

01174
5



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
POSGRADO DE INGENIERIA PETROLERA

**DIFUSION EFECTIVA EN MEDIOS
POROSOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA PETROLERA

P R E S E N T A :

RICARDO ISLAS JUAREZ

TUTORES: DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO
FIS. CANDELARIO PEREZ ROSALES
DR. ERICK EMANUEL LUNA ROJERO
DRA. JUANA CRUZ HERNANDEZ

UNAM
POSGRADO



MEXICO, D. F.

OCTUBRE DE 2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Con amor a mi esposa Ma. Felix y mis hijos Oscar, Citlalli y David

Autorizo a la Dirección General de Asesoría Jurídica de UNAM a difundir en formato electrónico o impreso el contenido de este tratado de autoría.

NOMBRE: Ricardo

Islas Juárez

FECHA: 03 - Noviembre - 2003

FIRMA: 

*"la única posibilidad de descubrir los límites de lo posible
es aventurarse un tanto en el terreno de lo imposible"*

Arthur C. Clarke.

DEDICATORIAS

A mis asesores por sus valiosas aportaciones y comentarios durante el desarrollo del presente trabajo: Fernando Samaniego, Candelario Pérez, Erick E. Luna y Juana Cruz.

A los sinodales que revisaron y apoyaron con sus comentarios: Jesús Rivera y Fernando J. Rodríguez.

A mis padres Melitón Islas y Felix Juárez, por sus sabios consejos y de quienes recibí la mejor de mis herencias: mi profesión.

A mis hermanos: Gumecindo, Sotero, J. Jesús, Antonio, Blanca y Ernesto.

A la memoria de Aurelia Islas, Pedro Islas y mis abuelos: Juan Islas, Paula Barrera, Tito Islas y Cira Hinójosa.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme sus puertas para enriquecer mi conocimiento

Al grupo de Recuperación Secundaria y Mejorada del Instituto Mexicano del Petróleo: Rosa Ma. Amador, Andrés Moctezuma, Manuel Serrano, Luis Hernández, Armando Pineda, Jorge Chimal, Enrique Serrano, Adán Mercado, Hernán Flores, Raymundo Martínez, Abraham Medina y Ana C. Hernández.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, especialmente a la Subdirección de Exploración y Producción.

CONTENIDO

RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. CONCEPTOS BÁSICOS	10
2.1 Factor de formación	10
2.1.1 Relaciones empíricas para el factor de formación	11
2.1.2 Relaciones teóricas para el factor de formación	12
2.2 Tortuosidad	13
2.3 Transporte de masa	17
2.3.1 Concentraciones	17
2.3.2 Densidad de flujo	18
2.3.3 Coeficiente de difusión libre	19
2.3.4 Coeficiente de difusión efectivo en un medio poroso	19
3. LEYES DE FICK DE LA DIFUSIÓN	21
3.1 Primera ley de Fick de la difusión	21
3.2 Segunda ley de Fick de la difusión	23
4. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL FACTOR DE FORMACIÓN EN ARENAS CONSOLIDADAS Y NO CONSOLIDADAS	27
4.1 Planteamiento del problema	27

4.2 Metodología	29
4.3 Material y Equipo de laboratorio	31
4.3.1 Material	31
4.3.2 Equipo de laboratorio	34
4.4 Condiciones de experimentación	38
4.5 Resultados	38
4.6 Análisis y discusión de resultados	41
5. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN LIBRE Y EFECTIVO EN FORMA INDIRECTA, A TRAVÉS DE EXPERIMENTACIÓN	44
5.1 Difusión libre bajo condiciones estáticas	44
5.1.1 Planteamiento del problema	44
5.1.2 Modelo	45
5.1.3 Solución	50
5.1.4 Cálculo del coeficiente de difusión libre	51
5.1.5 Resultados	52
5.2 Difusión en un medio poroso bajo condiciones estáticas	54
5.2.1 Planteamiento del problema	54
5.2.2 Modelo	55
5.2.3 Solución	60
5.2.4 Cálculo del coeficiente de difusión efectivo	61
5.2.5 Resultados	61
6. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO MEDIANTE EL FACTOR DE FORMACIÓN EXPERIMENTAL	64
6.1 Planteamiento de la solución	64

6.2 Cálculo del coeficiente de difusión efectivo	64
6.3 Análisis y discusión de resultados	66
6.3.1. Ajuste de datos experimentales	67
6.3.2 Análisis de tortuosidad en berea mediante factor de formación y la relación de coeficientes de difusión	72
6.3.3 Determinación del coeficiente de difusión efectivo a través de la relación del coeficiente de difusión libre y de la tortuosidad	74
6.3.4 Análisis de la tendencia del coeficiente de difusión efectivo y factor de formación	75
7. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFFECTIVO EN MEDIOS POROSOS	77
7.1 Planteamiento del estudio	77
7.2 Metodología	78
7.3 Material y equipo de laboratorio	78
7.3.1 Material	78
7.3.2 Equipo de laboratorio	79
7.4 Condiciones de experimentación	83
7.5 Resultados	83
7.6 Análisis y discusión de resultados	90
7.6.1 Determinación del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano por concentraciones	90
7.6.2 Determinación del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano por análisis de presión	96
7.6.3 Determinación de tortuosidad y el coeficiente de difusión libre	98
7.6.4 Concentraciones mediante la difusión efectiva obtenida por medio de la variación de presión	100

8. CONCLUSIONES	103
9. APENDICES	105
A. Solución de la ecuación de difusión para el sistema poroso	105
B. Programa en lenguaje Fortran que emplea el método de Levenberg- Marquardt para calcular coeficientes de difusión en una celda tipo PVT	112
C. Determinación de la fórmula para D_{eff} en medios porosos tipo rectángulos	116
10. NOMECLATURA	124
11. REFERENCIAS	130

RESUMEN

En este trabajo se analiza la difusión en medios porosos, la cual ha sido estudiada desde principios del siglo XX, y su estado de avance es aceptable para medios homogéneos, que presentan únicamente porosidad intergranular. La literatura presenta algunas expresiones para determinar la difusión efectiva en un medio poroso, en función del coeficiente de difusión libre y otras propiedades del medio, tales como la tortuosidad y el factor de formación.

Se presentan los resultados obtenidos para la resistividad en diversos medios porosos del tipo arenas consolidadas y no consolidadas, con el fin de determinar una tendencia del factor de formación. Posteriormente se determina la difusión efectiva en estos medios a través de su relación del coeficiente de difusión libre con la tortuosidad, tomando como definición que la tortuosidad es el factor de formación por la porosidad. Se diseñó y construyó un dispositivo experimental para la determinación de coeficiente de difusión efectivo, para medios porosos compuestos por arenas no consolidadas, que permitiera la obtención de muestras de fluidos. Estas muestras se caracterizan mediante un estudio de cromatografía para conocer las concentraciones de los fluidos en estudio, y mediante la solución de la segunda ley de Fick para la concentración se determina el coeficiente de difusión efectivo.

Por otro lado investigadores del Instituto Mexicano del Petróleo desarrollaron una metodología para la determinación del coeficiente de difusión efectivo mediante el ajuste del comportamiento de la curva de presión que presenta el sistema durante la prueba, por medio de un proceso de regresión no lineal que emplea el método de Levenberg-Marquardt obteniéndose el coeficiente de difusión efectivo y a partir de este resultado se estima la tortuosidad en un medio poroso tipo Berea. Haciendo una comparación de los valores obtenidos para el coeficiente de difusión efectivo se encontró que los valores fueron muy parecidos, lo cual valida la metodología desarrollada en este trabajo.

Se considera que con el trabajo teórico-experimental realizado se abren nuevos temas de investigación aplicada para medios naturalmente fracturados, como podrían ser la aplicación de las definiciones de tortuosidad, difusión efectiva, concentración promedio, etcétera.

I. INTRODUCCION

La industria petrolera a nivel mundial ha tenido desarrollos tecnológicos importantes durante los últimos años. Actualmente la producción de aceites hidrocarburos en México proviene en su mayoría de la zona marina, es decir de la zona de Campeche, donde las formaciones geológicas de los yacimientos están compuestas de rocas carbonatadas naturalmente fracturadas.

Debido a esto los estudios de exploración, perforación, producción, ingeniería de yacimientos, etc., relacionados con sistemas naturalmente fracturados han tomado relevancia en los últimos años. De estos estudios en el ámbito de la ingeniería de yacimientos la recuperación mejorada de aceite a través de la inyección de gases como nitrógeno, o bióxido de carbono toman un papel importante, especialmente el relacionado con la difusión de fluidos gaseosos en dichos yacimientos, que es el que se discutirá en este trabajo. La difusión relacionada con medios porosos ha sido estudiada desde principios del siglo XX y está más definida en medios homogéneos, que presentan únicamente porosidad intergranular. Hablando de la difusión efectiva en un medio poroso, la literatura^{1,2} presenta algunas expresiones para determinarla, todas las cuales están en función de un coeficiente de difusión libre y diversos factores, como la porosidad, factor de formación y algunos otros.

El presente trabajo se enfoca hacia un estudio teórico y experimental para determinar la difusión efectiva en medios porosos, a través de su relación con las propiedades eléctricas como el factor de formación, además de la tortuosidad y porosidad. Este trabajo está basado en el análisis de varios medios homogéneos del tipo arenas ya sea consolidadas, o sueltas, con el fin de lograr un amplio rango en valores de porosidad y de esta forma llegar a una mejor interpretación que nos permita entender de una manera más clara el coeficiente de difusión efectivo en medios porosos.

Este trabajo está basado en análisis de diferentes estudios de laboratorio que se realizaron en las instalaciones de los laboratorios del área de Recuperación Secundaria y Mejorada en el Instituto Mexicano del Petróleo, con el apoyo de la Q. F. B. Rosa María Amador Hernández para el estudio cromatográfico de los fluidos utilizados en la experimentación.

2. CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 Factor de formación

Las propiedades eléctricas de una roca dependen de la geometría de los espacios de los poros y los fluidos que los saturan. Los fluidos que contiene un yacimiento petrolero son aceite, gas y agua salmuera, de los cuales los dos primeros no son conductores. Por lo tanto, la corriente eléctrica en la roca del yacimiento se conduce a través de la salmuera por el movimiento de iones. La conductividad eléctrica es una medida de la facilidad con que los electrones fluyen a lo largo de los materiales. La resistividad de los materiales es el recíproco de la conductividad y frecuentemente se usa para caracterizar yacimientos³.

Se han desarrollado conceptos que relacionan las propiedades eléctricas con la geometría interna del espacio poroso de la roca, los cuales se pueden usar para caracterizar las formaciones de los yacimientos^{5,7,8,9}. Uno de estos conceptos es el factor de formación o de resistividad, que se define como el cociente de la resistividad de una roca saturada con algún electrolito a la resistividad del electrolito solo (Fig. 2.1), es decir:

$$F_R = \frac{R_o}{R_w} \quad (2.1)$$

$$R_o = \frac{rA}{L} \quad (2.2)$$

donde:

- F_R = factor de formación
- R_o = resistividad de la roca saturada con algún electrolito
- R_w = resistividad del electrolito
- r = resistencia de la corriente al paso por la roca
- A = área perpendicular al flujo de la corriente
- L = longitud de la roca.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

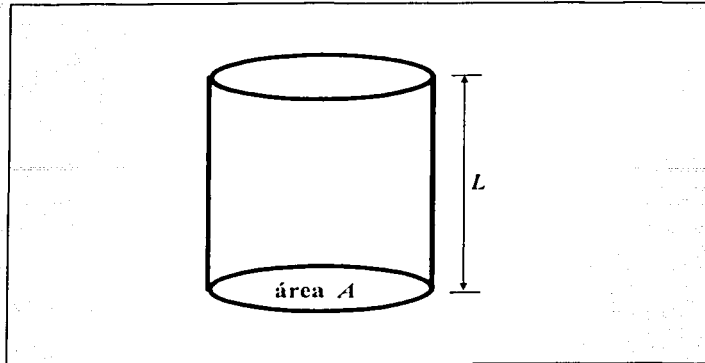


Fig. 2.1 Núcleo de roca saturado con una salmuera de resistividad R_s , al cual se le mide la resistencia r pasando una corriente a través del área "A", a lo largo de su longitud L .

Como este concepto depende de la porosidad y la geometría interna del sistema, es importante conocer el valor del factor de formación para caracterizar la geometría interna de una roca.

2.1.1 Relaciones empíricas para el factor de formación

Archie⁴ fue el primer investigador que estudió sistemáticamente en forma empírica, la relación entre factor de resistividad y la porosidad de las rocas. Haciendo un análisis de un gran número de muestras encontró que para las porosidades (ϕ) que están en el intervalo de 0.1 al 0.4 (10 al 40%), se puede ajustar una línea recta a los datos obtenidos experimentalmente en una gráfica del tipo log-log, y estableció la siguiente expresión:

$$F_R = \phi^{-m} \quad (2.3)$$

El autor estableció que para arenas consolidadas en experimentos en el laboratorio m toma valores entre 1.8 y 2.0 y para las no consolidadas m es aproximadamente 1.3. Archie

concluyó que este factor m es un parámetro que depende de la cementación de la roca, de ahí que a la fecha a este parámetro se le conozca como el *exponente de cementación*.

Otros autores han concluido que esta ecuación sólo proporciona resultados aproximados, y han sugerido algunas variaciones, como las siguientes:

Winsauer y cols.⁵

$$F_R = a\phi^{-m}, \quad (2.4)$$

donde $a=0.62$ y $m=2.15$

Wyllie y Gregory⁶

$$F_R = C\phi^{-m}, \quad (2.5)$$

donde C es una constante que depende de la porosidad de la matriz no consolidada y $m =$ constante dependiente de la cementación de la roca.

2.1.2 Relaciones teóricas para el factor de formación

A finales del siglo XIX Maxwell⁷ desarrolló un estudio de la conducción eléctrica en un medio formado por esferas dieléctricas suspendidas en un electrolito, y presentó la expresión siguiente:

$$F_R = \frac{3 - \phi}{2\phi}. \quad (2.6)$$

La ecuación 2.6 solamente puede emplearse para sistemas idealizados de geometría sencilla y no se puede usar para valores de porosidad bajos.

Posteriormente Fricke⁸ generalizó la ecuación de Maxwell para hacerla aplicable a sistemas dispersos de esferoides homogéneos, en un medio infinito. Este autor encontró que el factor de formación se incrementa con el aumento de la irregularidad de los granos de la roca y planteó la relación analítica siguiente:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$F_R = \frac{(x+1)-\phi}{x\phi}, \quad (2.7)$$

donde $x = 2$ para esferas y menor de 2 para esferoides (esferas deformadas).

En 1976, Pérez Rosales⁹ notó que la fórmula de Maxwell y la ecuación de Fricke son hipérbolas de la forma:

$$F_R = 1 + \frac{P(1-\phi)}{\phi}, \quad (2.8)$$

donde P es un parámetro que depende de la geometría interna del medio poroso, cuyo valor aumenta conforme la esfericidad de las partículas aumenta.

En 1982 Pérez Rosales¹⁰ generalizó esta ecuación en la forma siguiente:

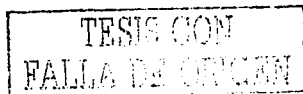
$$F_R = 1 + G(\phi^{-m} - 1). \quad (2.9)$$

Esta es la ecuación general que relaciona el factor de formación con la porosidad e intervienen los parámetros G y m , cuyos valores dependen del tipo de medio poroso considerado.

Desde 1985 Mendoza¹¹ ha estudiado y aplicado la ecuación 2.9 para una gran variedad de medios porosos, con empacamientos y suspensiones de arenas, esferas, areniscas, rocas fracturadas, etc. y ha encontrado exitosamente valores para los parámetros G y m .

2.2 Tortuosidad

Para definir el concepto de tortuosidad, considérese un volumen cúbico de una salmuera (Fig. 2.2a) con un área transversal A , una longitud de sus lados L , y una resistividad R_w . Si se pasa una corriente eléctrica a través del área A a lo largo de la longitud L se podrá determinar la resistencia del cubo a (r_l), la cual estará dada por la fórmula:



$$r_1 = \frac{R_w L}{A} \quad (2.10)$$

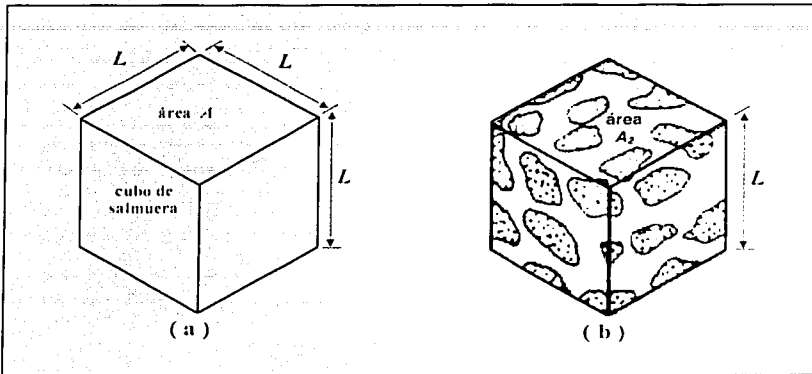


Fig. 2.2 Idealización de las saturaciones para la determinación de la resistencia eléctrica. a) un volumen cúbico de salmuera y b) cubo de roca con una saturación de su medio poroso al 100% de salmuera ($F_R = R_o / R_w$).

Ahora considérese un cubo b de las mismas dimensiones del cubo a, pero que representa un medio poroso (Fig. 2.2b) con una saturación al 100% de la misma salmuera que el cubo a y cuya resistividad es R_w . Si se considera que los sólidos forman un sistema no conductor, entonces al fluir una corriente por este cubo el flujo ocurrirá a través de los poros saturados de salmuera. El área transversal efectiva al flujo para la conducción eléctrica será A_2 , que es el área de la sección transversal ocupada por los poros saturados de la salmuera. El patrón de flujo de la corriente se incrementa a una longitud L_2 , debido a que ahora la corriente necesita una trayectoria de flujo a través de los canales del sistema poroso. La resistencia r_2 puede determinarse de la misma forma que se determinó en el cubo que contiene salmuera, es decir:

$$r_2 = \frac{R_w L_2}{A_2} \quad (2.11)$$

por definición la resistividad del cubo de roca saturado con salmuera es:

$$R_0 = \frac{r_2 A}{L}; \quad (2.12)$$

entonces sustituyendo 2.11 en 2.12 se tiene:

$$R_0 = \frac{R_w L_2 A}{L A_2}. \quad (2.13)$$

Sustituyendo la Ec. 2.13 en la fórmula para el factor de formación, dada por la Ec. 2.1 se obtiene que:

$$F_R = \frac{R_0}{R_w} = \frac{L_2 A}{L A_2}. \quad (2.14)$$

o también :

$$F_R = \frac{\frac{L_2}{L}}{\frac{A_2}{A}} = \frac{\tau}{A_2}. \quad (2.15)$$

donde τ es conocida como **tortuosidad**.

También la Ec. 2.15 se puede expresar como:

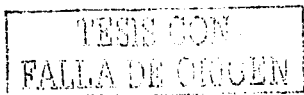
$$F_R = \frac{\tau A}{A_2}; \quad (2.16)$$

si se multiplica y divide por L se obtiene:

$$F_R = \frac{\tau L A}{L A_2}. \quad (2.17)$$

De acuerdo a la figura 2.2 LA es el volumen del cubo " V " en a y LA_2 es el volumen del espacio poroso del cubo " V_p " en b, por lo tanto la Ec. 2.17 se reduce a:

$$F_R = \frac{\tau V}{V_p} = \frac{\tau}{V_p}. \quad (2.18)$$



De la definición de porosidad $\phi = \frac{V_p}{V}$ se puede expresar que:

$$F_R = \frac{\tau}{\phi}. \quad (2.19)$$

Por lo tanto, de aquí se obtiene la expresión de tortuosidad más común en la literatura^{5,13}:

$$\tau = F_R \phi. \quad (2.20)$$

2.3 Transporte de masa

Cuando un sistema contiene dos o más componentes cuyas concentraciones varían de punto a punto, existe una tendencia natural al transporte de masa para minimizar las diferencias de concentraciones en su interior (tendencias al equilibrio). El transporte de un constituyente de una región de alta concentración a una de menor concentración, se conoce como “transferencia de masa”. Existen dos mecanismos de transferencia de masa¹²:

- a) Transferencia de masa a nivel molecular (difusión). Cuando la masa es transferida por medio del movimiento molecular al azar en fluidos que están en condiciones estáticas.
- b) Transferencia de masa por convección. Cuando ocurre transporte de masa de un lado a otro, ayudado por la dinámica del flujo.

2.3.1 Concentraciones

Para discutir el concepto de concentración de una especie A se puede definir lo siguiente¹²:

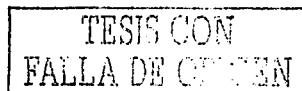
ρ_A = Concentración másica de A = (masa de la especie A) / (volumen de la mezcla)

C_A = Concentración molar de A = (número de moles de A) / (unidad de volumen de la mezcla)

Por definición, una mole de cualquier especie contiene una masa equivalente a su peso molecular, esto es:

$$C_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (2.21)$$

La fracción molar del componente A se puede representar en las formas siguientes:



Para líquidos y sólidos
$$x_A = \frac{C_A}{c} \quad (2.22)$$

Para los gases
$$y_A = \frac{C_A}{c} \quad (2.23)$$

Entonces la fracción másica del componente A será:

$$w_A = \frac{\rho_A}{\rho} \quad (2.24)$$

donde :

c = concentración molar total = (total de moles en la mezcla / volumen)

ρ = densidad de la mezcla

M_A = peso molecular de la especie A

ρ_A = concentración o densidad másica de la especie A = (masa / volumen)

C_A = concentración molar de la especie A = (moles de A / volumen)

x_A = fracción molar del componente A (líquidos o sólidos)

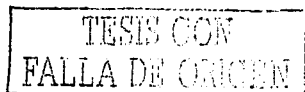
y_A = fracción molar del componente A (gases)

w_A = fracción másica.

2.3.2 Densidad de flujo (\vec{J}_A)

La densidad de flujo en el transporte de masa se puede definir como la cantidad de masa fluyendo a través de una área por unidad de tiempo. Las densidades de flujo tanto másicas como molares pueden expresarse con respecto a tres sistemas de referencia:

- i) Relativo a coordenadas estacionarias
- ii) Relativo a la velocidad másica promedio
- iii) Relativo a la velocidad molar media



2.3.3 Coeficiente de difusión libre (D_0)

Considérese una celda a temperatura y volumen constantes. Al tiempo $t = 0$ se colocan dentro de ella un líquido y un gas a la misma temperatura y presión. La altura de la columna de líquido es h_l . Inmediatamente después se inician dos procesos de transporte: las moléculas de líquido se difunden en la zona de gas y las de gas en el líquido. Ambos procesos están regidos por mecanismos de difusión y éstos actúan hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. La difusión que se está llevando a cabo en esta celda se dice que es difusión libre, debido a que existe un contacto directo entre ambos fluidos; es decir no existe ningún medio como una barrera o cualquier otro material que interfiera entre ellos (Fig.2.3).

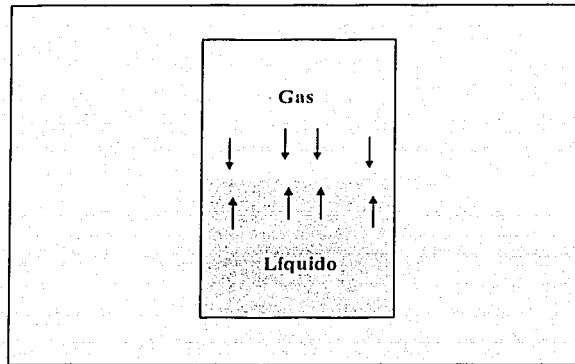


Fig. 2.3 Proceso de difusión libre de un gas y un líquido.

2.3.4 Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) en un medio poroso

Considérese una celda a temperatura y volumen constantes. Dentro de la celda hay una matriz porosa, de porosidad ϕ , colocada en su parte inferior. Las dimensiones de la matriz

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

porosa son altura h_p y radio igual al de la celda cilíndrica. A un tiempo cero se colocan dentro de la celda un líquido que satura completamente a la matriz porosa y un gas en el espacio libre sobre ella, ambos a la misma temperatura y presión. Inmediatamente después se inician dos procesos de transporte: las moléculas de líquido se difunden en la zona de gas y las de gas en el líquido. Estos procesos están regidos por mecanismos de difusión libre y difusión en un medio poroso, respectivamente, los cuales actúan hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. Al proceso difusivo que se está llevando a cabo en la matriz se le llamará difusión efectiva; ésta difiere de la difusión libre porque las moléculas tienen que rodear las barreras que impone el medio poroso (Fig.2.4).

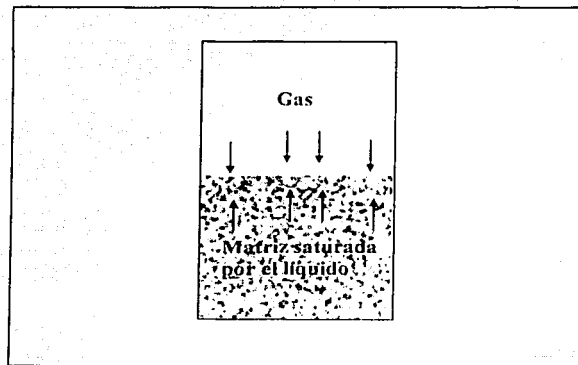


Fig. 2.4 Proceso de difusión efectiva de un gas y un líquido en un medio poroso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. LEYES DE FICK DE LA DIFUSIÓN

3.1 Primera ley de Fick de la difusión

La primera ley de Fick establece que un componente A se difunde en la dirección en la cual la fracción molar decrece; es decir, podemos definir un coeficiente de difusión binario o difusividad másica $D_{AB} = D_{BA}$ en una fase dada de tal forma que:

$$\vec{J}_A = -cD_{AB} \vec{\nabla} x_A \quad (3.1)$$

D_{AB} es una propiedad de los componentes y puede estar dada en general como (*longitud*² / *tiempo*); por ejemplo: D_{AB} (pies² / horas) o D_{AB} (cm² / seg)

Otras formas equivalentes de la primera ley de Fick se encuentran en la tabla 3.1^{12,33}

Tabla 3.1 Diferentes formas equivalentes de la primera ley de difusión de Fick³³

Densidad de flujo		Gradiente	Forma de la primera ley de Fick
1.	n_A	∇_{wA}	$n_A - w_A (n_A + n_B) = -\rho D_{AB} \nabla_{wA}$
2.	N_A	∇_{xA}	$N_A - x_A (N_A + N_B) = -c D_{AB} \nabla_{xA}$
3.	j_A	∇_{wA}	$j_A = -\rho D_{AB} \nabla_{wA}$
4.	\dot{J}_A	∇_{xA}	$\dot{J}_A = -c D_{AB} \nabla_{xA}$
5.	j_A	∇_{xA}	$j_A = -(c^2/\rho) M_A M_B D_{AB} \nabla_{xA}$
6.	\dot{J}_A	∇_{wA}	$\dot{J}_A = -(\rho^2/cM_A M_B) D_{AB} \nabla_{wA}$
7.	$c(v_A - v_B)$	∇_{xA}	$c(v_A - v_B) = -(cD_{AB}/x_A x_B) \nabla_{xA}$

De la tabla anterior (ecuación 2) se puede expresar a la ley de Fick en términos de la densidad de flujo relativa a coordenadas estacionarias N_A :

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\vec{N}_A = \underbrace{x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B)}_{(1)} - \underbrace{cD_{AB}\vec{\nabla}x_A}_{(2)} \quad (3.2)$$

(1) Densidad de flujo molar de A debida al movimiento del fluido. Contribución debida al movimiento general del fluido

(2) Densidad de flujo molar de A debido a la difusión superpuesta al flujo. Es debido al gradiente de concentración. Contribución del gradiente de concentración.

Ahora para difusión ocurriendo sólo en la dirección z , la ecuación de Fick se puede escribir:

$$N_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} = -cD_{AB} \frac{d}{dz} \left(\frac{C_A}{c} \right) = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (3.3)$$

Esta ecuación es válida para la difusión de un componente A en un sistema isobárico e isotérmico, en que " c " es constante.

