Emrani, A. F. Ibrahim, and H. A. Nasr-El-Din, "Evaluation of Mobility Control with Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam," in *SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2017, no. May, pp. 18–19.
- [63] J. Yu, D. Mo, N. Liu, and R. Lee, "The Application of Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam for Oil Recovery," *SPE Int. Symp. Oilf. Chem.*, no. April, pp. 8–10, 2013.
- [64] D. Mo, B. Jia, J. Yu, N. Liu, and R. Lee, "Study Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam for Oil Recovery at Different Pressure, Temperature, and Rock Samples," *SPE*

- Improv. Oil Recover. Symp.*, pp. 1–11, 2014.
- [65] R. Singh and K. K. Mohanty, “Foams Stabilized by In-Situ Surface Activated Nanoparticles in Bulk and Porous Media,” *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, no. February, pp. 121–130, 2016.
- [66] T. Lu, Z. Li, and Y. Zhou, “Flow Behavior and Displacement Mechanisms of Nanoparticle Stabilized Foam Flooding for Enhanced Heavy Oil Recovery,” *Energies*, vol. 10, no. 4, p. 560, Apr. 2017.
- [67] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, “Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, no. July, pp. 168–177, Jul. 2014.
- [68] C. A. Franco-Ariza, J. D. Guzmán-Calle, and F. B. Cortés, “Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes in fumed silica nanoparticles: Effect of the surface acidity,” *DYNA*, vol. 83, no. 198, p. 171, Sep. 2016.
- [69] S. Betancur, “Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación / deposición de asfaltenos,” Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [70] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [71] N. Yekeen, A. K. Idris, M. A. Manan, A. M. Samin, A. R. Risal, and T. X. Kun, “Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 347–357, 2017.
- [72] Z. Li, Z. Liu, B. Li, S. Li, Q. Sun, S. Wang, and P. Engineering, “Aqueous Foams Stabilized with Particles and Surfactants,” *SPE Tech. Symp. Exhib.*, 2012.
- [73] K. Osei-Bonsu, N. Shokri, and P. Grassia, “Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 481, pp. 514–526, 2015.
- [74] K. Mannhardt, J. Novosad, and L. Schramm, “Comparative Evaluation of Foam Stability to Oil,” *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 19–22, 2000.
- [75] M. G. Aarra, A. Skauge, J. Solbakken, and P. A. Ormehaug, “Properties of N₂- and CO₂-foams as a function of pressure,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 116, no. April, pp. 72–80, 2014.
- [76] J. H. Duffus, M. Nordberg, and D. M. Templeton, “Glossary of terms used in toxicology, 2nd edition (IUPAC Recommendations 2007),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 7, Jan. 2007.
- [77] W. Dongmei, B. Raymond, L. Hong, and A. Salowah, “Surfactant Formulation Study For Bakken Shale Imbibition,” *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, no.

- November, 2011.
- [78] R. Zhang and P. Somasundaran, "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, no. SPEC. ISS., pp. 213–229, 2006.
- [79] R. Zollars, "Ionic Adsorbates on Hydrophobic Surfaces," in *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*, 1999.
- [80] S. Paria and K. C. Khilar, "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 3, pp. 75–95, 2004.
- [81] S. Zhang, D. Sun, X. Dong, C. Li, and J. Xu, "Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 324, no. 1–3, pp. 1–8, 2008.
- [82] M. A. Manan, S. Farad, A. Piroozian, and M. J. A. Esmail, "Effects of Nanoparticle Types on Carbon Dioxide Foam Flooding in Enhanced Oil Recovery," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 12, pp. 1286–1294, 2015.
- [83] K. Mannhardt, J. J. Novosad, and L. L. Schramm, "Foam/Oil Interactions at Reservoir Conditions," 1998.
- [84] K. Osei-Bonsu, P. Grassia, and N. Shokri, "Relationship between bulk foam stability, surfactant formulation and oil displacement efficiency in porous media," *Fuel*, vol. 203, pp. 403–410, 2017.