Donde:

- A, B = componentes
- \vec{J}_A = densidad de flujo molar
- D_{AB} = coeficiente de difusión binario
- c = concentración molar total
- x_A = concentraciones
- $\vec{N}_A, \vec{N}_B, \vec{J}_A$ = vector de densidad de flujo molar
- N_A = densidad de flujo molar
- C_A = concentración molar de la especie A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 Segunda ley de Fick de la difusión

La ecuación de continuidad para una especie A en una mezcla binaria (componentes A y B) en la cual se tiene flujo molar a través de un volumen de control fijo en el espacio (x,y,z) , donde la velocidad de producción molar de la especie A es R_A , está dada por la ecuación¹²:

$$\frac{\partial}{\partial x} N_{Ax} + \frac{\partial}{\partial y} N_{Ay} + \frac{\partial}{\partial z} N_{Az} + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 ; \quad (3.4)$$

esta ecuación también se puede escribir en forma vectorial en la forma siguiente:

$$\nabla \cdot \vec{N}_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 . \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 describe el cambio de la concentración molar de la especie A con respecto al tiempo, en un punto fijo en el espacio. En forma similar, para el componente B de la mezcla, la ecuación de continuidad en forma vectorial será:

$$\nabla \cdot \vec{N}_B + \frac{\partial C_B}{\partial t} - R_B = 0 . \quad (3.6)$$

sumando las ecuaciones 3.5 y 3.6 se obtiene la ecuación de continuidad para la mezcla binaria ($A+B$):

$$\nabla \cdot \vec{N}_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A + \nabla \cdot \vec{N}_B + \frac{\partial C_B}{\partial t} - R_B = 0 ; \quad (3.7)$$

simplificando:

$$\nabla \cdot (\vec{N}_A + \vec{N}_B) + \frac{\partial}{\partial t} (C_A + C_B) - (R_A + R_B) = 0 . \quad (3.8)$$

Puesto que se trata de una mezcla binaria y definiendo, $\vec{v} = \frac{\vec{N}_A + \vec{N}_B}{c}$ entonces se pueden deducir las relaciones siguientes:

$$\frac{\nabla \cdot (\vec{N}_A + \vec{N}_B)}{c} = c \vec{v} , \quad (3.9)$$

$$C_A + C_B = c , \quad (3.10)$$

$$R_A = -R_B ; R_A + R_B = 0 . \quad (3.11)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con la densidad de flujo molar en términos de vectores de velocidad. Sustituyendo las ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11 en la ecuación 3.8 se obtiene la ecuación de continuidad para la mezcla de los componentes A y B :

$$\nabla \cdot c \vec{v} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 ; \quad (3.12)$$

ahora si se considera $c = \text{constante}$, la ecuación 3.12 se puede simplificar y escribirse en la forma siguiente:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.13)$$

Aunque estas ecuaciones son generales, todavía necesitan modificarse para calcular los gradientes de concentraciones; por lo tanto, de la primera ley de Fick en términos molares (Ec.2 de la Tabla 3.1):

$$\vec{N}_A = -cD_{AB} \nabla x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) ; \quad (3.14)$$

sustituyendo la Ec. 3.14 en la Ec. 3.5 se tiene:

$$\nabla \cdot \left[-cD_{AB} \nabla x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \right] + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 ; \quad (3.15)$$

por lo tanto, de la Ec. 3.9 y empleando la definición $x_A = \frac{C_A}{c}$ la ecuación 3.15 puede escribirse como:

$$\nabla \cdot \left[C_A \vec{v} \right] + \frac{\partial C_A}{\partial t} = \left[\nabla \cdot cD_{AB} \nabla x_A \right] + R_A \quad (3.16)$$

La ecuación 3.14 es aplicable en el caso de que c y D_{AB} sean variables y describe los perfiles de concentración en un proceso difusivo que se realiza en un sistema binario, en el cual no existen efectos de dispersión térmica o forzada.

Ahora considérese que $D_{AB} = \text{constante}$ y $c = \text{constante}$; entonces de la ecuación 3.16 se tiene:

$$C_A \nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla C_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot cD_{AB} \nabla \left(\frac{C_A}{c} \right) + R_A \quad (3.17)$$

o también:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (3.18)$$

Empleando la Ec. 3.13, la Ec. 3.18 puede escribirse como:

$$\vec{v} \cdot \nabla C_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (3.19)$$

Finalmente si se considera que la velocidad de los fluidos es cero y no hay producción de especies, se tiene lo siguiente: $R_A = R_B = 0$ y $\vec{v} = 0$. Sustituyendo estas condiciones en la ecuación 3.19 se obtiene la **segunda ley de Fick de difusión**, también conocida como la ecuación de difusión, la cual está dada por^{12,33} :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (3.20)$$

Esta ecuación se utiliza para la descripción de procesos de difusión en sólidos y líquidos estacionarios, así como para la contradifusión equimolar en gases, y es análoga a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_c}{\rho \hat{C}_p} \nabla^2 T \quad (\text{flujo de calor}) \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{k}{\phi \mu c_i} \nabla^2 p \quad (\text{flujo de fluidos a través de medios porosos}). \quad (3.22)$$

Donde:

- A, B = componentes
- x, y, z = dirección de flujo
- R_A, R_B = velocidad de producción molar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

N_A, N_B = densidad de flujo molar

\vec{N}_A, \vec{N}_B = vector de densidad de flujo molar

D_{AB} = coeficiente de difusión binario

c = concentración molar total

C_A, C_B = concentración molar

t = tiempo

x_A = fracción molar

\vec{v} = vector velocidad

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL FACTOR DE FORMACIÓN EN ARENAS CONSOLIDADAS Y NO CONSOLIDADAS

4.1 Planteamiento del problema

Durante mucho tiempo, varios investigadores⁴⁻¹¹ han sus enfocado esfuerzos a estudiar el factor de formación en medios porosos con diferentes características: sin embargo uno de los grandes problemas que se tienen es la discrepancia de los valores reportados para medios porosos del tipo arenas para valores iguales de porosidad. Es importante mencionar que las arenas empleadas por los diferentes autores tienen una forma de grano diferente: sin embargo, en general se esperaría que la tendencia para un material con composición mineralógica parecida presente valores cercanos para este parámetro.

En la tabla 4.1⁹ se presentan valores para el factor formación obtenidos por diferentes investigadores en medios porosos del tipo arenas, con valores de porosidad parecidos y que comprenden en gran parte las porosidades típicas que se presentan en la literatura para diferentes arenas. Como se observa en la figura 4.1 obteniendo una gráfica doble logarítmica de los valores de la tabla 4.1, se puede llegar a una tendencia aproximada, aun cuando el R^2 (coeficiente de correlación) presenta un valor aproximado de 0.95, básicamente se observa una dispersión mas pronunciada en los valores de porosidad que oscilan entre 10 y 20 %, mientras que para valores altos de porosidad el valor de factor de formación reportado por Fricke⁸ sigue una tendencia recta.

Debido a estas variaciones, se planteó la idea de desarrollar un estudio del factor de formación para arenas ya sea consolidadas o no consolidas, abarcando un intervalo amplio de porosidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.1 Valores del factor de formación para diferentes porosidades reportados por varios autores, para arenas.

Porosidad ϕ	Factor de formación F_R	Autor (referencia)
0.138	65	14
0.139	33	5
0.147	51	5
0.15	37.3	5
0.161	42	5
0.164	21.1	5
0.17	19	14
0.17	23.3	5
0.176	16.6	5
0.181	14	14
0.185	16.9	14
0.186	22.9	5
0.188	19.3	5
0.19	15.3	14
0.19	21	15
0.191	24	17
0.194	24	5
0.195	13.9	14
0.197	20.8	5
0.198	12.4	16
0.201	17.5	14
0.205	13	14
0.206	16.6	5
0.208	12.6	14
0.209	13.6	14
0.225	11.7	16
0.226	12.7	16
0.241	11	17
0.248	10.8	5
0.251	11.6	5
0.256	9.4	5
0.26	7.7	17
0.263	8.6	5
0.271	11.7	5
0.273	12.4	5
0.282	10.9	5
0.298	8.4	5
0.307	8.4	5
0.315	6.9	5
0.32	7.38	15
0.600	2.49	8
0.636	2.22	8
0.667	2.08	8
0.692	1.95	8
0.714	1.87	8
0.733	1.79	8
0.750	1.72	8
0.765	1.68	8

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

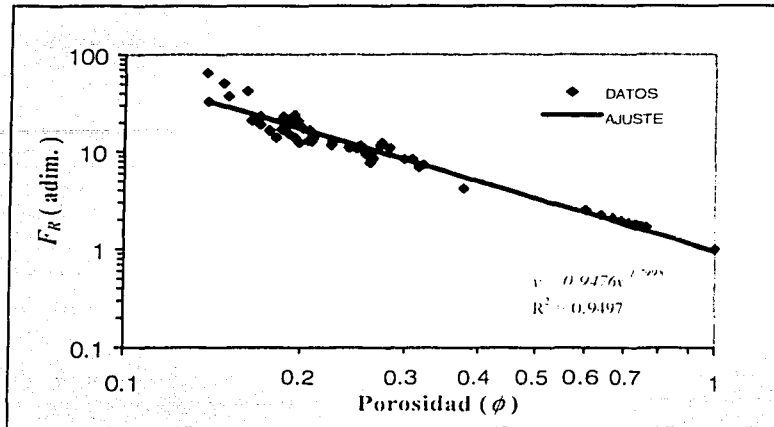


Fig. 4.1 Gráfica doble logarítmica del factor de formación contra porosidad; datos obtenidos de diferentes autores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Metodología

Para medir la resistividad de una roca porosa saturada con una solución salina, generalmente se prepara una muestra en forma cilíndrica, la cual se satura con salmuera. Aplicando una diferencial de potencial entre las caras opuestas de la muestra, se puede determinar la resistencia de la roca al paso de la corriente, de modo que si se conocen las dimensiones de la muestra, se puede calcular la resistividad mediante la ecuación¹⁸ 2.2.

Los métodos comúnmente empleados para medir la resistividad han sido clasificados en dos categorías básicas: el método de dos electrodos y el método de cuatro electrodos¹⁹.

El método más simple es el de dos electrodos y consiste en colocar dos placas conductoras, o electrodos, en contacto con las caras opuestas de la muestra y las mediciones se hacen a través de un óhmetro. Para este arreglo la resistencia de la muestra es la que existe entre las dos placas. La desventaja de este procedimiento es que el óhmetro opera con corriente directa, lo cual da origen a potenciales de contacto entre las placas y la solución salina debido a los fenómenos de polarización eléctrica y, en consecuencia, los valores leídos en las mediciones son erróneos.

Para evitar los problemas anteriormente mencionados y algunos otros se utilizó el método potenciométrico¹⁸. El arreglo simplificado de este método se muestra en la figura 4.2¹⁸.

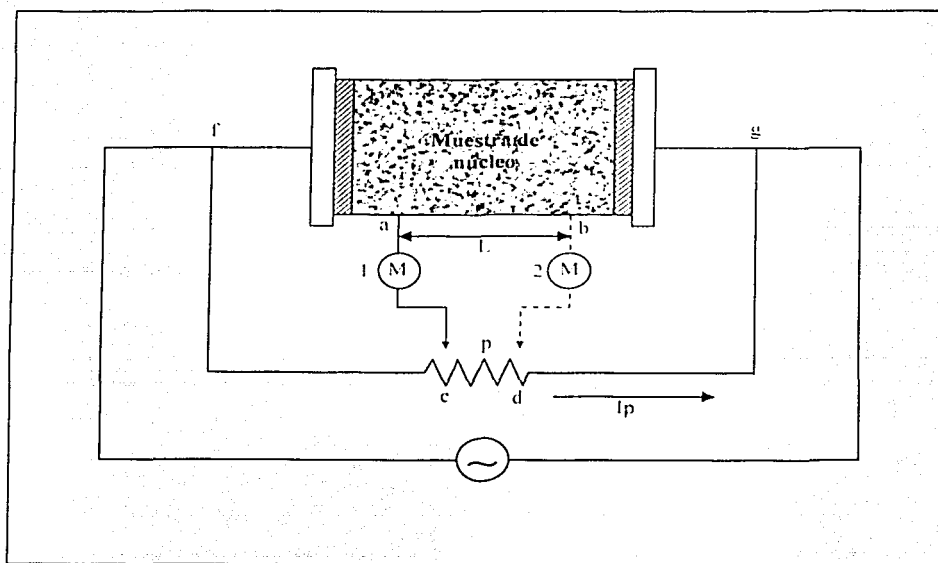


Fig. 4.2 Método potenciométrico para sistema de cuatro electrodos (Ref. 18)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 4.2, p representa un potenciómetro lineal, M es un medidor de anulación, R_p es la resistencia total del potenciómetro; por lo tanto la resistividad de la muestra de roca está dada por¹⁸:

$$R_o = \frac{R_t A}{L} \left[\frac{R_{fd}}{R_p} - \frac{R_{fe}}{R_p} \right], \quad (4.1)$$

donde L es la distancia entre los puntos a y b. Como se ve en la ecuación 4.1, para determinar la resistividad por el método potenciométrico no es necesario conocer la corriente que pasa a través de la muestra, ni la diferencia de potencial que existe entre los puntos de medición, ya que queda expresada en función de resistencias que se miden fácilmente y con bastante precisión, además de los parámetros geométricos A y L de la muestra. La resistencia R_t se puede medir con sistemas convencionales o, mejor aún, con un puente de Wheatstone, mientras que las relaciones $\frac{R_{fd}}{R_p}$ y $\frac{R_{fe}}{R_p}$ se pueden determinar usando un dial acoplado al potenciómetro, calibrado de tal manera que indique directamente el valor de esas relaciones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Material y Equipo de laboratorio

4.3.1 Material

Los medios porosos homogéneos utilizados en las mediciones de resistividad fueron algunas arenas consolidadas del tipo berea blanca y berea roja, con las cuales se lograron obtener cierta variación en las porosidades, principalmente comparando la berea blanca con la roja, debido a que la porosidad para todas las muestras de berea blanca es muy parecida y de igual forma, en las muestras de berea roja. En las figuras 4.3 y 4.4 se pueden observar las muestras de berea blanca y roja utilizadas.

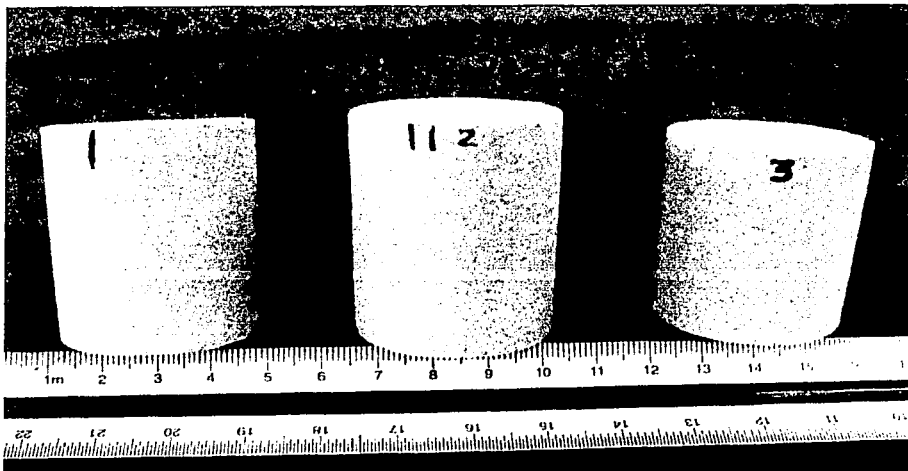


Fig. 4.3 Muestras de bera blanca utilizadas en las pruebas del factor de formación; con características de porosidad muy parecidas.

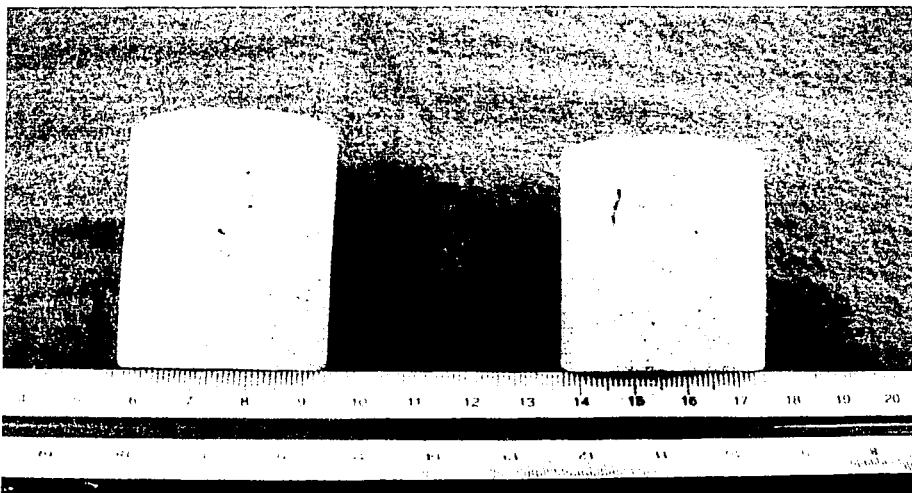


Fig. 4.4 Muestras de bera roja utilizadas para las pruebas del factor de formación; cuya porosidad es más alta en comparación con las muestras de bera blanca (Fig. 4.3)

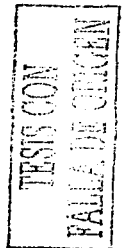
REPOSICION
NO. 100-100-100
FALLA DE CALIDAD

Para el caso de los medios porosos no consolidados se utilizó arena suelta tipo Ottawa, que previamente fue tratada por diferentes mallas para obtener un tamaño de grano bien definido, entre las mallas 35 y la 100. Para lograr reducir los valores altos de porosidad y obtener así una amplia variedad de valores de porosidad en las arenas, además de la arena Ottawa se utilizaron algunas arenas finas de tamaño de malla 80 – 120.

En la tabla 4.2 se presentan algunas características de los medios porosos usados en la experimentación.

Tabla 4.2 Características de los sistemas porosos utilizados para medir resistividad y obtener el factor de formación.

Muestra	Porosidad ϕ	Diámetro (cm)	Longitud (cm)
Berea roja 1	22.91	3.83	5.04
Berea roja 2	22.46	3.83	5.45
Berea blanca 1	19.03	3.84	4.90
Berea blanca 2	19.12	3.83	5.07
Berea blanca 3	19.01	3.83	4.43
Berea blanca 4	19.03	3.83	4.47
Berea blanca 5	19.23	3.83	4.56
Berea blanca 6	19.18	3.83	4.57
Berea blanca 7	19.07	3.83	4.71
Berea blanca 1A	16.55	3.83	4.72
Arena Ottawa malla 35-100	variable		
Arena fina malla 80-120	variable		



El electrólito usado para la saturación de las muestras de roca y las diferentes arenas fue una salmuera de cloruro de potasio a 3,000 ppm; es decir, se colocaron 3.0 gramos de

cloruro de potasio por cada litro de agua. El agua usada para preparar la salmuera fue agua bidestilada, para evitar una posible contaminación de la salmuera con las sales que contiene el agua potable.

4.3.2 Equipo de laboratorio

Para llevar a cabo las mediciones, se cuenta en el Laboratorio de Recuperación Secundaria y Mejorada del Instituto Mexicano del Petróleo con un resistivímetro potenciométrico modelo MRJJ-2MCI, desarrollado por el Tec. Juan José Martínez de Rosa, el cual se observa en la figura 4.5.

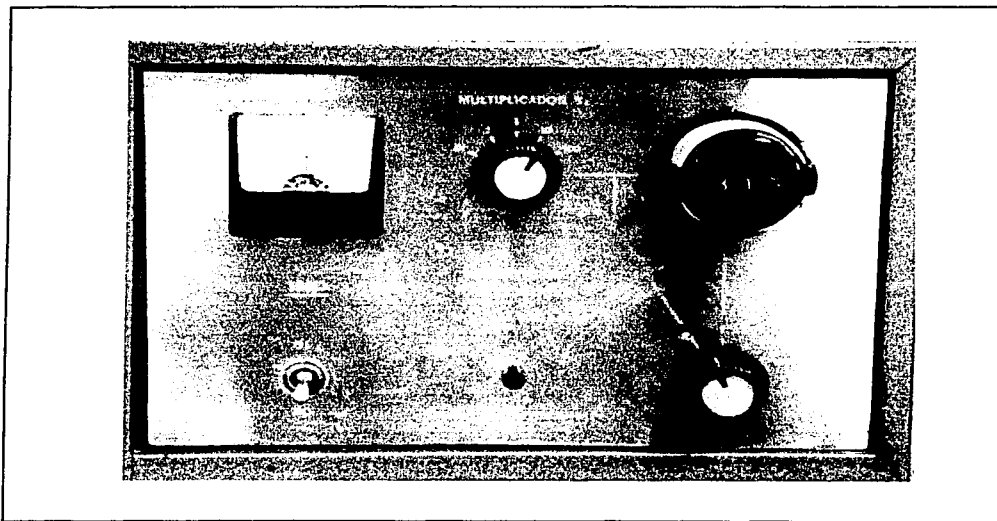


Fig. 4.5 Resistivímetro potenciométrico modelo MRJJ-2MCI, desarrollado en los laboratorios de modelos físicos del Instituto Mexicano del Petróleo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El sujetador para las muestras de roca consolidada del tipo berea en forma cilíndrica, está diseñado en material acrílico y las partes metálicas conductoras están hechas de acero inoxidable, para evitar una posible oxidación y depositación de sales que alteren las medidas de resistividad; el sujetador se presenta en la figura 4.6. Este método para sujetar las muestras fue diseñado también por el técnico J. J. Martínez de Rosa.

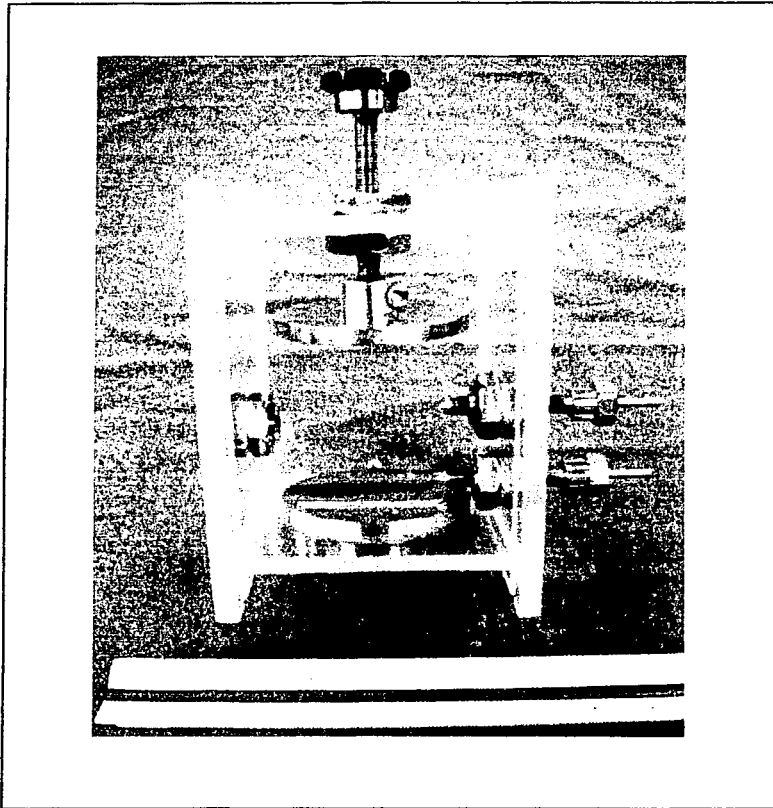


Fig. 4.6 Sujetador de núcleos diseñado en acrílico para medir resistividad a través del método potenciométrico; las dos tapas superior e inferior y los electrodos laterales que se observan son de acero inoxidable.

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

La forma en que están acoplados el sujetador de núcleos y el resistímetro potenciométrico se muestra en la figura 4.7, donde se puede observar en forma clara la forma en que se sujeta la muestra en estudio, además de la conexión de los electrodos laterales que conectan a la muestra saturada con salmuera y las tapas superior e inferior, que son los dos electrodos adicionales, que miden la resistencia total de la corriente que atraviesa al núcleo de extremo a extremo. Este equipo ha sido usado en los laboratorios del IMP en muchas ocasiones con resultados satisfactorios.

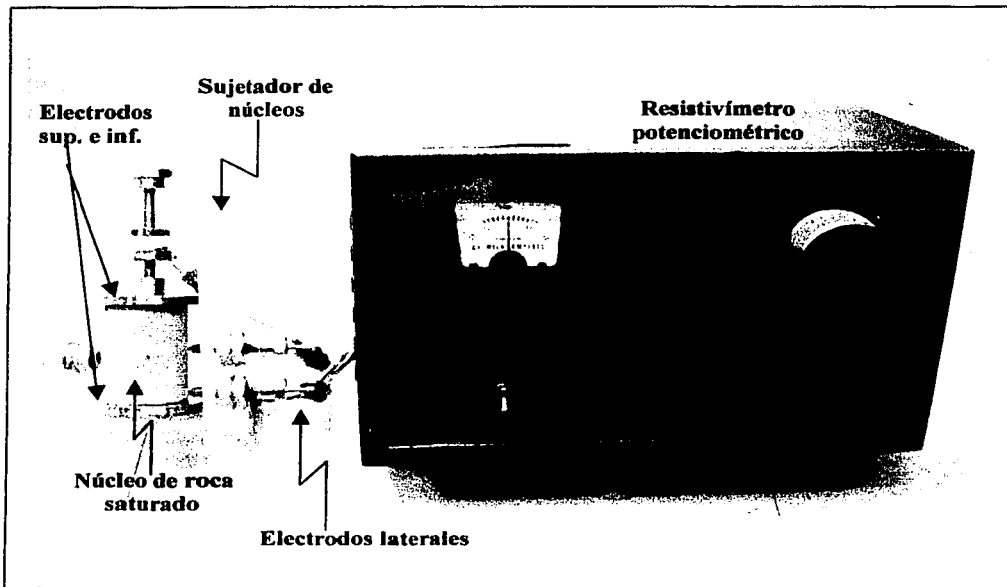
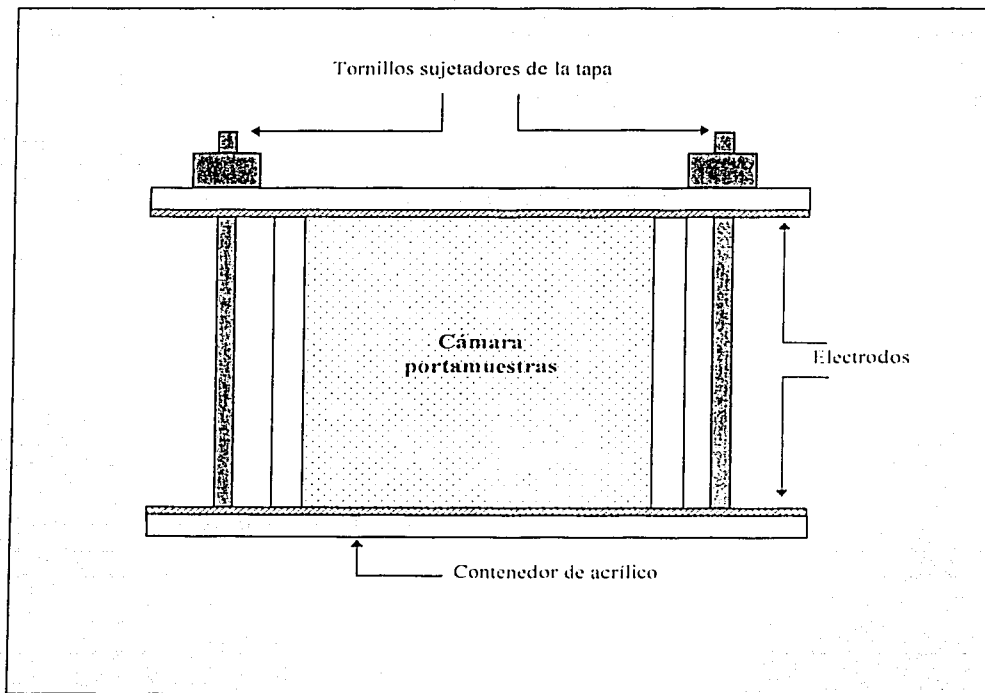


Fig. 4.7 Esquema de conexión para la determinación de la resistividad de una muestra de roca saturada con electrolito por el método de los cuatro electrodos, usando un resistímetro potenciométrico modelo MRJJ-2MCI.

Para los sistemas no consolidados se utilizó un celda de resistividad cúbica con un volumen definido de 100 cm^3 , en el cual se coloca la arena y se satura con la salmuera. Esta celda contiene una tapa para que pueda ser sellada y dos de sus caras tienen una lámina de acero inoxidable (electrodos), para poder medir la resistencia que existe entre los lados. También con esta celda se determina la resistividad de la salmuera, simplemente llenándola con salmuera. En la figura 4.8 se muestra un esquema de esta celda.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.8 Sección transversal de la celda de resistividad para medir resistividad en salmuera o muestras no consolidadas.

4.4 Condiciones de experimentación

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las determinaciones para la resistividad, fueron a la presión y temperatura del medio ambiente, es decir, a condiciones de laboratorio. Se puso énfasis especial en el manejo de la salmuera que saturaba a los núcleos; el agua ocupada para la preparación de dicha salmuera fue bidestilada en todos los casos, aunque de diferentes lotes del distribuidor. Para cada proceso de medición se tomó la resistividad de la salmuera en uso. El equipo sujetador de las muestras aun cuando está hecho con material de acero inoxidable, se limpió varias veces con una solución diluida de ácido clorhídrico para evitar la posible depositación de sales. La temperatura ambiente del laboratorio de investigación se considera que varía en un rango de 20 a 30 grados centígrados.

Para el caso de porosidades altas (arriba de un 45%) se utilizó la celda que se muestra en la figura 4.8. Una vez que se agregó cierta cantidad de arena, se llenó con salmuera y para realizar la toma de los datos de resistividad se agitó la celda a un movimiento constante, logrando con esto una suspensión de los granos de arena en la celda y en ese instante se determinó el valor en el resistímetro.

4.5 Resultados

En la tabla 4.3 se presentan los diferentes valores de resistividad y factor de formación obtenidos para las diferentes muestras estudiadas, así como los valores de resistividad obtenidos para las salmueras de saturación.

Tabla 4.3 Valores del factor de formación presentados en orden decreciente de las porosidades de los medios porosos consolidados y no consolidados estudiados.

Muestra	Porosidad ϕ (%)	Resistividad De la roca R_o (Ω -cm)	Resistividad de la salmuera R_w (Ω -cm)	Factor de formación F_R (adim.)
Arena Ottawa	86.90	198.90	176.78	1.18
Arena Ottawa	80.50	230.05	171.68	1.34
Arena Ottawa	71.00	262.67	171.68	1.53
Arena Ottawa	64.60	310.32	176.32	1.76
Arena Ottawa	60.40	340.30	176.32	1.93
Arena Ottawa	56.80	372.04	176.32	2.11
Arena Ottawa	51.90	412.59	176.32	2.34
Arena Ottawa	45.60	465.48	176.32	2.64
Arena Ottawa	43.20	514.90	176.32	2.92
Arena Ottawa	41.80	676.56	177.11	3.82
Arena Fina	41.00	741.10	193.50	3.83
Arena Ottawa	39.00	785.32	187.88	4.18
Arena Ottawa-fina	36.70	893.94	178.50	5.01
Arena Ottawa-fina	35.70	904.80	154.56	5.85
Berea roja 1	22.91	1926.38	177.71	10.84
Berea roja 2	22.46	1901.50	177.71	10.70
Berea blanca 1	19.03	2727.65	184.80	14.76
Berea blanca 2	19.12	2701.78	184.80	14.62
Berea blanca 3	19.01	2804.91	189.01	14.84
Berea blanca 4	19.03	2818.14	189.01	14.91
Berea blanca 5	19.23	2742.54	189.01	14.51
Berea blanca 6	19.18	2742.54	189.01	14.51
Berea blanca 7	19.07	2787.89	189.01	14.75
Berea blanca 1A	16.55	3749.68	177.71	21.10

De los valores determinados mediante la experimentación se desarrollaron las gráficas de porosidad contra el factor de formación que se presentan en las figuras 4.9 y 4.10, utilizando escalas normales y doble logarítmica, respectivamente.

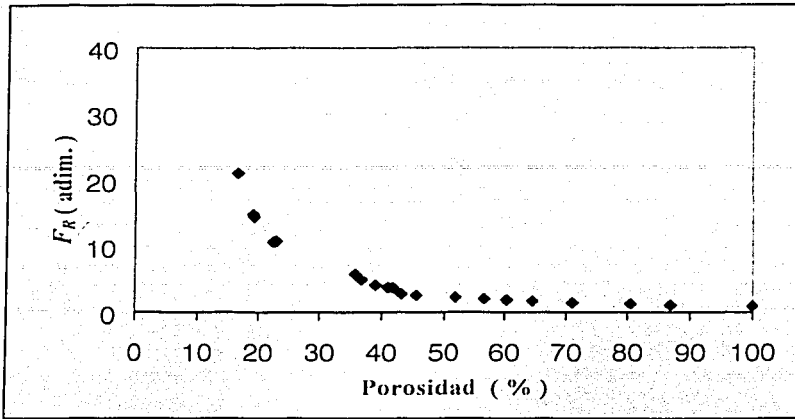


Fig. 4.9 Gráfica cartesiana de variación del factor de formación contra la porosidad de los medios porosos del tipo arenas que se estudiaron.

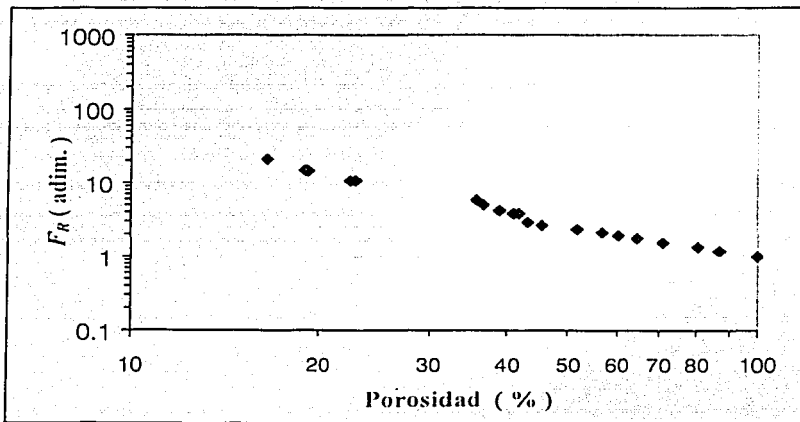


Fig. 4.10 Gráfica doble logarítmica para el factor de formación contra porosidad de los medios porosos estudiados.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

4.6 Análisis y discusión de resultados

De los resultados obtenidos mostrados en las figuras 4.9 y 4.10 se puede observar un comportamiento con cierta tendencia; para observar en forma más clara su comportamiento estos datos se ajustaron por medio de un polinomio en el primer caso y por una línea recta en el segundo (figuras 4.11 y 4.12). Es importante observar que aunque la cantidad de datos obtenidos es buena, faltan algunos valores de factor de formación para porosidades que fluctúen entre 25 y 35.

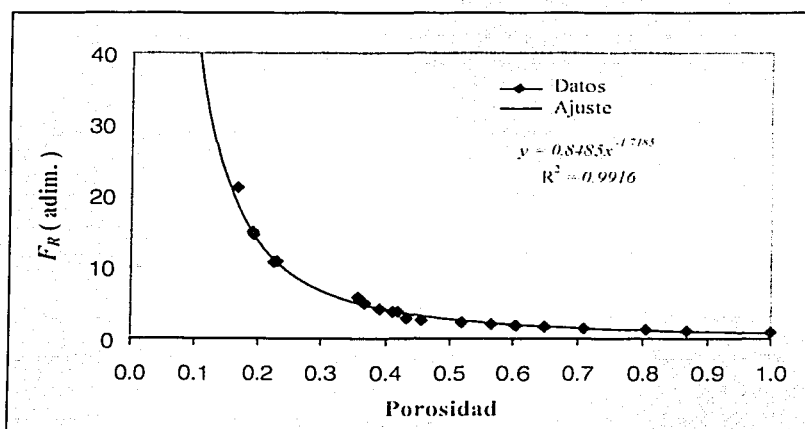


Fig. 4.11 Gráfica cartesiana de ajuste para los resultados del factor de formación, obtenidos mediante experimentación en los medios porosos del tipo arenas que se estudiaron.

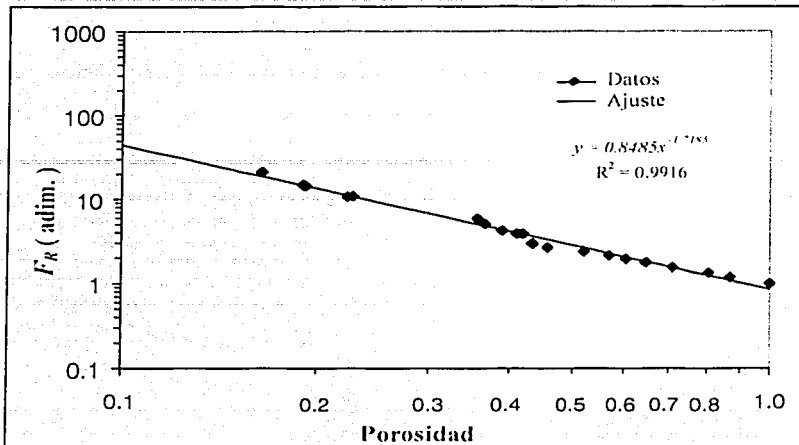


Fig. 4.12 Gráfica doble logarítmica en que se muestra el ajuste por medio de una recta de los valores del factor de formación estimados.

TESIS CON
VALIDA DE ORIGEN

Ahora, haciendo una comparación de los datos obtenidos mediante la experimentación contra los de la tabla 4.1 (reportados en literatura), podemos observar la gráfica doble logarítmica de la figura 4.13.

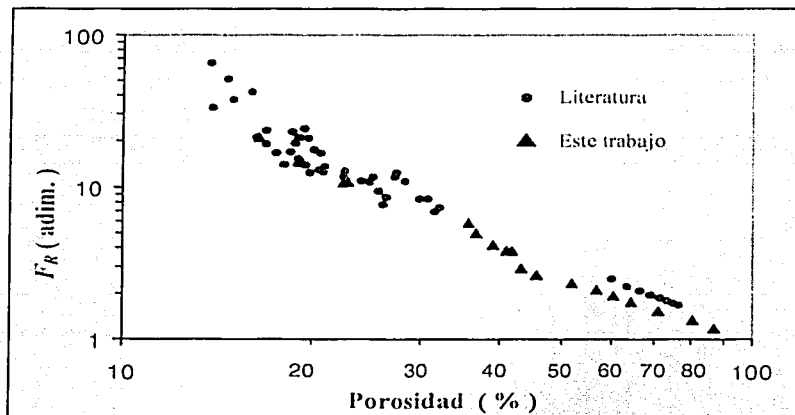


Fig. 4.13 Gráfica doble logarítmica comparativa entre los valores obtenidos en las pruebas de este trabajo y los valores que se presentan en la literatura por algunos autores.

Observando la gráfica se puede ver que los valores de factor de formación obtenidos mediante la experimentación, concuerdan con la tendencia de los valores que presenta la literatura, sin una distorsión muy marcada; sin embargo, se observa en forma clara que para valores bajos de porosidad la discrepancia con los valores de literatura es más marcada. Para los valores altos de porosidad se nota una tendencia clara hacia el valor de la unidad en ambos casos.

Además de la figura 4.12 se tiene que la relación de factor de formación (F_R) contra porosidad (ϕ) se puede representar de la manera siguiente:

$$F_R = 0.8485\phi^{-1.7185} \quad (4.2)$$

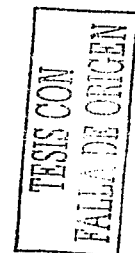
La ecuación 4.1 utilizada para ajustar los datos experimentales del factor de formación contra la porosidad tiene la forma de la ecuación de Archie⁴ modificada. Una de las limitaciones de este tipo de ecuaciones es que no cumplen con la condición límite de $F_R = 1$ cuando $\phi = 1$. Sin embargo, la ecuación mencionada describe el comportamiento del factor de formación dentro del intervalo de porosidades presentes en de los medios estudiados en este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN LIBRE Y EFECTIVO EN FORMA INDIRECTA, A TRAVÉS DE EXPERIMENTACIÓN

5.1 Difusión libre bajo condiciones estáticas

Uno de los problemas relacionados con la difusión ha sido la determinación experimental de los coeficientes de difusión libre de un líquido y un gas; aunado a esto, si se modifican las condiciones de presión y temperatura con respecto a las estándar, es decir, si se tiene alta presión y temperatura el problema experimental se complica mucho más. En el Instituto Mexicano del Petróleo, investigadores²⁰ del área de Recuperación Secundaria y Mejorada, han desarrollado una metodología para la determinación del coeficiente de difusión libre de un hidrocarburo y un gas, mediante un monitoreo de la presión en la fase gaseosa, y acoplando ecuaciones de estado y de difusión.



5.1.1 Planteamiento del problema

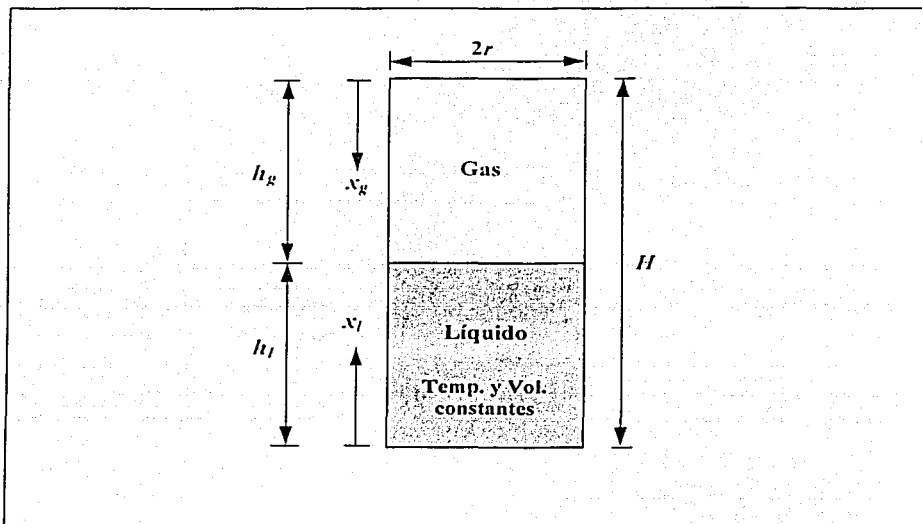
Considérese una celda tipo PVT cilíndrica a temperatura y volumen constantes. A un tiempo $t = 0$ se colocan dentro de la celda un líquido (hexano) y un gas (nitrógeno) a las mismas condiciones de presión y temperatura. La altura de la columna de líquido es h_l y la del gas h_g (fig. 5.1). Inmediatamente después se inician dos procesos de transporte, las moléculas de líquido se difunden en la zona de gas y las de gas en el líquido. Ambos procesos están regidos por mecanismos de difusión y éstos actúan hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. Dado que los procesos difusivos son más rápidos en la fase gaseosa, es allí donde el equilibrio termodinámico se alcanza más rápidamente.

Los fenómenos de transporte que se presentan en el sistema tienen diferentes efectos sobre la presión. Cuando las moléculas del gas se difunden en el líquido hacen que la presión baje. Por otro lado, cuando las moléculas de líquido viajan hacia la zona gaseosa la presión se incrementa. Debido a que ambos mecanismos actúan simultáneamente, existe una

competencia entre ellos para incrementar o disminuir la presión, donde el resultado final dependerá de las propiedades termodinámicas de la mezcla.

5.1.2 Modelo

La celda tipo PVT a estudiar es un cilindro de radio r y altura H . Se considera que los fenómenos difusivos son pasivos, es decir, que la variación en concentración y presión no modifican el valor del coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión binario en la zona líquida es D_l , mientras que en la zona gaseosa es D_g .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.1 Esquema de la celda tipo PVT y sistemas de referencia utilizados para determinar el coeficiente de difusión libre²⁰.

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran el sistema de contenedores y celda PVT, colocadas en la estufa que controla la temperatura, y el sistema de adquisición de datos que se usaron durante la experimentación respectivamente²⁰.

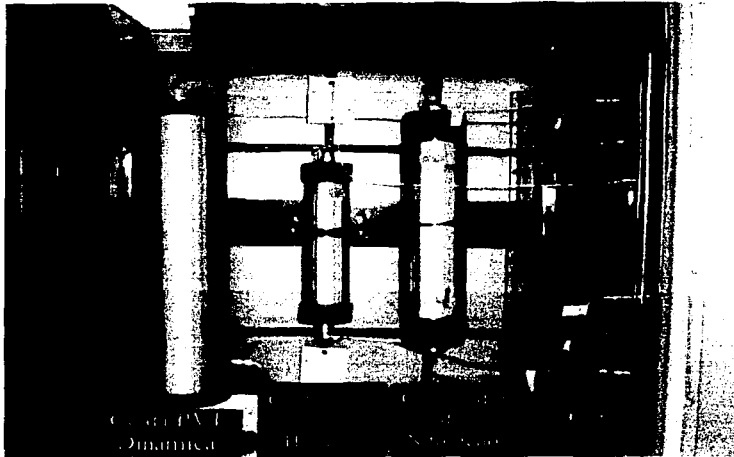


Fig. 5.2 Equipo usado para determinar el coeficiente de difusión libre, celda tipo PVT y contenedores de fluidos dentro de una estufa que controla la temperatura, disponible en los laboratorios del IMP..

TESIS CON
 FALLA DE CIRCUN

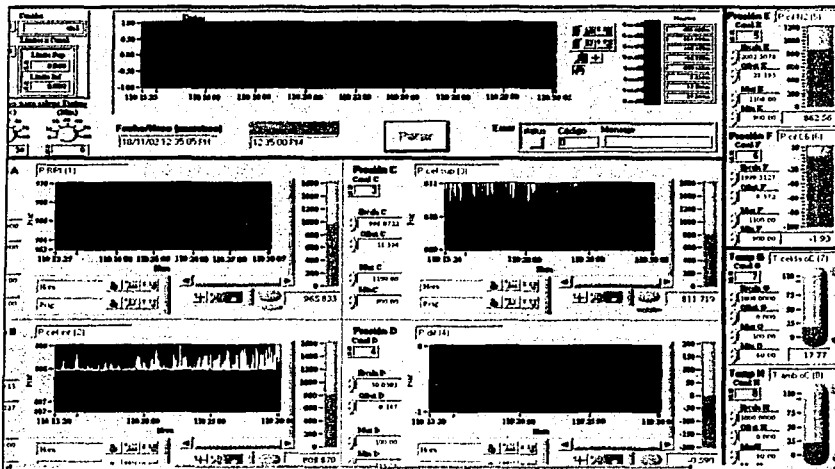


Fig. 5.3 Esquema del programa LabVIEW que registra datos de presión y temperatura durante la experimentación.

El proceso de difusión de nitrógeno en el hexano está regido por la ecuación de difusión o segunda ley Fick, expresada como:

$$\frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C_{N_2}}{\partial x_l^2}, \quad (5.1)$$

donde C_{N_2} es la concentración molar del nitrógeno, t es el tiempo y x_l la coordenada vertical medida desde la cara inferior de la celda PVT hacia arriba (fig. 5.1). Por otro lado, la ecuación de difusión del líquido (hexano) en la zona de gas es:

$$\frac{\partial C_{C_6}}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_{C_6}}{\partial x_g^2}, \quad (5.2)$$

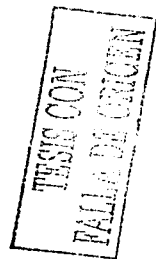
donde C_{C_6} es la concentración molar del hexano y x_g la coordenada espacial medida de la cara superior hacia abajo.

Las condiciones iniciales necesarias para resolver las ecuaciones 5.1 y 5.2, son: en $t = 0$, $C_{N_2} = 0$ y $C_{C_6} = 0$, es decir, inicialmente no había nitrógeno en la zona líquida y la zona gaseosa no contenía líquido (hexano). La cara inferior de la celda es impermeable, por lo tanto el flujo de nitrógeno a través de ella es cero; entonces, la condición de frontera para la ecuación 5.1 en la base de la celda es (de la primera ley de Fick):

$$\left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=0} = 0. \quad (5.3)$$

De forma similar, la cara superior, al ser impermeable, evita el flujo de líquido (hexano) a través de ella, por lo que la condición de frontera para la ecuación 5.2 en esta cara es (también de la primera ley de Fick):

$$\left[\frac{\partial C_{C_6}}{\partial x_g} \right]_{x_g=0} = 0. \quad (5.4)$$



En la interfase se supone que existe localmente equilibrio termodinámico, es decir, hay una zona infinitamente cercana a ella, donde el hexano y el nitrógeno coexisten en equilibrio; esto ocurre tanto en la fase líquida como en la gaseosa. Esta suposición se utiliza frecuentemente en este tipo de problemas y sólo deja de ser válida cuando hay reacciones químicas en la interfase, o el proceso es extremadamente rápido. Bajo esta consideración para la ecuación 5.1 las condiciones de frontera en la interfase son:

$$C_{N_2}(x_l = h_l) = C_{N_2,Eq} ; \quad (5.5)$$

y para la ecuación 5.2

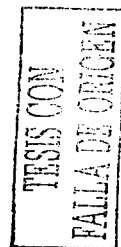
$$C_{C_6}(x_g = h_g) = C_{C_6,Eq} . \quad (5.6)$$

El conjunto de ecuaciones 5.1 a 5.6, describe en forma completa al proceso difusivo, donde $C_{N_2,Eq}$ y $C_{C_6,Eq}$ son concentraciones de equilibrio. Durante el proceso de difusión la interfase líquido-gas se mueve, por lo que h_l y h_g en general dependen del tiempo, pero en este caso considera que estas variaciones son pequeñas con respecto a H , por lo que para fines de cálculo en las ecuaciones de difusión se consideran constantes (sin embargo no es así en las ecuaciones de estado, como se verá más adelante).

Ambas fases líquida y gaseosa al ser modificadas en su composición química producen cambios en la presión global del sistema. El origen de estos cambios en la presión se puede observar en las ecuaciones de estado. Para la fase líquida la ecuación de estado (por simplicidad se utiliza la ecuación de un gas real) tiene la forma:

$$\frac{pV_l}{z_l RT} = n_{l,N_2} + n_{l,C_6} . \quad (5.7)$$

donde, p es la presión global del sistema, $V_l = 2rh_l\pi$ es el volumen que ocupa la fase líquida, z_l la compresibilidad de la mezcla líquida, R la constante universal de los gases, n_{l,N_2} y n_{l,C_6} son los moles de nitrógeno y hexano en la fase líquida, respectivamente. Por otro lado, la ecuación de estado en la fase gaseosa es:



$$\frac{pV_g}{z_g RT} = n_{g,N_2} + n_{g,C_n} \quad (5.8)$$

donde, $V_g = 2rh_g\pi$ es el volumen que ocupa la fase gaseosa, z_g la compresibilidad de la fase gaseosa, n_{g,N_2} y n_{g,C_n} son los moles de nitrógeno e hidrocarburo en la fase gaseosa, respectivamente.

Ahora derivado las ecuaciones 5.7 y 5.8 con respecto al tiempo se obtienen las ecuaciones 5.9 y 5.10:

$$\frac{1}{z_l RT} \frac{d(pV_l)}{dt} = \frac{dn_{l,N_2}}{dt} + \frac{dn_{l,C_n}}{dt} \quad (5.9)$$

$$\frac{1}{z_g RT} \frac{d(pV_g)}{dt} = \frac{dn_{g,N_2}}{dt} + \frac{dn_{g,C_n}}{dt} \quad (5.10)$$

Lo anterior es válido sólo cuando la compresibilidad de la mezcla no cambia durante el proceso, por lo que la aproximación es válida sólo cuando los cambios en la concentración y presión son pequeños.

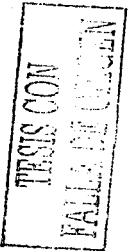
Por otro lado, como el volumen total $V_T = V_g + V_l$ es constante, se puede decir que:

$$\frac{dV_g}{dt} = -\frac{dV_l}{dt} \quad (5.11)$$

De un balance del flujo de moles de hexano y nitrógeno en la interfase líquido gas se obtiene que:

Variación de moles de N_2 en el gas = - Variación de moles de N_2 en el líquido, es decir, $\frac{dn_{g,N_2}}{dt} = -\frac{dn_{l,N_2}}{dt} \quad (5.12)$

y



$$\frac{dn_{g,c_n}}{dt} = - \frac{dn_{l,c_n}}{dt} \quad (5.13)$$

La ley de Fick o ecuación de difusión para el nitrógeno y el hexano, que relaciona al flujo de moles debido a gradientes de concentración en la interfase (área A), toma la forma:

$$\frac{dn_{l,N_2}}{dt} = D_l A \left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=h_l} \quad (5.14)$$

y

$$\frac{dn_{g,c_n}}{dt} = D_g A \left[\frac{\partial C_{c_n}}{\partial x_g} \right]_{x_g=h_g} \quad (5.15)$$

Finalmente, haciendo una combinación de las ecuaciones 5.9 a 5.15 se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{(z_g - z_l)RT}{H} \left(D_g \left[\frac{\partial C_{c_n}}{\partial x_g} \right]_{x_g=h_g} - D_l \left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=h_l} \right) \quad (5.16)$$

La ecuación 5.16 está sujeta a las condiciones:

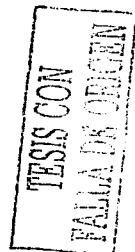
$$p(t=0) = p_m \quad \text{y} \quad p(t \rightarrow \infty) = p_{eq} \quad (5.17)$$

donde p_{eq} es una presión de equilibrio.

5.1.3 Solución

El conjunto de ecuaciones 5.1 a 5.6 se resuelve utilizando el método de separación de variables como se muestra en el apéndice A. El resultado para las concentraciones, en el gas es:

$$\frac{C_{N_2}}{C_{N_2,eq}} = 1 - 4 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp \left[- \left(\frac{2m+1}{2} \frac{\pi}{h_l} \right)^2 t D_l \right] \cos \left[\frac{2m+1}{2} \frac{\pi x_l}{h_l} \right] \quad (5.18)$$



y en el líquido es:

$$\frac{C_{C_2}}{C_{C_2,eq}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 \frac{tD_g}{h_g^2}\right] \cos\left[\frac{2m+1}{2}\pi \frac{z_g}{h_g}\right]. \quad (5.19)$$

Por otro lado, con los resultados 5.18 y 5.19 para las concentraciones en la zona gaseosa y líquida, la solución del problema para la presión global definido por las ecuaciones 5.16 y 5.17 queda como:

$$p = p_{eq} + \frac{8a}{\pi^2} (p_m - p_{eq}) \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{(1+1/a) \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 d t\right] - \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 d_g t\right]}{(2m+1)^2} \right]. \quad (5.20)$$

donde los parámetros a , d y d_g se definen de la forma siguiente²⁰:

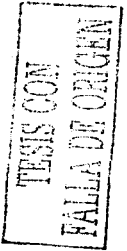
$$a = \frac{C_{N_2,eq}(z_g - z_l)RT h_g}{(p_m - p_{eq})H}. \quad (5.21)$$

$$d = \frac{D_l}{h_l^2} \quad \text{y} \quad d_g = \frac{D_g}{h_g^2}. \quad (5.22)$$

5.1.4 Cálculo del coeficiente de difusión libre

La solución al problema de difusión libre que se presenta en la ecuación 5.20 es del tipo:

$$p = p(t; p_m, p_{eq}, a, d, d_g). \quad (5.23)$$



Lo anterior significa que la presión depende de su valor inicial y cuatro parámetros más. Estos parámetros son incógnitas del problema; un método para determinar los valores de estos parámetros es el de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰, que consiste en encontrar los valores paramétricos óptimos a través de un proceso de regresión no lineal que minimice la diferencia cuadrática entre la función analítica de presión y un conjunto de datos experimentales, p_{exp} :

$$\text{Min}_{p_{ini}, a, d_1, d_g} \sum \{p_{exp} - p(p_{ini}; p_{eq}, a, d_1, d_g)\}^2. \quad (5.24)$$

Se ha desarrollado un programa en Fortran²⁰ que junto a las librerías IMSL resuelve el problema definido por 5.24. En el apéndice B se incluye un listado de dicho programa.

5.1.5 Resultados

Empleando la infraestructura experimental de los laboratorios, el grupo de investigadores²⁰ realizó experimentación relacionada con la difusión libre binaria para un sistema nitrógeno-hexano. Las condiciones de operación fueron:

presión inicial	= 1019 lb/pg ²
temperatura constante	= 99.7 °C
altura inicial de la columna de hexano	= 6.3cm
altura inicial del de nitrógeno	= 16.7cm.

La gráfica de la figura 5.4 muestra los resultados obtenidos de la presión contra el tiempo.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

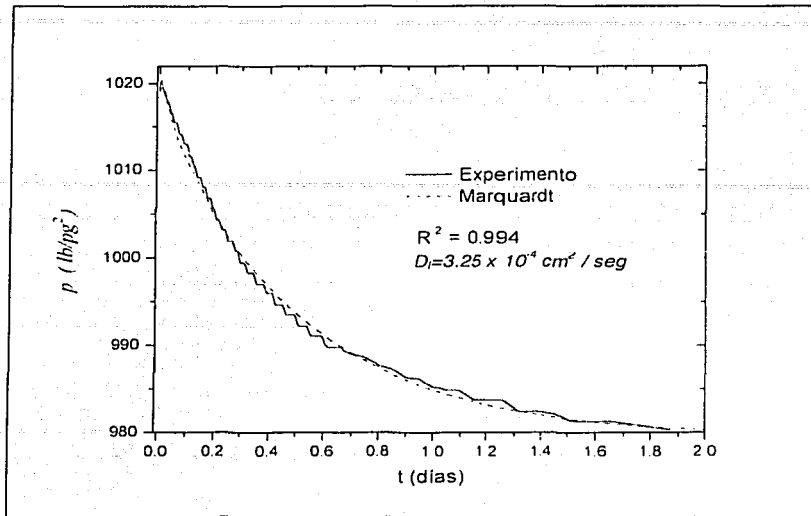


Fig. 5.4 Variación de la presión en la celda tipo PVT durante la experimentación del proceso de difusión libre. Además el ajuste obtenido mediante el método de Levenberg-Marquardt²⁰.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰ converge para un coeficiente de correlación $R^2 = 0.994$, lo que indica que la curva analítica y los datos experimentales tienen un buen ajuste. Una vez calculado el parámetro d_l y conociendo h_l , con la ecuación 5.22 se puede calcular el coeficiente de difusión binario en la fase líquida, que para el nitrógeno en el hexano resulta ser²⁰:

$$D_l = 3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg} . \quad (5.25)$$

La variación de temperatura en la cámara de control de temperatura es un aspecto muy delicado que hay que cuidar, ya que puede inducir cambios de presión. Con el control de temperatura ambiente en el laboratorio se logró estabilizar la temperatura del sistema, de tal manera que la variación de la misma no excediera a $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.2 Difusión en un medio poroso bajo condiciones estáticas

Una vez que se desarrolló²⁰ la metodología para la determinación del coeficiente de difusión libre de un líquido y un gas (hexano y nitrógeno en este caso), se procede a la complicación del sistema incluyendo ahora un medio poroso con características bien definidas. La roca utilizada por los investigadores²⁰ fue del tipo berea, pues es una de las rocas estandarizadas más conocidas y caracterizadas.

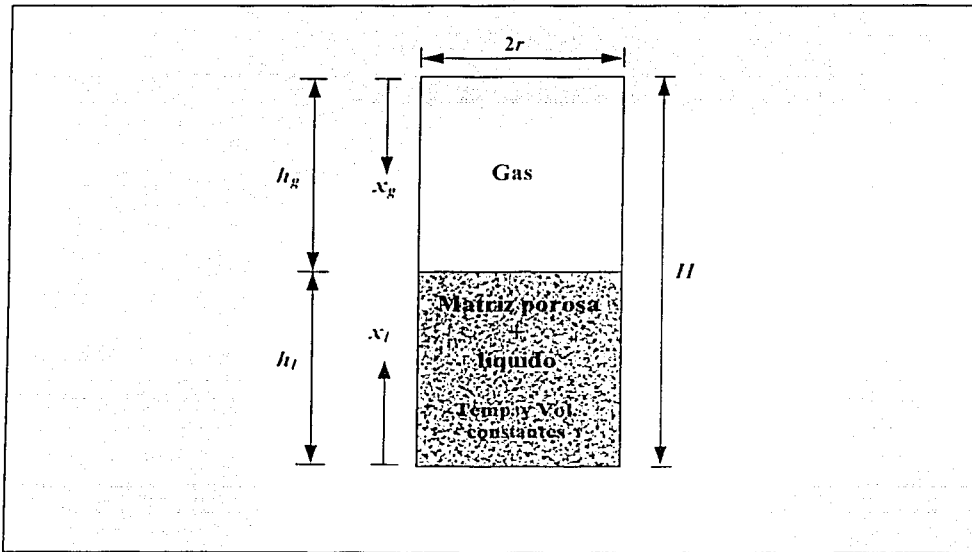
5.2.1 Planteamiento del problema

Nuevamente considérese una celda tipo PVT cilíndrica a temperatura y volumen constantes. Dentro del cilindro hay una matriz porosa cilíndrica, de porosidad ϕ , colocada en su parte inferior. Las dimensiones de la matriz porosa son altura h_p y radio igual al de la celda cilíndrica. Al tiempo $t = 0$ se colocan dentro de la celda un líquido (hexano) saturando completamente a la matriz porosa y un gas (nitrógeno) en el espacio libre sobre ella, ambos a la misma temperatura y presión. La altura de la columna de gas es h_g , y la de líquido h_l (fig. 5.5). Inmediatamente después se inician dos procesos de transporte, las moléculas de líquido se difunden en la zona de gas y las de gas en el líquido. Ambos procesos están regidos por mecanismos de difusión libre y difusión en un medio poroso (difusión efectiva), los cuales actúan hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. Dado que los procesos difusivos son más rápidos en la fase gaseosa, es allí donde el equilibrio termodinámico se alcanza más rápidamente.

Los fenómenos de transporte que se presentan en el sistema tienen diferentes efectos sobre la presión. Cuando las moléculas del gas se difunden en el líquido hacen que la presión baje. Por otro lado, cuando las moléculas de líquido viajan hacia la zona gaseosa la presión sube. Debido a que ambos mecanismos actúan simultáneamente, existe una competencia entre ellos para subir o bajar la presión, donde el resultado final dependerá de las propiedades termodinámicas de equilibrio de la mezcla.

5.2.2 Modelo

Como se mencionó anteriormente la celda tipo PVT a estudiar es un cilindro de radio r y altura H (Fig. 5.5). Se considera que los fenómenos difusivos son pasivos, es decir, las variaciones de concentración molar de las especies no modifican el valor del coeficiente de difusión. Además, se supone que en el rango de presiones del experimento el coeficiente de difusión es aproximadamente constante.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.5 Esquema de la celda tipo PVT y sistemas de referencia utilizados para determinar el coeficiente de difusión efectivo en un medio poroso²⁰.

El coeficiente de difusión binario efectivo en la zona líquida es $D_{l,eff}$, mientras que en la zona gaseosa es D_g . La relación entre el coeficiente de difusión efectivo en un medio

poroso y el coeficiente de difusión libre en condiciones estáticas, frecuentemente se expresa por medio de la relación ^{2,21,22,23} :

$$D_{eff} = \frac{D_n}{\tau}, \quad (5.26)$$

donde, τ es la tortuosidad del medio poroso que puede determinarse mediante la ecuación 2.20.

El proceso de difusión de nitrógeno en el hexano está regido por la ecuación diferencial:

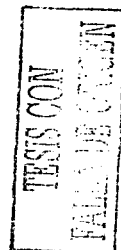
$$\frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = D_{l,eff} \frac{\partial^2 C_{N_2}}{\partial x_l^2}, \quad (5.27)$$

donde, C_{N_2} es la concentración molar del nitrógeno, t es el tiempo y x_l la coordenada espacial medida desde la cara inferior de la celda tipo PVT hacia arriba. Por otro lado, la ecuación de difusión del líquido (hexano) en la zona de gas está dada por:

$$\frac{\partial C_{C_6}}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_{C_6}}{\partial x_x^2}, \quad (5.28)$$

donde, C_{C_6} es la concentración molar del hexano y x_x la coordenada espacial medida de la cara superior hacia abajo (Fig. 5.5).

Las condiciones iniciales necesarias para resolver las ecuaciones 5.27 y 5.28, son: a $t = 0$, $C_{C_6} = 0$ y $C_{N_2} = 0$; es decir, inicialmente no hay nitrógeno en la zona porosa y la zona gaseosa no contiene hexano. Como es un sistema cerrado la cara inferior de la celda es impermeable por lo que el flujo de nitrógeno a través de ella es cero; entonces la condición de frontera para la ecuación 5.27 está dada en la base de la celda (de la primera ley de Fick) como:



$$\left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=0} = 0. \quad (5.29)$$

De la misma forma la cara superior al ser impermeable evita el flujo de fluidos a través de ella, por lo que la condición de frontera (también de la primera ley de Fick) para la ecuación 5.28 esta dada por:

$$\left[\frac{\partial C_{C_n}}{\partial x_g} \right]_{x_g=0} = 0. \quad (5.30)$$

Para la interfase existe localmente un equilibrio termodinámico, es decir, hay una zona infinitamente cercana a ella en donde el hexano y el nitrógeno coexisten en equilibrio, esto ocurre tanto para la fase líquida como para la gaseosa. Esta suposición es frecuentemente utilizada en este tipo de problemas y sólo deja de ser válida cuando hay reacciones químicas en la interfase o el proceso es extremadamente rápido. Por último, se puede suponer que los efectos capilares son despreciables y que la zona de saturación menor al 100% (zona multifásica donde se tiene hexano y N_2) es pequeña. Entonces considerando las suposiciones anteriores las condiciones de frontera en la interfase pueden expresarse:



para la ecuación 5.27

$$C_{N_2}(x_l = h_l) = C_{N_2,Eq} \quad (5.31)$$

y para la ecuación 5.28

$$C_{C_n}(x_g = h_g) = C_{C_n,Eq} \quad (5.32)$$

donde $C_{N_2,Eq}$ y $C_{C_n,Eq}$ son concentraciones en equilibrio. Entonces el conjunto de ecuaciones 5.27 a 5.32, describen en forma completa un proceso difusivo efectivo entre la matriz porosa y el espacio sin roca (fig. 5.5). Durante el proceso de difusión la interfase líquido-gas tiende a moverse por lo que h_l y h_g son función del tiempo. Pare este trabajo

se considera que estas variaciones son muy pequeñas con respecto a H , por lo que para fines de cálculo en las ecuaciones de difusión se consideran constantes (no así en las ecuaciones de estado, como se verá más adelante), no se consideran tampoco saturaciones, presión capilar, incremento de áreas, etc. Al modificarse en su composición química las fases líquida y gaseosa producen cambios en la presión global del sistema: el origen de estos cambios en la presión se puede observar en las ecuaciones de estado. Para la fase líquida la ecuación de estado tiene la forma:

$$\frac{pV_l\phi}{z_lRT} = n_{l,N_2} + n_{l,C_6} \quad (5.33)$$

donde, p es la presión global del sistema, $V_l = 2rh_l\pi$ el volumen que ocupan la fase líquida y ϕ el medio poroso, z_l la compresibilidad de la mezcla líquida, R la constante universal de los gases, n_{l,N_2} y n_{l,C_6} son los moles de nitrógeno e hidrocarburo (hexano) en la fase líquida, respectivamente.

Por otro lado, la ecuación de estado para el gas es:

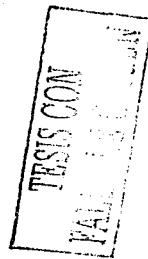
$$\frac{pV_g}{z_gRT} = n_{g,N_2} + n_{g,C_6} \quad (5.34)$$

donde, $V_g = 2rh_g\pi$ es el volumen que ocupa la fase gaseosa, z_g la compresibilidad de la fase gaseosa, n_{g,N_2} y n_{g,C_6} son los moles de nitrógeno e hidrocarburo (hexano) en la fase gaseosa, respectivamente.

Ahora derivando las ecuaciones 5.33 y 5.34 con respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{\phi}{z_lRT} \frac{d(pV_l)}{dt} = \frac{dn_{l,N_2}}{dt} + \frac{dn_{l,C_6}}{dt} \quad (5.35)$$

$$\frac{1}{z_gRT} \frac{d(pV_g)}{dt} = \frac{dn_{g,N_2}}{dt} + \frac{dn_{g,C_6}}{dt} \quad (5.36)$$



El desarrollo anterior es válido cuando la compresibilidad de la mezcla no cambia durante el proceso difusivo, por lo que esta aproximación sólo debe emplearse cuando los cambios en la concentración y presión son pequeños.

Por otro lado, como el volumen total es constante se puede establecer que:

$$\frac{dV_g}{dt} = -\frac{dV_l}{dt} \quad (5.37)$$

Haciendo un balance del flujo de moles en la interfase líquido gas se obtiene que:

$$\frac{dn_{g,N_2}}{dt} = -\frac{dn_{l,N_2}}{dt} \quad (5.38)$$

y

$$\frac{dn_{g,C_n}}{dt} = -\frac{dn_{l,C_n}}{dt} \quad (5.39)$$

La ley de Fick de difusión, que relaciona al flujo de moles debido a gradientes de concentración en la interfase, toma la forma:

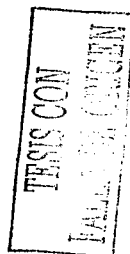
$$\frac{dn_{l,N_2}}{dt} = D_{l,eff} A \phi \left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=h_l} \quad (5.40)$$

y

$$\frac{dn_{g,C_n}}{dt} = D_g A \phi \left[\frac{\partial C_{C_n}}{\partial x_g} \right]_{x_g=h_g} \quad (5.41)$$

donde $A \phi$ = área efectiva; finalmente, haciendo una combinación de las ecuaciones 5.34 a 5.41 se obtiene²⁰:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{(z_g \phi - z_l) RT}{H} \left(D_g \left[\frac{\partial C_{C_n}}{\partial x_g} \right]_{x_g=h_g} - D_{l,eff} \left[\frac{\partial C_{N_2}}{\partial x_l} \right]_{x_l=h_l} \right) \quad (5.42)$$



Entonces la ecuación diferencial 5.42 esta sujeta a las condiciones:

$$p(t = 0) = p_m \quad \text{y} \quad p(t \rightarrow \infty) = p_{eq} \quad (5.43)$$

5.2.3 Solución

El conjunto de ecuaciones 5.27 a 5.32 se pueden resolver utilizando el método de separación de variables (apéndice A). Para el gas el resultado para las concentraciones es:

$$\frac{C_{N_2}}{C_{N_2,eq}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 \frac{tD_{l,eff}}{h_l^2}\right] \cos\left[\frac{2m+1}{2} \frac{\pi x_l}{h_l}\right] \quad (5.44)$$

y para el líquido,

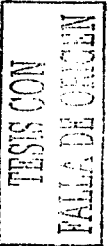
$$\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,eq}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 \frac{tD_g}{h_g^2}\right] \cos\left[\frac{2m+1}{2} \frac{\pi x_g}{h_g}\right] \quad (5.45)$$

Por otro lado, con los resultados 5.44 y 5.45, la solución del problema para la presión global definida por las Ecs. 5.42 y 5.43 es la siguiente:

$$p = p_{eq} + \frac{8a_1}{\pi^2} (p_m - p_{eq}) \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{(1 + 1/a_l) \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 d_l t\right] - \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{2}\pi\right)^2 d_g t\right]}{(2m+1)^2} \right] \quad (5.46)$$

donde los parámetros a_l , d_l y d_g se definen:

$$a_l = \frac{C_{N_2,eq} (z_g \phi - z_l) R T h_g}{(p_m - p_{eq}) H} \quad (5.47)$$



$$d_l = \frac{D_{l,eff}}{h_l^2} \quad \text{y} \quad d_g = \frac{D_g}{h_g^2} \quad (5.48)$$

5.2.4. Cálculo del coeficiente de difusión efectivo

La solución para el problema de difusión efectiva que se presenta en la ecuación 5.46 es del tipo²⁰:

$$p = p(t : p_m, p_{eq}, a_1, d_l, d_g) \quad (5.49)$$

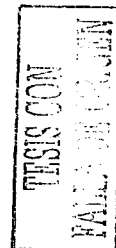
Este problema es idéntico al presentado en la sección 5.1.4 donde se trató la difusión libre, por lo que se aprovecha el programa de Fortran (apéndice B) para resolver el problema planteado en 5.49²⁰.

5.2.5 Resultados

Empleando la infraestructura experimental disponible utilizada para la determinación del coeficiente de difusión libre de la sección 5.1 y con ligeras modificaciones en la celda de prueba, se efectuó experimentación relacionada con la difusión binaria para un sistema nitrógeno-hexano y un tipo de matriz porosa: arenisca berea. A continuación se describen las condiciones y los resultados de estos experimentos obtenidos por el grupo de investigadores²⁰.

Las condiciones experimentales para la prueba fueron las siguientes:

Presión inicial de experimentación	= 1005 lb/pg ²
temperatura promedio se mantuvo a	= 100.83 °C
altura de la columna de líquido	= 10 cm



altura de la matriz porosa = 10 cm
altura inicial del de nitrógeno = 13 cm

Las variaciones de la temperatura fueron de no más de un grado centígrado y la altura del líquido como se puede ver es igual a la altura de la matriz porosa. El experimento tuvo una duración total de 6 días.

Utilizando los resultados experimentales y usando el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰, se determinó el valor siguiente para el coeficiente de difusión efectivo de nitrógeno en el hexano en la fase líquida (ecuación 5.48)²⁰:

$$D_{l,eff} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg} . \quad (5.50)$$

La gráfica de la figura 5.6 muestra las medidas experimentales de presión contra tiempo y la curva analítica calculada por medio del método de Levenberg-Marquardt.

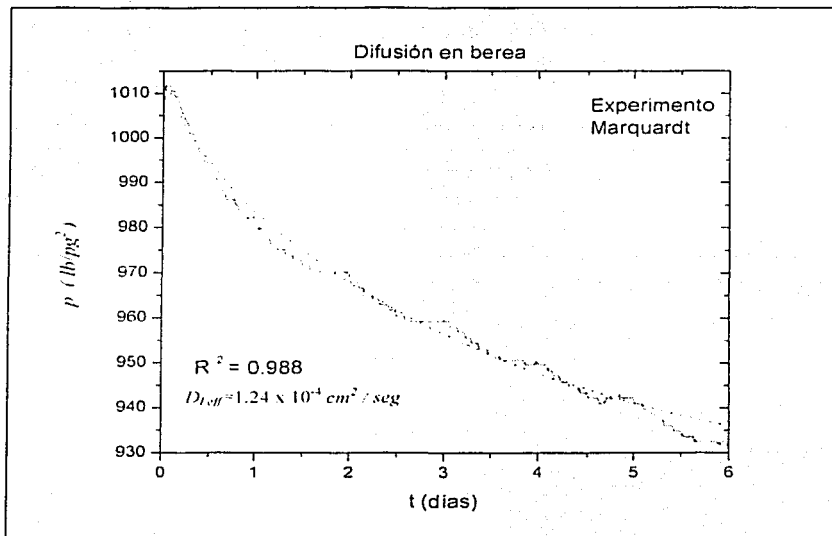


Fig. 5.6 Comparación de la presión en la celda tipo PVT obtenida durante la experimentación del proceso de difusión y el ajuste calculado mediante el método de Levenberg-Marquardt²⁰, en un núcleo de berea.

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACIÓN

El coeficiente de correlación entre los datos y la curva analítica es $R^2 = 0.988$. Con esto se puede determinar que la curva analítica tiene una muy buena aproximación a la real, por lo tanto los valores obtenidos son aceptables.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO MEDIANTE EL FACTOR DE FORMACIÓN EXPERIMENTAL

6.1 Planteamiento de la solución

Partiendo de un análisis de la relación presentada por varios autores ^{2,21,22,23} que definen el coeficiente de difusión efectivo en la forma de la ecuación 5.26, y también de la ecuación 2.20 que define a la tortuosidad como $\tau = F_R \phi$, se puede llegar a la siguiente expresión para determinar el coeficiente de difusión efectivo en un medio poroso:

$$D_{eff} = \frac{D_o}{\tau} = \frac{D_o}{F_R \phi}, \quad (6.1)$$

donde, D_{eff} y D_o , son los coeficientes de difusión efectivo y libre respectivamente del fluido en estudio. Ahora de la ecuación 6.1, también es posible determinar la tortuosidad del medio poroso, es decir:

$$\tau = \frac{D_o}{D_{eff}}. \quad (6.2)$$

Mediante estos planteamientos de las ecuaciones 6.1 y 6.2, es posible la determinación del coeficiente de difusión efectivo, partiendo del hecho que se tiene el coeficiente de difusión libre y los valores de porosidad y factor de formación; o por el otro es posible determinar la tortuosidad teniendo los coeficientes de difusión libre y efectivo del fluido.

6.2 Cálculo del coeficiente de difusión efectivo

Haciendo el cálculo del coeficiente de difusión efectivo para los diferentes medios porosos que se estudiaron, listados en la tabla 4.6, usando los valores de factor de formación obtenidos mediante experimentación y un valor del coeficiente de difusión binario en la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

fase líquida, es decir el coeficiente de difusión libre que para el nitrógeno en el hexano, de la ecuación 5.25 resultó ser: $D_f = 3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}$, se obtuvo la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Determinación de valores de tortuosidad y coeficientes de difusión efectiva (ecuación 6.2) de nitrógeno en hexano, para diferentes porosidades de los medios porosos consolidados y no consolidados estudiados.

Muestra	Porosidad ϕ (%)	Factor de formación F_R (adim.)	Tortuosidad τ (adim.)	Coefficiente de difusión efectivo $\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ($D_{i,eff}$)
Arena Ottawa	86.90	1.18	1.02	3.18
Arena Ottawa	80.50	1.34	1.08	3.01
Arena Ottawa	71.00	1.53	1.09	2.99
Arena Ottawa	64.60	1.76	1.14	2.86
Arena Ottawa	60.40	1.93	1.17	2.79
Arena Ottawa	56.80	2.11	1.20	2.71
Arena Ottawa	51.90	2.34	1.21	2.68
Arena Ottawa	45.60	2.64	1.20	2.70
Arena Ottawa	43.20	2.92	1.26	2.58
Arena Ottawa	41.80	3.82	1.60	2.04
Arena Fina	41.00	3.83	1.57	2.07
Arena Ottawa	39.00	4.18	1.63	1.99
Arena Ottawa-fina	36.70	5.01	1.84	1.77
Arena Ottawa-fina	35.70	5.85	2.09	1.56
Berea roja 1	22.91	10.84	2.48	1.31
Berea roja 2	22.46	10.70	2.40	1.35
Berea blanca 1	19.03	14.76	2.81	1.16
Berea blanca 2	19.12	14.62	2.80	1.16
Berea blanca 3	19.01	14.84	2.82	1.15
Berea blanca 4	19.03	14.91	2.84	1.15
Berea blanca 5	19.23	14.51	2.79	1.16
Berea blanca 6	19.18	14.51	2.78	1.17
Berea blanca 7	19.07	14.75	2.81	1.16
Berea blanca 1A	16.55	21.10	3.49	0.93

TESIS CON
 FALTA DE ORGANO

De los datos de la tabla 6.1 se pueden elaborar gráficas para observar el comportamiento del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano, en medios porosos del tipo arenas para diferentes porosidades. La gráfica de la figura 6.1 muestra el comportamiento del coeficiente de difusión efectivo determinado en la tabla 6.1 en función de la porosidad, para las diferentes muestras de arenas consolidadas y no consolidadas estudiadas.

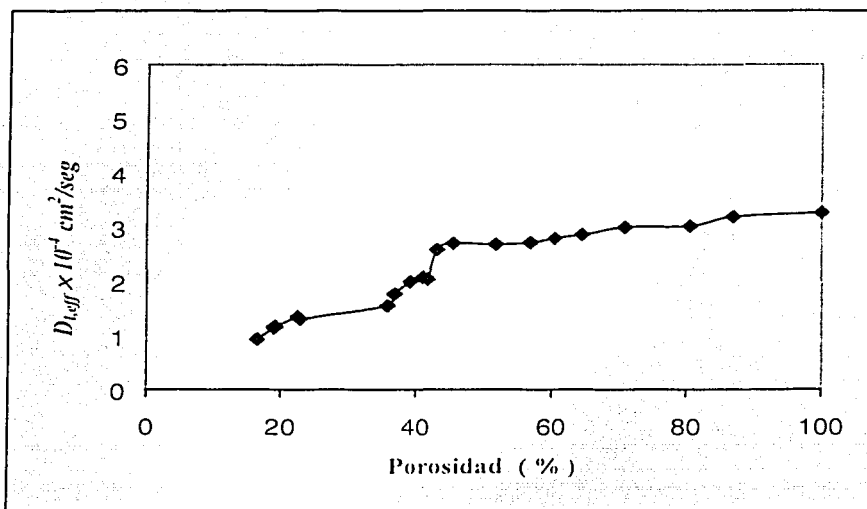
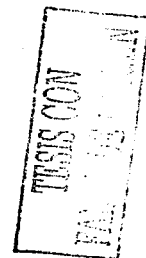


Fig. 6.1 Gráfica que muestra la variación del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano, para diferentes valores de porosidad de los medios porosos estudiados.

6.3 Análisis y discusión de resultados

En este análisis se realizó un ajuste a los datos experimentales para tener una mejor relación de la variación del coeficiente de difusión efectivo que presenta la fig. 6.1, y se plantea con una relación de la tortuosidad obtenida mediante la experimentación del



factor de formación (cap. 4) para la roca tipo berea y la obtenida mediante el manejo de coeficiente de difusión libre y el efectivo obtenido en el mismo tipo de roca (cap. 5)²⁰.

6.3.1 Ajuste de datos experimentales

Realizando una curva de ajuste de los datos experimentales de la figura 6.1, se observa que la mejor tendencia presenta un ajuste tipo logarítmico, como se puede ver en la figura 6.2 donde se puede observar una R^2 de aproximadamente 0.96, de tal forma que los datos tienen un comportamiento aceptable. Sin embargo, al analizar esta tendencia se observa que para una porosidad de 100% se obtiene un valor de $D_e = 3.395 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$; el mejor comportamiento se presenta para porosidades altas (aproximadamente de 60 a 80%), y para las porosidades bajas o cercanas a cero la curva de ajuste se va hacia un valor de $-\infty$, como se muestra en la gráfica.

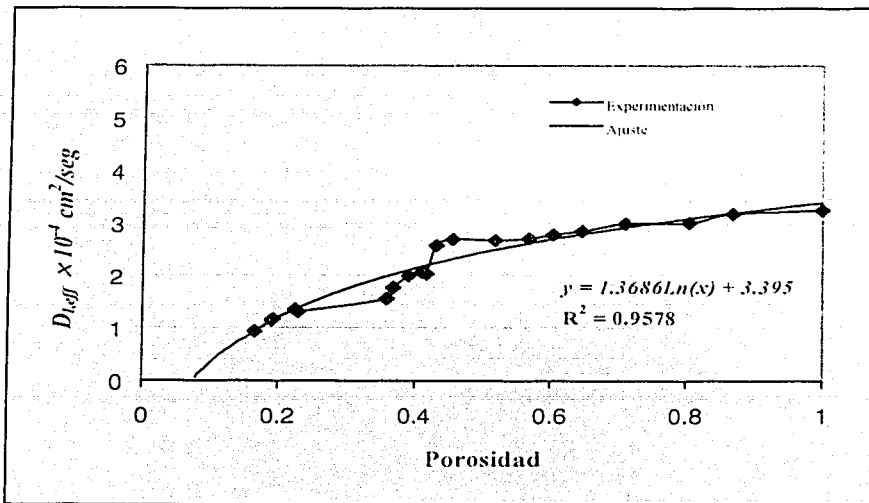


Fig. 6.2 Ajuste logarítmico del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano, para diferentes valores de porosidad.

TESIS CON
FECHA DE CALIFICACION

Por otro lado, Cussler²⁴ presenta las relaciones siguientes para el cálculo de la difusión efectiva de fluidos en medios porosos:

Para sistemas constituidos por esferas impermeables:

$$\frac{D_{eff}}{D_o} = \frac{2(1-\phi_s)}{2+\phi_s}; \quad (6.3)$$

para sistemas formados por rectángulos en dos dimensiones impermeables (fig. 6.3):

$$\frac{D_{eff}}{D_o} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^2 \phi_r^2}{(1-\phi_r^2)}} \quad (6.4)$$

donde ϕ_s y ϕ_r son los volúmenes ocupados por las esferas y rectángulos respectivamente. es decir que:

$$\phi_s = 1 - \phi \quad \text{para esferas y.} \quad (6.5)$$

$$\phi_r = 1 - \phi \quad \text{para rectángulos :} \quad (6.6)$$

α es la razón de aspecto de los rectángulos (a / b fig. 6.3). En el apéndice C se muestra una deducción para llegar a la relación de la ecuación 6.4.

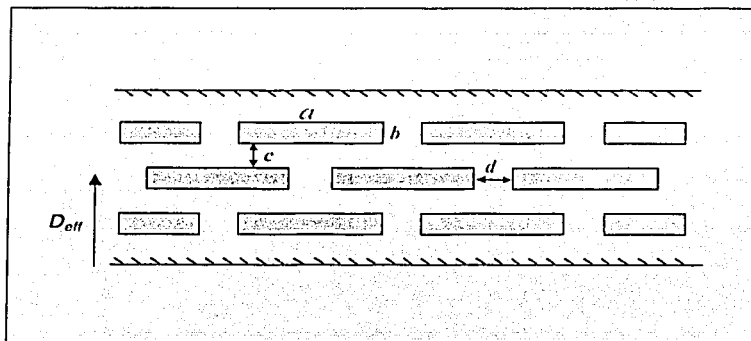
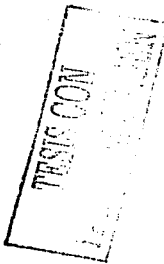


Fig. 6.3 Esquema de la difusión efectiva a través de un sistema de rectángulos impermeables en suspensión²⁴.



Para tener una idea más clara del comportamiento que presentan los datos de la difusión efectiva del nitrógeno en el hexano, obtenidos mediante el factor de formación (Fig. 6.1) y usando la ecuación 6.5. se realiza un ajuste de tipo no lineal mediante el sistema Origin Lab. Corporation³¹, obteniéndose una tendencia clara de los valores y se determinan los valores que α puede tomar con un mínimo de error, ya sea proyectando la curva hacia arriba o hacia abajo y mostrando una R^2 de aproximadamente 0.96: este ajuste se presenta gráficamente en la figura 6.4, en la cual también se incluyen las curvas de predicción superior e inferior y las curvas centrales de confianza. Es decir, de acuerdo a la gráfica de la figura 6.4 la zona donde pueden caer los datos experimentales con una certidumbre de aproximadamente 96% está dentro de las curvas de predicción superior e inferior.

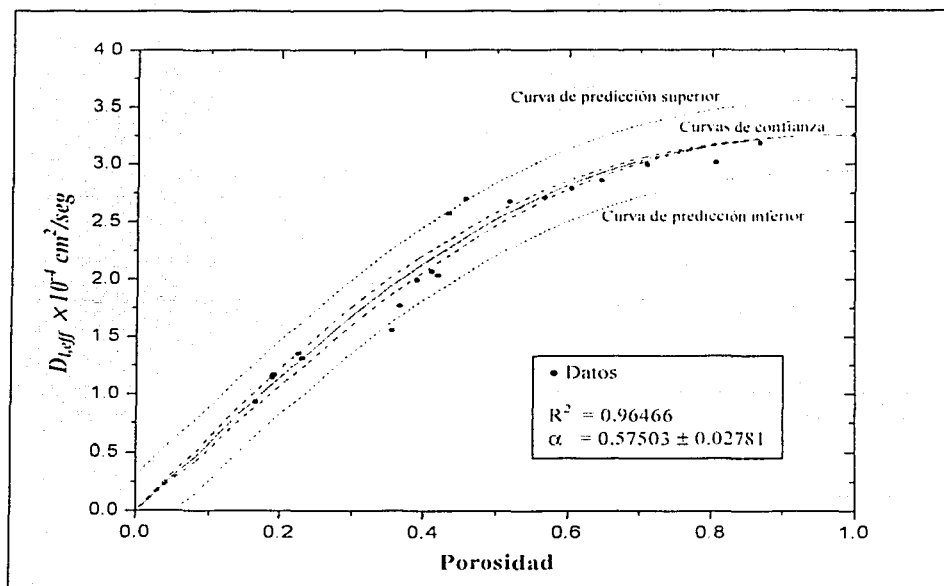


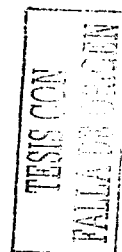
Fig. 6.4 Ajuste no lineal mediante el sistema Origin Lab. Corporation para el coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano, obtenido mediante la relación de coeficiente de difusión libre con la tortuosidad, estimado mediante experimentación de laboratorio para diferentes valores de porosidad.

TESIS CON
 FALLA DE CALIDAD

Usando las expresiones 6.3 y 6.4 con un valor de $\alpha = 0.57503$ (Fig. 6.4) se pueden obtener los valores para el coeficiente de difusión efectivo de nitrógeno en hexano, para los valores de porosidad de los sistemas estudiados, los resultados se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Valores del coeficiente de difusión efectivo de nitrógeno en hexano, usando la expresión 6.2 con los valores de tortuosidad obtenidos y usando las expresiones 6.3 y 6.4 de Cussler²⁴ para esferas y rectángulos paralelos.

Muestra	Porosidad ϕ (%)	Coeficiente de difusión efectivo $\times 10^{-4}$ cm ² /seg <i>Calculado por τ</i>	Coeficiente de difusión efectivo $\times 10^{-4}$ cm ² /seg <i>esferas</i>	Coeficiente de difusión efectivo $\times 10^{-4}$ cm ² /seg <i>rectángulos</i>
Arena Ottawa	86.90	3.18	2.65	3.21
Arena Ottawa	80.50	3.01	2.38	3.16
Arena Ottawa	71.00	2.99	2.02	3.04
Arena Ottawa	64.60	2.86	1.78	2.92
Arena Ottawa	60.40	2.79	1.64	2.83
Arena Ottawa	56.80	2.71	1.52	2.73
Arena Ottawa	51.90	2.68	1.36	2.59
Arena Ottawa	45.60	2.70	1.17	2.37
Arena Ottawa	43.20	2.58	1.09	2.27
Arena Ottawa	41.80	2.04	1.05	2.22
Arena Fina	41.00	2.07	1.03	2.18
Arena Ottawa	39.00	1.99	0.97	2.10
Arena Ottawa-fina	36.70	1.77	0.91	2.00
Arena Ottawa-fina	35.70	1.56	0.88	1.95
Berea roja 1	22.91	1.31	0.54	1.30
Berea roja 2	22.46	1.35	0.53	1.28
Berea blanca 1	19.03	1.16	0.44	1.09
Berea blanca 2	19.12	1.16	0.44	1.10
Berea blanca 3	19.01	1.15	0.44	1.09
Berea blanca 4	19.03	1.15	0.44	1.09
Berea blanca 5	19.23	1.16	0.45	1.10
Berea blanca 6	19.18	1.17	0.44	1.10
Berea blanca 7	19.07	1.16	0.44	1.09
Berea blanca 1A	16.55	0.93	0.38	0.95



Puede observarse en esta tabla que la diferencia entre los valores calculados con la relación para esferas (Ec. 6.3) es considerable, mientras que para los de rectángulos (Ec. 6.4) no difiere mucho principalmente en los medios consolidados (bereas). Graficando los diferentes valores de tabla 6.2 se puede obtener una mejor visión de la tendencia del coeficiente de difusión efectivo, de acuerdo a la forma en que se determinó. En la gráfica de figura 6.5 se muestran estas tendencias de los valores de $D_{i,eff}$ para los valores de porosidad.

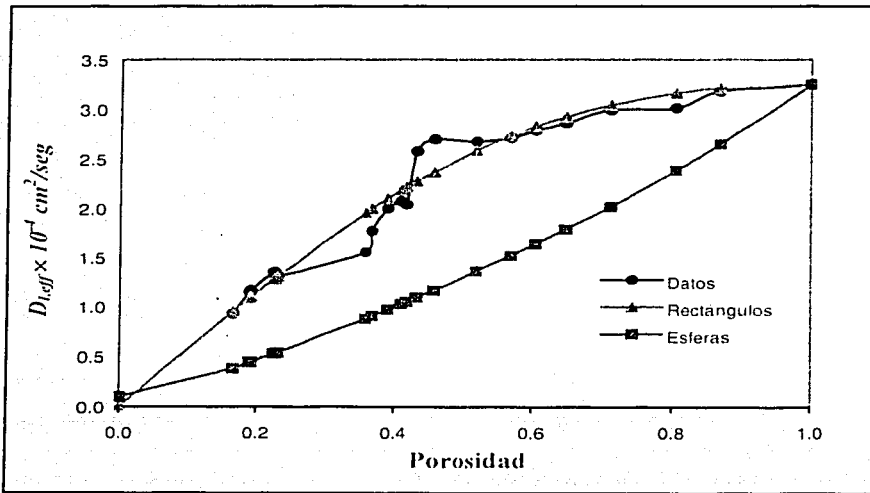


Fig. 6.5 Gráfica del comportamiento del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano para los valores de porosidad estudiados, mostrando los datos obtenidos por tortuosidad y por el método de esferas y rectángulos de Cussler²⁴.

De aquí se puede observar que los datos experimentales tienen una tendencia clara hacia los valores de los rectángulos, esto puede estar más claro de acuerdo a la forma en que se llega a la expresión (apéndice C) donde se supone que la separación entre los rectángulos (d y c) es despreciable en comparación con sus espesores (lados a y b respectivamente, figura 6.3) y, además la relación α toma un valor que se aproxima a 1.

TESIS CON
FALLA DE CONTENIDO

6.3.2 Análisis de tortuosidad en berea mediante factor de formación y la relación de coeficientes de difusión

Haciendo un análisis de las siete muestras de berea blanca que tienen características muy parecidas (bera blanca 1 a 7 tabla 6.1), se tiene la tabla 6.3 para los núcleos de berea con características parecidas. También se tiene un valor promedio de tortuosidad de las siete muestras, el cual presenta una variación mínima con respecto a cada núcleo.

Tabla 6.3 Valores de tortuosidad para las siete muestras de berea blanca que tienen propiedades muy parecidas; además se determina el valor promedio de la tortuosidad para todas.

Muestra	Porosidad ϕ (%)	Factor de formación F_R (adim.)	Tortuosidad τ (adim.)
Berea blanca 1	19.03	14.76	2.81
Berea blanca 2	19.12	14.62	2.80
Berea blanca 3	19.01	14.84	2.82
Berea blanca 4	19.03	14.91	2.84
Berea blanca 5	19.23	14.51	2.79
Berea blanca 6	19.18	14.51	2.78
Berea blanca 7	19.07	14.75	2.81
		PROMEDIO	2.81 \pm 0.018

TESIS CON
 FALLA DE ORLEN

En forma clara se puede observar que de la tabla 6.3 que la tortuosidad promedio de las beras es de 2.81 con un margen de error de ± 0.018 para una confiabilidad de 95%. Este valor promedio queda dentro de los valores promedio que reportan algunos investigadores^{5,25} para diferentes arenas con porosidades parecidas; adicionalmente, en sus estudios relacionados con la determinación de valores para el factor de formación F_R , reportan resultados que son del orden de los que se presentan en las diferentes muestras de berea blanca y roja estudiadas en este trabajo.

Para determinar la tortuosidad mediante la relación de los coeficientes de difusión se parte del planteamiento de la ecuación 6.2, es decir $\tau = \frac{D_i}{D_{i,eff}}$. Ahora en la sección 5.1 del capítulo 5, se planteó y se resolvió el sistema para la determinación del coeficiente de difusión libre del nitrógeno (gas) en el hexano (líquido), dando un resultado de $D_i = 3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}$ ²⁰.

Usando la metodología de la sección 5.1, en la sección 5.2 se estudió ahora un medio poroso con características bien definidas, que en este caso fue un núcleo de roca tipo berea con una porosidad de 19.10%. Los investigadores²⁰ de este estudio usando los mismos fluidos nitrógeno como gas y hexano como líquido, reportan un coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano de $D_{i,eff} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}$. Considerando estos valores reportados de D_i y $D_{i,eff}$ se puede hacer la sustitución directa en la ecuación 6.3. de tal forma que:

$$\tau = \frac{D_i}{D_{i,eff}} = \frac{3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}}{1.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}} = 2.62$$

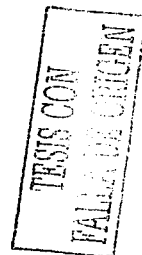
Si se toma la tortuosidad promedio de las siete muestras de berea se puede tener la comparación siguiente:

Tortuosidad obtenida mediante factor de formación $\tau = 2.81 \pm 0.018$

Tortuosidad obtenida mediante la relación de coeficientes de difusión²⁰ $\tau = 2.62$

Se puede inferir que los valores de la tortuosidad determinados por ambos métodos presentan una buena concordancia; es decir la diferencia (error) entre ellos es la siguiente:

$$\text{Error} = \frac{[2.81 \pm 0.018] - [2.62 \pm 0.000]}{2.81 \pm 0.018} \times 100 = 6.75\%$$



El resultado anterior se puede considerar como una evaluación positiva de la metodología para determinar el coeficiente de difusión libre realizado por investigadores²⁰ del IMP.

6.3.3 Determinación del coeficiente de difusión efectivo a través de la relación del coeficiente de difusión libre y de la tortuosidad

Ahora haciendo un proceso inverso con respecto al presentado en la sección 6.3.2 se puede determinar el valor del coeficiente de difusión efectivo mediante la tortuosidad promedio que se encontró empleando el factor de formación (tabla 6.3) y el valor del coeficiente de difusión libre del nitrógeno en el hexano, determinado en el capítulo 5: entonces, haciendo uso de la ecuación 6.1:

$$D_{t,eff} = \frac{D_l}{\tau} = \frac{3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}}{2.81} = 1.157 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg} .$$

Aquí cabe el hacer una comparación de este valor de coeficiente de efectivo con el valor de difusión efectivo determinado²⁰ en la de sección 5.2:

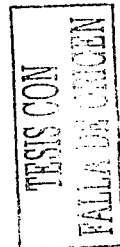
Coficiente de difusión efectivo determinado en forma indirecta a través de experimentación (sección 5.2):

$$D_{l,eff} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

Coficiente de difusión efectivo determinado mediante la relación de coeficiente de difusión libre y tortuosidad ($F_R \phi$ cap. 4):

$$D_{l,eff} = 1.157 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

Los dos valores anteriores tienen ordenes de magnitud similares y la aproximación entre los dos se puede considerar bastante aceptable, pues se partió en ambos casos por métodos de experimentación y relaciones diferentes.



6.3.4 Análisis de la tendencia del coeficiente de difusión efectivo y factor de formación

Haciendo un análisis gráfico de los valores del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano que se determinaron mediante el factor de formación (la tabla 6.1), se puede llegar a la gráfica que se presenta en la figura 6.6. Se puede observar en la figura 6.6 un comportamiento claro de los valores del coeficiente de difusión efectivo con respecto a factor de formación, partiendo del hecho de que para un valor del factor de formación de 1, es decir un sistema de porosidad 100%, el coeficiente de difusión efectivo llega a ser el coeficiente de difusión libre, que para este estudio, nitrógeno en hexano es de $D_i = 3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

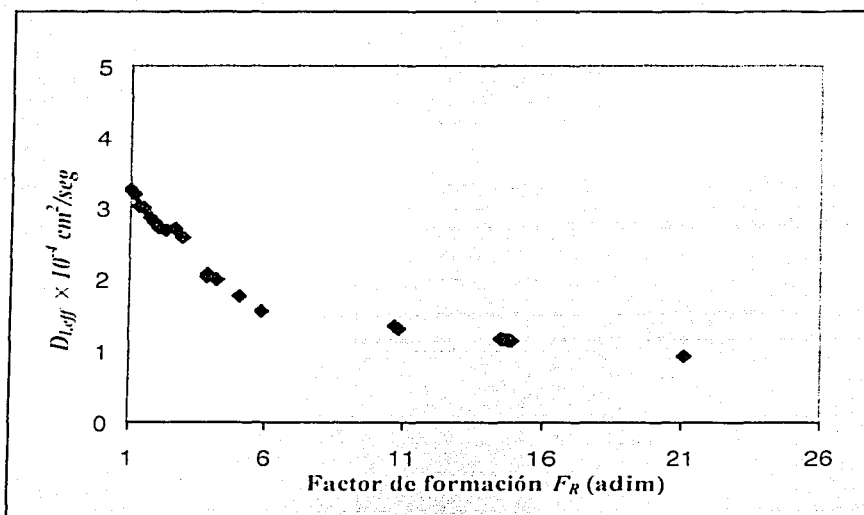


Fig. 6.6 Variación del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano con respecto al factor de formación (F_R), en las muestras de roca tipo arena que se estudiaron.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Empleando los valores presentados en la figura 6.6 se puede hacer una gráfica de tipo semi logarítmica y realizar un ajuste para los puntos del coeficiente de difusión efectivo, como se presenta en la figura 6.7.

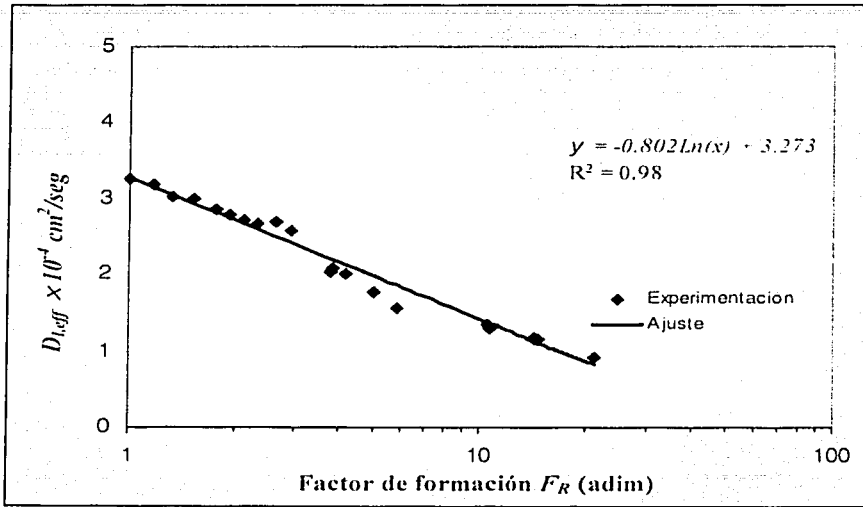


Fig. 6.7 Ajuste de los valores del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano con respecto al factor de formación (F_R), para las muestras de roca tipo arena estudiadas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El ajuste que presenta la gráfica de la figura 6.7 es bastante bueno, pues presenta una R^2 muy cercana a 1 (0.98); si se toma un valor de factor de formación igual a 1, es decir, que no exista el medio poroso, se estaría hablando de una difusión libre para cuyo caso el ajuste toma un valor de $D_{l,exp} = 3.273 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Tomando como base el valor que se tiene de $D_l = 3.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$, se puede corroborar que la variación con respecto al ajuste no es alta y por lo tanto, la tendencia de los datos experimentales se considera aceptable.

7. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO EN MEDIOS POROSOS

7.1 Planteamiento del estudio

Algunos investigadores^{20,26,27,28} han utilizado metodologías para medir coeficientes de difusión en medios porosos, de tal manera que el coeficiente de difusión efectivo se obtiene en una forma indirecta con resultados bastante aceptables. Una de las metodologías más comunes consiste en hacer pasar una corriente del fluido gaseoso sobre una de las caras de un núcleo de roca saturado a un 100% de otro fluido, y haciendo mediciones de las concentraciones que se presentan en la corriente gaseosa como se ilustra en la figura 7.1^{26,28}.

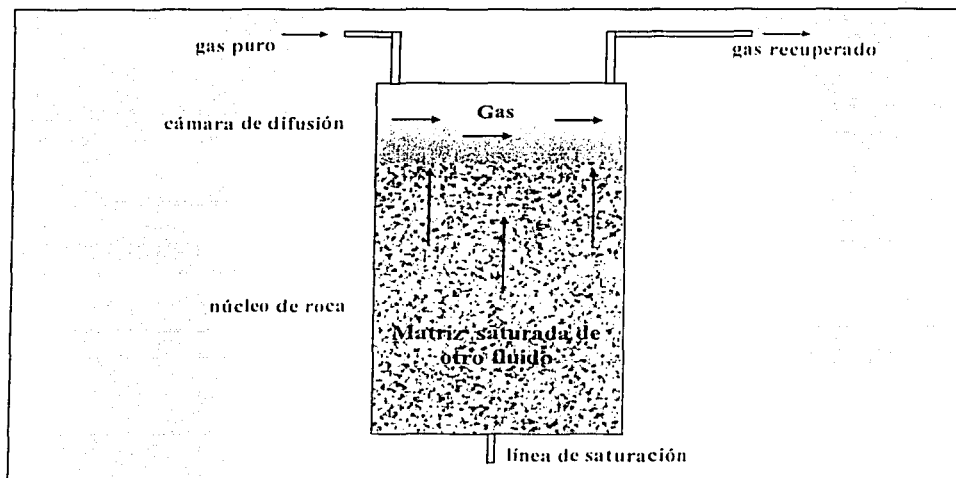


Fig. 7.1 Método usado por algunos investigadores para medir la difusión efectiva de un gas y otro fluido que satura un medio poroso^{26,28}.

La decisión de realizar un estudio de difusión (binaria) de fluidos en medios porosos, surge con la idea de relacionar los valores del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en

hexano, obtenidos mediante la relación de coeficiente de difusión libre con la tortuosidad obtenida por experimentación del factor de formación, con una experimentación que proporcione un valor de coeficiente de difusión efectivo.

7.2 Metodología

Pensando en una metodología para poder medir el coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en el hexano, de manera directa se estableció la idea de obtener la variación de la concentración del nitrógeno a diferentes longitudes y tiempos, en un medio poroso saturado 100% de hexano al inicio de una prueba. De esta forma de los resultados se pueden obtener las dos tendencias importantes de la segunda ley de Fick que son, la variación de la concentración con respecto al tiempo y también la variación de la concentración con respecto a la longitud. Con esta idea se realizaron experimentaciones en un sistema portamuestras cilíndrico de acrílico, que se diseñó en el laboratorio para contener un empacamiento de medios porosos no consolidados, de donde se pueden obtener muestras de hexano a diferentes distancias y tiempos, las cuales posteriormente se analizaron por medio de cromatografía para poder determinar la concentración de nitrógeno en el hexano. Además el portamuestras se colocó en una estufa de laboratorio para poder controlar la temperatura.



7.3 Material y equipo de laboratorio

7.3.1 Material

El material utilizado para realizar las pruebas de medición del coeficiente de difusión efectivo en medios porosos fue una arena fina suelta, que previamente se trató en mallas para poder tener un tamaño de grano bien definido; el tamaño de grano quedó definido

entre las mallas 50 y 80. En la tabla 7.1 se presentan algunas características de esta arena usada para la realización de la experimentación.

Tabla 7.1 Características del empacamiento de arena fina utilizado como un sistema poroso para medir la difusión efectiva .

Muestra	Arena fina
Porosidad ϕ (%)	44.0
Tamaño de grano (malla)	50 - 80
Densidad (gr / cm^3)	1.50

Los fluidos usados para la experimentación fueron nitrógeno puro que se comercializa a través de cilindros y distribuye en México la empresa Infra, S.A.; por otro lado los fluidos líquidos que se utilizaron fueron:

Hexano, $C_6 H_{14}$, peso molecular 86.18, reactivo analítico distribuido en México por Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. "Reproquifin".

Hexano, $C_6 H_{14}$, peso molecular 86.18, distribuido por J.T. Baker México.

7.3 2 Equipo de laboratorio

Para llevar a cabo la experimentación del coeficiente de difusión efectivo se trabajó en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo. Se desarrolló una celda para contener muestras del tipo arenas no consolidadas, en la cual se pudieran observar y además que permitiera la obtención de muestras del fluido líquido que satura el medio poroso no consolidado. La celda tiene las siguientes características: un sistema en material acrílico

ESTA TESIS NO SALE

DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

del tipo cilíndrico (tubo), con un diámetro externo aproximado de 7.7 cm y 6.57 cm de diámetro interno. En la figura 7.2 se presenta un esquema de este sistema.

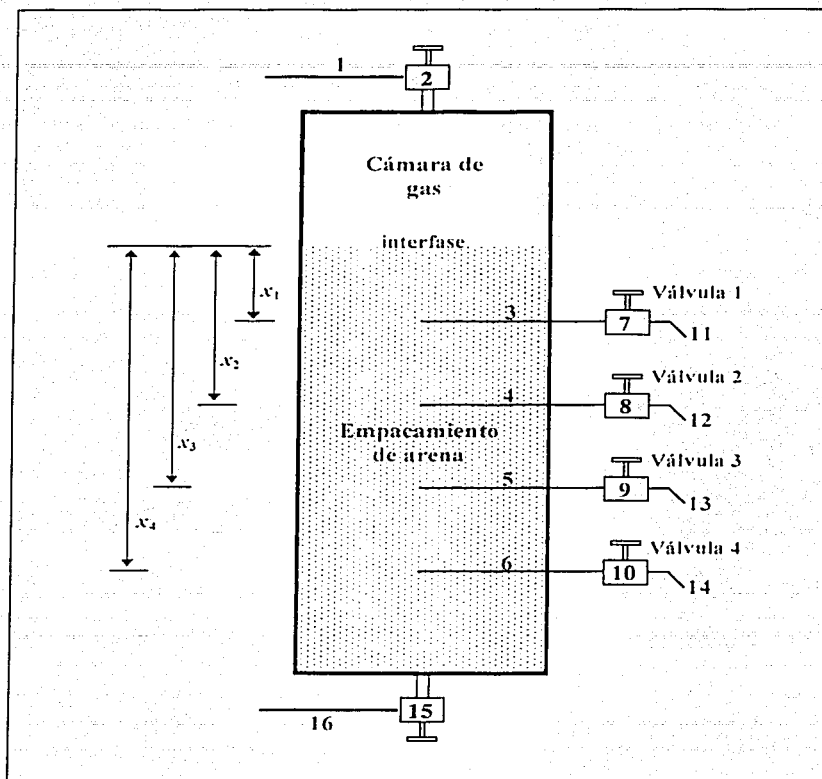


Fig. 7.2 Esquema de la celda para determinar el coeficiente de difusión efectiva en medios porosos no consolidados.

Las partes que componen el sistema mostrado en la figura 7.2 se pueden describir de la manera siguiente:

- 1 Línea para inyección de nitrógeno y también se conecta al sistema que mide la presión de la cámara del fluido gaseoso.

- 2 Válvula para aislar la cámara o abrir el paso del nitrógeno.
- 3 a 6 Tubos de acero inoxidable de 0.07 *cm* de diámetro interno que permiten obtener muestra del fluido líquido en el centro del empacamiento a distancia de la interfase x_1 a x_4 .
- 7 a 10 Válvulas que permiten obtener muestras del fluido líquido que está saturando el medio poroso.
- 11 a 14 Líneas de conexión con una aguja muy fina en la punta que se conecta a un portamuestras con tapa plástica donde se recolecta la muestra de fluido.
- 15 Válvula que controla la entrada del fluido líquido.
- 16 Línea de conexión hacia el recipiente que contiene el fluido líquido.

Como se comento previamente, esta celda se instaló dentro de una estufa para tener control de la temperatura del sistema a estudiar; en la fotografía de la figura 7.3 se muestra la celda instalada dentro de la estufa con sus respectivas conexiones.

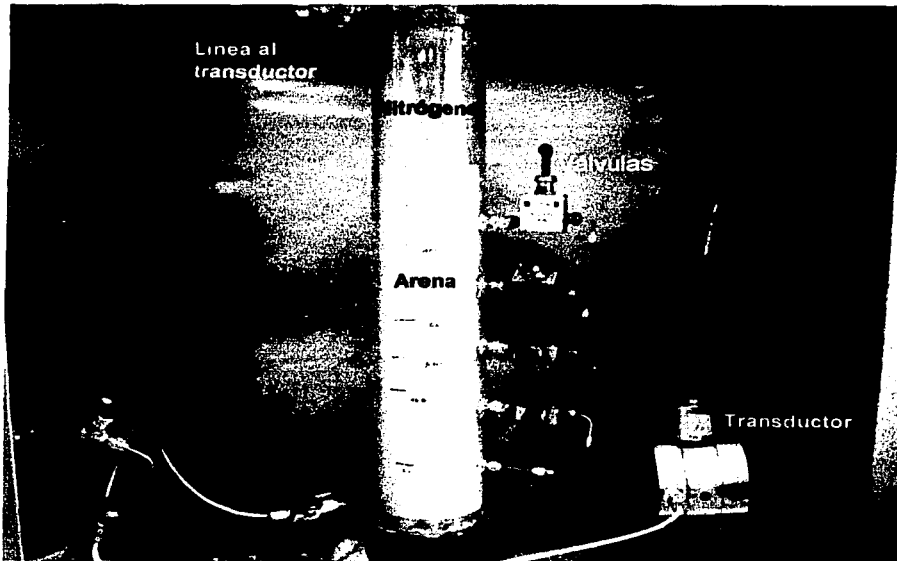


Fig. 7.3 Fotografía de la celda de acrílico con el empacamiento de arena instalada dentro de una estufa que controla la temperatura. También se observan algunas conexiones del sistema.

TESIS CON
 FALTA DE ORDEN

La presión se midió por medio de un manómetro de precisión y también se utilizó el sistema Sensotec que monitorea la presión y manda la señal a una computadora, donde se graban los datos de presión que se van generando en la prueba a través de un archivo de datos; este sistema se muestra en la figura 5.3. Para las muestras del fluido líquido que se obtienen en las líneas de conexión con aguja fina (11 a 14 de la figura 7.2), éstas se almacenan selladas en pequeños recipientes portamuestras de aproximadamente 0.3 cm^3 . Para estudiar estas muestras en los laboratorios de Recuperación Secundaria y Mejorada del Instituto Mexicano del Petróleo se cuenta con un cromatógrafo de gases que se controla por una computadora personal la cual proporciona los diferentes resultados de las concentraciones másicas del fluido en estudio. En la fotografía de la figura 7.4 se muestra el equipo de cromatografía.

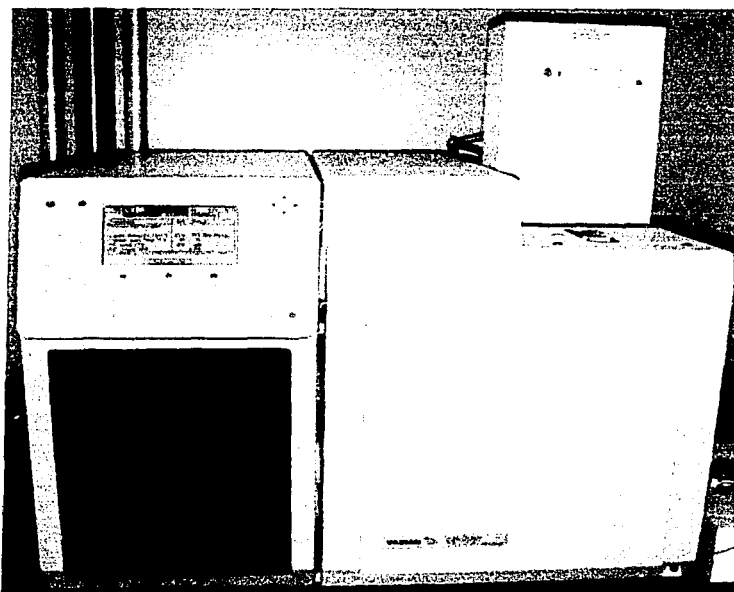


Fig. 7.4 Cromatógrafo de gases, este se controla por medio de una computadora personal.

7.4 Condiciones de experimentación

Se llevaron a cabo dos pruebas experimentales con el material tipo arena seleccionado, y las condiciones de presión y temperatura fueron diferentes entre las dos pruebas. Se puso énfasis especial en el manejo de la presión para poder observar sus variaciones aun cuando fueran muy pequeñas. La temperatura se controló con la estufa de laboratorio, cuidando que no hubiera variaciones de consideración, aun cuando el sistema de control de la estufa es automático. La celda de acrílico fue lavada cuidadosamente antes de colocar la muestra de arena, y después de cada prueba la muestra se secó mediante una inyección de aire, que duró varios días para lograr una eliminación total del hexano. Los sistemas utilizados para medir presión fueron previamente calibrados, ya sea en forma manual para el caso del manómetro, o mediante la calibración de una curva tipo de presión para el caso de los sistemas de transductores.

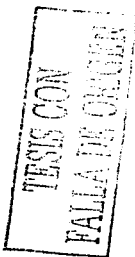
7.5 Resultados

Los resultados para cada una de las dos pruebas experimentales realizadas se presentan a continuación:

Prueba 1:

Los fluidos y condiciones de trabajo de esta prueba fueron:

líquido:	hexano, distribuido por Reproquifin, México
gas:	nitrógeno puro, distribuido por Infra de México
presión inicial:	14.7 lb/pg ²
temperatura:	30 °C



Las líneas de toma de las muestras dadas por las partes 3 a 6 en la figura 7.2 quedaron a las distancias (x_1 a x_4 , Fig. 7.2) que se muestran en la tabla 7.2, tomando como base la interfase nitrógeno-hexano, la cual está en la superficie superior de la arena (Fig. 7.2).

Tabla 7.2 Distancias de colocación para las líneas de toma de muestras de hexano que satura el medio poroso (Fig. 7.2).

Válvula	Distancia de la interfase prueba I (cm)
Válvula 1	4.1
Válvula 2	9.1
Válvula 3	14.1
Válvula 4	19.1

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En la tabla 7.3 se muestra un resumen de los resultados obtenidos mediante el análisis de cromatografía, para tres diferentes tomas de muestra de hexano que se hicieron en cada válvula.

Tabla 7.3 Variación de la concentración de nitrógeno y hexano para diferentes tiempos en las muestras obtenidas por las válvulas colocadas a distintas distancias de la interfase (Fig. 7.2). Prueba No. 1

Válvula	Distancia de la interfase (cm)	Concentración a 336 horas (% masa)		Concentración a 386 horas (% masa)		Concentración a 696 horas (% masa)	
		hexano	nitrógeno	hexano	Nitrógeno	hexano	nitrógeno
Válvula 1	4.1	99.77	0.23	99.70	0.30	99.60	0.40
Válvula 2	9.1	99.81	0.19	99.75	0.25	99.68	0.32
Válvula 3	14.1	99.83	0.17	99.80	0.20	99.70	0.30
Válvula 4	19.1	99.86	0.14	99.83	0.17	99.76	0.24

Haciendo una presentación gráfica de los datos de concentración de nitrógeno en hexano presentados en la tabla 7.3, se obtiene la gráfica presentada en la figura 7.5. En esta gráfica hay tendencias claras del comportamiento de la concentración de nitrógeno, la cual tiende a disminuir conforme aumenta la distancia de la interfase.

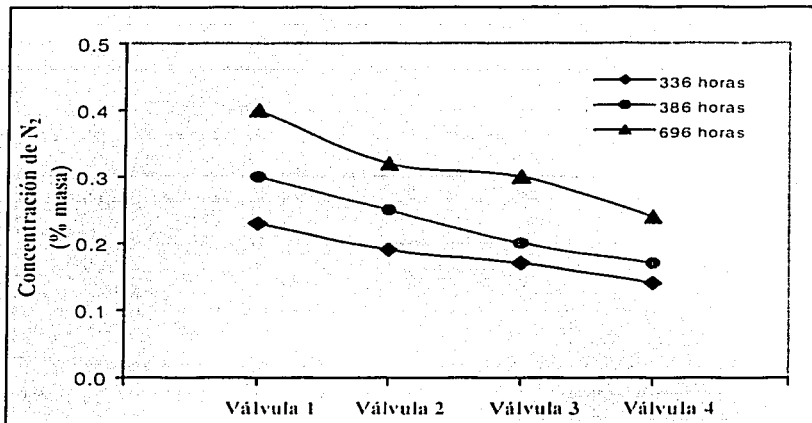


Fig. 7.5 Variación de la concentración de nitrógeno en el hexano a diferentes tiempos en las líneas de toma de muestra conectadas a las válvulas de la celda (Fig 7.2). Datos de la prueba No. 1

TESTE CON
 FALLA DE ORIGEN

Para esta prueba la presión fue monitoreada en forma manual con un manómetro de gases de precisión, el cual alcanza a manejar presiones de hasta de 500 lb/pg^2 y los tiempos a los cuales se tomaron las lecturas de presión fueron aleatorios. De acuerdo a la precisión del manómetro el cual fue conectado directamente a la cámara del nitrógeno (cámara de gas de la figura 7.2), la presión del sistema al inicio fue de 14.7 lb/pg^2 . En la tabla 7.4 se muestra el registro de las presiones y los tiempos en horas a los cuales fueron tomadas las lecturas

Tabla 7.4 Datos de presión obtenidos a diferentes tiempos leídos manualmente para la prueba No. 1 de difusión efectiva de nitrógeno en hexano.

Tiempo (horas)	Presión (lb/pg ²)
0	14.7
1	16.8
18	17.0
22	16.5
43	18.2
67	17.7
139	16.5
163	16.0
168	15.8
205	15.0
301	14.8
324	14.8
372	14.5
468	14.0
516	13.8
540	13.8
636	13.7
684	13.7
696	13.7

TESIS CON
 VALOR DE ORIGEN

Tomando estos datos de la tabla 7.4 se elaboró la gráfica cartesiana que se muestra en la figura 7.6, donde se observa el comportamiento que sigue la presión en la cámara de nitrógeno (Fig. 7.2) a medida que va aumentando el tiempo, considerando que la temperatura se mantiene constante.

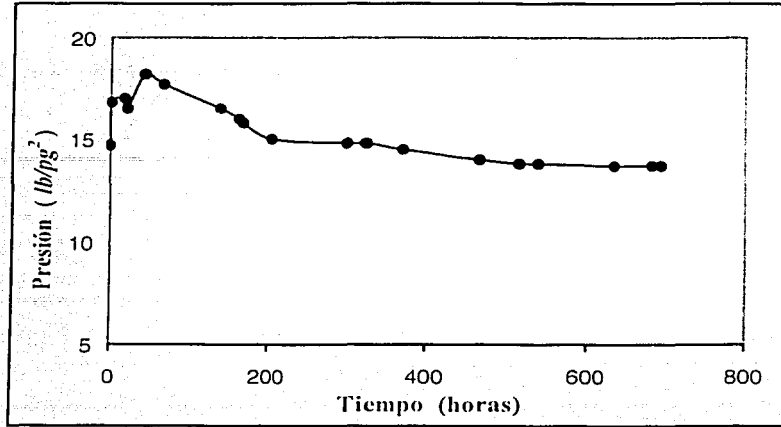


Fig. 7.6 Comportamiento de la presión del nitrógeno en la primera prueba de difusión efectiva del nitrógeno en hexano; presión medida a través de un manómetro para diferentes tiempos.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Prueba 2:

Los fluidos y condiciones de trabajo fueron:

líquido: hexano, distribuido por J.T. Baker México.
 gas: nitrógeno puro, distribuido por Infra de México
 presión inicial: 39.6 lb/pg²
 temperatura: 35 °C.

Para esta prueba se realizaron algunas modificaciones en la distancia de la interfase con las líneas de toma de las muestras (partes 3 a 6 en la figura 7.2). Las distancias (x_1 a x_4 Fig. 7.2) para esta prueba se muestran en la tabla 7.5, tomando como base la superficie de la arena en la cual se colocó la interfase nitrógeno-hexano, (Fig. 7.2).

Tabla 7.5 Distancias de colocación para las líneas de toma de muestras de hexano, que satura el medio poroso en la prueba No. 2 (Fig. 7.2).

Válvula	Distancia de la interfase prueba 2 (cm)
Válvula 1	4.5
Válvula 2	9.5
Válvula 3	14.5
Válvula 4	19.5

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En esta prueba se tomaron tres muestras de cada válvula a diferentes tiempos (Fig. 7.2) y por medio del análisis de cromatografía se obtuvieron los resultados de concentraciones para el hexano y nitrógeno que se muestran en la tabla 7.6.

Tabla 7.6 Variación de la concentración de nitrógeno y hexano en la prueba No. 2, obtenidas a diferentes tiempos a través de las válvulas colocadas a distintas distancias de la interfase (Fig. 7.2).

Válvula	Distancia de la interfase (cm)	Concentración a 261 horas (% masa)		Concentración a 501 horas (% masa)		Concentración a 693 horas (% masa)	
		hexano	nitrógeno	hexano	nitrógeno	hexano	nitrógeno
Válvula 1	4.5	99.86	0.14	99.73	0.27	99.60	0.40
Válvula 2	9.5	99.87	0.13	99.80	0.20	99.76	0.24
Válvula 3	14.5	99.90	0.10	99.85	0.15	99.81	0.19
Válvula 4	19.5	99.91	0.09	99.90	0.10	99.88	0.12

Al igual que en la primera prueba, se realizó una presentación gráfica de los datos de concentración de nitrógeno en hexano obtenidos para esta prueba (presentados en la tabla 7.6), obteniéndose la gráfica presentada en la figura 7.7; así mismo, como en la primera prueba se presenta una tendencia clara del comportamiento en la concentración de nitrógeno en el hexano, la cual disminuye conforme aumenta la distancia a la interfase (Fig. 7.2).

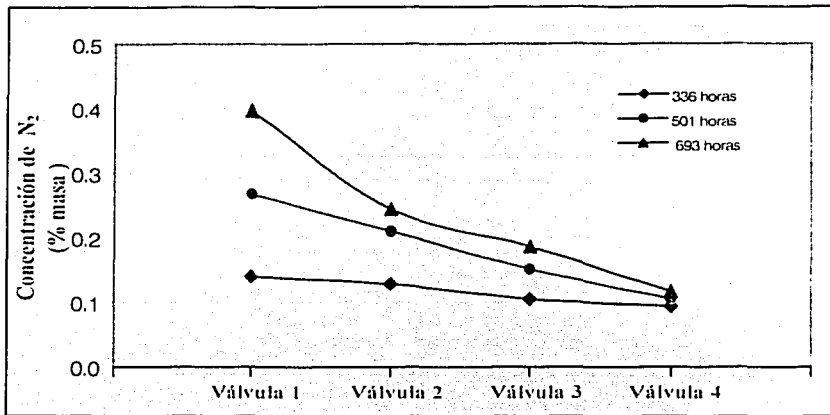


Fig. 7.7 Variación de la concentración de nitrógeno en el hexano para la segunda prueba.

La presión en esta prueba fue monitoreada a través del sistema Sensotec que registra la presión por medio de un transductor previamente calibrado, y manda la señal a una computadora donde se van grabando en un archivo de datos (el sistema es el mismo mostrado en la figura 5.3). La presión del sistema al inicio fue de 39.6 lb/pg^2 ; esta presión se midió directamente en el nitrógeno (cámara de gas de acuerdo a la figura 7.2), el cual está conectado al transductor. El sistema fue tomando la presión aproximadamente cada 1.5 minutos de intervalo de tiempo; por lo tanto debido a que la prueba se monitoreó un lapso de 31 días, la cantidad de datos es muy grande para citarlos en forma completa en este documento; sin embargo, en la gráfica de la figura 7.8 están gráficos todos los valores de presión que registró el sistema de la computadora.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

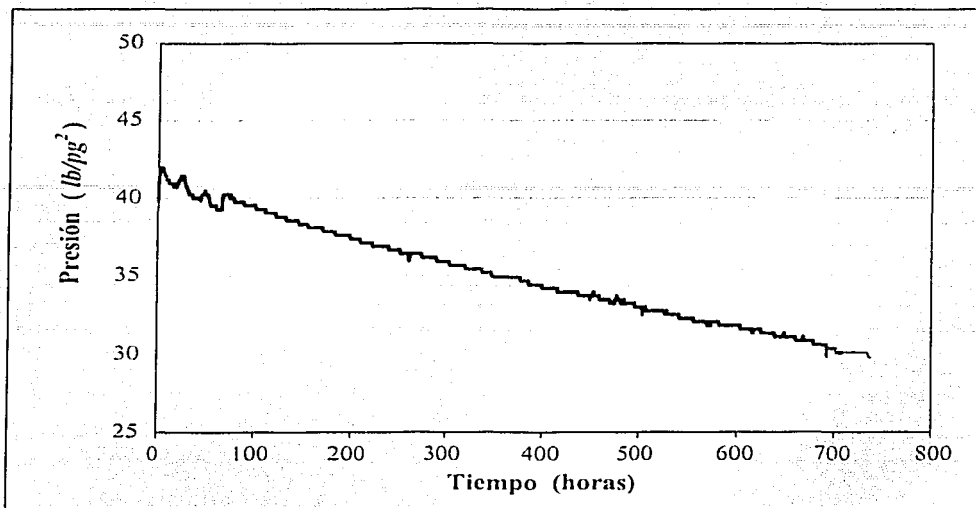


Fig. 7.8 Gráfica del comportamiento de la presión del nitrógeno en la segunda prueba de difusión efectiva del nitrógeno en hexano.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

7.6 Análisis y discusión de resultados

Para realizar un análisis de las dos pruebas realizadas, se efectuaron algunos ajustes y desarrollos con los datos de las diferentes concentraciones y presiones obtenidos, de tal forma que se lograron obtener los valores del coeficientes de difusión efectiva.

7.6.1 Determinación del coeficiente de difusión efectiva del nitrógeno en hexano por concentraciones

Mediante el uso de ecuaciones de estado (Ec. de Peng-Robinson) se logró obtener *la concentración de equilibrio del nitrógeno en hexano*, que para las condiciones de presión y temperatura de ambas pruebas fue muy cercano a 0.49% de nitrógeno en el hexano

líquido; entonces, con esta consideración se tomó en cuenta que para la distancia cero, es decir en la interfase, se tiene siempre la concentración de equilibrio y usando los datos de la tabla 7.3 para el experimento 1 y 7.6 para el experimento 2, se obtuvieron gráficas que representan la variación de la concentración de nitrógeno con respecto a la distancia y al tiempo, las cuales se muestran en las figuras 7.9 a 7.12. Además realizando un ajuste exponencial para las figuras 7.9 y 7.11 y polinomial para las gráficas de las figuras 7.10 y 7.12, se encontraron las ecuaciones que más se ajustan para poder describir el comportamiento de los datos que se obtuvieron experimentalmente.

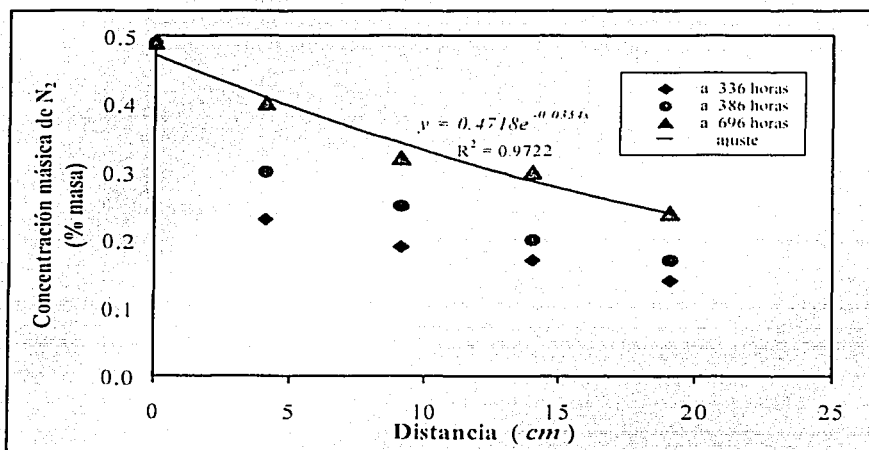


Fig. 7.9 Gráfica del comportamiento en la primera prueba para la concentración de nitrógeno en el hexano, a diferentes distancias de la interfase y tres tiempos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

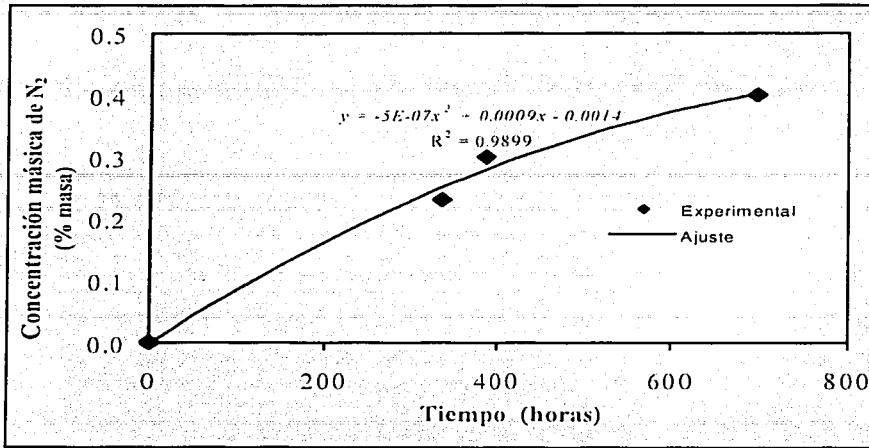


Fig. 7.10 Gráfica del comportamiento para la *primera prueba* de la concentración del nitrógeno a diferentes tiempos, y a una distancia de 4.1 cm de la interfase.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

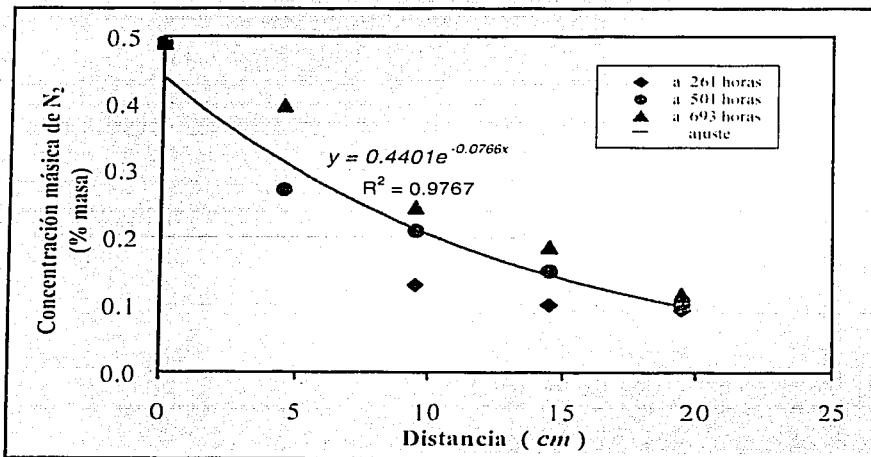


Fig. 7.11 Gráfica del comportamiento en la *segunda prueba* para concentración del nitrógeno en el hexano, a diferentes distancias de la interfase y tres tiempos.

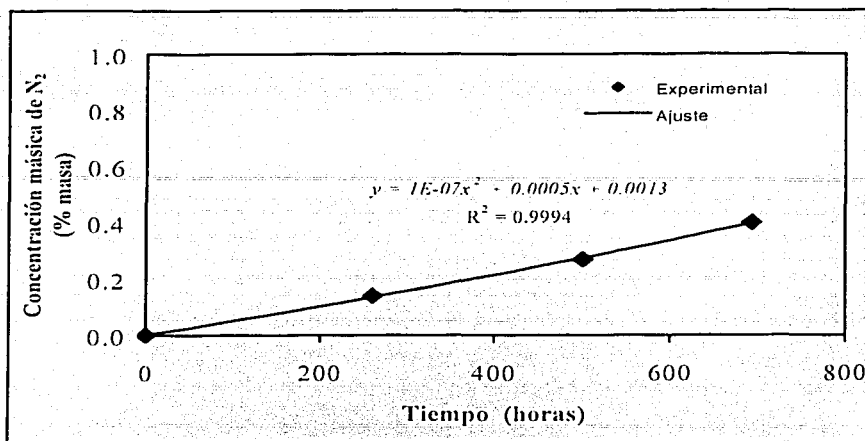


Fig. 7.12 Gráfica del comportamiento para la *segunda prueba* de la concentración del nitrógeno a diferentes tiempos, y a una distancia de 4.5 cm de la interfase.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Ahora haciendo un análisis de las ecuaciones presentadas en las gráficas de las figuras 7.9 a 7.12, estas describen el comportamiento de la concentración de nitrógeno en el hexano para diferentes tiempos y longitudes del sistema; con estos ajustes gráficos se puede presentar un análisis de las ecuaciones tomando como referencia que para ambas pruebas las curvas con mejor comportamiento, y, que muestran la variación de la concentración de nitrógeno en el hexano con respecto a la longitud x son las correspondientes al tiempo mayor (Fig. 7.9) e intermedio (Fig. 7.11); entonces para la variación de concentración de nitrógeno en hexano con el tiempo, la distancia más corta a la interfase en ambos casos muestra un ajuste de la R^2 (coeficiente de correlación) cercano a la unidad (Figs. 7.10 y 7.12). En la figura 7.13 se presenta en forma gráfica la referencia del eje "x" que se tomó para analizar las ecuaciones de ambas pruebas. Entonces, haciendo el análisis de las pruebas se encontró lo siguiente:

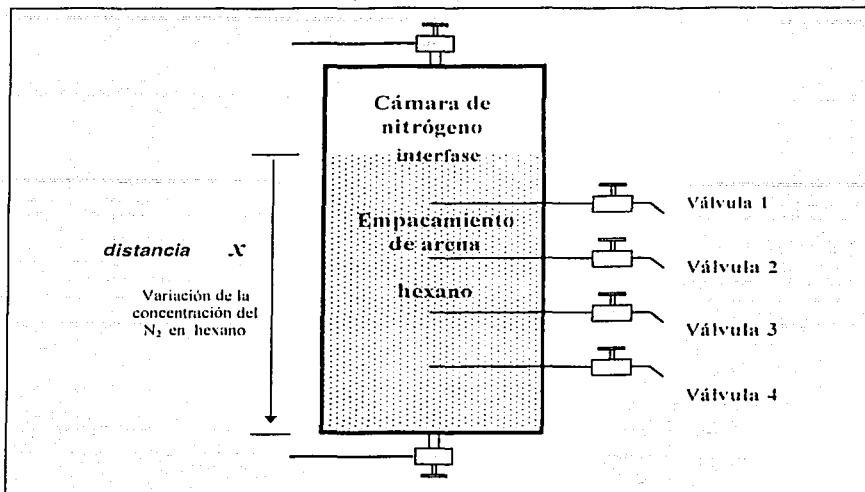


Fig. 7.13 Ubicación de la coordenada x en la celda usada para determinar el coeficiente de difusión efectivo en sistemas no consolidados.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Para la prueba 1:

Distancia (Fig. 7.9):

$$C_{N_2} = 0.4718e^{-0.0354x} \quad (7.1)$$

Tiempo (Fig. 7.10):

$$C_{N_2} = -5 \times 10^{-7} t^2 + 0.0009t - 0.0014 \quad (7.2)$$

Entonces con estas aproximaciones se puede calcular el coeficiente de difusión efectivo para la prueba 1 de acuerdo a la segunda ley de Fick. Usando la ecuación 5.27 que permite calcular la variación de concentración del nitrógeno en hexano (fase líquida) se tiene:

$$\frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = D_{i,eff} \frac{\partial^2 C_{N_2}}{\partial x^2} \quad (7.3)$$

Entonces obteniendo la segunda derivada de la ecuación 7.1 con respecto a la distancia x :

$$\frac{\partial^2 C_{N_2}}{\partial x^2} = 0.0005912 e^{-0.0354x} ; \quad (7.4)$$

Similarmenete, obteniendo la derivada de la Ec. 7.2 con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = -10 \times 10^{-7} t + 0.0009 ; \quad (7.5)$$

sustituyendo las Ecs. 7.4 y 7.5 en la Ec. 7.3.

$$-10 \times 10^{-7} t + 0.0009 = D_{l,eff} 0.0005912 e^{-0.0354x} ; \quad (7.6)$$

la ecuación 7.6 está expresada para la distancia más corta a la interfase (válvula 1. 4.1 cm) y al tiempo de 696 horas: entonces sustituyendo estos valores para la distancia y el tiempo:

$$-10 \times 10^{-7} \times 696 + 0.0009 = D_{l,eff} 0.0005912 \times e^{-0.0354 \times 4.1} ; \quad (7.7)$$

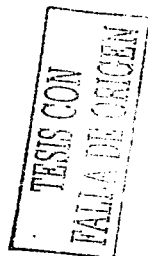
finalmente haciendo los cálculos y despejando se obtiene el coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano (líquido) para la prueba 1:

$$D_{l,eff} = 0.3990 \frac{cm^2}{hora} = 1.1083 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} \quad (7.8)$$

Para la prueba 2:

Distancia (Fig. 7.11):

$$C_{N_2} = 0.4401 e^{-0.0766x} ; \quad (7.9)$$



Tiempo (Fig.12):

$$C_{N_2} = 1 \times 10^{-7} t^2 + 0.0005t + 0.0013 \quad (7.10)$$

Con las ecuaciones 7.9 y 7.10 se realiza un análisis parecido al de la prueba 1 (usando una distancia de 4.5 cm y tiempo de 501 horas) y finalmente para la prueba 2 se obtiene el coeficiente de difusión efectivo siguiente:

$$D_{l,eff} = 0.3280 \frac{cm^2}{hora} = 0.91111 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

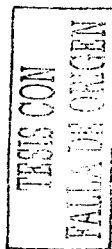
7.6.2 Determinación del coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano por análisis de presión

Se realizó un análisis de los datos de presión obtenidos en las dos pruebas para poder determinar un valor del coeficiente de difusión efectivo de nitrógeno en hexano: así para la prueba 1, debido a que los datos fueron tomados manualmente y el tiempo de toma de los mismos no fue siguiendo un patrón fijo, ésta presentó más problema en su ajuste y en el caso de la prueba 2 el ajuste fue mejor.

Mediante el programa desarrollado en el lenguaje de programación Fortran por investigadores del Instituto Mexicano del Petróleo²⁰, que utiliza el método Levenberg²⁹-Marquardt³⁰, se determinó el coeficiente de difusión efectivo en forma parecida a la del capítulo 5, obteniéndose los resultados siguientes:

Prueba 1:

En la gráfica de la figura 7.14 se muestran los datos de presión contra tiempo medidos experimentalmente y la curva analítica, que se calculó por el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰ usando el programa²⁰ de Fortran.



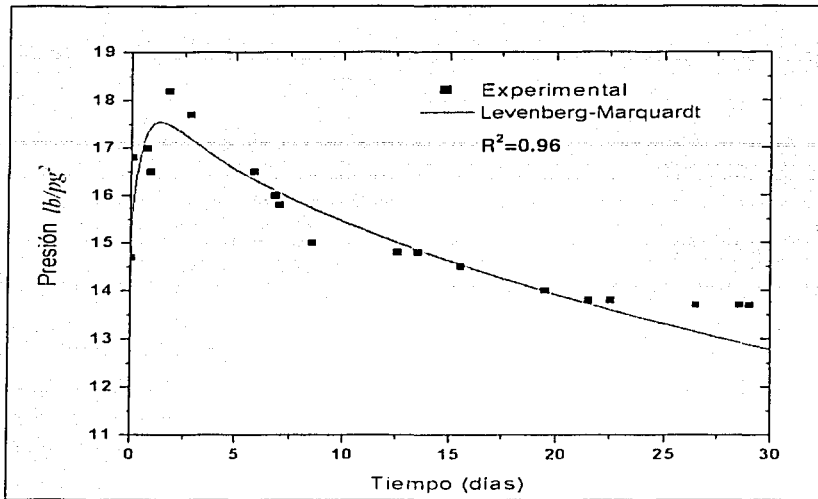


Fig. 7.14 Ajuste de los datos de presión obtenidos experimentalmente en la primera prueba con el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰.

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

El resultado que se obtiene en la primera prueba para el coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano a través del ajuste que se presenta en la figura 7.14 fue de :

$$D_{1,eff} = 1.001 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

Prueba 2:

Para la segunda prueba en la gráfica de la figura 7.15 se muestran los datos de presión contra tiempo medidos experimentalmente (después de un filtrado para obtener una mejor tendencia), y la curva analítica que se calculó por el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰ usando el programa en Fortran²⁰.

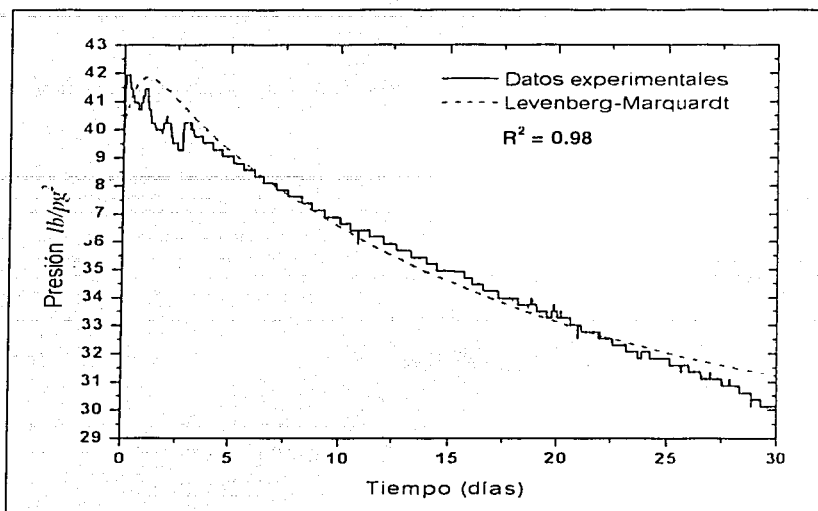


Fig. 7.15 Ajuste de los datos de presión obtenidos experimentalmente en la segunda prueba por el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰.

En esta prueba se tuvo un mejor control para la toma de los datos de presión del sistema, lo cual permitió obtener un mejor ajuste como se observa en la R^2 de la figura 7.15. El resultado obtenido para el coeficiente de difusión efectivo del nitrógeno en hexano a través del ajuste en esta segunda prueba de :

$$D_{i,eff} = 1.007 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

7.6.3 Determinación de tortuosidad y el coeficiente de difusión libre

Para determinar la tortuosidad definida en el capítulo 2 por la ecuación $\tau = F_R \phi$ se utilizó la relación:

$$F_R = 0.8485 \phi^{-1.7185}, \quad (7.11)$$

la cual fue obtenida mediante el ajuste de los datos experimentales de factor de formación en el capítulo 4 (Ec. 4.2).

Como el valor de porosidad para el sistema utilizado por empacamiento de arena es de 44 %, entonces el factor de formación resultante:

$$F_R = 0.8485 \times 0.44^{-1.7185} = 3.48 ; \quad (7.12)$$

Evaluando la tortuosidad por medio de la ecuación 2.20:

$$\tau = F_R \phi = 3.48 \times 0.44 = 1.53 .$$

Como se mencionó en el capítulo 5, el coeficiente de difusión efectivo para condiciones estáticas, frecuentemente se expresa por medio de la relación del coeficiente de difusión libre (D_o) y la tortuosidad^{2,21,22,23}:

$$D_{eff} = \frac{D_o}{\tau} . \quad (7.13)$$

por lo tanto el coeficiente de difusión libre puede expresarse por:

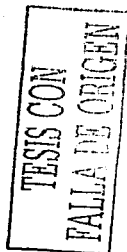
$$D_o = \tau D_{eff} . \quad (7.14)$$

Entonces de acuerdo a la ecuación 7.14 el coeficiente de difusión libre del nitrógeno en el hexano en cada prueba será:

Prueba 1:

Difusión libre usando el coeficiente de difusión efectivo calculado por el análisis de la variación de concentraciones (sección 7.6.1, pág. 88):

$$D_l = 1.53 \times 1.1083 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} = 1.696 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} .$$



Difusión libre usando el coeficiente de difusión efectivo calculado por el análisis de variación de presión (sección 7.6.2, pág. 90) :

$$D_l = 1.53 \times 1.001 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} = 1.532 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

Se puede observar una concordancia aceptable de los dos valores para el coeficiente de difusión libre del nitrógeno en hexano de la primera prueba, determinados ambos a través de dos formas diferentes de tratamiento en los datos de experimentales.

Prueba 2:

Difusión libre usando el coeficiente de difusión efectivo calculado por el análisis de la variación de concentraciones (sección 7.6.1, pág. 89):

$$D_l = 1.53 \times 0.9111 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} = 1.394 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

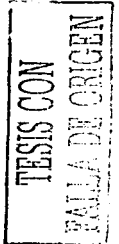
Difusión libre usando el coeficiente de difusión efectivo calculado por el análisis de variación de presión (sección 7.6.2, pág. 91) :

$$D_l = 1.53 \times 1.007 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg} = 1.541 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{seg}$$

La concordancia que se observa entre los dos valores anteriores determinados por dos formas diferentes de tratamiento en los datos de experimentales. se considera aceptable.

7.6.4 Concentraciones mediante la difusión efectiva obtenida por medio de la variación de presión

Utilizando el coeficiente de difusión efectivo $D_{l,eff} = 1.007 \times 10^{-4} cm^2/seg$ obtenido por análisis de presión en la segunda prueba que fue la que mejor comportamiento de presión



presentó, se hizo un estudio de concentraciones aplicando la solución de la ecuación expresada en la ecuación 5.44 (apéndice A) para los diferentes tiempos y longitudes a los cuales se determinaron datos de concentración de nitrógeno en el hexano experimentalmente, luego realizando un ajuste mediante el software del sistema Origin 6.1³¹ se obtuvo una tendencia de la concentración del nitrógeno en el hexano (prueba 2). Estos resultados se presentan en la gráfica de la figura 7.16 junto con los datos de las concentraciones del nitrógeno en el hexano obtenidas experimentalmente

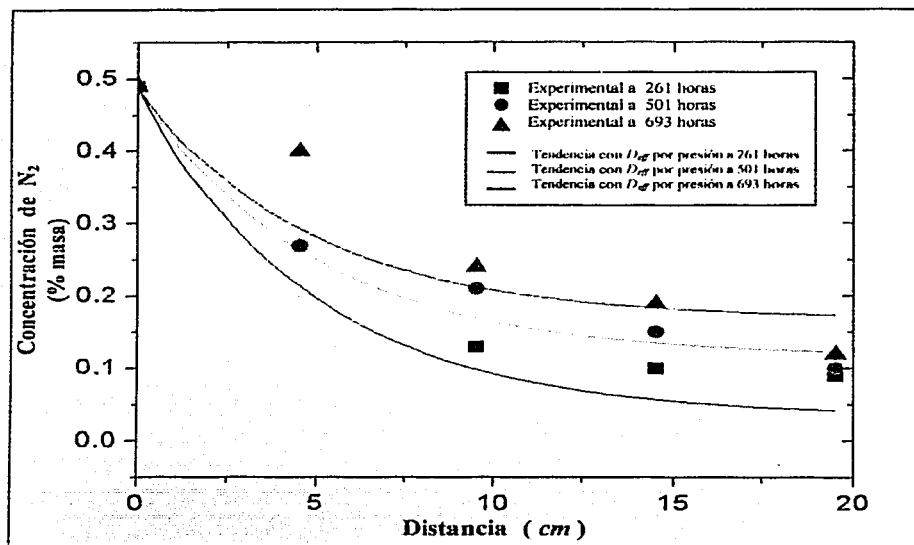


Fig. 7.16 Gráfica para la segunda prueba de las concentraciones de nitrógeno en hexano obtenidas experimentalmente y de las tendencias de las concentraciones obtenidas mediante el sistema Origin 6.1³¹, empleando el coeficiente de difusión efectivo determinado por medio del análisis de la variación de la presión en el experimento.

De la gráfica de la figura 7.16 se puede observar que la tendencia de los datos experimentales tienen cierto acercamiento con la solución de la ecuación de difusión presentada como la ecuación 5.44. También es notable que algunos puntos experimentales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

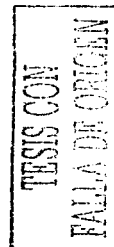
se alejan de las tendencias, por lo tanto se puede decir que para obtener un mejor análisis estadístico de los datos experimentales es necesario realizar más pruebas de laboratorio para obtener más datos que puedan reafirmar el comportamiento de concentración del nitrógeno en el hexano en el medio poroso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

8. CONCLUSIONES

El propósito esencial de esta tesis ha sido hacer un estudio experimental para determinar la difusión efectiva en medios porosos y su relación con las propiedades eléctricas como el factor de formación, además de la tortuosidad y porosidad. Con base en los resultados de este trabajo de tesis se pueden obtener las conclusiones más importantes siguientes:

- (1). Los valores para el factor de formación F_R en medios porosos tipo arenas determinados para este trabajo mediante experimentación, concuerdan con la tendencia de los valores reportados en la literatura por diferentes investigadores^{5,8,14,16,17} para medios porosos tipo arenas.
- (2). Para medios porosos del tipo arenas, es posible definir una relación del factor de formación F_R con respecto a la porosidad.
- (3). De acuerdo a la conclusión anterior, la relación $D_{eff} = D_o / \tau$ citada en la literatura para la determinación del coeficiente de difusión efectivo en medios porosos, para los medios porosos del tipo arenas y areniscas puede ser utilizada como una buena aproximación al comportamiento del sistema roca-fluidos a diferentes condiciones de presión y temperatura.
- (4). Usando los sistemas reportados por Cussler para la estimación de coeficientes de difusión efectiva y con la difusión libre de hexano en nitrógeno reportada por investigadores de IMP²⁰ se ajustan mejor los datos de difusión efectiva en los valores de porosidad estudiados con formas de grano de tipo rectangular a cuadrado.
- (5). El coeficiente de difusión efectivo para las pruebas realizadas en el empacamiento de arena (44% de porosidad) por medio del ajuste de curvas de comportamiento de la concentración con respecto al tiempo y a la longitud, y el coeficiente determinado por medio del comportamiento de la curva de presión que presentó el sistema en las



pruebas a través del método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰ y usando el programa de Fortran desarrollado por investigadores del IMP²⁰ tienen el mismo orden de magnitud (y valores que difieren en 10% aproximadamente) . por lo tanto ambos métodos son confiables.

(6). Los coeficientes de difusión efectiva del nitrógeno en hexano obtenidos experimentalmente en esta tesis (Cap. 7), pueden resumirse a través de la tabla siguiente:

Resumen para los coeficientes de difusión efectivo obtenidos por medio del análisis de concentraciones y por la variación de presión, para las dos pruebas experimentales realizadas.

Experimento	Difusión efectiva por concentración ($\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$)	Difusión efectiva por análisis de presión ($\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$)	Error (%)
1	1.1083	1.001	10.70
2	0.9111	1.007	9.50

(7). La parte experimental del coeficiente de difusión efectiva son experimentos novedosos usando sistemas no consolidados.

(8). El hecho de que las mediciones de concentración contra distancia y contra tiempo puedan ser ajustadas , implica que el proceso de difusión efectiva en medios porosos puede ser descrito por la segunda ley de Fick sustituyendo en coeficiente de difusión binario (D) por un coeficiente de difusión binario efectivo (D_{eff}).

(9). Como comentario final se puede decir que con el trabajo teórico-experimental realizado se abren nuevos temas de investigación aplicada como aplicación de las definiciones de tortuosidad, difusión efectiva, concentración promedio, etc. para un medio fracturado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

9. APENDICES

Apéndice A. Solución de la ecuación de difusión para el sistema poroso

Se tiene el problema de difusión de dos fluidos en una celda con la presencia de un medio poroso (Fig. 5.5). Al considerar la difusión del gas en el líquido la ecuación que rige este comportamiento está dada por la segunda ley de Fick, esto es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (A.1)$$

Las condiciones de frontera y la condición inicial se pueden definir en la manera siguiente:

$$C(h,t) = C_n \quad (A.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0,t) = 0 \quad (A.3)$$

y la condición inicial es:

$$C(x,0) = 0 \quad (A.4)$$

Para iniciar la solución del sistema planteado a través de las ecuaciones A.1 a la A.4, primero se expresa el problema en forma adimensional, empleando las variables siguientes:

Distancia:

$$\eta = \frac{x}{h} \quad , \quad \eta \rightarrow 0,1 \quad (A.5)$$

Concentración:

$$Y = \frac{C}{C_n} \quad , \quad Y \rightarrow 0,1 \quad (A.6)$$

Tiempo:

$$\sigma = \frac{t}{t_c} \quad (A.7)$$



donde $t_c = \frac{h^2}{D_{eff}}$. Substituyendo las variables dadas por las ecuaciones A.5 a A.7 y

aplicando la regla de la cadena de diferenciación, la ecuación A.1 puede expresarse:

$$\frac{\partial Y}{\partial \sigma} = \frac{\partial^2 Y}{\partial \eta^2} ; \quad (A.8)$$

condiciones de frontera:

$$Y(1, \sigma) = 1 \quad (A.9)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \eta}(0, \sigma) = 0 ; \quad (A.10)$$

condición inicial:

$$Y(\eta, 0) = 0 \quad (A.11)$$

Empleando una solución a través del método de separación de variables, se propone:

$$Y_{(\eta, \sigma)} = Y^*_{(\eta, \sigma)} + E_{(\eta)} \quad (A.12)$$

o también:

$$Y^*_{(\eta, \sigma)} = Y_{(\eta, \sigma)} - E_{(\eta)} \quad (A.13)$$

derivando la Ec. A.12 dos veces con respecto a η se tiene:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \eta^2} = \frac{\partial^2 Y^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} ; \quad (A.14)$$

derivando la Ec. A.12 con respecto a σ :

$$\frac{\partial Y}{\partial \sigma} = \frac{\partial Y^*}{\partial \sigma} \quad (A.15)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sustituyendo las Ecs. A.14 y A.15 en la ecuación A.8:

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \sigma} = \frac{\partial^2 Y^*}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} ; \quad (\text{A.16})$$

para la solución se requiere que $\frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} = 0$; por lo tanto se puede establecer:

$$\iint \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} = 0 ; \quad (\text{A.17})$$

entonces integrando dos veces la Ec. A.17:

$$E = C_1 \eta + C_2 . \quad (\text{A.18})$$

Aplicando a la Ec. A.18 la primera condición de frontera (ecuación A.9), se tiene que $C_2 = 1 - C_1$; sustituyendo en A.18:

$$E = C_1 \eta + 1 - C_1 ; \quad (\text{A.19})$$

aplicando la segunda condición de frontera (ecuación A.10), se obtiene $C_1 = 0$; entonces A.19 se reduce a: $E=1$; entonces la ecuación A.16 puede expresarse como:

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \sigma} = \frac{\partial^2 Y^*}{\partial \eta^2} ; \quad (\text{A.20})$$

las condiciones de frontera para A.20 estarán dadas por ($Y^* = Y - E$):

$$Y^*(1, \sigma) = 0 . \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \eta}(0, \sigma) = 0 . \quad (\text{A.22})$$

y la condición inicial es:

$$Y^*(\eta, 0) = -1 . \quad (\text{A.23})$$

Las ecuaciones A.20 a A.23 forman ahora un sistema homogéneo lineal; por lo tanto se puede resolver directamente por el método de separación de variables.

Planteando la solución se propone una solución tipo:

$$Y^*(\sigma, \eta) = T_{i(\sigma)} X_{i(\eta)} ; \quad (\text{A.24})$$

derivando dos veces con respecto a η y una vez respecto a σ :

$$\frac{\partial^2 Y^*}{\partial \eta^2} = T X^{**} . \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \sigma} = T' X . \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo las Ecs. A.25 y A.26 en la Ec. A.20:

$$T'' X = T X^{**} ; \quad (\text{A.27})$$

dividiendo A.27 entre $X T'$ e igualando con una constante $-\lambda^2$ se reduce a:

$$\frac{T''}{T} = \frac{X^{**}}{X} = -\lambda^2 . \quad (\text{A.28})$$

o también:

$$X^{**} + X \lambda^2 = 0 . \quad (\text{A.29})$$

$$T'' + T \lambda^2 = 0 . \quad (\text{A.30})$$

La solución para las ecuaciones diferenciales A.29 y A.30 está dada por³²:

$$X = A \operatorname{sen}(\lambda \eta) + B \operatorname{cos}(\lambda \eta) . \quad (\text{A.31})$$

$$T = C_1 e^{-\lambda^2 \sigma} ; \quad (\text{A.32})$$

sustituyendo las Ecs. A.31 y A.32 en la Ec. A.24 y la constante C_1 se absorbe en las constantes en A y B :

$$Y^* = e^{-\lambda^2 \sigma} [A \operatorname{sen}(\lambda \eta) + B \operatorname{cos}(\lambda \eta)] . \quad (\text{A.33})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta ecuación A.33 es la solución para la ecuación A.20 expresada en la forma de la Ec. A.24; para determinar las constantes A y B se emplean las condiciones de frontera (para este problema Ecs. A.21 y A.22). En relación a la Ec. A.21, derivando la Ec. A.33 queda:

$$\frac{\partial Y^*}{\partial \eta} = e^{-\lambda^2 \sigma} \frac{1}{\lambda} [A \cos(\lambda \eta) - B \operatorname{sen}(\lambda \eta)] = 0 ; \quad (\text{A.34})$$

sustituyendo $\eta = 0$ se tiene:

$$e^{-\lambda^2 \sigma} \frac{1}{\lambda} [A \cos(0) - B \operatorname{sen}(0)] = e^{-\lambda^2 \sigma} \frac{1}{\lambda} [A + 0] = 0 ; \quad (\text{A.35})$$

en esta expresión el único que puede ser cero es A ; entonces con $A=0$ la ecuación A.33 se reduce a:

$$Y^* = e^{-\lambda^2 \sigma} [B \cos(\lambda \eta)] . \quad (\text{A.36})$$

Aplicando en A.36 la segunda condición de frontera (Ec. A.22), se tiene:

$$Y^* = e^{-\lambda^2 \sigma} [B \cos(\lambda)] = 0 ; \quad (\text{A.37})$$

Similarmente al caso anterior, en esta Ec. A.37 sólo $\cos \lambda$ puede ser cero, por lo tanto existen m soluciones de tipo:

$$\lambda_m = \left(\frac{2m+1}{2} \right) \pi ; \quad (\text{A.38})$$

entonces la Ec. A.36 puede expresarse:

$$Y^* = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda_m^2 \sigma} [B_m \cos \lambda_m \eta] . \quad (\text{A.39})$$

Para calcular el valor de B_m se usa en A.39 la condición inicial expresada por la Ec. A.23:

$$Y^* = \sum_{m=0}^{\infty} [B_m \cos \lambda_m \eta] = -1 ; \quad (\text{A.40})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

multiplicando la expresión anterior por $\cos \lambda_m \eta$ e integrando³² de 0 a 1:

$$-\int_0^1 \cos \lambda_m \eta d\eta = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^1 B_m \cos^2 \lambda_m \eta d\eta ; \quad (\text{A.41})$$

empleando la condición de ortogonalidad la Ec. A.41 puede expresarse:

$$-\int_0^1 \cos \lambda_m \eta d\eta = \frac{1}{2} B_m ; \quad (\text{A.42})$$

resolviendo la integral de la Ec. A.42.

$$-\frac{1}{\lambda_m} \operatorname{sen} \lambda_m = \frac{1}{2} B_m . \quad (\text{A.43})$$

empleando la expresión para λ_m dada por la Ec. A.38 y simplificando se determina:

$$B_m = -\frac{2}{\lambda_m} (-1)^m ; \quad (\text{A.44})$$

substituyendo esta expresión para B_m en la Ec. A.39 se obtiene:

$$Y^* = -\sum_{m=0}^{\infty} \frac{2}{\lambda_m} (-1)^m e^{-\lambda_m^2 \sigma} [\cos \lambda_m \eta] . \quad (\text{A.45})$$

La ecuación A.45 es la solución de A.24; finalmente la solución para la ecuación A.12 está dada por:

$$Y_{(\eta, \sigma)} = Y^*_{(\eta, \sigma)} + E_{(\eta)} = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2}{\lambda_m} (-1)^m e^{-\lambda_m^2 \sigma} [\cos \lambda_m \eta] ; \quad (\text{A.46})$$

o también, substituyendo la expresión para λ_m dada por la Ec. A.38:

$$Y_{(\eta, \sigma)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} e^{-(\frac{2m+1}{2}\pi)^2 \sigma} \left[\cos \left(\frac{2m+1}{2} \pi \eta \right) \right] . \quad (\text{A.47})$$

TESIS CON
FALLA DE OPICEN

y substituyendo las variables adimensionales dadas por las Ecs. A.5 a A.7

$$C_n = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} e^{-\left(\frac{2m+1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 D}{h^2}} \left[\cos\left(\frac{2m+1}{2} \frac{\pi x}{h}\right) \right] \quad (\text{A.48})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice B. Programa en lenguaje Fortran que emplea el método de Levenberg²⁹-Marquardt³⁰ para calcular coeficientes de difusión en una celda tipo PVT²⁰

```
PROGRAM FACTOR
INTEGER(4) LDR, NOBS, NPARM
PARAMETER (NOBSM=10000, NPARM=4, LDR=NPARM)
INTEGER(4) IDERIV, IRANK, NOUT
REAL(8) DFE, R(LDR.NPARM), SSE, THETA(NPARM)
EXTERNAL EXAMPL, DRNLIN, UMACH, DWRRRN
REAL(8) YM, SST, R2, IS, XDATA, YDATA, S2
COMMON /DATAXY/ XDATA(NOBSM), YDATA(NOBSM), INDATA
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '=====
WRITE(*,*) '=====
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' METODO DE LEVENBERG-MARQUARDT PARA MEDIR '
WRITE(*,*) ' LOS COEFICIENTES DE DIFUSION LIQUIDO Y '
WRITE(*,*) ' GASEOSO EN UNA CELDA PVT '
WRITE(*,*) ' (Prog. Erick Luna Rojero) '
WRITE(*,*) '=====
YM = 0.100
SST = 0.100
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' Leyendo los datos desde Data.dat ... '
OPEN(UNIT=8, FILE='Data.DAT')
READ(8,*) NOBS
READ(8,*) IDERIV
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' Iterando ... '
```

TESIS COM
FALLA EN ...

```

DO IS=1.NOBS
READ(8,*)XDATA(IS).YDATA(IS)
YM = YM + YDATA(IS)
SST = SST + YDATA(IS)**2
END DO
CLOSE(UNIT=8)
INDATA = NOBS
YM = YM/NOBS
SST = SST - NOBS*YM**2
DATA THETA/856.0165d0, 0.2544d0, 0.0639D0, 1.7185D0/
CALL UMACH (2, NOUT)
CALL DRNLIN(EXAMPL.NPARM.IDERIV.THETA,R.LDR.IRANK,DFE,SSE)
S2 = SSE/DFE
CALL DRCOVB (NPARM, R, LDR, S2, R, LDR)
CALL WROPT (-6, 2, 0)
CALL DWRRRN ('MATRIZ DE VARIANCIA-COVARIANCIA',
& NPARM, NPARM, R, LDR, 0)
WRITE (NOUT,*)
WRITE (NOUT,*) 'PARAMETROS CON INTERVALO DE CONFIANZA AL 95%'
DO 10 I=1, NPARM
A = DTIN(0.975D0,DFE)*DSQRT(R(I,I))
IF(I .EQ. 1) THEN
WRITE(NOUT,*) '
WRITE(NOUT,100) ' Peq =',THETA(I),'+-',A
END IF
IF(I .EQ. 2) THEN
WRITE(NOUT,*) '
WRITE(NOUT,100) ' Alfa =',THETA(I),'+-',A
END IF
IF(I .EQ. 3) THEN
WRITE(NOUT,*) '

```

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

```

WRITE(NOUT,100)' D1/h1^2 =',THETA(I),'+-.A
END IF
IF(I.EQ. 4) THEN
WRITE(NOUT,*)'
WRITE(NOUT,100)' Dg/hg^2 =',THETA(I),'+-.A
END IF
10 CONTINUE
100 FORMAT(2X,A10,F14.8,A3,F12.8)
R2 = 1.d0 - SSE/SST
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'CALIDAD DEL AJUSTE '
WRITE(*,*)'
WRITE(*,200)'COEFICIENTE DE CORRELACION R^2 =',R2
WRITE(*,200)'PROMEDIO DE ERRORES CUADRATICOS =',SSE/NOBS
200 FORMAT(2X,A31,E16.8)
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
END
! CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
SUBROUTINE EXAMPL (NPARM, THETA, IOPT, IOBS, FRQ, WT, E, DE,
& IEND)
INTEGER(4) NPARM, IOPT, IOBS, IEND
REAL(8) THETA(NPARM), FRQ, WT, E, DE(NPARM)
INTEGER(4) NOBS, IZ, INDATA, IM, IMAX
PARAMETER (NOBSM=10000, IMAX=1000)
REAL(8) DEXP, XDATA(NOBSM), YDATA(NOBSM), T, SUM PI2
INTRINSIC DEXP
COMMON /DATAXY/ XDATA, YDATA, INDATA
PI2 = (4.D0*ATAN(1.D0))**2
T = XDATA(IOBS)
NOBS = INDATA

```

TESIS CON
FALLA DE LENGUAJE

```

IF (IOBS .LE. NOBS) THEN
  WT = 1.0D0
  FRQ = 1.0D0
  IEND = 0
  IF (IOPT .EQ. 0) THEN
    SUM = 0.D0
    DO IM=0.IMAX
      SUM = SUM + (
        & (1.D0+1.D0/THETA(2))*DEXP(-(IM+.5D0)**2*PI2*T*THETA(3))
        & - DEXP(-(IM+.5D0)**2*PI2*T*THETA(4))
        & ) / (2.D0*IM+1.D0)**2
    END DO
    E = YDATA(IOBS) - THETA(1) -
    & 8.D0*THETA(2)/PI2*(YDATA(1)-THETA(1)) * SUM
    &
    IF(THETA(1).LT.0.1D0 .OR. THETA(2).LT.1.D0) E = 10.
  ELSE
    DE(1) = -( XDATA(IOBS)**(-THETA(2)) - 1.d0 )
    DE(2) = THETA(1)*XDATA(IOBS)**(-THETA(2)) *
    & (THETA(2)*log(XDATA(IOBS))+1.d0)/THETA(2)**2
  END IF
ELSE
  IEND = 1
END IF
RETURN
END

```

TESIS CON
 FALLO DE ORIGEN

Apéndice C. Determinación de la fórmula para D_{eff} en medios porosos tipo rectángulos²⁴

Considerando el sistema compuesto por rectángulos, visto en dos dimensiones como se presenta en la figura C.1.

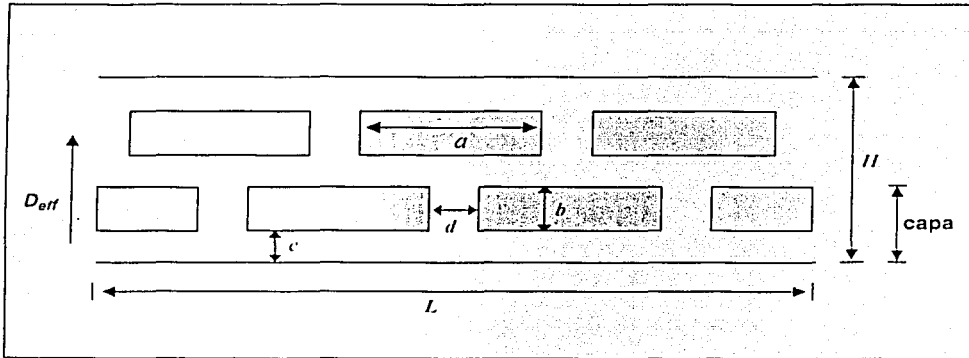


Fig. C.1 Esquema que muestra las dimensiones de un sistema de difusión efectiva en un sistema poroso que contiene rectángulos impermeables que están en suspensión²⁴.

Si se considera como un esquema de resistencias a través de una *capa* como se muestra en la figura C.1, donde la parte conductora son los rectángulos y las partes que presentan una resistencia son los espacios vacíos (c y d), se pueden tener dos tipos de resistencias R :

Para el espacio c :

$$R_c = \rho \frac{c}{L}, \quad (C.1)$$

para el espacio d :

$$R_d = \rho \frac{b}{d}; \quad (C.2)$$

ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

el área de la capa estará dada por:

$$L(b + c). \quad (C.3)$$

Ahora, para toda la capa la resistencia total sería la suma de las resistencias de los espacios d , más la resistencia del espacio c . Para los espacios d , la resistencia total será:

Resistencia total por espacios d :

$$R_u = \frac{1}{\frac{d_1}{\rho b} + \frac{d_2}{\rho b} + \dots + \frac{d_n}{\rho b}}; \quad (C.4)$$

si se supone que las dimensiones para la separación horizontal entre los rectángulos es constante de $d_1 = d_2 = d_n$, la ecuación C.4 puede expresarse en la manera siguiente:

$$R_u = \frac{1}{n \left(\frac{d}{\rho b} \right)} = \frac{\rho b}{nd}; \quad (C.5)$$

considerando que el número de rectángulos existentes en la capa también es n , la longitud total L se puede definir como:

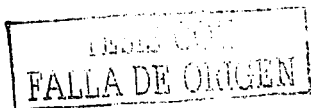
$$L = n(a + d); \quad (C.6)$$

por lo tanto:

$$n = \frac{L}{a + d}. \quad (C.7)$$

sustituyendo la ecuación C.7 en la Ec. C.5 se obtiene la resistencia total de los espacios d :

$$R_u = \left(\frac{\rho b}{a + d} \right) \frac{L}{L} = \frac{\rho b[a + d]}{Ld}. \quad (C.8)$$



Finalmente la resistencia total de la capa estará dada por la suma de la resistencia en los espacios c más la resistencia total de los espacios d ; es decir sumando C.1 y C.8:

$$R_{cp} = R_c + R_d = \rho \frac{c}{L} + \frac{\rho b[a+d]}{Ld} \quad (C.9)$$

Considerando nuevamente el sistema poroso de dimensiones L por H mostrado en la figura C.1, es posible suponer que la altura H este compuesta por " N " capas. Con esto se puede determinar la resistencia total del sistema poroso multiplicando la resistencia de la capa por el número total de capas N , es decir:

Resistencia del sistema poroso:

$$R_s = N \left[\rho \frac{c}{L} + \frac{\rho b[a+d]}{Ld} \right] ; \quad (C.10)$$

como la altura de una capa es $(c+b)$ la altura H del sistema poroso puede definirse de la siguiente manera:

$$H = N(c+b) ; \quad (C.11)$$

despejando a N :

$$N = \frac{H}{c+b} ; \quad (C.12)$$

sustituyendo C.12 en C.10:

$$R_s = \frac{H}{c+b} \left[\rho \frac{c}{L} + \frac{\rho b[a+d]}{Ld} \right] ; \quad (C.13)$$

o también :

$$R_s = \frac{H\rho}{L} \left[\frac{c}{c+b} + \frac{b[a+d]}{d(c+b)} \right] , \quad (C.14)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de aquí se puede ver que $\frac{H\rho}{L}$ es la resistencia del sistema total $H \times L$, considerando que no existieran los rectángulos (100% porosidad); o la sea resistencia del sistema vacío es:

$$R_w = \frac{H\rho}{L} \quad (C.15)$$

substituyendo la Ec. C.15 en la Ec. C.14:

$$R_s = R_w \left[\frac{c}{c+b} + \frac{b[a+d]}{d(c+b)} \right] \quad \text{y} \quad \frac{R_s}{R_w} = \left[\frac{c}{c+b} + \frac{b[a+d]}{d(c+b)} \right] \quad (C.16)$$

el cociente $\frac{R_s}{R_w}$ determina la relación de las resistencias del sistema; sin embargo lo que se busca es el inverso, es decir, la conductividad $\frac{R_w}{R_s}$ que puede definirse como la equivalente:

$$\frac{R_w}{R_s} = \frac{D_w}{D_{eff}} = \frac{1}{\left[\frac{c}{c+b} + \frac{b[a+d]}{d(c+b)} \right]} \quad (C.17)$$

Por otro lado del esquema de la figura C.1 se puede definir que $\alpha = \frac{a}{b}$, y también se puede definir a la fracción de área ocupada por los rectángulos ϕ , como el área total de los rectángulos / área total del sistema poroso, esto es:

$$\phi_f = \frac{n(ab)N}{LH} \quad ; \quad (C.18)$$

sustituyendo los valores de L y H :

$$\phi_f = \frac{n(ab)N}{n(a+d)N\{c+b\}} \quad \circ \quad \phi_f = \frac{(ab)}{(a+d)\{c+b\}} \quad (C.19)$$

LEER POR
FALLA DE ORIGEN

Continuando con la ecuación C.17, esta puede expresarse en la forma alterna siguiente:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\begin{bmatrix} c \\ c+b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ba+bd \\ dc+bd \end{bmatrix}} = \frac{1}{\begin{bmatrix} c \\ c+b \end{bmatrix}} + \frac{1}{\begin{bmatrix} bd+dc-dc+ba \\ dc+bd \end{bmatrix}} ; \quad (\text{C.20})$$

simplificando esta expresión,

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \begin{bmatrix} c \\ c+b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} ba-dc \\ dc+bd \end{bmatrix}} = \frac{1}{1 + \frac{c}{c+b} + \frac{ba-dc}{d(c+b)}}$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \frac{dc+ba-dc}{d(c+b)}} = \frac{1}{1 + \frac{ba}{d(c+b)}} ; \quad (\text{C.21})$$

multiplicando el denominador de la Ec. C.21 por $\frac{a^2b^2}{a^2b^2}$ y de la definición de $\alpha (= \frac{a}{b})$ se puede obtener:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \frac{ba(a^2b^2)}{d(c+b)(b^2a^2)}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \left[\frac{b^3}{da(c+b)} \right]} ; \quad (\text{C.22})$$

multiplicando nuevamente el denominador por $\frac{a^2(a+d)^2 c+b}{a^2(a+d)^2 c+b}$:

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \left[\frac{b^3}{da(c+b)} \right] \frac{a^2(a+d)^2 c+b}{a^2(a+d)^2 c+b}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \frac{b^2a^2(a+d)^2 b \cdot (c+b)}{(c+b)^2(a+d)^2 \cdot da^3}} ; \quad (\text{C.23})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

empleando la definición para ϕ_f dada por la Ec. C.19, la Ec. C.23 se simplifica como:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2 \left[\frac{1}{(a+d)^2 b(c+b)} \frac{1}{da^3} \right]} ; \quad (C.24)$$

también se puede escribir como:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2 \left[\frac{1}{(a+d)^2 b(c+b)} \frac{1}{da^3} \right]^{-1+1}} . \quad (C.25)$$

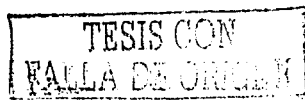
o de la forma:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2 \left[\frac{1}{\frac{da^3 - (a+d)^2 b(c+b)}{(a+d)^2 b(c+b)} + 1} \right]} ; \quad (C.26)$$

o también:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2 \left[1 + \left[\frac{1}{-(a+d)^2 b(c+b) + da^3} \right] \right]} ; \quad (C.27)$$

si se multiplica nuevamente parte del denominador por $\frac{a}{a}$ se tiene:



$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2} \left[1 + \frac{-ab(a+d)^2(c+b) + da^4}{(a+d)(c+b)b(a+d)a} \right]; \quad (C.28)$$

usando nuevamente la definición para ϕ_f dada por la Ec. C.19:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2} \left[1 - \phi_f \left[\frac{(a+d)(c+b)}{ba} \right] + \frac{da^3}{(a+d)^2 b(c+b)} \right]; \quad (C.29)$$

simplificando esta Ec. C.29

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi^2} \left[1 - \phi_f \left[\frac{ab + ac + dc + db}{ba} \right] + \frac{da^3}{cba^2 + 2cbad + cbd^2 + b^2 a^2 + b^2 2ad + b^2 d^2} \right]; \quad (C.30)$$

Para simplificar la ecuación C.30, de acuerdo a la figura C.1 se hacen las consideraciones siguientes:

- a) $b \gg c$ por lo tanto $\frac{c}{b} \approx 0$,
- b) $a \gg d$ por lo tanto $\frac{d}{a} \approx 0$,
- c) $b \gg d$ por lo tanto $\frac{d}{b^2} \approx 0$.

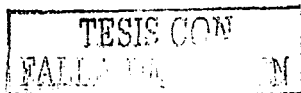
TESIS CON
FALLA DE O. N

Tomando en cuenta estas consideraciones la ecuación C.30 puede simplificarse como:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_f^2 \left[\frac{1}{1 - \phi_f} \left[\frac{1}{1 + 0} \right] + 0 \right]} ; \quad (C.31)$$

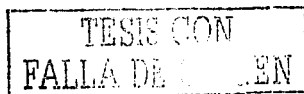
y finalmente se obtiene:

$$\frac{D_o}{D_{eff}} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^2 \phi_f^2}{1 - \phi_f}} \quad (C.32)$$

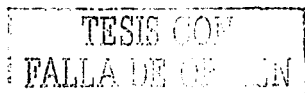


10. NOMENCLATURA

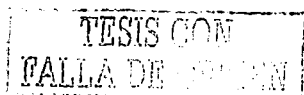
A	área perpendicular al flujo (cap.2, 4, 5); constante (apéndice A)
A_2	área transversal efectiva al flujo de corriente en un cubo de roca (cap.2)
a	valor de 0.62 (cap.2); parámetro (cap.5); lado de un rectángulo (cap.6, apéndice C)
a_1	parámetro (cap.5)
a	punto de referencia (cap.4)
B	constante (apéndice A)
B_m	m veces la constante B
b	punto de referencia (cap.4)
b	lado de un rectángulo (cap.6, apéndice C)
C	constante que depende de la porosidad de matriz no consolidada (Cap. 2); concentración
C_o	concentración de equilibrio
c	concentración molar total (cap.2, 3); altura de separación entre rectángulos (cap.6, apéndice C)
c	punto de referencia (cap.4)
C_A	concentración molar de la especie A (cap.2, 3)
C_B	concentración molar de la especie B (cap.2, 3)
C_{N_2}	concentración molar del nitrógeno; concentración másica del nitrógeno (cap.7)
C_{C_6}	concentración molar del hexano
$C_{N_2,Eq}$	concentración molar del nitrógeno de equilibrio
$C_{C_6,Eq}$	concentración molar del hexano de equilibrio
\hat{C}	calor específico
C_1	constante (apéndice A)
C_2	constante (apéndice A)
c_T	compresibilidad total de la roca (cap.3)
cos	coseno



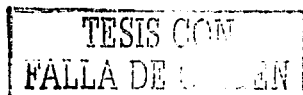
D	coeficiente de difusión binario
D_{AB}	coeficiente de difusión binario del componente A en B (cap.3)
D_{BA}	coeficiente de difusión binario del componente B en A (cap.3)
D_l	coeficiente de difusión binario libre en el líquido
$D_{l,eff}$	coeficiente de difusión binario efectivo en el líquido
D_g	coeficiente de difusión binario libre en el gas
D_o	coeficiente de difusión binario libre
D_{eff}	coeficiente de difusión binario efectivo en un medio poroso
d	punto de referencia (cap.4)
d	parámetro (cap.5): separación lateral entre rectángulos (cap.6, apéndice C)
d_l	parámetro (cap.5)
d_g	parámetro (cap.5)
E	función dependiente solo de la distancia (apéndice A)
e	exponencial (apéndice A)
exp	exponencial
F_R	factor de formación o factor de resistividad
f	punto de referencia (cap.4)
G	parámetro que depende del tipo de medio poroso considerado (cap.2)
g	punto de referencia (cap.4)
H	altura total
h_l	altura de la columna de líquido
h	altura de la columna de líquido (apéndice A)
h_g	altura de la columna de gas
h_p	altura de la matriz porosa
J_A	densidad de flujo de la especie A (cap.3)
J_A^*	densidad de flujo de la especie A (cap.3)
k_c	conductividad calorífica (cap.3)
k	permeabilidad (cap.3)
L	longitud del núcleo de roca o salmuera (cap.2, 4); longitud del sistema (apéndice C)
L_2	longitud de los canales del sistema poroso (cap.2)



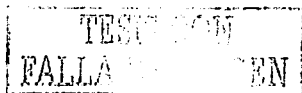
Ln	logaritmo natural
M	medidor de anulación (cap.4)
m	exponente de cementación (cap.2): valor de 0 a infinito (cap.5, apéndice A)
M_A	peso molecular de la especie A
M_B	peso molecular de la especie B
N	número de capas (apéndice C)
N_A	densidad de flujo de la especie A (cap.3)
N_B	densidad de flujo de la especie B (cap.3)
N_{Ax}	densidad de flujo especie A en dirección x (cap.3)
N_{Ay}	densidad de flujo especie A en dirección y (cap.3)
N_{Az}	densidad de flujo especie A en dirección z (cap.3)
n	n veces (apéndice C)
n_A	densidad de flujo especie B (cap.3)
n_B	densidad de flujo especie B (cap.3)
n_{l,N_2}	moles de nitrógeno en la fase líquida
n_{l,C_6}	moles de hexano en la fase líquida
n_{g,N_2}	moles de nitrógeno en la fase gaseosa
n_{g,C_6}	moles de hexano en la fase gaseosa
P	parámetro que depende de la geometría interna del medio poroso (cap.2)
p	presión
p	potenciómetro lineal (cap.4)
p_{mi}	presión inicial
p_{eq}	presión equivalente
p_{exp}	presión experimental
ppm	partes por millón de un componente
R	constante universal de los gases
R_A	velocidad de producción molar de la especie A (cap.3)
R_B	velocidad de producción molar de la especie B (cap.3)
R_c	resistencia en el espacio c (apéndice C)
R_s	resistencia en el sistema poroso (apéndice C)



R_{sv}	resistencia en el sistema vacío (apéndice C)
R_{ep}	resistencia total de la capa (apéndice C)
R_d	resistencia en el espacio d (apéndice C)
R_{dt}	resistencia total de los espacios d (apéndice C)
R_{fd}	resistencia entre los puntos f y d (cap.4)
R_{fe}	resistencia entre los puntos f y e (cap.4)
R_o	resistividad de un núcleo saturado con algún electrolito o salmuera
R_p	resistencia total del potenciómetro (cap.4)
R_t	resistencia total de un núcleo (cap.4)
R_w	resistividad del electrolito o salmuera
R^2	coeficiente de correlación para un ajuste de datos
r	resistencia de la corriente al paso por la roca (cap.2,4); radio (cap.5)
r_1	resistencia de la corriente al paso por un cubo de salmuera o electrolito (cap.2)
r_2	resistencia de la corriente al paso por un cubo de roca (cap.2)
sen	seno
T	temperatura (cap.3, 5); función de tiempo (apéndice A)
T'	derivada función de tiempo
t	tiempo
t_c	tiempo crítico (apéndice A)
V	volumen de un cubo (Cap. 2)
V_l	volumen del líquido
V_g	volumen del gas
V_p	volumen del espacio poroso de un cubo (Cap. 2)
V_T	volumen total
v	velocidad total (cap.3)
v_A	velocidad de la especie A relativa a coordenadas estacionarias (cap.3)
v_B	velocidad de la especie B relativa a coordenadas estacionarias (cap.3)
w_A	fracción másica de la especie A (cap.2)
X	función de distancia (apéndice A)
X''	doble derivada función de distancia



x	valor de 2 para esferas y menor de 2 para esferoides (cap. 2); coordenada longitudinal
x_A	concentración molar del componente A en líquidos y sólidos (cap.2. 3)
x_B	concentración molar del componente B en líquidos y sólidos (cap.2. 3)
x_l	coordenada longitudinal en la fase líquida
x_g	coordenada longitudinal en la fase de gas
x_1	distancia de la interfase al punto de toma de muestra, válvula 1 (cap. 7)
x_2	distancia de la interfase al punto de toma de muestra, válvula 2 (cap. 7)
x_3	distancia de la interfase al punto de toma de muestra, válvula 3 (cap. 7)
x_4	distancia de la interfase al punto de toma de muestra, válvula 4 (cap. 7)
Y	variable adimensional de concentraciones (apéndice A)
Y^*	variable adimensional de concentraciones (apéndice A)
y_A	concentración molar del componente A en gases (cap.2)
y	coordenada longitudinal
z	coordenada longitudinal
z_l	compresibilidad del líquido
z_g	compresibilidad del gas
α	razón de aspecto de los rectángulos (cap.6, apéndice C)
∇_{w_A}	gradiente másico (cap.3)
∇_{x_A}	gradiente molar (cap.3)
∇	operador nabla
ϕ	porosidad
ϕ_r	volumen ocupado por rectángulos (cap. 6)
ϕ_s	volumen ocupado por esferas (cap. 6)
τ	tortuosidad
λ	constante
λ_m	n veces la constante
η	variable adimensional de distancia (apéndice A)
σ	variable adimensional para tiempo (apéndice A)
ρ	densidad de la mezcla (cap.2. 3), resistividad (apéndice C)



ρ_A concentración o densidad másica de la especie A (cap.2)

μ viscosidad (cap.3)

∞ infinito

Superíndices

$\vec{\quad}$ vector (cap.3)

Unidades

$^{\circ}C$ grados centígrados

cm centímetros

cm^2/seg centímetros cuadrados por segundo

cm^3 centímetros cúbicos

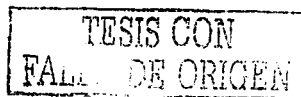
lb/pg^2 libras sobre pulgada cuadrada

Ω Ohm

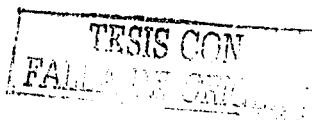
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

11. REFERENCIAS

1. Perkins, T. K. y Johnston, O. C.: "A review of diffusion and dispersion in porous media", SPEJ (1963), 77-91.
2. Somerton, W.H.: "Thermal properties and temperature-related behavior of rock/fluid systems", Elsevier, Amsterdam (1992).
3. Mercado Díaz, A.: "Caracterización geométrica de medios fracturados-vugulares a través del factor de resistividad", tesis de maestría. DEPMI, UNAM, México (2002).
4. Archie, G.E.: "The electric resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics", Trans., AIME (1942) 146, 54-67.
5. Winsauer, W.O., Shearin, H.M., Jr., Masson, P.H. y Williams, M.: "Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry", AAPG Bull. (1952), vol. 36, 253-277.
6. Wyllie, M.R.J. y Gregory, A.R.: "Formation factors of unconsolidated porous media: influence of particle shape and effect of cementation", Trans., AIME (1953) 198, 103-110.
7. Maxwell, J. C.: "A treatise on electricity and magnetism", Dover publications, inc. New York. (1954).
8. Fricke, H.: "A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems", Phys. Rev. (1924) 24, 575-587.
9. Pérez Rosales, C.: "Generalization of the Maxwell equation for formation resistivity factors", SPEJ (Jul. 1976), 819-824.



10. Pérez Rosales, C.: "On the relationship between formation resistivity factor and porosity", SPEJ (Ago. 1982), 531-536.
11. Mendoza Romero, G.: "Alcances y perspectivas de los factores de resistividad de sistemas fracturados", congreso anual de la UGM (Oct. 15 de 2000), P. Vallarta, México.
12. Rivera Rodríguez, J.: "Fenómenos de transporte. apuntes de la asignatura". DEPFI, UNAM, México (1998).
13. Amyx, J. W., Bass, D. M., Jr. y Whiting, R. L.: "Petroleum reservoir engineering", McGraw-Hill Book Company, New York (1960).
14. Wyllie, M. R. J. y Spangler, M. B.: "Application of electrical resistivity measurements to problem of fluid flow in porous media", Bull. AAPG (1952), vol. 36, No.2, 359-403.
15. Sanyal, S. K., Marsden, S.S. Jr., y Ramey, H. J., Jr.: "The effect of temperature on electrical resistivity of porous media", The Log Analyst (marzo-abril, 1973) 10-24.
16. Wyllie, M. R. J. y Rose, W. D.: "Some theoretical considerations related to the quantitative evaluation of the physical characteristics of reservoir rock from electrical log data", Trans., AIME (1950) 189, 105-118.
17. Klinkenberg, L.J.: "Analogy Between diffusion and electrical conductivity in porous rocks", Bull. GSA (1951) 62, 559-563.
18. Martínez de la Rosa, J.J.: "Aplicación del método potenciométrico a la medición de resistividad de rocas porosas saturadas", revista del IMP (jul. 1972). 43-48.



19. Rust, C. F.: "Electrical resistivity measurements on reservoir rocks samples by the two-electrode and four electrode methods", Trans., AIME (1952), vol. 195 , 217-224.
20. Luna, R. E. E., Serrano, S. M., Pineda, M. A., Hernández, E. L. y Serrano, S. E. "Medición del coeficiente de difusión a través de cambios de presión en una celda PVT", proyecto de investigación del Instituto Mexicano del Petróleo D.02101 (2003).
21. Dullien, F. A. L.: "Porous media, fluid transport and pore structure", Academic Press Inc., San Diego (1992), 292-294.
22. Fatt, I.: "Pore structure of sintered glass from diffusion and resistance measurements", Journal Phys. Chem. (1959), vol. 63, 751.
23. Scott, D. S. y Dullien, F. A. L.: "Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids", AIChE J (1962), Vol. 8, 113.
24. Cussler, E. L.: "Diffusion mass transfer in fluid systems", Cambridge University Press. New York (1997), 173-175.
25. Waxman, M. H. y Smits, L. J. M.: "Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands", SPEJ (junio 1968), 107-122.
26. Thomas, L. K., Dixon T. N., y Pierson R. G. : "Ekofisk nitrogen injection", artículo SPE 19839 presentado en la Anual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, oct. 8-11 de 1989.
27. Buchwald, A.: "Determination of the ion diffusion coefficient in moisture and salt loaded masonry materials by impedance spectroscopy", 3rd int. PhD symposium 11-13 oct. 2000, Vienna (2000), vol. 2, 475-482.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

28. Lagalaye, Y., Nectoux, A. y James, N.: "Characterization of acid gas diffusion in a carbonate fractured reservoir through experimental studies, numerical simulation and field pilots", artículo SPE 77339 presentado en la Anual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, 29 sep. a 2 oct. de 2002.
29. Levenberg, K.: "A method for solution of certain problems in least squares". Quarterly of Applied Mathematics (1944) 2. 164-168.
30. Marquardt, D.: "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". SIAM Journal of Applied Mathematics (1963) 11. 431-441.
31. OriginLab. Corporation: "Origin 6.1", copyright © 1991-2001.
32. Camacho, V., R., G.: "Matemáticas aplicadas, apuntes de la materia". DEPEFI. UNAM. México (2001).
33. Bird, R., B., Stewart, W., E., Lightfoot, E., N.: "Fenómenos de transporte". editorial Reverté, S. A., México 2002.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN