



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Modelación de Fenómenos de
Adsorción en Problemas de
Flujo y Transporte a Condiciones
Controladas de Laboratorio

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Javier Andrés Estrada Santos

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Martín Alberto Díaz Viera



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Resumen

En el presente trabajo se expone un modelo de flujo y transporte en medios porosos para la simulación de experimentos de recuperación mejorada con inyección de sustancias químicas a condiciones controladas de laboratorio.

Metodológicamente se presentan las etapas de desarrollo del modelo de flujo, transporte y de adsorción, y la integración de éstos.

El ciclo de modelación presentado en este trabajo consiste en la elaboración de un modelo conceptual donde se abstraen las características principales del fenómeno a representar, un modelo matemático donde se formalizan estas abstracciones, mismas que resultan en un sistema de ecuaciones, un modelo numérico donde se discretiza el sistema anterior, y un modelo computacional donde se implementa el sistema discretizado para su resolución. Para validar estos modelos, se desarrollaron soluciones analíticas a partir del modelo matemático bajo ciertas consideraciones. El último paso en el proceso es simular el caso de estudio con los datos de entrada deseados.

Además de proponer modelos para simular el comportamiento del fenómeno de adsorción en problemas de flujo y transporte, uno de los objetivos de este trabajo es presentar una serie de herramientas para tener un mejor control y entendimiento en el procedimiento de modelación de procesos de transporte y reacción, ya que existen varias complicaciones en su desarrollo.

Abstract

In the present work a model for chemical enhanced oil recovery processes at controlled laboratory conditions to simulate fluid flow and component transport in porous media is presented.

Methodologically the development stages of the flow, transport and adsorption models are presented.

The modeling cycle exposed in this work consists in the construction of a conceptual model where the main properties of the phenomenon are abstracted, a mathematical model where these abstractions are formalized in an equation system, a numerical model where these equations are discretized, and a computational model where the discretized system is implemented in a programming language to obtain a solution. To validate these models, analytical solutions are developed from the mathematical model taking in account several considerations. The last step in the process is to simulate the desired case study.

Besides from proposing a general model to predict the behavior of the adsorption phenomenon in flow and transport problems, another objective of this work is to present a collection of tools to have a better understanding and more control on the task of modeling processes of transport and reaction, since there are several complications in its development.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Índice de figuras	X
Índice de cuadros	XI
Nomenclatura y unidades	XIII
Introducción	XV
1. Estado del arte de los modelos de adsorción en medios porosos	1
1.1. Definiciones relevantes	1
1.2. Historia	3
1.2.1. Isotermas de adsorción	3
1.2.2. El fenómeno de adsorción como reacción	5
2. Clasificación de los modelos de adsorción	7
2.1. Por el tipo de adsorción	7
2.2. Tipo de modelo	7
2.3. Por su escala	8
2.4. Tipo de Isoterma	8
3. Metodología de la modelación matemática, numérica y computacional	11
3.1. Proceso de modelación	12
3.1.1. Modelación conceptual	14
3.1.2. Modelación matemática	14
3.1.3. Modelación numérica	15
3.1.4. Modelación computacional	15
3.1.5. Validación	15
3.1.6. Aplicación	16

4. Modelo de flujo monofásico a través de un medio poroso	17
4.1. Modelo conceptual	17
4.1.1. Hipótesis generales del modelo	17
4.2. Modelo matemático	17
4.2.1. Propiedades extensivas e intensivas	18
4.2.2. Ecuaciones de balance de masa	18
4.2.3. Ecuaciones de estado	18
4.3. Modelo numérico	20
4.4. Modelo computacional	20
4.4.1. Geometría	20
4.4.2. Implementación en COMSOL	22
4.5. Validación del modelo	23
4.5.1. Comparación de la solución semianalítica con el modelo propuesto para flujo monofásico	26
4.5.2. Comparación de las soluciones	29
4.6. Caso de estudio	32
4.6.1. Resultados	33
5. Modelo de transporte de una componente a través de un medio poroso	35
5.1. Modelo conceptual	35
5.1.1. Hipótesis generales del modelo	35
5.1.2. Procesos de transporte	36
5.2. Modelo matemático	36
5.2.1. Balance de masa de una componente i en una fase fluida f	36
5.2.2. Balance de masa de una componente i en la fase sólida r	39
5.2.3. Balance total de los componentes	40
5.3. Modelo numérico	41
5.3.1. El número de Péclet	41
5.4. Modelo computacional	41
5.4.1. Geometría	41
5.4.2. Implementación en COMSOL	41
5.5. Validación	43
5.5.1. Comparación de resultados	45
5.6. Caso de estudio	46
5.6.1. Datos utilizados	46
5.6.2. Resultados	47
6. Modelo de transporte de una componente a través de un medio poroso con adsorción	49
6.1. Modelo conceptual	49
6.2. Modelo matemático	49

6.2.1.	Isotermas de adsorción	49
6.2.2.	Derivación de la isoterma lineal	51
6.2.3.	Derivación de la isoterma de Langmuir	52
6.3.	Modelo numérico	53
6.3.1.	El número de Damköhler	53
6.3.2.	Pasos de tiempo para la solución del sistema	53
6.4.	Modelo computacional	54
6.4.1.	Implementación en COMSOL	54
6.5.	Validación	55
6.6.	Caso de estudio	56
6.6.1.	Datos utilizados	56
6.6.2.	Resultados	56
7.	Simulaciones numéricas	59
7.1.	Problemas numéricos I: El número de Péclet	59
7.1.1.	Mejora del Péclet local mediante mallados más finos	59
7.1.2.	Mejora del Péclet global mediante difusión artificial	61
7.2.	Problemas numéricos II: El número de Damköhler	63
7.3.	Problemas numéricos III: Paso del tiempo	66
8.	Análisis y discusión de resultados	67
9.	Conclusiones y trabajo futuro	69
A.	Modelación matemática de los sistemas continuos	71
A.1.	Cinemática del medio continuo	71
A.1.1.	Propiedades intensivas	74
A.1.2.	Propiedades extensivas	75
A.2.	Ecuaciones de balance de las propiedades intensivas y extensivas	75
A.2.1.	Ecuaciones de balance global	76
A.2.2.	Ecuaciones de balance local	76
A.2.3.	El rol de las condiciones de balance en el modelado de sistemas continuos	77
A.3.	Modelos completos	77
A.3.1.	Condiciones iniciales	77
A.3.2.	Condiciones de frontera	77
B.	Formulación del Método del Elemento Finito	79

Índice de figuras

1.1.	Componentes del fenómeno de adsorción	1
1.2.	Diferencia entre absorción y adsorción.	2
2.1.	Isotermas lineal, de Langmuir y de Freundlich	9
3.1.	Proceso de modelación	12
3.2.	Ciclo de vida de un modelo	13
4.1.	Dominio del modelo computacional	20
4.2.	Mallado del dominio computacional	21
4.3.	Fronteras del dominio computacional	21
4.4.	Dominio del modelo computacional para la validación del flujo	26
4.5.	Fronteras del modelo computacional para la validación del flujo	27
4.6.	Solución semi-analítica de la caída de presión en r_w	29
4.7.	Mallado de los casos propuestos para la validación del flujo	30
4.8.	Caídas de presión para los distintos casos propuestos	32
4.9.	Caída de presión y velocidad resultante del caso de estudio	33
5.1.	Fenómenos de dispersión mecánica y difusión molecular	38
5.2.	Dominio y fronteras del modelo computacional para la validación del transporte	45
5.3.	Comparación de las soluciones analítica y computacional para el transporte	45
5.4.	Avance del frente de concentración del caso de estudio de transporte	47
6.1.	Comparación de las soluciones analítica y computacional para el transporte con adsorción lineal	55
6.2.	Comparación del comportamiento de las isotermas lineal y de Langmuir	57
7.1.	Comparación de avances de frentes con distintos números de Péclet local	60
7.2.	Comparación de avances de frentes con distintos números de Péclet global	62
7.3.	Comparación del avance del frente de concentración para la isoterma de Langmuir dentro y fuera del equilibrio	64
7.4.	Error entre el modelo de isoterma y el modelo fuera del equilibrio de Langmuir	65

7.5. Error relativo para distintos pasos de tiempo	66
A.1. Vector de posición y su transformada inversa.	73

Índice de cuadros

4.1. Parámetros utilizados en la validación del modelo	28
4.2. Conversión de parámetros al sistema internacional	28
4.3. Casos propuestos para la validación del modelo	29
4.4. Resultados de las simulaciones de los casos propuestos	31
4.5. Parámetros para el caso de estudio de flujo monofásico	33
5.1. Parámetros para el caso de estudio de transporte de un componente	46
6.1. Error de la comparación de la solución semi-analítica y la computacional del modelo de transporte	56
6.2. Parámetros utilizados para el caso de estudio de flujo y transporte con adsorción	56
7.1. Errores en la comparación del modelo dentro y fuera del equilibrio para distintos números de Damköhler	65

Nomenclatura y unidades

Mayúsculas

- A — Masa del adsorbato adsorbida por el sólido [kg/kg].
 B_o — Factor de volumen del aceite [m³/m³].
 B_{ob} — Factor de volumen del aceite [m³/m³].
 C_f — Compresibilidad del fluido [psi⁻¹].
 C_t — Compresibilidad total [psi⁻¹].
 C_r — Compresibilidad de la roca [psi⁻¹].
 \bar{D} — Tensor de dispersión hidrodinámica [m²/s].
 D_{mL} — Coeficiente de difusión molecular [m²/s].
 Da_{I_f} — Número de Damköhler de adsorción [1].
 Da_{I_r} — Número de Damköhler de desorción [1].
 K — Intensidad de adsorción de Langmuir [kg/m³].
 K_1 — Constante de adsorción de Langmuir [kg/m³s].
 K_2 — Constante de desorción de Langmuir [1/s].
 L — Longitud del dominio [m].
 Pe_L — Número de Péclet local [1].
 Pe_G — Número de Péclet global [1].
 S_α — Saturación de la fase $\alpha = f, r$ [kg/m³].

Minúsculas

- c_α — Concentración de la fase $\alpha = f, r$ [kg/m³].
 c_i — Concentración inicial [kg/m³].
 c_0 — Concentración de inyección [kg/m³].
 d — Diámetro [m].
 g — Constante de aceleración gravitacional [m/s²].
 h — Tamaño del elemento de malla [m].
 k_e — Coeficiente de distribución lineal [1].
 k_f — Constante de adsorción lineal [1/s].

k_r	—	Constante de desorción lineal [kg/m ³ s].
p_b	—	Presión de saturación [psi].
p_e	—	Presión de entrada [psi].
p_i	—	Presión inicial [psi].
p_s	—	Presión de salida [psi].
p_w	—	Presión en el pozo [psi].
q	—	Gasto [m ³ /s].
r	—	Radio del dominio [m].
r_w	—	Radio del pozo [m].
\bar{u}	—	Vector de velocidad de Darcy [m/s].
u	—	Velocidad de Darcy en dirección x [m/s].
v	—	Velocidad de Darcy en dirección y [m/s].
w	—	Velocidad de Darcy en dirección z [m/s].

Letras griegas

$\alpha_{1,2,3}$	—	Dispersividades en x, y, z [m].
Δt	—	Paso del tiempo de la solución [s].
ϵ	—	Término adicional de difusión artificial [m ² /s].
μ	—	Viscosidad del fluido [cp].
ρ_α	—	Densidad de la fase $\alpha = f, r$ [kg/m ³].
τ	—	Tortuosidad del medio [m/m].
ϕ	—	Porosidad del medio [m ³ /m ³].

Introducción

La adsorción en medios porosos es un tema de creciente interés en la industria petrolera debido a las operaciones de recuperación adicional que utilizan agentes químicos. La adsorción puede resultar en una pérdida importante de la sustancia química inyectada en el yacimiento.

El objetivo de esta tesis es establecer una metodología sistemática clara para la derivación de modelos de flujo y transporte con adsorción de manera sencilla y generalizada, además de proponer recomendaciones en casos particulares. Finalmente en este trabajo se proponen dos modelos de flujo y transporte con adsorción presentando sus validaciones respectivas.

La motivación para realizar el presente trabajo fue, además de la gran importancia del fenómeno en la industria petrolera, la escasez de una guía paso a paso, clara y práctica para derivar este tipo de modelos. En este trabajo se explica cada paso del procedimiento para estudiar el fenómeno, desde su naturaleza hasta su implementación en un sistema de cómputo.

En resumen, este trabajo está compuesto por las siguientes partes:

En el **capítulo uno** se presenta una recopilación del desarrollo de los modelos de adsorción en medios porosos, desde las primeras propuestas hasta modelos más complejos.

El **capítulo dos** propone clasificaciones en las que se agrupan los modelos de adsorción más utilizados bajo distintos criterios.

En el **capítulo tres** se explica la metodología general del desarrollo de un modelo y sus etapas correspondientes.

Los **capítulos cuatro, cinco y seis** explican detalladamente el proceso de modelación para el flujo, transporte y adsorción. En éstos se puede seguir paso a paso la metodología utilizada.

En el **capítulo siete** se exponen casos donde por medio de los números adimensionales presentados en los modelos numéricos de los capítulos anteriores, se pueden controlar distorsiones en las soluciones y problemas en la convergencia del sistema.

Adicionalmente en el **apéndice I** se expone minuciosamente el enfoque axiomático para la modelación de los sistemas continuos, el cual se utiliza para la derivación de los modelos matemáticos anteriores y en el **apéndice II** se ejemplifica la discretización de un sistema mediante el método del Elemento Finito.

Capítulo 1

Estado del arte de los modelos de adsorción en medios porosos

Un gran número de procesos físicos, químicos y biológicos ocurren en la frontera entre dos fases, mientras que otros son llevados a cabo en esta interfase. La adsorción alude al cambio en la concentración de una sustancia en la interfase con respecto a las fases vecinas.

1.1. Definiciones relevantes

El término ‘adsorción’, se refiere al proceso de acumulación de moléculas en la interfase, al proceso inverso se le conoce como ‘desorción’.

Cuando el componente es adsorbido se le define como *adsorbato*, este mismo en su fase de bulto original es llamado *adsortivo*.

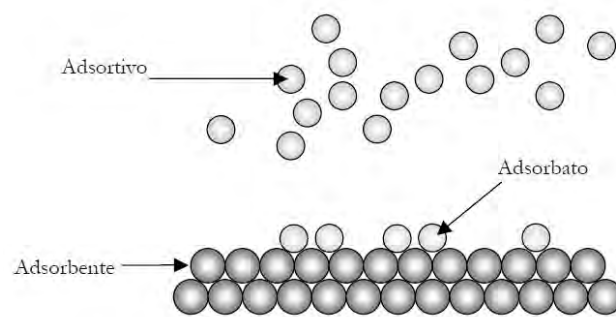


Figura 1.1: Componentes del fenómeno de adsorción.

Nota: Un error común es confundir este fenómeno con la *absorción*, la diferencia fundamental reside en que si las moléculas de los adsorbatos se mantienen exclusivamente en la interfase con

el adsorbente, el proceso se denomina adsorción, por otro lado, si estas penetran al interior de adsorbente, al proceso se le llama absorción. Frecuentemente estos dos fenómenos ocurren al mismo tiempo o son indistinguibles el uno del otro, a este proceso se le denomina *sorción*.



Figura 1.2: Diferencia entre absorción y adsorción.

Para estudiar la adsorción, se deben llevar a cabo experimentos con temperaturas, presiones y concentraciones a las cuales la absorción sea insignificante o pueda ser identificada con un buen grado de exactitud.

Los átomos o moléculas que constituyen al adsorbente sólido se encuentran retenidos por distintas fuerzas (electrostáticas o de Coulomb, de intercambio u homovalentes, de van der Waals, etc.).

Cualquiera que sea la naturaleza de estas fuerzas un átomo localizado dentro del cuerpo del sólido se encuentra sujeto a fuerzas de igual magnitud en todas las direcciones, aunque un átomo en el plano de la superficie esté sujeto a fuerzas desbalanceadas, el arrastre hacia la superficie es mayor a las fuerzas externas.

Esto resulta en una tendencia de disminuir la superficie; un sólido tiene tensión superficial como la tiene un líquido. Cualquier proceso que disminuya la energía de superficie libre ocurre espontáneamente. Una molécula adsorbida por el adsorbente satura alguna de las fuerzas desbalanceadas de la superficie, por ende decrece la tensión superficial. De este modo, todos los fenómenos de adsorción son espontáneos y decrecen la energía libre del sistema.

Las partículas adsorbidas son retenidas rígidamente a la superficie o pueden desplazarse libremente en dos direcciones. Como antes de la adsorción las moléculas del gas se desplazaban libremente en tres dimensiones, el proceso de adsorción está acompañado por una disminución en la entropía.

El cambio en el contenido de calor del sistema está dado por:

$$\Delta H = \Delta F - T\Delta S \quad (1.1)$$

Como ΔF y ΔS son negativos, ΔH también deberá de ser negativo. Esto significa que todos los procesos de adsorción son exotérmicos.

1.2. Historia

El fenómeno de adsorción fue descubierto en el siglo *XVIII* . La captación de gases por carbón fue descrita por primera vez por C. W. Scheele en 1773 y por Abbé F. Fontana en 1777.

T Lowitz en 1785 descubrió que el carbón podía retener la materia colorante de una solución. Las primeras investigaciones sistemáticas fueron realizadas por T. de Saussure al medir la adsorción de una gran variedad de gases en distintos adsorbentes. La palabra *adsorción* fue introducida por primera vez por H. Kayser como resultado de una sugerencia de E. du Bois-Reymond en 1881. (Brunauer, 1943)

1.2.1. Isotermas de adsorción

Al concepto fundamental en la ciencia de la adsorción se le conoce como *isoterma de adsorción*, este se refiere a la relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la presión o la concentración en la fase de bulto a una temperatura constante. Excepto por las mediciones en laboratorio, la isoterma de adsorción es la fuente principal de información de este proceso.

Para interpretar correctamente resultados de laboratorio se puede hacer uso de éstos modelos matemáticos de adsorción. Estos son derivados en estrecha relación con las suposiciones relacionadas con el modelo físico del sistema de adsorción. Generalmente los supuestos del modelo son resultado de la observación del fenómeno. Los resultados experimentales permiten la formulación de una hipótesis sobre naturaleza del proceso de adsorción. Esta hipótesis puede ser validada experimentalmente. Si esta no es descartada por experimentos continuos, puede ser escalada a una teoría y finalmente a una ecuación de adsorción apropiada.

En general, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención (o la liberación) de una sustancia de una fase acuosa a una fase sólida, a temperatura y pH constante.

Durante los últimos años, una amplia variedad de modelos de isotermas en equilibrio han sido desarrollados a partir de tres enfoques fundamentales. El primero es la cinética, que define a la adsorción en equilibrio como un estado de equilibrio dinámico, donde las tasas de adsorción y desorción son iguales. El segundo enfoque es la termodinámica, ésta puede proveer un marco teórico para derivar numerosos modelos de isotermas de adsorción. El último es la teoría de

potencial.

Los valores de los parámetros de cada isoterma caracterizan a un sistema adsorbente-adsorbato único. (Foo y Hameed, 2010)

Isoterma de Freundlich

Antes de 1914 no existía una teoría que permitiera la interpretación de ‘isotermas de adsorción’. La primera ecuación para representar el fenómeno de adsorción fue la isoterma de Freundlich, una relación empírica sin justificación teórica pero con un buen ajuste a ciertos sistemas de adsorción.

Isoterma de Langmuir

Langmuir (1918) fue el primer autor en presentar una teoría coherente de adsorción de un gas a una superficie sólida. Posteriormente, fue adaptada para sistemas líquidos sustituyendo la presión parcial del adsorbato gaseoso con la concentración en la fase líquida.

La adsorción de polímeros y surfactantes en rocas es compleja debido a las propiedades fisicoquímicas de las soluciones y de la roca y debido también a la naturaleza de la estructura del medio de la matriz rocosa. Sin embargo, la adsorción de soluciones en fase acuosa de una variedad de sustancias químicas incluyendo surfactantes y polímeros puede ser descrita con la isoterma en equilibrio de Langmuir.

En algunas ocasiones, estas sustancias pueden presentar adsorciones que son principalmente reguladas por una tasa o dependientes del tiempo (fuera del equilibrio) en lugar de ser instantáneas (en equilibrio). Langmuir propuso el modelo clásico para la adsorción fuera del equilibrio.

La ecuación de Langmuir inicialmente derivada de estudios cinéticos estaba basada en la suposición que en la superficie del adsorbente existe un número finito y energéticamente equivalente de sitios donde la adsorción se puede llevar a cabo, en cada uno de éstos una molécula de un gas ideal puede ser adsorbida. El enlace al sitio de adsorción puede ser químico o físico, pero lo suficientemente fuerte para prevenir el desplazamiento de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie.

Gráficamente se caracteriza por un *plateau*, que simboliza el punto de saturación, donde todos los sitios de adsorción se encuentran ocupados. (Do, 1998)

Realmente, los sitios activos están situados en la superficie del adsorbente y por ende, no se encuentran distribuidos homogéneamente en el sistema de adsorción.

Por primera vez, Langmuir introdujo un concepto claro de la adsorción monomolecular en superficies energéticamente homogéneas. Los parámetros constantes de la ecuación de Langmuir tienen un significado físico estricto (en contraste a los parámetros de la ecuación empírica de Freundlich). La ecuación de Langmuir describe relativamente bien la adsorción física (o química) en superficies sólidas con un tipo de centro activo de adsorción.

Langmuir intentó extender su enfoque teórico para tomar en cuenta la heterogeneidad del adsorbente sólido y el carácter multicapa de la adsorción, pero notó que una de las suposiciones fundamentales de su teoría que se refiere a la homogeneidad de la superficie adsorbente, no estaba justificada en varios casos, las superficies de la mayoría de los adsorbentes sólidos son energéticamente heterogéneas debido a que los sitios de adsorción están distribuidos sobre niveles energéticamente distintos.

Los estudios de adsorción de gases conducidos por I. Langmuir condujeron a la formulación de un tratado general de la cinética de las reacciones en superficie. Langmuir estableció que la catálisis en superficie es usualmente precedida por adsorción química, e interpretó la cinética de las reacciones en superficie en términos de su ecuación monocapa.

También señaló cómo la isoterma de adsorción puede ser utilizada para interpretar la cinética de una variedad de reacciones de superficie. Estas investigaciones en el campo de catálisis en superficie proporcionaron los antecedentes para estudios detallados que se desarrollan hasta a la fecha como resultado de la importancia industrial de la catálisis. En 1932 Langmuir fue condecorado con el Premio Nobel de química.

1.2.2. El fenómeno de adsorción como reacción

En medios porosos, el transporte de componentes no reactivos puede ser simulado utilizando modelos basados en la ecuación de transporte de solutos con advección-difusión. En los casos donde se presentan solutos reactivos, los flujos del transporte pueden depender de relaciones termodinámicas así como de la tasa y el alcance de las reacciones químicas. De este modo, las ecuaciones gobernantes del transporte de solutos deberán de incluir términos que consideren la transferencia a través de las fronteras de las fases y las transformaciones por reacciones homogéneas de los componentes disueltos.

Si las tasas de reacción son rápidas en relación a la tasa de transporte advectivo, entonces se puede suponer como una aproximación macroscópica que se tiene un equilibrio químico local a través del sistema de flujo. Ésta suposición de equilibrio local permite la simulación del transporte de componentes reactivos utilizando relaciones de equilibrio (isotermas) que pueden ser expresadas como ecuaciones algebraicas. Éstas en conjunto con las ecuaciones diferenciales parciales de balance de masa son suficientes para describir el transporte en el sistema.

En cambio, la simulación del transporte que presenta reacciones limitadas cinéticamente requiere del conocimiento de las constantes de las tasas correspondientes. La incorporación de las expresiones de tasa a la formulación de transporte genera ecuaciones diferenciales parciales adicionales.

Como las ecuaciones de equilibrio locales (por ejemplo, las isothermas de adsorción) son una aproximación, su uso bajo ciertas condiciones puede resultar en predicciones erróneas del comportamiento en el transporte. Estas deben ser aplicadas únicamente cuando la tasa del cambio de concentración respecto a las reacciones sea rápido en relación a la tasa de cambio de la concentración debido al flujo. Si las reacciones son insuficientemente rápidas como resultado de su cinética química o por limitaciones difusivas, la tasa de transporte predicha por las ecuaciones de balance local no será correcta.

Carnahan y Remer en 1984 demostraron que un modelo con ecuaciones de balance local subestima de manera importante el tamaño de una columna de soluto reactivo para la cual la tasa de sorción es limitada por una transferencia de masa fuera del equilibrio.

Valocchi en 1985 y Skopp en 1986 encontraron que en un gran número de estudios se presentaban desviaciones al utilizar las ecuaciones de balance local en el transporte a escala de laboratorio.

Whiffin y Bahren 1985 y Goltz y Roberts en 1986 sugirieron que los efectos fuera del equilibrio pudieran ser importantes en el transporte de contaminantes cercano a sitios de derrames o fugas.

Back y Hanshawen 1977 observaron que a una escala regional las desviaciones del equilibrio químico local pueden ser utilizadas para seguir y explicar la evolución química del agua subterránea.

La identificación de las condiciones bajo las que las suposiciones de equilibrio local son aplicables es importante para la selección entre los modelos cinéticos y los de equilibrio local.

James y Rubin (1979) observaron que la suposición de equilibrio local parecía aplicar mejor cuando el coeficiente de la dispersión hidrodinámica era del mismo orden de magnitud que el coeficiente de difusión molecular efectivo.

Relyea y Melnyk (1983) reportaron resultados de modelos para casos de transporte afectados por reacciones de sorción reversibles de primer orden. Estos dos estudios identificaron relaciones empíricas entre el enfoque de equilibrio local y valores de parámetros adimensionales que representan proporciones de un tiempo promedio de tránsito a un tiempo de reacción. (Bahr y Rubin, 1987)

Capítulo 2

Clasificación de los modelos de adsorción

2.1. Por el tipo de adsorción

La retención de una molécula de adsorbido por un adsorbente puede ser debida a dos causas:

- Adsorción física: Es una interacción débil, similar a la condensación.
- Adsorción química: Una interacción fuerte, también llamada adsorción de van der Waals.

2.2. Tipo de modelo

Existen distintas maneras de realizar predicciones del fenómeno de adsorción:

- Cinéticos: Los modelos de adsorción cinéticos representan el estado transitorio del proceso de adsorción. Estos requieren del conocimiento de las constantes de reacción.
- En equilibrio: Los modelos de adsorción equilibrio son representados mediante relaciones algebraicas. El estado en equilibrio representa un estado dinámico donde las tasa de los procesos de adsorción y desorción son iguales. Estos procesos suponen equilibrio termodinámico instantáneo en cada paso del tiempo.
- Estocásticos: Los modelos estocásticos de adsorción se elaboran mediante procesos de Markov en donde cada estado de este proceso es una fase del sistema, en transporte de fases múltiples estos modelos tienen la ventaja de ser más fáciles de resolver. (Lee, 2002)
- Moleculares: Los modelos moleculares de adsorción están basados en las teorías de densidad local cuántica funcional y de Hartree-Fock, los resultados de estos modelos permiten una perspectiva del comportamiento de los componentes a nivel atómico, su aplicación es limitada debida a los grandes requerimientos computacionales. (Dabrowski, 2001)

2.3. Por su escala

- Escala de poro: Los modelos de adsorción a escala de poro son útiles debido a que no se requiere un conocimiento previo de las propiedades efectivas del medio (coeficiente de difusión, tasas de reacción efectivas, área de la superficie). El modelado a escala de poro puede dar una noción de las distribuciones locales de los componentes y el efecto de la estructura del medio poroso en el transporte. (Ryan y Tartakovsky, 2010)
- Macroscópicos: En estos se utiliza el promedio de las propiedades microscópicas y se toma al medio como un continuo.
- Moleculares: En los modelos moleculares se puede representar el comportamiento de las moléculas y su interacción entre ellas y con el medio.

2.4. Tipo de Isotherma

- Lineal: La isoterma lineal distribuye linealmente la concentración de la fase líquida y sólida con la ayuda de un coeficiente de distribución (k_e).
- Freundlich: La isoterma de Freundlich es la primera relación que describe la adsorción no ideal y reversible y no está restringida a la formación de una monocapa. Históricamente, fue desarrollada para la adsorción de carbón animal, demostrando que la proporción del adsorbato a una masa dada de adsorbente no es constante a diferentes concentraciones de la solución. Bajo esta perspectiva, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios, donde los lugares con una energía de enlace más grande son ocupados antes, hasta que la energía de adsorción decrece exponencialmente frente a la conclusión del proceso de adsorción.
- Langmuir: En su formulación, la isoterma de Langmuir supone que la superficie es homogénea, esto significa que la energía de adsorción es constante sobre todos los sitios. La adsorción es localizada, los átomos o moléculas son adsorbidas en sitios definidos. Cada sitio puede acomodar solamente una molécula o átomo. Y adsorción en monocapa (la capa adsorbida tiene una molécula de grosor), y la adsorción puede ocurrir únicamente en un número finito (fijo) de sitios localizados que son idénticos y equivalentes y no presentan interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, aun en sitios adyacentes. En su derivación, las isotermas de Langmuir se refieren a adsorción homogénea, donde cada molécula posee entalpías y energía de activación constantes (todos los sitios poseen una misma afinidad por el adsorbato).

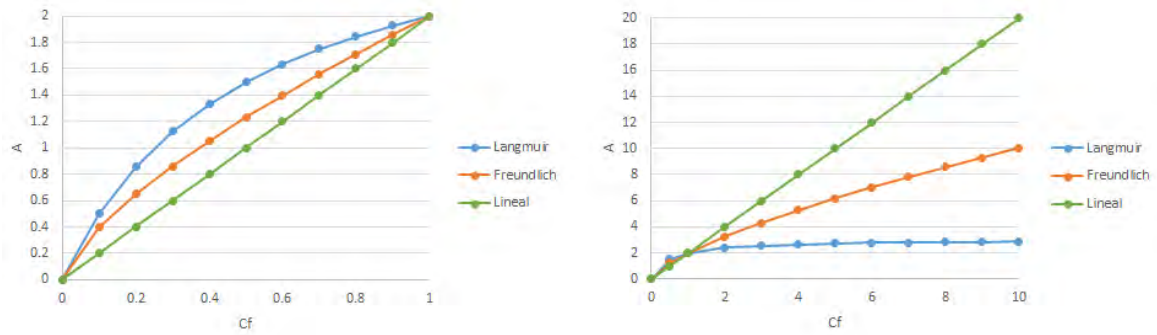


Figura 2.1: Las isothermas lineal, de Freundlich y de Langmuir para distintas concentraciones. Se puede observar que su comportamiento es similar a una concentración baja (gráfica izquierda) pero difiere a concentraciones más altas (gráfica derecha).

Capítulo 3

Metodología de la modelación matemática, numérica y computacional

Para auxiliar la toma de decisiones, se requiere una herramienta que pueda pronosticar la respuesta de un sistema dado a la implementación de un esquema propuesto. Este pronóstico toma la forma de distribuciones de variables en tiempo y espacio que describen el estado futuro del sistema analizado. Estas variables pueden referirse a la presión, carga, densidad, velocidad, concentración, temperatura, etc., para cada fase en el sistema y en algunos casos para un componente de una fase.

La herramienta que permite realizar estas predicciones es el *modelo*. Un modelo puede ser definido como una versión simplificada del sistema real que simula aproximadamente las respuestas de este.

Los sistemas geológicos en la naturaleza son altamente complejos en lo que respecta a la estructura geológica y a los procesos físicos que ocurren dentro de ellos. Con el fin de investigar estos sistemas, es necesario comprender los procesos naturales, su relación con la estructura geológica y su importancia relativa a las distintas escalas del problema.

Debido a la complejidad geométrica y al gran número de procesos físicos involucrados del sistema en la naturaleza, no es viable describir exactamente al sistema con gran detalle. La estructura del sistema y los procesos que ocurren dentro de este son por consiguiente representados por modelos conceptuales, diseñados para cumplir los requisitos de cierto tipo de problemas bajo una escala dada. Esto implica por ejemplo, la introducción de parámetros que representan las propiedades de los materiales y descripciones físicas de los procesos de flujo y transporte relevantes.

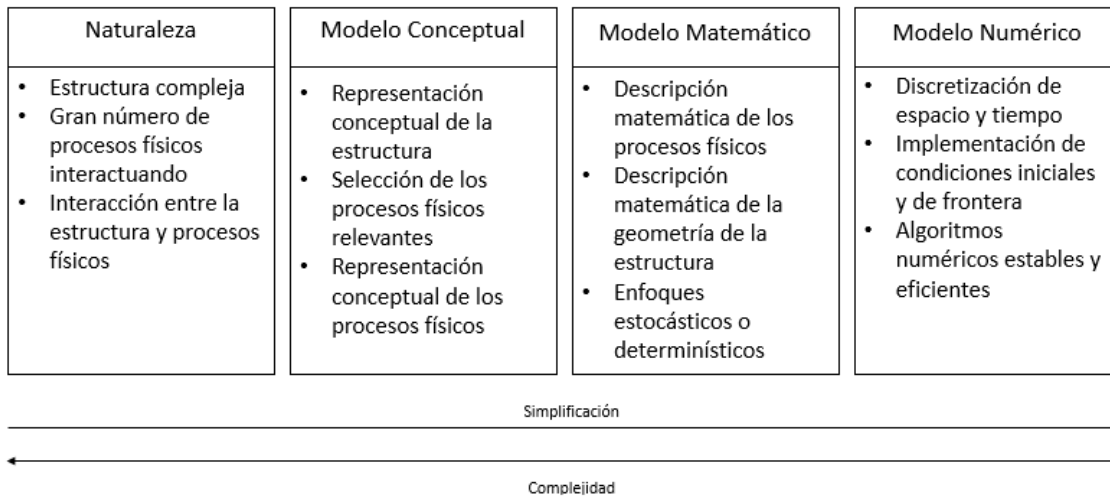


Figura 3.1: Proceso de transformación de un sistema natural complejo a un modelo numérico simplificado.

Con el fin de resolver un problema, una descripción matemática del modelo conceptual es requerida. Debido al grado de complejidad de este problema, las soluciones analíticas no son una opción. La solución numérica involucra la discretización en espacio y tiempo del problema y el uso de algoritmos numéricos eficientes y estables.

3.1. Proceso de modelación

El procedimiento general para predecir el comportamiento de un sistema es el *modelado*. En este proceso, se construyen modelos que se utilizan para predecir el comportamiento de un sistema. El modelo de un sistema es un sustituto cuyo comportamiento imita al del sistema. Generalmente se tienen dos tipos de modelos: los construidos físicamente y los matemáticos. Los más utilizados a la fecha son los modelos matemáticos, ya que son los más versátiles y de menor costo.

Formalmente el método requiere de cuatro etapas: la modelación conceptual, matemática, numérica y computacional.



Figura 3.2: Ciclo de vida de un modelo.

3.1.1. Modelación conceptual

El primer paso en el proceso de modelación y probablemente el más importante es la construcción de un *modelo conceptual* del sistema y su comportamiento. Este paso incluye una descripción verbal de la composición del sistema, el fenómeno físico que ocurre y los mecanismos que lo gobiernan, y las propiedades relevantes del medio en donde ocurren, todo con base en el producto requerido del modelo.

La descripción toma la forma de una serie de suposiciones seleccionadas subjetivamente por el modelador para expresar en palabras su entendimiento y aproximación del sistema real y los procesos ocurrientes dentro de este, con el objetivo de proveer la información requerida.

Por su cualidad de ser una versión subjetiva y simplificada del sistema real, no existen modelos únicos para un sistema poroso dado. Distintos conjuntos de suposiciones simplificadoras, cada uno adecuado para obtener la información requerida resultará en un modelo distinto.

Durante el planteamiento del modelo conceptual se establecen todas las hipótesis, supuestos, condiciones, alcances y limitaciones que debe satisfacer el modelo. En consecuencia, se definen cuales son las fases, componentes y propiedades sujetas a balance, así como las posibles relaciones de dependencia entre éstas.

3.1.2. Modelación matemática

El siguiente paso, la *modelación matemática* del problema, implica la representación del modelo conceptual en la forma de relaciones matemáticas. La solución del modelo matemático, una tarea que requiere un algoritmo apropiado, resulta en la predicción requerida.

En principio, los modelos matemáticos pueden ser planteados y resueltos a un nivel microscópico, en términos de valores de variables especificados en puntos dentro de cada una de las fases, sean sólidas o fluidas, que ocupan el dominio de un medio poroso. Por obvias razones este enfoque es poco práctico, ya que es imposible describir con detalle la geometría de las fronteras de las interfases, y observar y medir cantidades a este nivel. Por lo tanto, el modelo matemático de un problema de transporte es simplificado al transformarlo de un nivel microscópico, a uno macroscópico, o continuo, donde se formula en términos de variables medibles que son los promedios de las cantidades microscópicas.

La etapa de la modelación matemática consiste en obtener una descripción matemática del comportamiento del sistema a estudiar. En el presente trabajo se adoptó el enfoque sistemático para la modelación de los sistemas continuos, donde mediante ecuaciones de balance local, diferenciales parciales y de salto se describe el comportamiento de las propiedades intensivas en correspondencia con las propiedades extensivas de las ecuaciones de balance global. Esto se realiza para cada componente en cada fase, posteriormente, se especifican leyes constitutivas que estén ligadas con la naturaleza del problema, éstas relaciones permiten ligar las propiedades

intensivas de interés entre sí. Al sistema se le añaden tantas relaciones como sea necesario para que se encuentre determinado. Finalmente, el modelo se completa especificando condiciones iniciales y de frontera para que resulte bien planteado, y por ende con una solución única.

Para desarrollar los modelos matemáticos presentados en este trabajo, se utilizó el enfoque axiomático para la modelación de los sistemas continuos explicado con detalle en el apéndice I.

3.1.3. Modelación numérica

En la etapa de la *modelación numérica* se obtiene un modelo a partir del modelo matemático que pueda ser implementado en un programa de cómputo. Los modelos numéricos son versiones discretas de los modelos matemáticos, cuyas soluciones son aproximadas hasta cierto nivel de error pero a su vez deben de ser consistentes con la solución del modelo matemático.

Los métodos numéricos más utilizados para la discretización en espacio y tiempo de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales son de tres tipos; el método de diferencias finitas, el de elemento finito y el de volumen finito.

En el presente trabajo, el software utilizado para la solución de las ecuaciones diferenciales parciales que representan al sistema utiliza el método del elemento finito. La discretización realizada por el método se explica con más detalle en el apéndice II.

3.1.4. Modelación computacional

La *modelación computacional* es la etapa donde se traduce el modelo numérico a un lenguaje de programación para ser implementado en un sistema de cómputo específico. Son los resultados de este el producto final del proceso de modelación. Las ventajas de este modelo frente a los modelos físicos es que se pueden realizar distintas simulaciones fácilmente variando los parámetros de entrada del modelo.

3.1.5. Validación

La *validación* del modelo es la etapa donde se confirma que los resultados sean una buena aproximación del fenómeno en cuestión. Frecuentemente, esto se realiza mediante comparaciones entre los resultados del modelo computacional y soluciones semi-analíticas, estas son soluciones del modelo matemático realizadas con ciertas consideraciones como dominios infinitos o flujo en una dimensión. Otra manera de realizar una validación es mediante la comparación con resultados publicados o resultados de pruebas de laboratorio.

3.1.6. Aplicación

Se realiza un caso para estudiar el fenómeno específico de interés. Se proponen datos de entrada para resolver el modelo. El resultado del caso de estudio es la predicción del comportamiento del sistema bajo las condiciones supuestas.

Conclusión

Inevitablemente la transformación de un sistema de la naturaleza a un modelo conduce a simplificaciones del sistema real (fig. 3.1). Cuando los resultados de un modelo son interpretados, es imperativo tener presente que un modelo es solamente una aproximación de la naturaleza. Uno siempre de tener presentes las suposiciones, los conceptos utilizados y el grado de aproximación de la solución de un modelo específico con el fin de evaluar sus resultados correctamente. (Dietrich y Helmig, 2004)

Capítulo 4

Modelo de flujo monofásico a través de un medio poroso

4.1. Modelo conceptual

A continuación se describen los supuestos básicos del modelo:

4.1.1. Hipótesis generales del modelo

- Se considera una fase monocomponente fluyente y un medio poroso homogéneo.
- Fluido newtoniano.
- El fluido ocupa la totalidad del espacio poroso.
- Las ecuaciones que gobiernan el flujo están dadas por la *ley de conservación de masa*, la *ley de Darcy* y una *ecuación de estado*.
- Los flujos máscicos debidos a la dispersión y a la difusión no se consideran debido a su valor tan pequeño.
- La fase fluyente y el medio poroso son ligeramente compresibles.
- Flujo a condiciones isotérmicas.

4.2. Modelo matemático

Haciendo uso del enfoque axiomático para la modelación de sistemas continuos se derivan a continuación las ecuaciones que constituyen el modelo matemático.

4.2.1. Propiedades extensivas e intensivas

Al tener todo el espacio físico disponible saturado con un fluido, la propiedad extensiva es su masa y su propiedad intensiva asociada es el producto de la densidad del fluido con la porosidad del medio.

$$M_f(t) = \int_{B(t)} \rho_f(\bar{x}, t) \phi(\bar{x}, t) d\bar{x} \quad (4.1)$$

4.2.2. Ecuaciones de balance de masa

Ecuación de balance global

Al no existir una fuente o difusión en el flujo, el cambio de la cantidad de masa en el tiempo es nulo.

$$\frac{d}{dt} M_f(t) = \int_{B(t)} g_f(\bar{x}, t) d\bar{x} + \int_{\partial B(t)} \bar{\tau}_f(\bar{x}, t) \cdot \bar{n} d\bar{x} = 0 \quad (4.2)$$

Ecuación de balance local

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \bar{v}_f \phi) = \nabla \cdot \bar{\tau}_f + g_f \quad (4.3)$$

La velocidad en el medio poroso se define como $\bar{u} = \bar{v} \phi$ y se le conoce como velocidad de Darcy, sustituyendo esto en la ecuación (5.3), resulta:

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \bar{u}_f) = \nabla \cdot \bar{\tau}_f + g_f \quad (4.4)$$

La difusión de la masa se considera insignificante ($\bar{\tau} = 0$), además se trata de un fluido conservativo, en donde no se crea, ni se destruye la masa del fluido ($g_f = 0$). Finalmente:

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho_f \bar{u}_f) \quad (4.5)$$

4.2.3. Ecuaciones de estado

La compresibilidad del fluido es la relación entre el cambio de densidad del fluido con el de presión del sistema y se expresa como:

$$\mathbb{C}_f = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \quad (4.6)$$

La compresibilidad de la roca se refiere al cambio de la porosidad con la presión y se define como:

$$\mathbb{C}_r = \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial p} \quad (4.7)$$

Finalmente, la compresibilidad total es la suma de todas las compresibilidades del sistema, en este caso:

$$\mathbb{C}_t = \mathbb{C}_f + \mathbb{C}_r \quad (4.8)$$

Velocidad

Velocidad de Darcy (Darcy, 1856), fue derivada empíricamente e indica la relación lineal entre la velocidad del fluido en relación con el sólido y el gradiente de presión de cabeza :

$$\bar{u} = -\frac{\bar{k}}{\mu}(\nabla p + \rho_f g \nabla z) \quad (4.9)$$

Desarrollo

Partiendo de la ecuación (4.5), sustituyendo la velocidad de Darcy (4.9) y derivando del lado izquierdo:

$$\phi \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \rho_f \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\frac{\rho_f \bar{k}}{\mu}(\nabla p + \rho_f g \nabla z) \right) \quad (4.10)$$

Al ρ y ϕ ser funciones de la presión, podemos reescribir la parte izquierda de la ecuación. En seguida agrupamos términos semejantes y se sustituye la compresibilidad total (4.8):

$$\phi \frac{\partial \rho_f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \rho_f \frac{\partial \phi}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial p} \phi + \frac{\partial \phi}{\partial p} \rho_f \right) = (\mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t}$$

Obteniendo la ecuación básica para describir el flujo de un fluido ligeramente compresible en un medio poroso:

$$(\mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\frac{\rho_f \bar{k}}{\mu}(\nabla p + \rho_f g \nabla z) \right) \quad (4.11)$$

Generalización para distintas dimensiones

Para utilizar la misma ecuación diferencial para flujo en cualquier número de dimensiones se define una función α como ‘factor geométrico’ y se describe como sigue:

$$\text{una dimensión : } \alpha(x, y, z) = A(x) \quad (4.12)$$

$$\text{dos dimensiones : } \alpha(x, y, z) = H(x, y) \quad (4.13)$$

$$\text{tres dimensiones : } \alpha(x, y, z) = 1 \quad (4.14)$$

Peaceman (1977)

Aplicando este concepto a la ecuación 4.11, resulta:

$$(\alpha \mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\frac{\alpha \rho_f \bar{k}}{\mu}(\nabla p + \rho_f g \nabla z) \right) \quad (4.15)$$

Siendo este último, el modelo de flujo monofásico a través de un medio poroso.

4.3. Modelo numérico

A partir del sistema resultante de ecuaciones diferenciales parciales con condiciones iniciales y de frontera se aplican los siguientes métodos:

- Para las derivadas temporales, se usó una discretización de segundo orden de diferencias finitas posteriores, resultando en un esquema totalmente implícito en el tiempo.
- Para el resto de los operadores diferenciales, en cuanto a las derivadas en el espacio, se aplicó una discretización estándar tipo Galerkin de elemento finito, donde los polinomios cuadráticos de Lagrange fueron usados como funciones base y de peso (para más información del método, referirse al apéndice II).
- Para la solución del sistema algebraico de ecuaciones resultante, se utilizó una variante del método directo LU para matrices ralas y no simétricas.

4.4. Modelo computacional

4.4.1. Geometría

Dominio

El dominio de definición del modelo computacional es un cilindro de diámetro d y altura h con eje longitudinal paralelo a z .

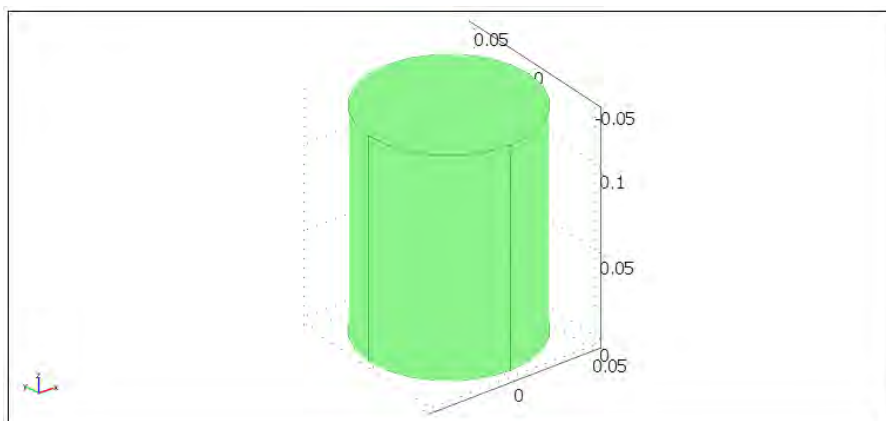


Figura 4.1: Dominio del modelo computacional.

Mallado

Se utiliza un mallado regular de elementos tetraédricos de tipo Lagrange cuadráticos.

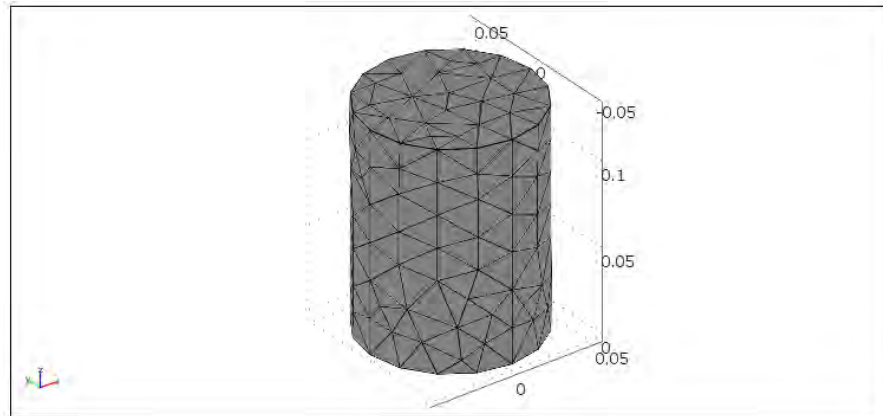


Figura 4.2: Mallado del dominio computacional.

Fronteras

A continuación se presentan las fronteras del dominio con la indexación convenida por COMSOL. De las seis fronteras del dominio, se propone una frontera de entrada, una de salida y cuatro fronteras impermeables:

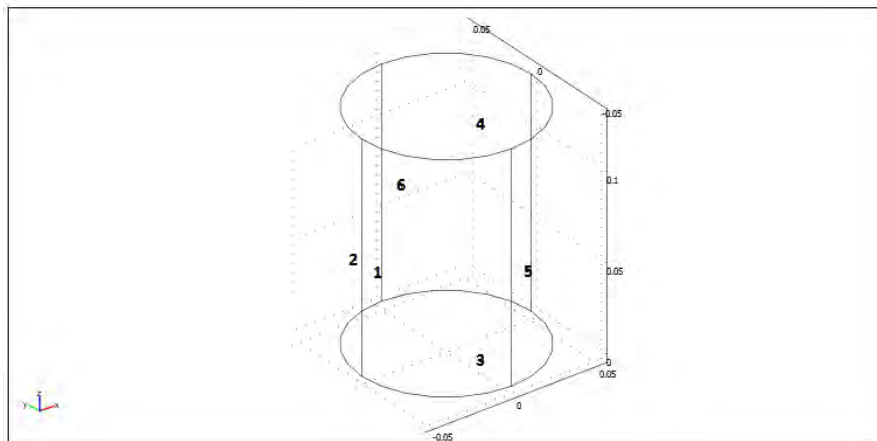


Figura 4.3: Fronteras del dominio computacional. Las fronteras 1, 2, 5, 6 son impermeables; la frontera 3 es de entrada y la 4 de salida.

4.4.2. Implementación en COMSOL

Modelo de flujo

Para la implementar computacionalmente el modelo matemático propuesto:

$$(\mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{\rho_f \bar{k}}{\mu} (\nabla p + \rho_f g \nabla z) \right) = 0 \quad (4.16)$$

Se utiliza el modo PDE, Coefficient Form de COMSOL que tiene la siguiente notación:

$$e_a \frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \mathbf{p} - \alpha \mathbf{p} + \gamma) + a \mathbf{p} + \beta \cdot \nabla \mathbf{p} = f \quad (4.17)$$

Y se le asignan los siguientes valores para representar la ecuación anterior:

$$d_a = \mathbb{C}_t \phi, \quad c = \begin{pmatrix} k/\mu & 0 & 0 \\ 0 & k/\mu & 0 \\ 0 & 0 & k/\mu \end{pmatrix}$$

$$\gamma = \left(\frac{-k}{\mu} \rho_f \cdot g \cdot d(D, x) \quad \frac{-k}{\mu} \rho_f \cdot g \cdot d(D, y) \quad \frac{-k}{\mu} \rho_f \cdot g \cdot d(D, z) \right)$$

Donde D representa la dirección (x,y,z) en la que actúa la gravedad.

Condiciones iniciales y de frontera

- Condiciones iniciales: Se utiliza la presión inicial para dotarle de una solución al modelo.

$$p(t_0) = p_i \quad (4.18)$$

- Condiciones de frontera

- Fronteras impermeables: Las fronteras 1, 2, 5 y 6 de la figura 4.3 son de no flujo, por consiguiente se utilizan las condiciones de frontera de Neumann que el software representa de la siguiente manera:

$$n \cdot (c \nabla \mathbf{p} + a \mathbf{p} - \gamma) + q \mathbf{p} = g \quad (4.19)$$

Donde a q y a g se le asigna cero como valor.

- Frontera de entrada: Para representar el flujo de entrada por la frontera 3 es utilizada la condición de Neumann y se le asigna al coeficiente g la velocidad de entrada v_e .
- Frontera de salida: A la frontera de salida 4 se le asigna una frontera tipo Dirichlet:

$$h \mathbf{p} = r \quad (4.20)$$

Y se le asignan los valores de $h = 1$ y $r = p_s$ a los coeficientes.

Expresiones adicionales: La velocidad de Darcy

Para realizar el cálculo de la velocidad del fluido en el medio poroso se añaden las siguientes expresiones escalares al modelo:

$$u = -\frac{k}{\mu}px, \quad v = -\frac{k}{\mu}py, \quad w = -\frac{k}{\mu}pz \quad (4.21)$$

Donde px, py y pz son las derivadas de la presión en las direcciones x, y, z respectivamente.

4.5. Validación del modelo

Con el fin de tener un referente para comprobar la fiabilidad del modelo de flujo monofásico propuesto anteriormente, se desarrolla una aproximación analítica a partir de la ecuación (4.15) tomando las siguientes consideraciones:

El sistema se desarrolla en coordenadas cilíndricas (r, θ, x_3) y se supone un yacimiento de radio infinito e isotrópico ($\bar{k} = k\bar{I}$), homogéneo verticalmente. Desarrollando la ecuación se obtiene:

$$\begin{aligned} (\mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{r \rho_f k}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial r} - \rho_f \gamma \frac{\partial z}{\partial r} \right) \right] \\ + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\rho_f k}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} - \rho_f \gamma \frac{\partial z}{\partial \theta} \right) \right] &+ \frac{\partial}{\partial x_3} \left[\frac{\rho k}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x_3} - \rho_f \gamma \frac{\partial z}{\partial x_3} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

Suponiendo un propiedades de la roca y fluido constantes e ignorando los efectos gravitacionales, la ecuación anterior se reduce a:

$$(\mathbb{C}_t \rho_f \phi) \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (4.23)$$

Donde la presión p es función únicamente de r y t , con esto, podemos asumir que el flujo es unidimensional en dirección radial. Para obtener la solución a esta ecuación se propone el siguiente conjunto de condiciones:

- Condiciones Iniciales

$$p(r, 0) = p_i \quad r \in [0, \infty) \quad (4.24)$$

- Condiciones de Frontera

$$\begin{aligned} p(r, t) &= p_i && \text{cuando } r \rightarrow \infty, t = 0 \\ r \frac{\partial p}{\partial r} &= \frac{q\mu}{2\pi kH} && \text{cuando } r \rightarrow \infty, t > 0 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Desarrollando la ecuación (4.23) e introduciendo el término $A = \frac{k}{\phi\mu c_t}$

$$\frac{1}{A} \frac{\partial p}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (4.26)$$

Para resolver la ecuación (4.26) se introduce el *cambio de variable de Boltzmann*.

$$\xi = \frac{r^2}{4tA} \quad \frac{d\xi}{dr} = \frac{r}{2tA} \quad \frac{d\xi}{dt} = -\frac{r^2}{4t^2A} \quad (4.27)$$

y:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial r} &= \frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} = \frac{r}{2tA} \frac{\partial p}{\partial \xi} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{r}{2tA} \right) = \frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{2tA} \right) + \frac{r}{2tA} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} = \frac{1}{2tA} \frac{\partial p}{\partial \xi} + \frac{r}{2tA} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} \right) = \frac{d^2 p}{d\xi^2} \left(\frac{r}{2tA} \right)^2 + \frac{dp}{d\xi} \frac{1}{2tA} \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{dp}{d\xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{-r^2}{4t^2A} \frac{dp}{d\xi}$$

Introduciendo los términos desarrollados en (4.28) en la ecuación (4.26) y sustituyendo con el cambio de variable (4.27).

$$\xi \frac{d^2 p}{d\xi^2} + (1 + \xi) \frac{dp}{d\xi} = 0 \quad (4.30)$$

Definiendo el cambio de variable $u = \frac{dp}{d\xi}$ y separando los términos:

$$\frac{du}{u} = -\frac{(1 + \xi)}{\xi} \quad (4.31)$$

Proponiendo un tercer cambio de variable para el lado derecho de la ecuación $m = 1 + \xi$:

$$\begin{aligned} \int \frac{du}{u} dy &= - \int \frac{(1 + \xi)}{\xi} d\xi \\ \log(u) + c_1 &= - \int \frac{m}{m-1} dm \\ \log(u) + c_1 &= - \left[\int \frac{m-1}{m-1} dm + \int \frac{1}{m-1} dm \right] \\ \log(u) + c_1 &= -m - \log(m-1) + c_2 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Sustituyendo por las variables originales:

$$\log \left(\frac{dp}{d\xi} \right) = -\xi - \log(\xi) + c \quad (4.33)$$

Aplicando la función exponencial para despejar:

$$\frac{dp}{d\xi} = \frac{c}{\xi} e^{-\xi} \quad (4.34)$$

Sustituyendo con las condiciones de frontera (4.25)

$$\frac{dp}{d\xi} = \frac{q\mu}{4\pi kH} \frac{e^{-\xi}}{\xi} \quad (4.35)$$

Nótese que:

$$\begin{aligned} p &= p_0 && \text{cuando } y = \infty, t = 0 \\ p &= p(r, t) && \text{cuando } y = \frac{r^2}{4tA}, t > 0 \end{aligned}$$

Integrando la ecuación (4.35) para todo $t \geq 0$:

$$p(r, t) = p_0 - \frac{q\mu}{4\pi kH} \int_{\frac{r^2}{4tA}}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi \quad (4.36)$$

La función $\int_{\frac{r^2}{4tA}}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$ es conocida como la integral exponencial, y se puede reescribir como:

$$\int_{\frac{r^2}{4tA}}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi = -E_i\left(-\frac{r^2}{4tA}\right) = -E_i(-\xi) \quad (4.37)$$

Por consiguiente, la presión para cualquier r es:

$$p(r, t) = p_0 - \frac{q\mu}{4\pi kH} E_i\left(-\frac{r^2}{4tA}\right) \quad \text{cuando } t > 0 \quad (4.38)$$

Una aproximación para facilitar el cálculo de la integral exponencial es:

$$E_i\left(-\frac{r^2}{4tA}\right) = -\ln\left(\frac{2.25tA}{r^2}\right) \quad \text{cuando } \frac{r^2}{4tA} < 0.01 \quad (4.39)$$

$$p(r, t) \approx p_0 - \frac{q\mu}{4\pi kH} \ln\left(\frac{2.25tA}{r^2}\right) \quad (4.40)$$

Se utiliza esta ecuación para el cálculo de la presión en el pozo, porque en $r = r_w$, $r^2/4tA$ es pequeño, y en pocos segundos $r^2/4tA < 0.01$.

$$p_w(t) = p_0 - \frac{q\mu}{4\pi kH} \ln\left(\frac{2.25tk}{\phi\mu c_t r_w^2}\right) \quad (4.41)$$

4.5.1. Comparación de la solución semianalítica con el modelo propuesto para flujo monofásico

Con la finalidad de validar el modelo propuesto para flujo monofásico en un medio poroso, se comparan los resultados de este con los de la ecuación analítica, utilizando los siguientes datos.

Dominio

El dominio del modelo computacional es un yacimiento cuadrado con longitud de lado l y un pozo en su centro geométrico. Se utilizó una malla de elementos triangulares en 2D.



Figura 4.4: Dominio del modelo computacional para la validación.

Mallado

Se realizan distintos mallados del dominio y se analiza su convergencia con la solución semianalítica.

Fronteras

A continuación se muestran las fronteras del dominio indexadas por COMSOL.

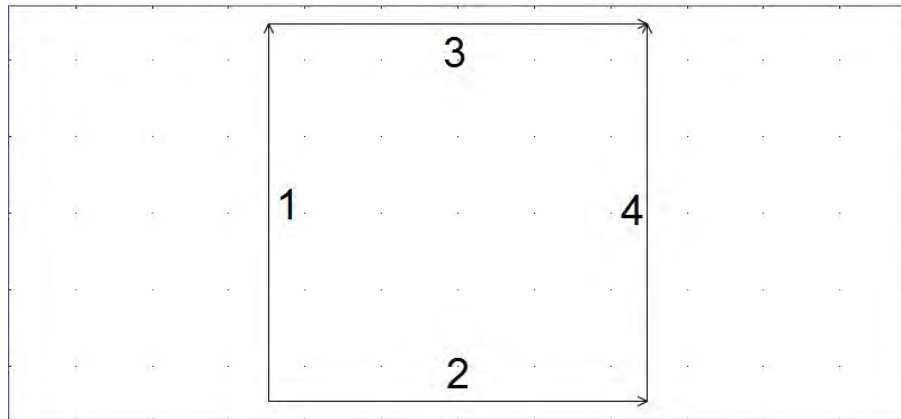


Figura 4.5: Fronteras del dominio computacional para la validación del modelo.

Condiciones

- Condiciones iniciales: Se utiliza la presión inicial para dotarle de una solución al modelo.

$$\mathbf{p}(t_0) = p_i \quad (4.42)$$

- Condiciones de frontera: Las cuatro fronteras (1,2,3,4) de la figura son de no flujo, por consiguiente se utilizan las condiciones de frontera de Neumann que el software representa de la siguiente manera:

$$n \cdot (c \nabla \mathbf{p} + a\mathbf{p} - \gamma) + q\mathbf{p} = g \quad (4.43)$$

Donde a q y a g se le asigna cero como valor.

Representación del gasto de un pozo

Para tomar en cuenta el gasto volumétrico de aceite de un pozo productor, se coloca un punto, en este caso en $(0,0,0)$ y en el término débil de este se indica $-test(p) * q_e$, donde el signo negativo representa la producción y q_e el gasto a condiciones estándar.

Parámetros a utilizar

Se utilizan los valores para un yacimiento hipotético propuestos por Chen (2006).

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
q_o	Gasto de aceite	300	STB/d
μ_o	Viscosidad del aceite	1.06	cp
k	Permeabilidad	300	mD
H	Espesor del yacimiento	100	ft
C_o	Compresibilidad del aceite	0.00001	1/psi
C_r	Compresibilidad de la roca	0.000004	1/psi
ϕ	Porosidad	0.2	1
p_i	Presión inicial	3600	psi
p_b	Presión en el punto de burbuja	2000	psi
B_{o_b}	Factor de volumen del aceite en pb	1.063	1
r_w	Radio del pozo	0.1875	ft

Cuadro 4.1: Parámetros utilizados en la validación del modelo.

Utilizando estos parámetros, se realizan las siguientes operaciones:

$$B_o = B_{o_b}(1 - c_o(p_0 - p_b)) = 1.045992 \quad (4.44)$$

$$C_t = C_o + C_r = 0.000014 \text{ [psi}^{-1}\text{]} \quad (4.45)$$

$$q_o@c.e. = q_o * B_o = 313.7976 \text{ [STB/d]} \quad (4.46)$$

Para facilitar el cálculo de la ecuación analítica se realizan conversiones de las unidades propuestas al sistema internacional.

Parametro	Valor	Unidades
q_o	0.00057743	m^3/s
μ_o	0.00106	$Pa \cdot s$
k	2.9608E-13	m^2
H	30.48	m
C_t	2.0305E-09	$1/Pa$
p_0	24821126.2	Pa
p_b	13789514.6	Pa
r_w	0.05715	m
r_e	8.53977585	m

Cuadro 4.2: Conversión de parámetros al sistema internacional.

Sustituyendo estos parámetros en la ecuación (4.41) y dividiendo el lado derecho de la ecuación para obtener el resultado en psi:

$$p_w(t) = 3600 - 0.782808 \cdot \ln(473.8163 \cdot t) \quad (4.47)$$

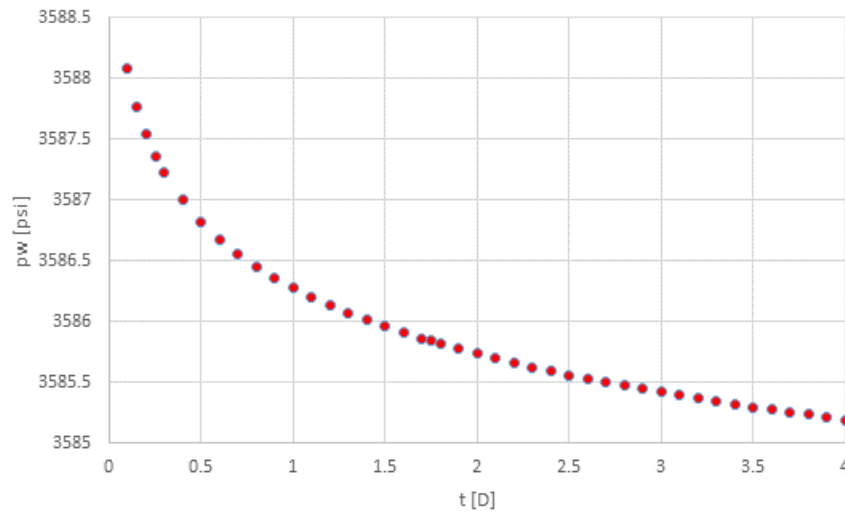


Figura 4.6: Solución semi-analítica de la caída de presión en r_w con los datos propuestos.

4.5.2. Comparación de las soluciones

Se realizaron simulaciones variando la densidad del mallado y las soluciones de estas fueron comparadas con la ecuación semianalítica presentada previamente. Los casos simulados se presentan a continuación:

	No de E	G de libertad	T de solución	Descripción
1	270	581	0.1 [s]	Mallado grueso
2	4,320	8,801	1.68 [s]	Mallado fino
3	69,120	138,881	44.7 [s]	Mallado mas fino
4	321,772	643,525	13.8 [min]	Refinamiento local

Cuadro 4.3: En esta tabla se muestran los casos propuestos con el número de elementos del mallado, los grados de libertad del problema y el tiempo que le tomó al software resolverlo.

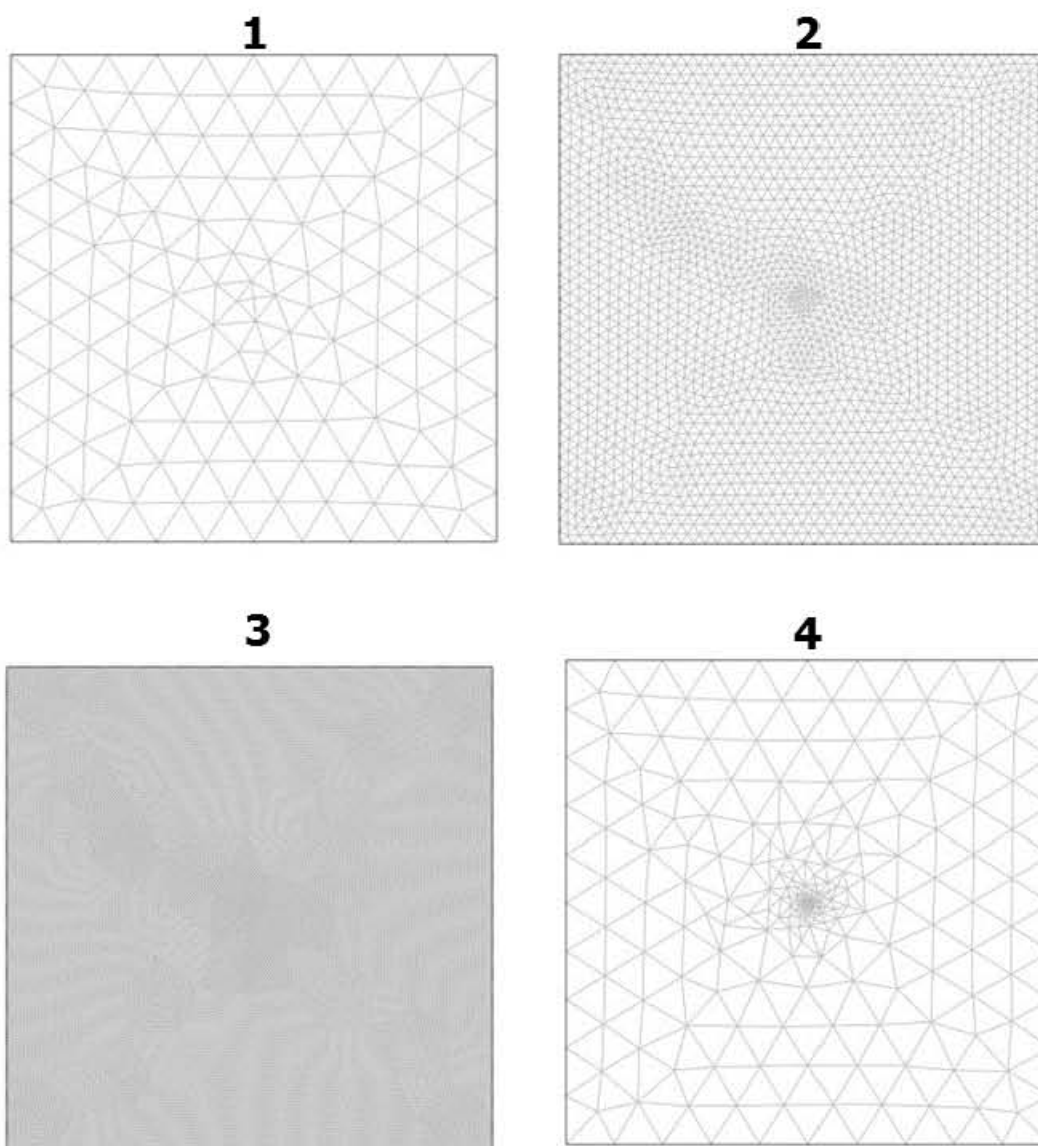


Figura 4.7: Mallado de los 4 casos propuestos para la validación del modelo de flujo.

Caso:		Ec A	(1)	(2)	(3)	(4)
t [día]	t [s]	p [psi]	p [psi]	p [psi]	p [psi]	p [psi]
0.0	0	3600	3600	3600	3600	3600
0.4	34560	3587.00	3594.61	3592.40	3590.28	3587.13
0.8	69120	3586.45	3594.05	3591.83	3589.72	3586.59
1.2	103680	3586.14	3593.71	3591.50	3589.38	3586.21
1.6	138240	3585.91	3593.47	3591.26	3589.14	3585.97
2.0	172800	3585.74	3593.28	3591.07	3588.96	3585.79
2.4	207360	3585.59	3593.14	3590.92	3588.81	3585.64
2.8	241920	3585.47	3593.01	3590.80	3588.68	3585.51
3.2	276480	3585.37	3592.90	3590.69	3588.57	3585.41
3.6	311040	3585.28	3592.81	3590.60	3588.48	3585.31
4.0	345600	3585.19	3592.72	3590.51	3588.39	3585.23
Error Máximo:			7.61	13.00	3.29	0.13
Error Promedio:			7.56	6.29	3.23	0.06

Cuadro 4.4: Resultados de las simulaciones de los casos propuestos, se obtuvo el error al promediar el valor absoluto de la diferencia entre el caso y la ecuación analítica para cada paso de tiempo, se puede apreciar que entre más fino sea el mallado cerca a r_w mejor converge la solución.

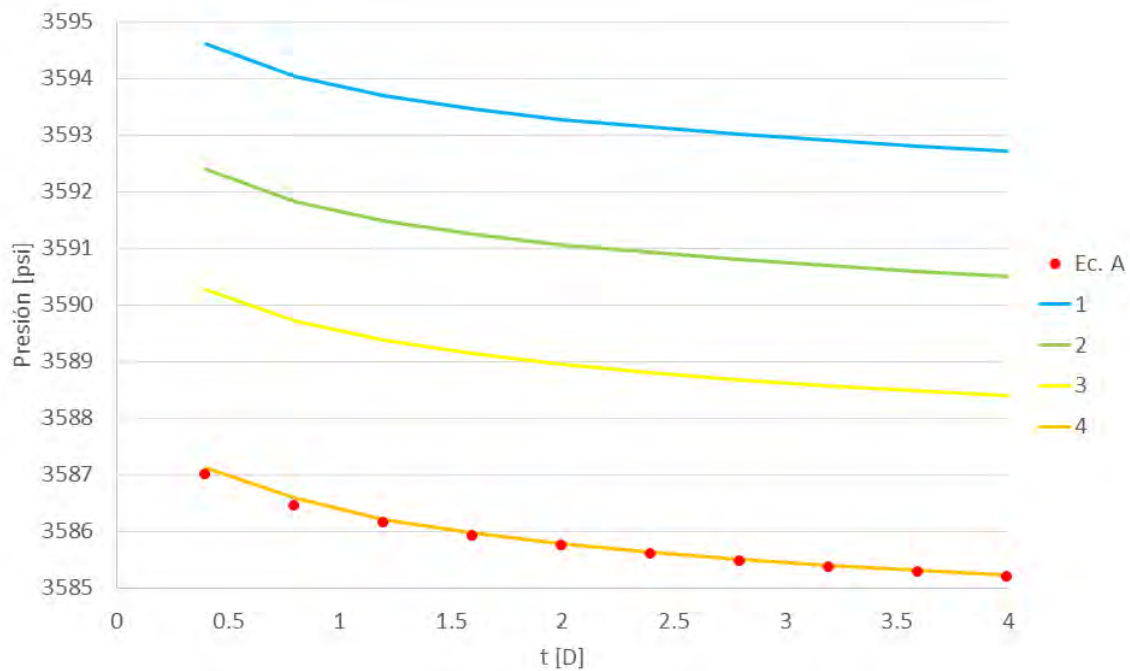


Figura 4.8: Comparación de las caídas de presión en r_w de los casos propuestos y de la solución analítica. Se puede observar que entre más refinada esté la malla en el radio del pozo la solución converge mejor con la solución analítica.

4.6. Caso de estudio

Los datos utilizados en el presente caso de estudio fueron tomados del Reporte Técnico del proyecto D.00417: Recuperación Mejorada de Hidrocarburos Vía Microbiana (Díaz Viera *et al.*, 2014), del caso de estudio DP1 efectuado en un núcleo de Berea con aceite y cultivo microbiano del campo Agua Fría. Se utilizaron los datos de la geometría del núcleo y porosidad correspondientes a la etapa de recuperación secundaria.

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
Geometría			
L	Longitud del núcleo	13	cm
d	Diámetro del núcleo	4	in
ϕ	Porosidad	19.78	
em	Elementos de la malla	1159	elementos
Flujo			
p_i	Presión inicial	3600	psi
k	Permeabilidad	300	mD
μ	Viscosidad del fluido	1.06	cp
C_t	Compresibilidad total	0.000014	1/psi
v_e	Velocidad de entrada	1.71E-07	m/s
p_s	Presión de salida	3600	psi
p_s	Aceleración gravitacional	9.81	m/s ²
D	Dirección gravitatoria	z	m
Solucionador			
t	Tiempo	10	h
Δt	Paso del tiempo	1	h

Cuadro 4.5: Parámetros para el caso de estudio de flujo monofásico.

4.6.1. Resultados

A partir de la simulación de los casos propuestos se obtiene el siguiente perfil de caída de presión en la frontera de salida del dominio, a partir de esta, se calcula velocidad respectiva.

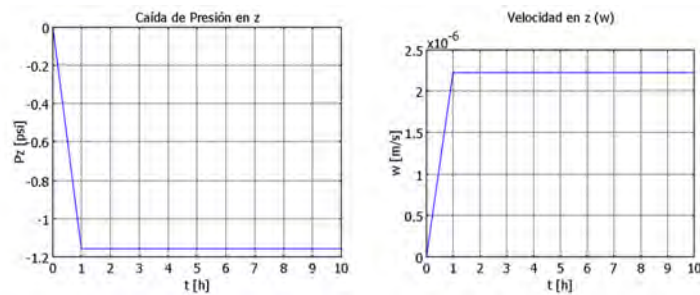


Figura 4.9: Caída de presión y velocidad en el eje z, en el punto (0, 0, 0.13[cm]).

Las caídas de presión en las direcciones x, y son muy pequeñas y por ende, sus velocidades son despreciables.

Capítulo 5

Modelo de transporte de una componente a través de un medio poroso

La distribución de la concentración de una sustancia reactiva transportada a través de un medio poroso está controlada principalmente por advección, dispersión mecánica, difusión molecular, reacciones químicas que se presentan entre la superficie sólida y el soluto (adsorción, desorción e intercambio iónico) y reacciones químicas dentro de la solución (precipitación, disolución, reacciones redox y decaimiento).

Las dos características principales de un medio poroso son el espacio vacío ocupado por una o más fases fluidas y la matriz sólida distribuida por todo el medio poroso. Bear y Verrujit (1990)

5.1. Modelo conceptual

A continuación se presenta el desarrollo del modelo de transporte propuesto:

5.1.1. Hipótesis generales del modelo

- Se considera una fase fluida f y una fase sólida inmóvil r .
- La fase fluida transporta a un componente i disuelto.
- El transporte se realiza con ayuda de procesos de advección y difusión.
- No se consideran cambios de fase.
- El sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

5.1.2. Procesos de transporte

Para el desarrollo del presente modelo, se consideran dos tipos de procesos de transporte:

Advección

La advección se refiere al mecanismo de transporte mediante el flujo de fluidos, esto ocurre siempre que la velocidad de la partícula es distinta de cero. Este proceso se debe al hecho de que la sustancia disuelta es conducida por el movimiento del fluido.

Difusión

La difusión se refiere al transporte relacionado a la acción de movimientos aleatorios (*Brownianos*) de las partículas. Generalmente la difusión tiende a suavizar la distribución espacial de la concentración con el paso del tiempo.

5.2. Modelo matemático

5.2.1. Balance de masa de una componente i en una fase fluida f

Propiedades Extensivas e Intensivas

La propiedad extensiva de la masa del componente i (M_i), en la fase fluida se puede expresar con su propiedad intensiva asociada como sigue:

$$M_f^i(t) = \int_{B(t)} \phi S_f c_f^i d\bar{x} \quad (5.1)$$

Donde ϕ es la porosidad del medio rocoso, S_f es la saturación de la fase fluida y c_f^i es la concentración del componente i en la fase fluida (Esta se define como la masa del soluto por unidad de volumen del fluido).

Ecuación de Balance Global

Partiendo de la hipótesis básica para la formulación de las ecuaciones de balance de las propiedades extensivas en la teoría de los sistemas continuos, se puede enunciar que: *cualquier variación en la propiedad extensiva proviene de lo generado/destruido dentro del cuerpo o lo que ingresa/abandona por su frontera*. La expresión matemática de este enunciado es:

$$\frac{d}{dt} M_f^i(t) = \int_{B(t)} g_f^i(\bar{x}, t) d\bar{x} + \int_{\partial B(t)} \bar{\tau}_f^i(\bar{x}, t) \cdot \bar{n} d\bar{x} \quad (5.2)$$

Donde $g(\bar{x}, t)$ es lo que se genera/destruye dentro del cuerpo $B(t)$ y $\bar{\tau}(\bar{x}, t)$ es lo que entra/sale a través de la frontera $\partial B(t)$.

Ecuación de Balance Local

Habiendo establecido la relación anterior se plantea la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial(\phi S_f c_f^i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}_f \phi S_f c_f^i) = g_f^i + \nabla \cdot \bar{\tau}_f^i \quad (5.3)$$

Siendo esta la ecuación que gobierna el transporte del soluto en el medio poroso. Donde \bar{v}_f es la velocidad del fluido.

La velocidad en el medio poroso se define como $\bar{u} = \bar{v}_f \phi$ y se le conoce como velocidad de Darcy, sustituyendo esto en la ecuación (5.3), resulta:

$$\frac{\partial(\phi S_f c_f^i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u}_f S_f c_f^i) = g_f^i + \nabla \cdot \bar{\tau}_f^i \quad (5.4)$$

Donde $\bar{\tau}$, en presencia de la difusión molecular se representa como una función lineal del gradiente de la concentración del soluto multiplicada por el tensor de dispersión hidrodinámica y la porosidad (Primera Ley de Fick):

$$\bar{\tau}_f^i(\bar{x}, t) = \phi S_f \bar{\bar{D}} \cdot \nabla c_f^i \quad (5.5)$$

Donde $\bar{\bar{D}}$ es una matriz llamada *tensor de dispersión hidrodinámica* la cual es simétrica y no negativa.

En el transporte de fluidos en medios porosos, la matriz de dispersión hidrodinámica se compone de dos procesos difusivos. Este tensor denota la propagación resultante de estos los siguientes dos procesos a escala microscópica:

- La difusión molecular, debida a los movimientos aleatorios realizados por las moléculas de la solución resultado de la colisión entre ellas. Este produce un flujo de soluto adicional proporcional al gradiente de concentración. El flujo tiende a equalizar la concentración del soluto a través de los poros, por ende intensifica el componente transversal de la dispersión mecánica a nivel microscópico. Este es el fenómeno que explica la dispersión transversal observada. La difusión molecular puede llevarse a cabo por si sola en la ausencia de movimiento.

$$\bar{\bar{D}}_M = D_d \tau \delta \quad (5.6)$$

Donde D_d representa al coeficiente de difusión del soluto en el fluido, $\delta_{i,j}$ es la función delta de Kronecker y τ a la tortuosidad, que depende de la estructura de la matriz rocosa, es representada con un número real menor a 1.

- La dispersión mecánica causada por el carácter aleatorio del medio poroso. Esta se refiere de el proceso de mezcla y propagación debido a las variaciones de velocidad dentro este medio, resultado de las distintas tasas a las que se mueve el soluto a nivel microscópico.

$$\bar{\bar{D}}_m = \alpha_T |\bar{v}| \delta_{i,j} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|\bar{v}|} \quad (5.7)$$

A α_L y α_T se les conoce como los coeficientes de dispersión mecánica longitudinal y transversal. La dispersión mecánica ocurre únicamente cuando el fluido se encuentra en movimiento.

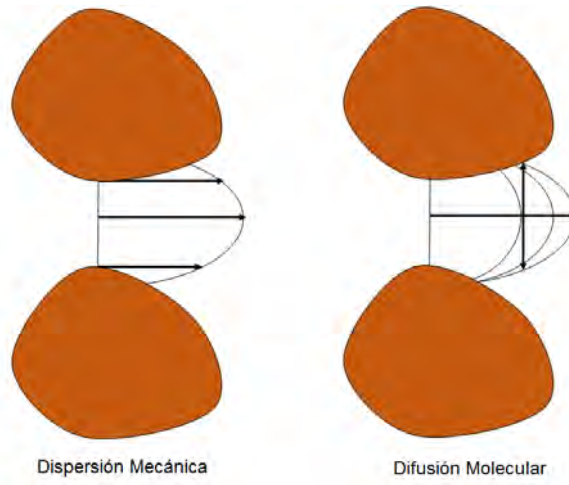


Figura 5.1: Propagación de la concentración debida a los dos fenómenos.

Por consiguiente:

$$\bar{\bar{D}} = \bar{\bar{D}}_m + \bar{\bar{D}}_M \quad (5.8)$$

Donde $\bar{\bar{D}}$ representa al tensor de dispersión hidrodinámica, $\bar{\bar{D}}_m$ el tensor de difusión molecular y $\bar{\bar{D}}_M$ al tensor de dispersión mecánica.

Nota: A velocidades de flujo bajas, la difusión molecular tiene mayor impacto en el valor del tensor y viceversa.

Los componentes del tensor de dispersión hidrodinámica se pueden escribir como:

$$D_{i,j} = \alpha_T |\bar{v}| \delta_{i,j} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|\bar{v}|} + \alpha_d \tau \delta_{i,j} \quad (5.9)$$

Reescribiendo la ecuación anterior en términos de la velocidad de Darcy:

$$\phi D_{i,j} = \alpha_T |\bar{u}| \delta_{i,j} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_i u_j}{|\bar{u}|} + \phi D_d \tau \delta_{i,j} \quad (5.10)$$

El término fuente está compuesto por:

- La adsorción del componente i en la fase sólida s : $(g_f^i)_{ad}$.
- Un término fuente de inyección/producción: $(g_f^i)_{i/p}$.

Por consiguiente:

$$g_f^i = (g_f^i)_{ad} + (g_f^i)_{i/p} \quad (5.11)$$

Entonces, obtenemos la ecuación de balance de masa del componente i en la fase fluida f :

$$\frac{\partial(\phi S_f c_f^i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u}_f S_f c_f^i) = \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + (g_f^i)_{ad} + (g_f^i)_{i/p} \quad (5.12)$$

5.2.2. Balance de masa de una componente i en la fase sólida r

Propiedades Extensivas e Intensivas

La propiedad extensiva de la masa del componente i (M_r^i), en la fase sólida r se puede expresar con su propiedad intensiva asociada como sigue:

$$M_r^i(t) = \int_{B(t)} (1 - \phi) c_r^i d\bar{x} \quad (5.13)$$

Donde c_s^i es la concentración del componente i adsorbida por la fase sólida r .

Ecuación de Balance Global

Partiendo de la hipótesis básica para la formulación de las ecuaciones de balance de las propiedades extensivas en la teoría de los sistemas continuos, se puede enunciar que: *cualquier variación en la propiedad extensiva proviene de lo generado/destruido dentro del cuerpo o lo que ingresa/abandona por su frontera*. La expresión matemática de este enunciado es:

$$\frac{d}{dt} M_r^i(t) = \int_{B(t)} g_r^i(\bar{x}, t) d\bar{x} + \int_{\partial B(t)} \bar{\tau}_r^i(\bar{x}, t) \cdot \bar{n} d\bar{x} \quad (5.14)$$

Donde $g(\bar{x}, t)$ es lo que se genera/destruye dentro del cuerpo $B(t)$ y $\bar{\tau}(\bar{x}, t)$ es lo que entra/sale a través de la frontera $\partial B(t)$.

Ecuación de Balance Local

Habiendo establecido la relación anterior se plantea la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial((1-\phi)c_r^i)}{\partial t} + \nabla \cdot ((1-\phi)\bar{v}_r c_r^i) = g_r^i + \nabla \cdot \bar{\tau}_r^i \quad (5.15)$$

En donde:

- La fase sólida es inmóvil ($v_r = 0$).
- No hay dispersión en la fase ($\tau_r^i = 0$).
- Dentro del término fuente sólo se considera la adsorción a la fase sólida ($g_r^i = (g_r^i)_{ad}$).

Resultando en:

$$\frac{\partial((1-\phi)c_r^i)}{\partial t} = (g_r^i)_{ad} \quad (5.16)$$

Siendo esta la ecuación de balance local de masa para una componente i en la fase sólida r .

5.2.3. Balance total de los componentes

Sumando las ecuaciones (5.3) y (5.15) tomando en cuenta que $(g_f^i)_{ad} = -(g_r^i)_{ad}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi S_f c_f^i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u}_f S_f c_f^i) &= \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + (g_f^i)_{ad} + (g_f^i)_{i/p} \\ \frac{\partial((1-\phi)c_r^i)}{\partial t} &= (g_r^i)_{ad} \\ \hline \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_f c_f^i + (1-\phi)c_r^i) - \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + \nabla \cdot (S_f \bar{u}_f c_f^i) &= (g_f^i)_{i/p} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Desarrollando el primer término de la ecuación (5.17) obtenemos:

$$\begin{aligned} c_f^i \frac{\partial(\phi S_f)}{\partial t} + (\phi S_f) \frac{\partial c_f^i}{\partial t} + c_r^i \frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} + (1-\phi) \frac{\partial c_r^i}{\partial t} \\ - \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + \nabla \cdot (S_f \bar{u}_f c_f^i) &= (g_f^i)_{i/p} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Siendo este último, **el modelo de transporte de componentes disueltos a través de un medio poroso.**

5.3. Modelo numérico

Es utilizada la misma metodología propuesta para el modelo numérico de la sección anterior, la particularidad de este modelo es la consideración del siguiente número adimensional:

5.3.1. El número de Péclet

El número de Péclet es relevante en la resolución de ecuaciones diferenciales parciales en problemas de advección-difusión. Este mide la dominancia del término advectivo sobre el difusivo.

Este número adimensional se puede representar de las dos formas enunciadas a continuación:

- Número de Péclet global: Analiza el dominio (longitud total), donde la ecuación se encuentra definida.

$$\mathbb{P}e_G = \frac{|u|}{D}L \quad (5.19)$$

Donde L es el tamaño del dominio.

- Número de Péclet local o numérico: Analiza los subintervalos de la partición del dominio.

$$\mathbb{P}e_L = \frac{|u|}{D}h \quad (5.20)$$

Donde h es el tamaño del subintervalo del dominio a analizar.

Es posible que se presenten dificultades en la solución de problemas con advección dominante, estos problemas son presentados como oscilaciones alrededor de la solución exacta. Rosas y Herrera-Revilla (2007)

5.4. Modelo computacional

5.4.1. Geometría

Son utilizados los mismos parámetros de la geometría del modelo de flujo.

5.4.2. Implementación en COMSOL

Modelo de transporte

Para implementar la ecuación resultante del modelo matemático de transporte para un componente es utilizado el modo PDE, Coefficient Form de COMSOL que tiene la siguiente notación:

$$e_a \frac{\partial^2 \mathbf{Cf}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \mathbf{Cf}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \mathbf{Cf} - \alpha \mathbf{Cf} + \gamma) + a \mathbf{Cf} + \beta \cdot \nabla \mathbf{Cf} = f \quad (5.21)$$

Y se le asignan los siguientes valores para representar la ecuación anterior:

$$d_a = \phi, \quad c = \begin{pmatrix} \phi D_{xx} & \phi D_{xy} & \phi D_{xz} \\ \phi D_{yx} & \phi D_{yy} & \phi D_{yz} \\ \phi D_{zx} & \phi D_{zx} & \phi D_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\alpha = (-u \quad -v \quad -w)$$

Donde ϕD representa el tensor de dispersión hidrodinámica, y α el vector de velocidad de Darcy.

Tensor de dispersión hidrodinámica

Las componentes del tensor se calculan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \phi D_{xx} &= \alpha_1 \frac{u^2}{|u|} + \alpha_2 \frac{v^2}{|u|} + \alpha_3 \frac{w^2}{|u|} + \phi \tau D_m + \epsilon \\ \phi D_{yy} &= \alpha_1 \frac{v^2}{|u|} + \alpha_2 \frac{u^2}{|u|} + \alpha_3 \frac{w^2}{|u|} + \phi \tau D_m + \epsilon \\ \phi D_{zz} &= \alpha_1 \frac{w^2}{|u|} + \alpha_2 \frac{u^2}{|u|} + \alpha_3 \frac{v^2}{|u|} + \phi \tau D_m + \epsilon \\ \theta D_{xy} = \phi D_{yx} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{uv}{|u|} \\ \phi D_{xz} = \phi D_{zx} &= (\alpha_1 - \alpha_3) \frac{uw}{|u|} \\ \phi D_{yz} = \phi D_{zy} &= (\alpha_2 - \alpha_3) \frac{vw}{|u|} \end{aligned} \tag{5.22}$$

Donde α_1 , α_2 y α_3 son las dispersividades en las tres direcciones (Bear, 1988). También se incluye una difusión artificial (ϵ) auxiliar en problemas de convergencia para la solución numérica, en la sección 8 se presentan ejemplos de este.

Condiciones iniciales y de frontera

- Condiciones iniciales: Se utiliza una concentración inicial para dotarle de una solución al modelo.

$$c_f(t_0) = c_{f_i} \tag{5.23}$$

- Condiciones de frontera
 - Fronteras impermeables: Las fronteras 1, 2, 5 y 6 de la figura 4.3 son de no flujo, por consiguiente se utilizan las condiciones de frontera de Neumann que el software

representa de la siguiente manera:

$$n \cdot (c \nabla \mathbf{p} + a\mathbf{p} - \gamma) + q\mathbf{p} = g \quad (5.24)$$

Donde a q y a g se le asigna cero como valor.

- Frontera de entrada: Para representar el flujo de entrada por la frontera 3 es utilizada la condición de Neumann y se le asigna al coeficiente $g = w \cdot c_0$ la velocidad del eje de referencia por la concentración de entrada.
- Frontera de salida: A la frontera de salida 4 igualmente se le asigna una frontera tipo Neumann, donde se le asignan los valores de $q = w$ y $g = 0$ para representar la salida de flujo advectivo.

Expresiones adicionales: El número de Péclet

Para el cálculo del número de Péclet se utilizan las expresiones escalares siguientes:

- Número de Péclet Global

$$Pe_G = U \cdot L \cdot (u^2 + v^2 + w^2) / (\phi D_{xx} \cdot u^2 + \phi D_{xy} \cdot u \cdot v + \phi D_{xz} \cdot u \cdot w + \phi D_{yx} \cdot v \cdot u + \phi D_{yy} \cdot v^2 + \phi D_{yz} \cdot v \cdot w + \phi D_{zx} \cdot w \cdot u + \phi D_{zy} \cdot w \cdot v + \phi D_{zz} \cdot w^2)$$

Donde L es el tamaño del dominio.

- Número de Péclet Local:

$$Pe_L = U \cdot h \cdot (u^2 + v^2 + w^2) / (\phi D_{xx} \cdot u^2 + \phi D_{xy} \cdot u \cdot v + \phi D_{xz} \cdot u \cdot w + \phi D_{yx} \cdot v \cdot u + \phi D_{yy} \cdot v^2 + \phi D_{yz} \cdot v \cdot w + \phi D_{zx} \cdot w \cdot u + \phi D_{zy} \cdot w \cdot v + \phi D_{zz} \cdot w^2)$$

Donde h es el tamaño de cada elemento de la malla en COMSOL.

5.5. Validación

Tomando la ecuación (5.12) y considerando el transporte de un componente a velocidad constante en un medio poroso homogéneo, se puede reescribir la ecuación de la siguiente manera:

$$\phi \frac{\partial c_f}{\partial t} + \bar{u} \nabla c_f = g_{i/p} + \phi \bar{D} \nabla \cdot \nabla c_f \quad (5.25)$$

Para el caso de estudio, se toma en cuenta un régimen estacionario ($\frac{\partial c_f}{\partial t} = 0$) y un proceso conservativo ($g_{i/p} = 0$). Reduciendo la ecuación anterior a:

$$-\phi \bar{D} \nabla^2 c_f + \bar{u} \nabla c_f = 0 \quad (5.26)$$

La cual es una ecuación diferencial lineal de segundo orden.

Para resolver la ecuación anterior, se toma en cuenta un caso unidimensional, y se puede reescribir la ecuación como:

$$-D \frac{d^2 c_f}{dx^2} + u \frac{dc_f}{dx} = 0 \quad (5.27)$$

Se supone que la solución será proporcional a $e^{\lambda x}$ para una λ constante. Sustituyendo $c_f(x) = e^{\lambda x}$ en la ecuación anterior:

$$-\left(D \frac{d^2}{dx^2}(e^{\lambda x})\right) + u \frac{d}{dx}(e^{\lambda x}) = 0 \quad (5.28)$$

Realizando la derivación resulta:

$$-D\lambda^2 e^{\lambda x} + u\lambda e^{\lambda x} = 0 \quad (5.29)$$

Factorizando:

$$(-D\lambda^2 + u\lambda)e^{\lambda x} = 0 \quad (5.30)$$

Como $e^{\lambda x} \neq 0$ para toda λ finita, los ceros son eliminados del polinomio:

$$-D\lambda^2 + u\lambda = 0 \quad (5.31)$$

Factorizando:

$$(-D\lambda + u)\lambda = 0 \quad (5.32)$$

Obteniendo las raíces $\lambda = 0$ y $\lambda = \frac{u}{D}$, dando como solución:

$$c_1(x) = a_1 \quad (5.33)$$

$$c_2(x) = a_2 e^{\frac{xu}{D}} \quad (5.34)$$

$$c(x) = a_1 + a_2 e^{\frac{xu}{D}} \quad (5.35)$$

Donde a_1 y a_2 son constantes.

Tomando las siguientes consideraciones $\forall x \in [0, 1]$:

$$\text{Condición Inicial : } c(0) = 0 \quad (5.36)$$

$$\text{Condición de Frontera (tipo Dirichlet) : } c(1) = 1 \quad (5.37)$$

Utilizando las condiciones mencionadas y sustituyéndolas en la ecuación (5.35), se obtiene:

$$a_1 + a_2 = 0 \quad (5.38)$$

$$a_1 + a_2 e^{\frac{u}{D}} = 1 \quad (5.39)$$

Obteniendo el valor de las constantes y sustituyéndolo en la ecuación (5.35), obtenemos la expresión para calcular la concentración de una sustancia en cualquier punto de $x \in [0, 1]$:

$$c(x) = \frac{e^{\frac{xu}{D}} - 1}{e^{\frac{u}{D}} - 1} \quad (5.40)$$

5.5.1. Comparación de resultados

La simulación computacional se realiza en un dominio cuadrado con una longitud de lado de 1 [m], esta se compara con la solución de la derivación analítica.

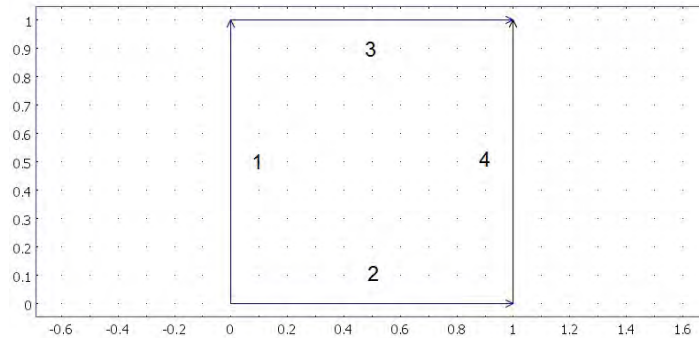


Figura 5.2: Dominio y fronteras del problema para la validación del transporte.

A las fronteras 1,2 y 3 se les asigna una condición de no flujo, mientras que a la 4 se le asigna una condición Dirichlet con un valor de $C_f = 1$. Para finalizar se establece un valor inicial de $C_f(\bar{x}, 0) = 0$.

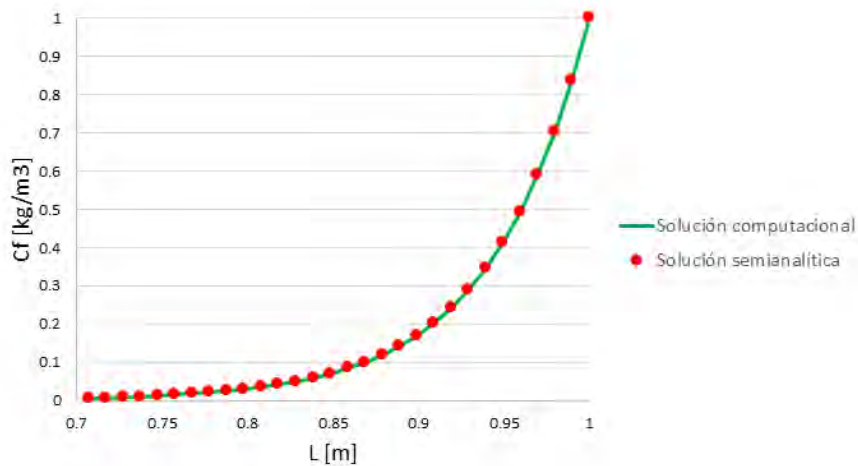


Figura 5.3: Comparación de las soluciones analítica y computacional para el transporte. Los parámetros utilizados en las soluciones fueron $D=1E-6$ [m²/s] y $u=1.75E-5$ [m/s].

5.6. Caso de estudio

A continuación se presenta el procedimiento general para acoplar el flujo y el transporte, este proceso es secuencial y es ejecutado iterativamente de la siguiente manera:

1. El modelo de flujo es resuelto y de este se obtiene la velocidad de la fase fluida.
2. El modelo de transporte es resuelto utilizando la velocidad proporcionada por el modelo de flujo y la concentración del componente en la fase fluida es obtenida.

Se debe de tener especial cuidado con la caída de presión, ya que en algunos casos existen fluctuaciones numéricas que al ser derivadas para obtener la variable de acoplamiento (velocidad de Darcy) causan problemas numéricos y por ende errores importantes en la solución.

5.6.1. Datos utilizados

Los datos de transporte utilizados son los correspondientes a la etapa MEOR 1 del Reporte Técnico del proyecto D.00417: Recuperación Mejorada de Hidrocarburos Vía Microbiana (Díaz Viera *et al.*, 2014).

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
Transporte			
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	Dispersividades	0.01	m
c_i	Concentración inicial	0	kg/m ³
c_0	Concentración inyectada	2.00E-03	kg/m ³
D_{mL}	Coefficiente de difusión molecular	5.91E-09	m ² /s
τ	Tortuosidad	0.95	

Cuadro 5.1: Parámetros para el caso de estudio de transporte de un componente.

5.6.2. Resultados

Utilizando la velocidad calculada a partir del modelo de flujo se resuelve el modelo de transporte. En el siguiente gráfico se presenta el avance del frente de concentración en el eje z en cada intervalo de tiempo.

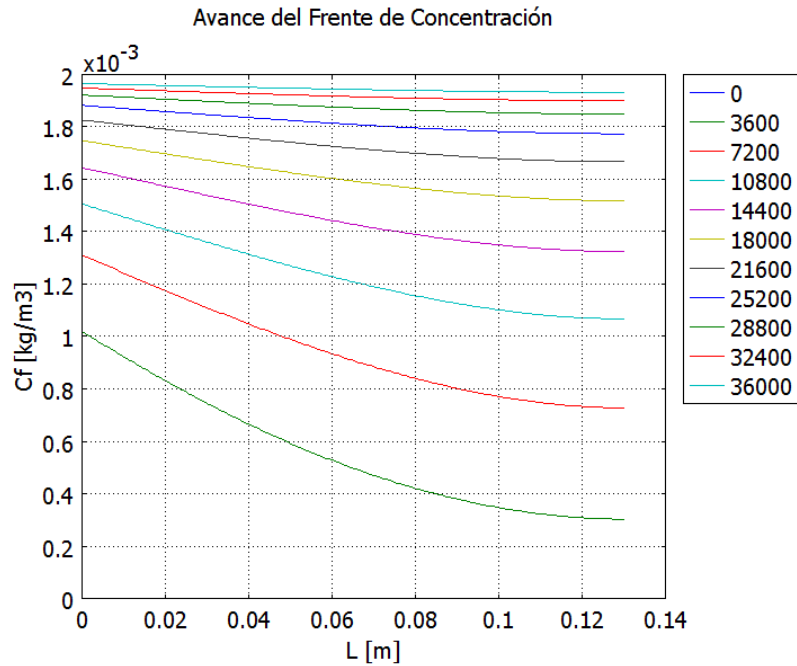


Figura 5.4: Avance del frente de concentración por hora a lo largo del dominio, la concentración final tiende a la concentración de inyección.

Nota: Es recomendable tener un control de los números de Péclet para evitar distorsiones numéricas en la solución y problemas de convergencia en el modelo computacional. Este tema se tocará con más detalle en el capítulo 8.

Capítulo 6

Modelo de transporte de una componente a través de un medio poroso con adsorción

6.1. Modelo conceptual

Se consideran las mismas suposiciones del modelo conceptual de transporte adicionando las siguientes hipótesis:

- El componente i puede pasar de la fase fluida a la sólida y viceversa mediante procesos de adsorción y desorción.
- El componente adsorbido no ocupa un volumen en la fase sólida.
- Los procesos de adsorción se modelan mediante isothermas.

6.2. Modelo matemático

6.2.1. Isothermas de adsorción

La concentración del componente i en la fase sólida se puede expresar de la siguiente manera:

$$c_r^i = \rho_r A \quad (6.1)$$

Se denota con el símbolo A la masa de una sustancia (adsorbato) adsorbida en el sólido (adsorbente) por unidad de este último. Cada sistema adsorbato-adsorbente tiene su isoterma particular, dependiendo de los distintos mecanismos dominantes del fenómeno.

Se utiliza la densidad de la roca (ρ_r) para referir la concentración adsorbida con el lugar que ocupa en el adsorbato.

$$c_r^i = A\rho_r \quad (6.2)$$

Derivando la concentración de la componente i en la fase sólida con respecto al tiempo, se obtiene:

$$\frac{\partial c_r^i}{\partial t} = \frac{\partial c_r^i}{\partial c_f^i} \frac{\partial c_f^i}{\partial t} \quad (6.3)$$

Reescribiendo esta ecuación utilizando la isoterma de adsorción:

$$\frac{\partial c_r^i}{\partial t} = \rho_r \frac{\partial A}{\partial c_f^i} \frac{\partial c_f^i}{\partial t} \quad (6.4)$$

Reescribiendo la ecuación (5.18) con los términos anteriormente definidos:

$$\begin{aligned} c_f^i \frac{\partial(\phi S_f)}{\partial t} + \phi S_f \frac{\partial c_f^i}{\partial t} + \rho_r A \frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} + (1-\phi)\rho_r \frac{\partial A}{\partial c_f^i} \frac{\partial c_f^i}{\partial t} \\ - \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + \nabla \cdot (\bar{u}_f c_f^i) = (g_f^i)_{i/p} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Agrupando términos semejantes:

$$\begin{aligned} \left(\phi S_f + (1-\phi)\rho_r \frac{\partial A}{\partial c_f^i} \right) \frac{\partial c_f^i}{\partial t} - \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + \nabla \cdot (\bar{u}_f c_f^i) \\ + c_f^i \frac{\partial(\phi S_f)}{\partial t} + \rho_r A \frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} = (g_f^i)_{i/p} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Por conveniencia se nombrará A' a la derivada parcial de la adsorción A con respecto a la concentración de la fase fluida.

$$A' = \frac{\partial A}{\partial c_f^i} \quad (6.7)$$

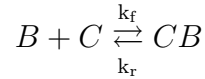
Finalmente, se puede reescribir la ecuación (6.6) como sigue

$$\begin{aligned} (\phi S_f + (1-\phi)\rho_r A') \frac{\partial c_f^i}{\partial t} - \nabla \cdot (\phi S_f \bar{D}_f^i \cdot \nabla c_f^i) + \nabla \cdot (\bar{u}_f c_f^i) \\ + c_f^i \frac{\partial(\phi S_f)}{\partial t} + \rho_r A \frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} = (g_f^i)_{i/p} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Siendo esta última, **la ecuación de transporte de solutos, considerando procesos de adsorción, modelados mediante isotermas en función de la concentración de i en la fase líquida.**

6.2.2. Derivación de la isoterma lineal

Considerando el caso de transporte con una reacción de adsorción reversible de primer orden:



Donde B representa al soluto y C al sitio de adsorción y k_f y k_r a las constantes de adsorción y desorción respectivamente.

Su tasa de reacción neta r puede ser expresada como:

$$r = \phi \left(\frac{dc_f}{dt} \right)_{chem} = -\rho \left(\frac{dA}{dt} \right)_{chem} = -k_f c_f + k_r A \quad (6.9)$$

El subíndice *chem* indica que los cambios en la concentración en la fase sólida o fluida son únicamente debidos a la reacción química.

Tomando de la ecuación:

$$-\rho \frac{dA}{dt} = -k_f c_f + k_r A \quad (6.10)$$

Considerando c_f constante y reacomodando términos obtenemos:

$$\frac{dA}{dt} = aA + b \quad (6.11)$$

Donde $a = \frac{-k_r}{\rho}$ y $b = \frac{k_f}{\rho} c_f$. Reorganizando términos y sustituyendo por constantes de integración:

$$\frac{1}{a} \int \frac{du}{u} = \int dt \quad (6.12)$$

Donde $u = aA + b$ y $du = adA$. Resolviendo la integral se obtiene:

$$\frac{1}{a} \ln|u| = t + c_1 \quad (6.13)$$

Sustituyendo los términos originales:

$$\frac{1}{a} \ln|aA + b| = t + c_1 \quad (6.14)$$

Para despejar A se reacomodan los términos y se utiliza la función exponencial:

$$aA + b = e^{a(t+c_1)} = e^{at} \cdot e^{ac_1} = c_2 e^{at} \quad (6.15)$$

Finalmente, se despeja A y se sustituyen los términos iniciales:

$$A = \frac{c_2 e^{at} - b}{a} = c_3 e^{at} - \frac{b}{a} = c_3 e^{\frac{-k_r}{\rho} t} + \frac{k_f}{k_r} c_f \quad (6.16)$$

Aplicando la condición inicial de $A(\bar{x}, t = 0) = 0$

$$c_3 + \frac{k_f}{k_r} c_f = 0 \quad c_3 = -\frac{k_f}{k_r} c_f \quad (6.17)$$

Por consiguiente:

$$A = -\frac{k_f}{k_r} c_f e^{\frac{-k_r}{\rho} t} + \frac{k_f}{k_r} c_f = \frac{k_f}{k_r} c_f \left(1 - e^{\frac{-k_r}{\rho} t}\right) \quad (6.18)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$ la ecuación se reduce a la isoterma lineal común:

$$A = \frac{k_f}{k_r} c_f \quad \text{ó} \quad c_r = k_e c_f \quad (6.19)$$

Donde a k_e se le conoce como el coeficiente de distribución.

6.2.3. Derivación de la isoterma de Langmuir

Para la interacción fisico-química descrita por la ec. (6.2.2) la tasa de cambio de la ocupación de los sitios de adsorción activos puede ser descrita con la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = K_1 \left(1 - \frac{A}{A_{max}}\right) C_f - K_2 \left(\frac{A}{A_{max}}\right) \quad (6.20)$$

Reacomodando términos:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = A \left(-\frac{K_1 c_f + K_2}{A_{max}}\right) + K_1 c_f \quad (6.21)$$

Sustituyendo:

$$\frac{dA}{dt} = aA + b \quad (6.22)$$

Donde $a = -\frac{K_1 c_f + K_2}{A_{max}}$ y $b = K_1 c_f$. Utilizando el resultado de la integración de la sección anterior((6.16)):

$$A = c_3 e^{at} - \frac{b}{a} \quad (6.23)$$

Reemplazando los términos iniciales:

$$A = c_3 e^{-\frac{K_1 c_f + K_2}{A_{max}} t} + \frac{A_{max} K_1 c_f}{K_1 c_f + K_2} \quad (6.24)$$

Aplicando la condición inicial de $A(\bar{x}, t = 0) = 0$

$$c_3 + \frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} = 0 \quad c_3 = -\frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} \quad (6.25)$$

Por consiguiente:

$$A = -\frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} e^{-\frac{K_1c_f + K_2}{A_{max}}t} + \frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} = \frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} (1 - e^{-\frac{K_1c_f + K_2}{A_{max}}t}) \quad (6.26)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$ la ecuación se reduce a la isoterma de Langmuir:

$$A = \frac{A_{max}K_1c_f}{K_1c_f + K_2} \quad (6.27)$$

O dividiendo entre K_1 y tomando en cuenta que $K = K_2/K_1$

$$A = \frac{A_{max}c_f}{c_f + K} \quad \text{ó} \quad c_r = \frac{c_{rmax}c_f}{c_f + K} \quad (6.28)$$

Donde A_{max} representa la adsorción máxima en equilibrio y K la intensidad de adsorción.

6.3. Modelo numérico

Además de tomar en cuenta la metodología de la sección anterior se consideran los siguientes factores:

6.3.1. El número de Damköhler

Los números de Damköhler son valores adimensionales que miden la relación entre la tasa de una reacción química entre la tasa de transporte.

$$Da_I = \frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de transporte advectivo}} = \frac{\text{escala de tiempo de advección}}{\text{escala de tiempo de reacción química}}$$

$$Da_{II} = \frac{\text{tasa de reacción}}{\text{tasa de transporte difusivo}} = \frac{\text{escala de tiempo de difusión}}{\text{escala de tiempo de reacción química}}$$

Dependiendo del proceso más representativo (por ejemplo, en reactores cerrados donde actúa únicamente la difusión) se elige el número de Damköhler correspondiente. Estas relaciones son relevantes en la selección entre un modelo dentro o fuera del equilibrio. (Damkohler, 1936)

6.3.2. Pasos de tiempo para la solución del sistema

Al realizar una discretización en el tiempo, se debe seleccionar un intervalo de paso de tiempo (Δt) adecuado donde la solución del modelo sea comparable al fenómeno físico original. Szabó (2013)

6.4. Modelo computacional

Son utilizados el mismo dominio y fronteras que en el modelo de transporte.

6.4.1. Implementación en COMSOL

Modelo de transporte con adsorción

Para implementar la ecuación resultante del modelo matemático de transporte de componente con adsorción es utilizado el modo PDE, Coefficient Form de COMSOL que tiene la siguiente notación:

$$e_a \frac{\partial^2 \mathbf{Cf}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \mathbf{Cf}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \mathbf{Cf} - \alpha \mathbf{Cf} + \gamma) + a \mathbf{Cf} + \beta \cdot \nabla \mathbf{Cf} = f \quad (6.29)$$

Y se le asignan los siguientes valores para representar la ecuación anterior:

$$d_a = \phi - (1 - \phi)c'_r, \quad c = \begin{pmatrix} \phi D_{xx} & \phi D_{xy} & \phi D_{xz} \\ \phi D_{yx} & \phi D_{yy} & \phi D_{yz} \\ \phi D_{zx} & \phi D_{zx} & \phi D_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} -u & -v & -w \end{pmatrix}$$

Donde c'_r representa la derivada de la concentración en la fase sólida con respecto a la fase líquida.

En equilibrio

Para representar a las isothermas se sustituyen los siguientes valores como expresiones escalares:

- Isotherma lineal: $c'_r = k_e$
- Isotherma de Langmuir: $c'_r = \frac{c_{rmax}}{c_f + K} - \frac{c_{rmax} c_f}{(c_f + K)^2}$

Fuera del equilibrio

Para representar los modelos fuera del equilibrio se añade un módulo de coeficientes adicional:

$$e_a \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \mathbf{A} - \alpha \mathbf{A} + \gamma) + a \mathbf{A} + \beta \cdot \nabla \mathbf{A} = f \quad (6.30)$$

A los coeficientes se les asignan los siguientes valores:

- Modelo lineal: $d_a = \rho$, $a = k_r$ y $f = k_f c_f$
- Modelo de Langmuir: $d_a = 1$, $a = \frac{K_1 c_f + k_2}{A_{max}}$ y $f = k_1 c_f$

Todas las fronteras se encuentran cerradas y se toma una $c_{r_i} = 0$.

6.5. Validación

Lapidus y Amudson (1958) propusieron una solución analítica para flujo a través de un medio semi-infinito y adsorción lineal en equilibrio ($c_r = ac_f$). La solución propuesta para la concentración de surgencia es:

$$\frac{c_f}{c_o} = 1/2 \operatorname{erfc} \left(\frac{1 - I/\theta}{2\sqrt{\frac{I\lambda}{\theta L}}} \right) - \sqrt{\frac{I\lambda}{\pi\theta L}} \frac{\exp\left(-\frac{\theta L}{4I\lambda}\left(1 - \frac{I}{\theta}\right)^2\right)}{1 + \frac{I}{\theta}} \left(1 - 6\frac{I}{\theta} - \frac{2\left(\frac{I}{\theta}\right)^2}{\left(1 + \frac{I}{\theta}\right)^2} \right) \quad (6.31)$$

Donde C_o es la concentración inyectada, I es el volumen de poros inyectado, λ es el parámetro que relaciona la velocidad con la dispersión ($\lambda = \frac{D}{u}$) y θ se obtiene de la relación:

$$\theta = 1 + \frac{\rho_r(1 - \phi)a}{\phi} \quad (6.32)$$

Resultados

Se realizaron simulaciones para cuatro casos, comenzando con un dominio de 10 cm hasta 1 km, esto con el fin de validar el modelo.

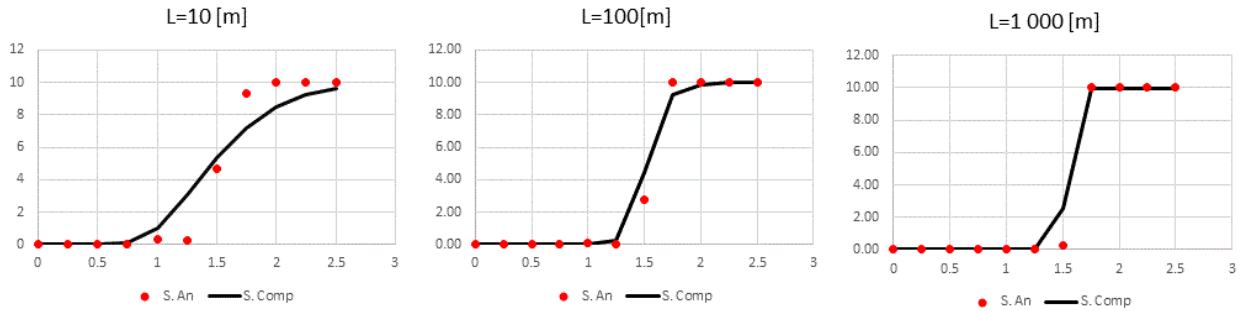


Figura 6.1: Comparación de las soluciones analítica y computacional para distintas longitudes de dominio. Se puede apreciar que la convergencia mejora al aumentar el largo del cilindro ya que en su derivación la solución analítica prevé un dominio semi-infinito.

	L=10[cm]	L=50[cm]	L=1[m]	L=5[m]	L=10[m]
E Max:	2.780	1.514	1.625	2.442	2.296
E Promedio:	0.905	0.402	0.284	0.258	0.246

Cuadro 6.1: Error promedio de la comparación de la solución semi-analítica y la computacional. La convergencia mejora al aumentar el tamaño del dominio ya que la solución semi-analítica parte de la hipótesis de que se tiene un dominio infinito.

Nota: Al utilizar la solución semi-analítica en dominios pequeños se incurre en un error ya que esta solución parte de la consideración que se tiene un dominio semi-infinito. En estos casos es una mejor aproximación la resultante del modelo computacional propuesto en este trabajo.

6.6. Caso de estudio

En el mismo dominio del caso de estudio anterior y bajo las mismas condiciones adicionalmente al flujo y transporte se acopla el cálculo de la concentración adsorbida por la roca, resultando en un problema con 3840 grados de libertad.

6.6.1. Datos utilizados

Se requiere modelar la adsorción mediante la isoterma lineal y la isoterma de Langmuir para comparara sus resultados.

Se utilizan los resultados del modelo de flujo y transporte acoplado y adicionalmente se suponen los siguientes parámetros:

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
Adsorción			
k_e	Cte. de distribución de adsorción lineal	0.2	
$c_{r_{max}}$	Concentración máxima en la fase roca	4E-4	kg/m ³
K	Cte. de intensidad de adsorción de Langmuir	2E-4	kg/m ³
t	Tiempo de solución	20	h

Cuadro 6.2: Parámetros utilizados para el caso de estudio de flujo y transporte con adsorción.

6.6.2. Resultados

En las siguientes gráficas se presenta las concentración en la fase fluida (con y sin adsorción) y la concentración en la fase sólida para las dos isotermas propuestas.

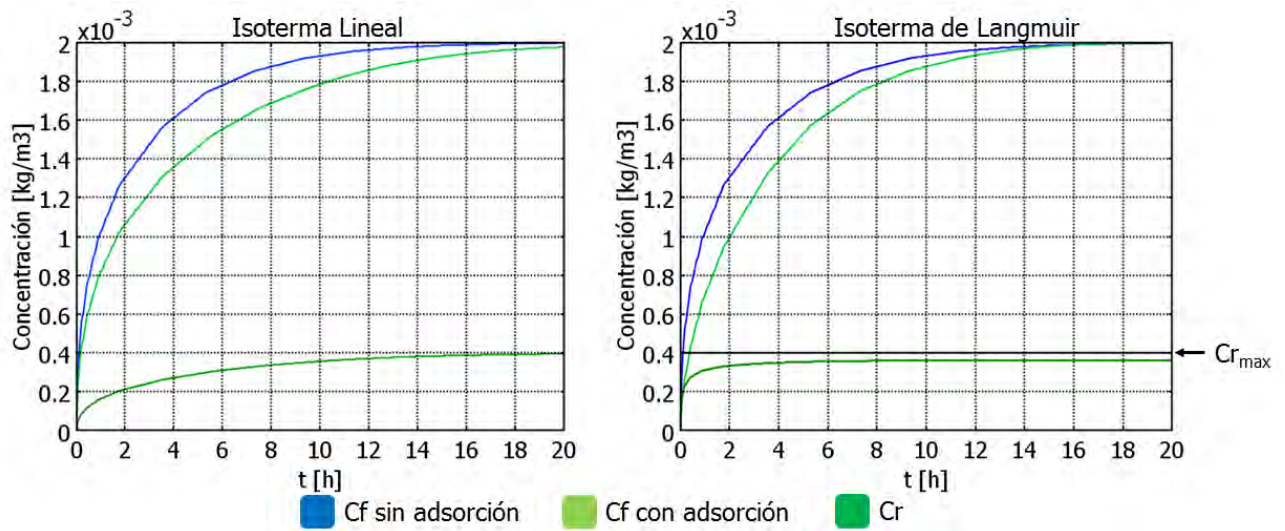


Figura 6.2: Comparación del comportamiento de las isothermas lineal y de Langmuir para el caso de estudio.

Nota: Es necesario tener cuidado al momento de seleccionar la constante de intensidad de adsorción K ya que si esta tiende a ser muy pequeña, la reacción de adsorción será muy grande y por ende el modelo de transporte pueda tener problemas en la convergencia de la solución debido a que se requiere una mayor concentración de la que se encuentra disponible. Esta es la razón por la cual la isoterma de Langmuir no alcanza la concentración máxima propuesta.

Los modelos fuera del equilibrio serán analizados en la sección siguiente.

Capítulo 7

Simulaciones numéricas

A continuación se presentarán varios casos en donde se analizan problemas numéricos de importancia en la elaboración de modelos de transporte y transporte con reacciones. Controlar estos factores nos asegurará una mayor facilidad en la solución del modelo y resultados congruentes con el comportamiento del fenómeno en la naturaleza.

7.1. Problemas numéricos I: El número de Péclet

Existen diversas técnicas para tener un control de estos números adimensionales con el fin de lograr una mejor convergencia de la solución numérica y evitar errores que se presentan como distorsiones en la solución. A continuación se presentan dos métodos para el control de estos números:

7.1.1. Mejora del Péclet local mediante mallados más finos

Para ilustrar la importancia del número de Péclet local o numérico se realizó un experimento que por su naturaleza presentaba números de Péclet local muy grandes. El dominio del sistema es un cilindro con 10 centímetros de radio y de altura. Se utilizó una velocidad de 0.05 [cm/s] y una difusión de $2.5e-4$ [cm²/s]. En el primer caso se utilizó un mallado sencillo de 190 elementos tetraédricos, presentando números de Péclet local muy grandes, lo cual derivó en que la solución del modelo tuviera grandes distorsiones numéricas como se presenta la figura siguiente:

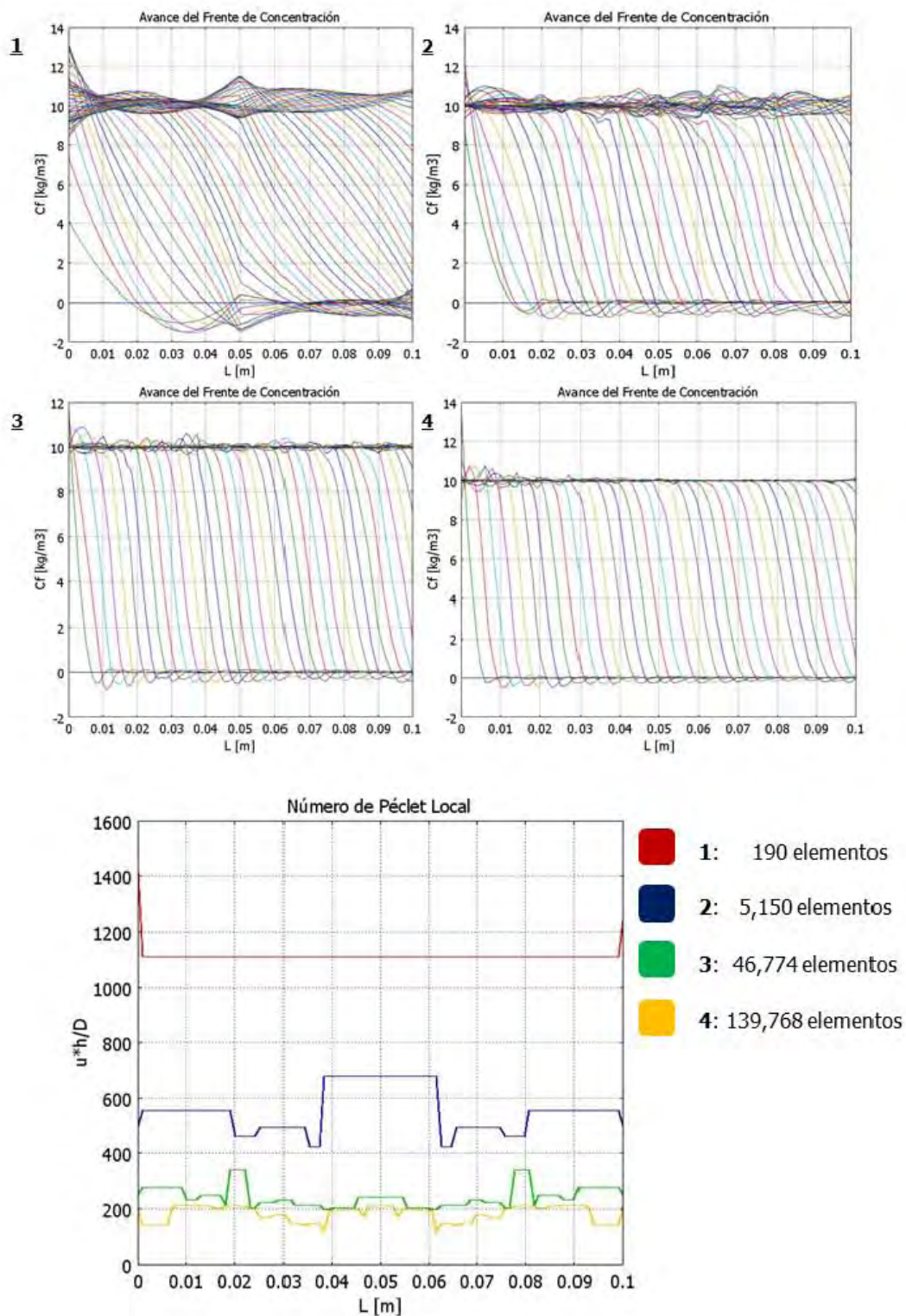


Figura 7.1: En esta figura se presentan los 4 casos simulados con sus respectivas distribuciones del número de Péclet local (gráfica inferior), podemos observar que la convergencia de la solución mejora y los errores numéricos (concentraciones mayores a la inyectada, concentraciones negativas) van desapareciendo conforme se refina la malla y se disminuye este número adimensional.

Podemos observar en estas simulaciones que al disminuir el número de Péclet local mejora en gran medida la solución obtenida, pero también hay que tomar en cuenta que el modelo computacional se convierte en un sistema mucho más pesado para resolver. En el ejemplo anterior la computadora tarda un segundo en resolver el primer sistema y diecisiete minutos en solucionar el último.

7.1.2. Mejora del Péclet global mediante difusión artificial

Otra estrategia útil para evitar errores en la solución del modelo de transporte es la inclusión de un término de difusión artificial (ϵ). Este es presentado de la siguiente manera:

$$\bar{D}^* = \bar{D} + \epsilon \quad (7.1)$$

Para mostrar la utilidad de este método, se presenta un caso donde el uso de la técnica anterior es inviable. El problema tiene un dominio cilíndrico de 100 [m] de largo y 1 [cm] de diámetro. A este se le realiza un mallado simple que consta de 29,466 elementos. Hacer una refinación de esta malla requeriría un poder computacional muy grande para resolver el sistema y no sería posible realizarlo en equipos convencionales.

En la figura presentada a continuación se puede apreciar la solución obtenida para el problema original y su evolución al incluir una difusión artificial mayor.

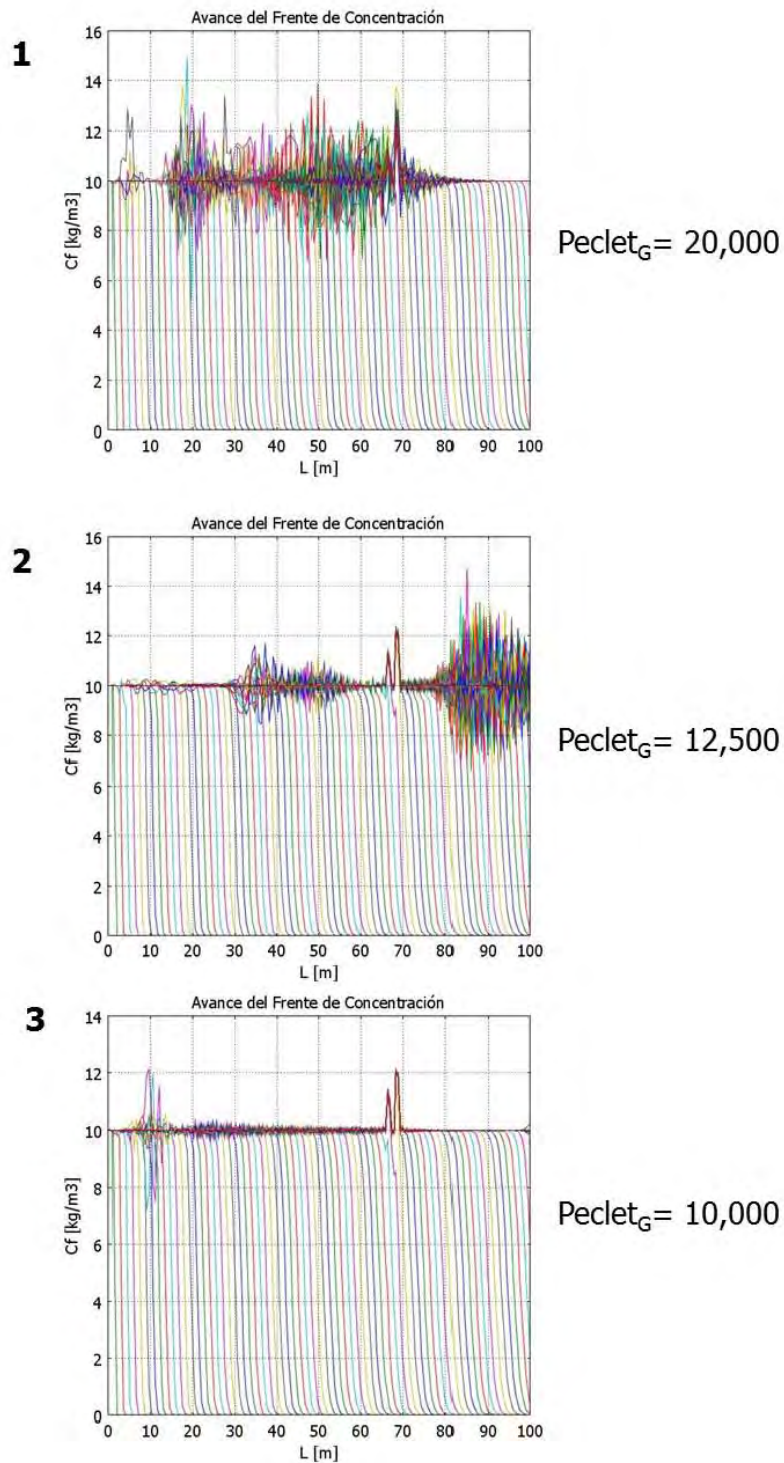


Figura 7.2: Comparación del avance del frente de concentración a través del dominio, al incluir un término de difusión artificial se mejora la convergencia de la solución. Para estas simulaciones se utilizó una $\epsilon=0$ para el primer caso, $\epsilon=0.015$ [cm²/s] para el segundo y $\epsilon=0.025$ [cm²/s] para el tercero.

7.2. Problemas numéricos II: El número de Damköhler

Al ser la advección el fenómeno de transporte más representativo en este problema, se tomarán en cuenta únicamente los números Damköhler_I.

Para el modelo de adsorción química de Langmuir los números de Damköhler_I se obtiene de la siguiente manera:

$$Da_{I,f} = \frac{k_1 \rho_r L}{U} \quad (7.2)$$

$$Da_{I,r} = \frac{k_2 L}{U} \quad (7.3)$$

En este caso, al tener números de Damköhler_I pequeños significa que la tasa de reacción es menor a la de advección y por ende no se alcanza el equilibrio instantáneamente, al ser este el caso no se estaría cumpliendo la suposición básica de las isothermas en equilibrio y su uso no sería recomendable. Por otro lado si se tienen valores mayores a la unidad se estaría simulando un proceso con una magnitud de tasa de reacción equivalente a la del transporte y el uso de la isoterma es adecuado y recomendable.

A continuación se presentan simulaciones realizadas variando los números de Damköhler_I. En las figuras siguientes se presentan comparaciones del avance del frente de concentración del modelo en equilibrio y fuera del equilibrio.

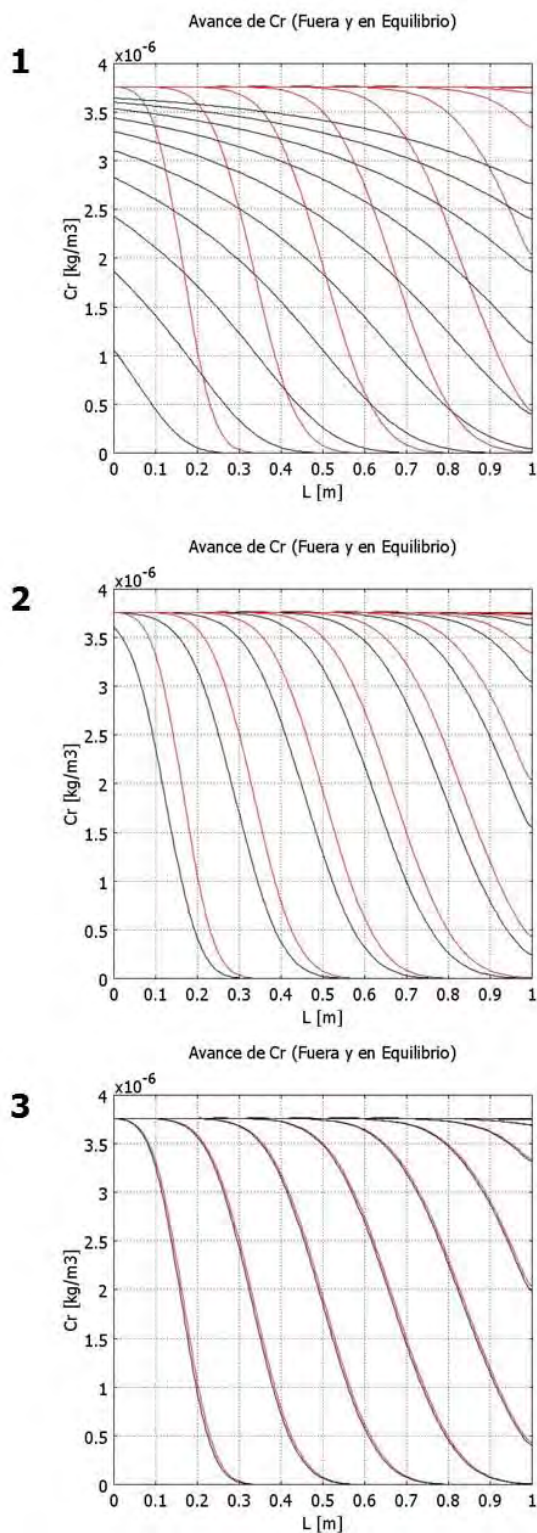


Figura 7.3: Comparación del avance del frente de concentración para los 3 casos propuestos. Las líneas negras y rojas representan la solución del modelo de Langmuir fuera y en equilibrio respectivamente. Se utilizaron números de Damköhler de 0.01, 0.1 y 1 para los casos 1, 2 y 3 respectivamente. Se puede apreciar que entre más grandes sean estos números las soluciones son más parecidas.

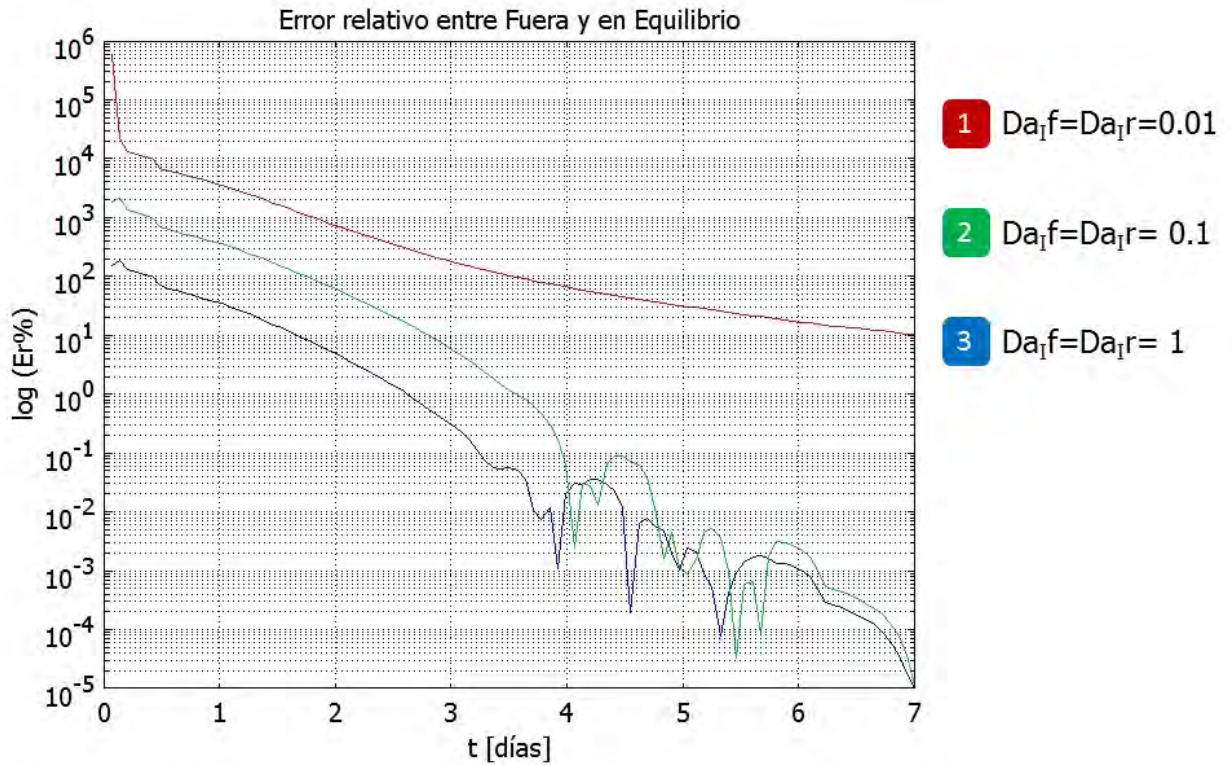


Figura 7.4: Logaritmo del error relativo entre el modelo fuera del equilibrio y la isoterma de Langmuir para distintos números de Damköhler, podemos observar que entre más grande sean estos números (reacción más rápida), se presenta un menor error en la solución.

Error % Máximo				Error % Promedio			
Da_{I_f}/Da_{I_r}	0.01	0.1	1	Da_{I_f}/Da_{I_r}	0.01	0.1	1
0.01	11010.5	1249.7	126.2	0.01	1229.9	128.7	12.6
0.1	3120.1	1099.8	124.6	0.1	549.2	117.2	12.5
1	145.2	301.1	127.13	1	62.7	50.3	13.6

Cuadro 7.1: Errores en la comparación del modelo dentro y fuera del equilibrio para distintos números de Damköhler, se puede apreciar que cuando estos son más grandes la soluciones tienden a acercarse más.

7.3. Problemas numéricos III: Paso del tiempo

Uno de los últimos pasos para poder resolver computacionalmente un modelo propuesto es seleccionar el paso del tiempo (Δt) con el que el solucionador resolverá el sistema. Específicamente esta es una variable de interés en el caso de transporte con reacción debido a que las reacciones controladas por el tiempo pueden exhibir comportamientos anómalos a tiempos muy pequeños.

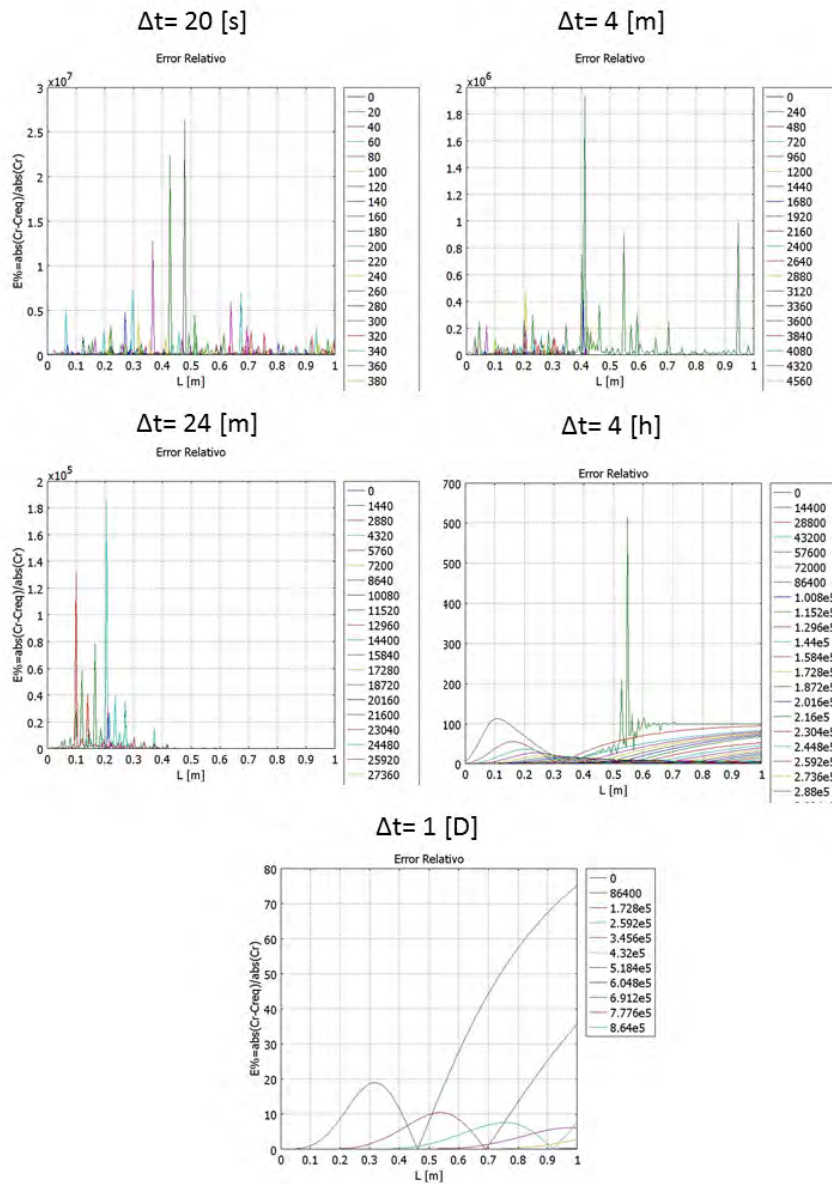


Figura 7.5: Errores relativos para distintos pasos de tiempo, se puede apreciar que entre más pequeño sea este, el modelo incurre en un error mayor.

Capítulo 8

Análisis y discusión de resultados

A partir de la metodología para la elaboración de modelos de flujo y de transporte con adsorción propuesta en este trabajo, se puede observar que se requiere tener control de varios factores para poder obtener resultados consistentes con el fenómeno en la naturaleza.

La **elaboración del modelo conceptual** es uno de los pasos más importantes en el desarrollo de un modelo, ya que a partir de esta selección de supuestos se desarrolla el cuerpo del sistema.

Los **números de Péclet locales** son relevantes para el control numérico del transporte, si estos son descuidados se pueden obtener predicciones con un grado de distorsión importante y además de afectar a la solución, perjudican a otros sistemas que dependen de este.

Los **números de Péclet globales** aunque son característicos del problema físico, se deben controlar lo más posible para facilitar la convergencia del método numérico y reducir las perturbaciones en la solución.

Los **números de Damköhler** nos indican la viabilidad de la aplicación de un modelo dentro o fuera del equilibrio. Mientras que los modelos en equilibrio (isotermas) son mucho más sencillos de utilizar ya que son únicamente una expresión algebraica y no requieren de una ecuación diferencial adicional como sus contrapartes, al utilizarlos en problemas con procesos de reacción lentos estos pueden no ser representativos del comportamiento del fenómeno y devolver una predicción errónea. Con ayuda de estos números podemos evaluar la relación entre la velocidad de reacción y el transporte, al ser de una magnitud similar, el uso de cualquiera de estos dos modelos nos devolverá resultados correctos correspondientes al comportamiento natural del fenómeno.

El **paso del tiempo** es otra variable que se debe de cuidar en problemas asociados con reacciones en el transporte, ya que en las reacciones controladas por el tiempo (tasa de reacción), pasos del tiempo muy cortos pueden resultar en errores numéricos debidos a la naturaleza de

la derivación de estas ecuaciones.

Cuando la adsorción de una sustancia química es controlada por una tasa o es dependiente del tiempo, las pruebas de desplazamiento en núcleos a tiempos más cortos que el tiempo de residencia en yacimiento no deberian ser aplicados directamente para estimar la pérdida de la sustancia en el yacimiento, ya que esto podría causar un error muy importante en las predicciones realizadas por el modelo.

Es importante tomar en cuenta la diferencia en escala espacial y de tiempo en la que ocurren las pruebas de laboratorio y los proyectos de recuperación adicional en yacimientos y modificar los parámetros del modelo con el fin de tener una simulación acertada del proceso real.

Capítulo 9

Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se estableció un modelo general presentado de una manera metodológica para la simulación de la adsorción como reacción o en equilibrio para problemas de flujo y transporte con un caso de estudio y con recomendaciones para el proceso de modelación.

En el proceso de modelación de flujo y transporte con adsorción se tienen complicaciones que afectan la convergencia de la solución (aumentando el tiempo de solución del modelo) y las predicciones del modelo desarrollado (presentando distorsiones en la solución).

Las herramientas presentadas en este trabajo son de gran utilidad para el proceso de desarrollo de este tipo de modelos, pero es necesario realizar un balance de las ventajas y desventajas de cada una de estas para obtener una solución con el grado de aproximación deseado. Es relevante considerar las características del equipo de cómputo a utilizar, la precisión requerida, la escala espacial en la que se quiere realizar la simulación y la escala de tiempo que se requiere para la predicción.

Como trabajo futuro se desarrollarán modelos de transporte con adsorción multicomponente donde se podrá evaluar la competencia de estos elementos por los sitios activos de adsorción y su papel en la desorción de componentes vecinos.

También se desarrollarán modelos de transporte con adsorción en medios que presentan fracturas discretas, esto con el fin de valorar el impacto de la adsorción en este medio y su relevancia para los procesos de recuperación mejorada en México.

Finalmente se implementará el modelo computacional en una plataforma de software libre en python para su libre modificación y distribución.

Apéndice A

Modelación matemática de los sistemas continuos

En este apéndice se presenta un enfoque axiomático que tiene como propósito ser una metodología que economice esfuerzos y provea una visión clara al usuario.

Al aplicar un enfoque axiomático, se identifican un conjunto de propiedades (axiomas) tal que todas las demás propiedades sean inherentes a estos. De esta forma se consigue una gran generalidad, ya que cualquier modelo que sea elaborado axiomáticamente es aplicable a todo sistema que satisfaga el conjunto de axiomas, dependiendo de la elección de dichos axiomas, la diversidad de sistemas cubiertos por el modelo elaborado puede ser muy extensa.

A.1. Cinemática del medio continuo

Para comenzar, se consideraran algunos conceptos fundamentales. En la teoría de los sistemas continuos, los cuerpos llenan completamente el espacio que ocupan. Un *cuerpo* es un conjunto de partículas que en cualquier momento dado, ocupan un *dominio* del espacio físico. El cuerpo se denotará como B y el dominio que ocupa al tiempo t se le asignará $B(t)$. En tanto que el tiempo t podrá tomar el valor de cualquier número real, esto se refiere a cualquier número dentro del intervalo $-\infty < t < \infty$.

Dado un cuerpo B , otros cuerpos que satisfagan la condición $B \supset B$ (que estén contenidos en él) se dirá que son *subcuerpos* de B .

Considerando únicamente *sistemas continuos monofásicos*, en donde la suposición básica es que para un cuerpo dado B , a cualquier tiempo $t \in (-\infty, \infty)$, en cada punto $\bar{x} \in B(t)$ del dominio ocupado por el cuerpo hay una y sólo una *partícula* representativa o identificada con ese punto en el cuerpo. Para sistemas dinámicos, las partículas cambian de posición conforme al paso del tiempo. Un primer desafío con el que la cinemática de los sistemas continuos tiene que lidiar, es la identificación de partículas en distintos tiempos, la dificultad de esto es que generalmente,

la misma partícula tendrá posiciones distintas a tiempos distintos.

La posición a un tiempo determinado, es un dato que identifica a una partícula únicamente.

Sea $\bar{p}(\bar{X}, t)$ el vector de posición de la partícula al tiempo t , entonces si la partícula X ha sido identificada por medio de su posición \bar{X} al tiempo inicial ($t = 0$), se satisface la siguiente identidad:

$$\bar{p}(\bar{X}, 0) \equiv \bar{X} \quad (\text{A.1})$$

Al *vector de coordenadas* $\bar{X} \equiv (X_1, X_2, X_3)$ se le conoce como las *coordenadas materiales* de la partícula, mientras la función $\bar{p}(\bar{X}, t)$ es la *función de posición*. La notación \bar{x} es reservada para las coordenadas de posición de la partícula en el espacio físico:

$$\bar{x} = \bar{p}(\bar{X}, t) \quad (\text{A.2})$$

Generalmente $\bar{x} \neq \bar{X}$, a menos que $t = 0$, en donde la ec. (A.1) se satisface. Nótese que en la ec. (A.2) provee una respuesta a la pregunta: Al tiempo t , ¿Cuál es la posición en el espacio físico de la partícula X ? Otra pregunta frecuente es: Al tiempo t , ¿Cuál es la partícula que está situada en la posición \bar{x} del espacio físico? La respuesta a esta pregunta es:

$$\bar{X} = \bar{p}^{-1}(\bar{x}, t) \quad (\text{A.3})$$

A cualquier tiempo t , la función $\bar{p}(\bar{X}, t)$ de la ec (A.2) define la transformación de un espacio físico tridimensional (Euclidiano) a él mismo. La notación $\bar{p}^{-1}(\bar{x}, t)$ es utilizada para la transformación inversa de $\bar{p}(\bar{X}, t)$. Un ejemplo de su uso se da en la fig. A.1. La existencia de \bar{p}^{-1} es un axioma básico de la mecánica del medio continuo, conocido como el *axioma de la impenetrabilidad de los cuerpos*: Para sistemas monofásicos, dos partículas distintas no pueden ocupar la misma posición en cualquier tiempo dado. En particular, las trayectorias de partículas distintas no pueden cruzarse.

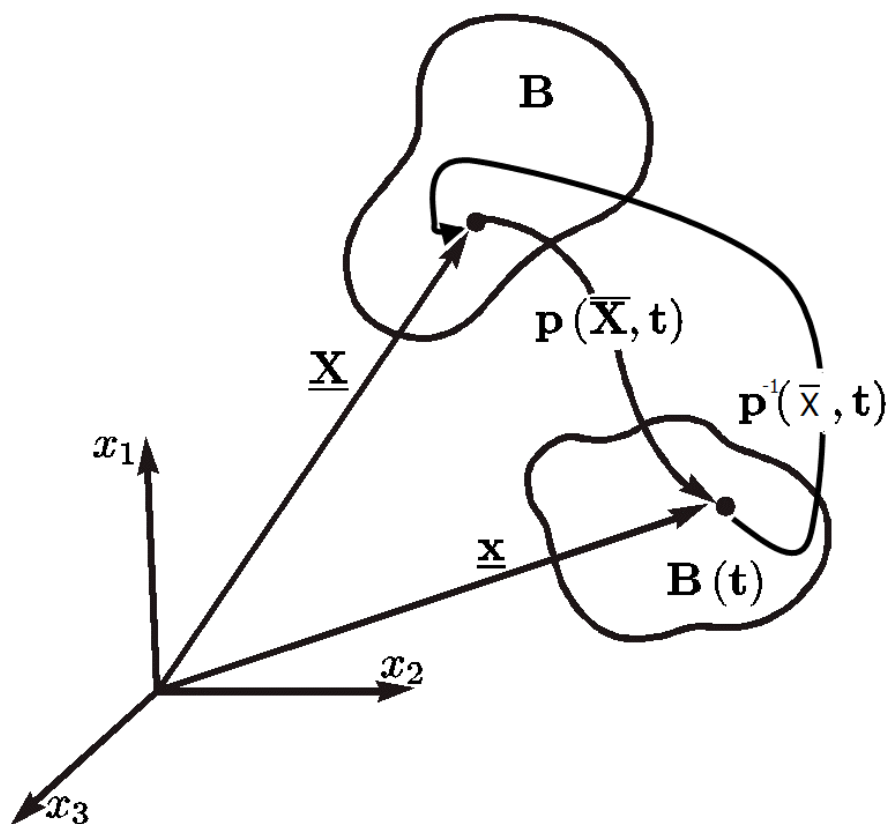


Figura A.1: Vector de posición y su transformada inversa.

Cuando las coordenadas materiales se encuentran definidas satisfaciendo la ec. (A.1), entonces el conjunto B es el dominio que el cuerpo ocupa al tiempo inicial y $\bar{X} \in B(0)$ si y solo si la partícula pertenece al cuerpo. Por otro lado, al pasar el tiempo la posición en el espacio físico del cuerpo cambia y $B(t)$ es el dominio ocupado por el cuerpo a cualquier tiempo t (A.1). En particular,

$$B = B(0) \quad (\text{A.4})$$

Una definición formal de $B(t)$ es:

$$B(t) \equiv \{\bar{x} \in R^3 \mid \exists \bar{X} \in B \ni \bar{x} = \bar{p}(\bar{X}, t)\} \quad (\text{A.5})$$

Que se lee, un cuerpo B función del tiempo, está definido como sigue: \bar{x} es un elemento de R^3 tal que existe un \bar{X} que es un elemento de B tal que \bar{x} está definido por la relación $\bar{x} = \bar{p}(\bar{X}, t)$. Si la partícula \bar{X} se mantiene fija en el tiempo, la función $\bar{p}(\bar{X}, t)$ resulta en la *trayectoria de la partícula*. En particular, la *velocidad de la partícula* es la derivada con respecto al tiempo de la función $\bar{p}(\bar{X}, t)$, cuando la elección de la partícula X se mantiene fija:

$$\bar{V}(\bar{X}, t) \equiv \frac{\partial \bar{p}}{\partial t}(\bar{X}, t) \quad (\text{A.6})$$

A.1.1. Propiedades intensivas

En la mecánica de medio continuo existen una clase de funciones que se están definidas para cada partícula de un cuerpo en cada tiempo, a estas se les conoce como *propiedades intensivas*. Cuando estas son consideradas, se denotan como $\phi(\bar{X}, t)$, a esta se le conoce como la *representación Lagrangiana* de la propiedad intensiva.

Por otro lado, se puede considerar esta misma propiedad desde otro punto de vista; suponiendo que $\psi(\bar{x}, t)$ es el valor de la propiedad intensiva en el punto \bar{x} del espacio físico al tiempo t , a esta función se le conoce como la *representación Euleriana*. Existe una condición que las representaciones Lagrangianas y Eulerianas de la misma propiedad deben satisfacer, esta se deriva de la ec. (A.2):

$$\phi(\bar{X}, t) \equiv \psi(\bar{p}(\bar{X}, t), t) = \psi(\bar{x}, t) \quad (\text{A.7})$$

En particular, las funciones $\phi(\bar{X}, t)$ y $\psi(\bar{x}, t)$. Más aún la ec. (A.7) implica que

$$\psi(\bar{x}, t) \equiv \phi(\bar{p}^{-1}(\bar{x}, t), t) \quad (\text{A.8})$$

Las propiedades intensivas pueden ser funciones escalares o vectoriales, por ejemplo la velocidad de la partícula definida por la ec. (A.6) es una *propiedad intensiva vectorial*. Nótese que una propiedad intensiva vectorial es equivalente a tres *propiedades intensivas escalares*: una por cada componente de la velocidad de la partícula. De la ec. (A.7) las representaciones Lagrangianas y Eulerianas de la velocidad de la partícula satisfacen

$$\bar{V}(\bar{X}, t) \equiv \bar{v}(\bar{p}(\bar{X}, t), t) \quad (\text{A.9})$$

Y la representación Euleriana de la velocidad a partir de la ec. (A.8) está dada por:

$$\bar{v}(\bar{x}, t) \equiv \bar{V}(\bar{p}^{-1}(\bar{x}, t), t) \quad (\text{A.10})$$

La derivada parcial de la representación Euleriana de una propiedad extensiva con respecto del tiempo es simplemente la tasa de cambio de esta propiedad en un punto que permanece constante en el espacio físico. Por otro lado, La derivada parcial de la representación Lagrangiana de una propiedad extensiva con respecto del tiempo es la tasa de cambio de la propiedad que se lleva a cabo en una partícula mientras esta se mueve en el espacio, por lo tanto, es la tasa de cambio que ocurre en un punto que se mueve en el espacio físico con la velocidad de la partícula.

Es útil tener una ecuación para evaluar $\partial\phi(\bar{X}, t)/\partial t$ en términos de $\psi(\bar{x}, t)$. Está relación se derivada fácilmente de la ec. (A.7)

$$\frac{\partial\phi(\bar{X}, t)}{\partial t} = \frac{\partial\psi}{\partial t}(\bar{p}(\bar{X}, t), t) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial\psi}{\partial x_i}(\bar{p}(\bar{X}, t), t) V_i(\bar{X}, t) \quad (\text{A.11})$$

o

$$\frac{\partial\phi(\bar{X}, t)}{\partial t} = \frac{\partial\psi}{\partial t}(\bar{p}(\bar{X}, t), t) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial\psi}{\partial x_i}(\bar{p}(\bar{X}, t), t) v_i(\bar{p}(\bar{X}, t), t) \quad (\text{A.12})$$

o más breve:

$$\frac{\partial\phi(\bar{X}, t)}{\partial t} = \frac{\partial\psi}{\partial t}(\bar{x}, t) + \bar{v}(\bar{x}, t) \cdot \nabla\psi(\bar{x}, t) \quad (\text{A.13})$$

Se utilizará el símbolo $D\psi/Dt$ para la derivada con respecto del tiempo de la representación Lagrangiana, dada por:

$$\frac{D\psi}{Dt} = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla\psi \quad (\text{A.14})$$

En particular, la aceleración de una partícula material está dada por

$$\bar{a}(\bar{x}, t) = \left(\frac{\partial\bar{v}}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla\bar{v} \right) (\bar{x}, t) \quad (\text{A.15})$$

ó

$$\bar{a}_i(\bar{x}, t) = \left(\frac{\partial\bar{v}_i}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla\bar{v}_i \right) (\bar{x}, t) \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.16})$$

De la ec. (A.6) se puede derivar la representación Lagrangiana de la velocidad como

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{V}(\bar{X}, t) \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{p}(\bar{X}, t) \quad (\text{A.17})$$

A.1.2. Propiedades extensivas

Las propiedades extensivas con funciones definidas para cada cuerpo de un sistema continuo, en contraste de las propiedades intensivas las cuales eran definidas para cada partícula material. Una propiedad extensiva ($E(B, t)$) puede ser expresada como la integral de una propiedad intensiva sobre un cuerpo B , esto es

$$E(B, t) \equiv \int_{B(t)} \psi(\bar{x}, t) d\bar{x} \quad (\text{A.18})$$

Esta ecuación establece una correspondencia uno a uno entre las propiedades extensivas e intensivas, también la propiedad intensiva asociada es la propiedad extensiva por unidad de volumen.

A.2. Ecuaciones de balance de las propiedades intensivas y extensivas

Los modelos matemáticos básicos de los sistemas continuos se formulan por medio de ecuaciones de balance que operan en ciertas familias de propiedades extensivas. La palabra *balance* se refiere a que el flujo entrante menos el flujo saliente de una propiedad extensiva es igual al cambio neto de esta propiedad.

A.2.1. Ecuaciones de balance global

Con el fin de calcular dichos balances es necesario llevar a cabo la identificación de las posibles causas por las cuales la propiedad extensiva que está siendo considerada podría cambiar.

$$\Delta E = P + I \quad (\text{A.19})$$

P describe la *producción* de la propiedad extensiva en el interior del dominio del espacio físico mientras que I se refiere a la importación de esta a través de las fronteras del dominio.

Retomando que las partículas materiales contenidas en un dominio del espacio físico constituyen un cuerpo, se puede utilizar la idea anterior para establecer la ecuación de balance que la propiedad extensiva de un cuerpo debe de cumplir, introduciendo el concepto del cambio en el tiempo:

$$\frac{dE}{dt}(t) = \int_{B(t)} g(\bar{x}, t) d\bar{x} + \int_{\partial B(t)} q(\bar{x}, t) d\bar{x} \quad (\text{A.20})$$

La primera integral es llevada a cabo sobre el volumen del dominio $B(t)$ y la segunda sobre la superficie $\partial B(t)$ del dominio $B(t)$. A $g(\bar{x}, t)$ se le denomina aporte externo de la propiedad extensiva por unidad de volumen y por unidad de tiempo; representa la cantidad de la propiedad extensiva que entra al cuerpo, en el punto \bar{x} al tiempo t por unidad de volumen. Mientras que $q(\bar{x}, t)$ representa la cantidad de la propiedad extensiva que entra al cuerpo a través de sus fronteras, en el punto x y tiempo t por unidad de área, $q(\bar{x}, t)$ se puede reescribir como:

$$q(\bar{x}, t) \equiv \bar{\tau}(\bar{x}, t) \cdot \bar{n}(\bar{x}, t) \quad (\text{A.21})$$

Aquí $\bar{n}(\bar{x}, t)$ representa el vector unitario normal en $\partial B(t)$ que apunta hacia el exterior del cuerpo. El vector $\bar{\tau}$ es el flujo de la propiedad extensiva. Utilizando esta relación, la ec. (A.22) se puede reescribir como

$$\frac{dE}{dt}(t) = \int_{B(t)} g(\bar{x}, t) d\bar{x} + \int_{\partial B(t)} \bar{\tau}(\bar{x}, t) \cdot \bar{n}(\bar{x}, t) d\bar{x} \quad (\text{A.22})$$

Esta ecuación establece que la tasa de incremento de la propiedad E en el cuerpo $B(t)$ es igual a la tasa de la introducción de la propiedad E introducida al cuerpo $B(t)$ por medio de un suministro externo más la cantidad por unidad de tiempo entrando a través de la frontera $\partial B(t)$. Esta relación es conocida como la *ecuación general de balance global*.

A.2.2. Ecuaciones de balance local

La ecuación de balance local correspondiente a la ecuación de balance global presentada anteriormente es:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}\psi) = \nabla \cdot \bar{\tau} + g \quad (\text{A.23})$$

A.2.3. El rol de las condiciones de balance en el modelado de sistemas continuos

Con cada modelo de un sistema continuo, existe una familia única de propiedades extensivas asociadas. Sin embargo, las propiedades extensivas no son utilizadas directamente para expresar las condiciones de balance local, en cambio estos balances son expresados en función de las propiedades extensivas.

A.3. Modelos completos

Para dotar de una solución única al sistema de ecuaciones diferenciales estos se complementan con condiciones iniciales y de frontera. A este conjunto de ecuaciones y condiciones se le conoce como un problema bien planteado.

A.3.1. Condiciones iniciales

Se incluye una condición que expresa el valor de la función al tiempo inicial ($t=0$).

$$f(\bar{x}, 0) = f_0(\bar{x}) \quad (\text{A.24})$$

A.3.2. Condiciones de frontera

Se imponen en la frontera exterior del dominio

- Dirichlet: Especifica los valores que toma la función $f(\bar{x}, t)$ en la frontera $\partial B(t)$

$$f(\bar{x}, t) = g(\bar{x}) \quad (\text{A.25})$$

- Neumann: Se prescribe la derivada normal en la frontera

$$\nabla f(\bar{x}, t) \cdot \bar{n} = g(\bar{x}) \quad (\text{A.26})$$

- Robin: Es una combinación lineal de las anteriores

$$a(\bar{x})f(\bar{x}, t) + b(\bar{x})\nabla f(\bar{x}, t) \cdot \bar{n} = h(\bar{x}) \quad (\text{A.27})$$

• Para una descripción más detallada del proceso de modelación de sistemas continuos referirse a Diaz-Viera

Apéndice B

Formulación del Método del Elemento Finito

A continuación se describirá cómo con ayuda del Método del Elemento Finito (FEM) se puede aproximar un problema de ecuaciones diferenciales parciales (PDE) con un problema que consta de un número finito de parámetros desconocidos, esto es, una discretización del problema original.

El punto de partida para el método del elemento finito, es una partición del dominio en pequeñas unidades con una forma simple, a estos se les denomina *elementos del mallado*.

Una vez que se tiene una malla, se pueden introducir aproximaciones para las variables dependientes. Concentrándose en el caso de una sola variable u , la meta es aproximar u con una función que se pueda describir con un número finito de parámetros, llamados *grados de libertad*. Al colocar esta aproximación dentro de la forma débil de la ecuación se genera un sistema de ecuaciones para los grados de libertad.

Comenzando con un problema simple de elementos lineales en 1D. Se supone que la malla consiste únicamente de dos intervalos: $0 < x < 1$ y $1 < x < 2$. Tener elementos lineales significa que en cada intervalo de malla la función continua u es lineal. Por lo tanto, la única información necesaria para caracterizar singularmente a u es su valor en los puntos nodales $x_1 = 0$, $x_2 = 1$ y $x_3 = 2$. Se designan a estos como $U_1 = u(0)$, $U_2 = u(1)$, $U_3 = u(2)$. Estos son los grados de libertad.

Se puede escribir:

$$u(x) = U_1\varphi_1(x) + U_2\varphi_2(x) + U_3\varphi_3(x)$$

Donde $\varphi_i(x)$ son ciertas funciones paramétricas lineales. Concretamente, $\varphi_i(x)$ es la función que es lineal en cada intervalo de la malla, equivale a 1 en el i -ésimo punto nodal y equivale a

0 en cualquier otro punto nodal, por ejemplo:

$$\varphi_i(x) = \begin{cases} 1 - x & \text{if } 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{if } 1 \leq x \leq 2 \end{cases}$$

A las $\varphi_i(x)$ se les conoce como funciones base. El conjunto de funciones $u(x)$ es un espacio de funciones lineales llamado espacio del elemento finito.

Para una mayor precisión, se considera otro espacio del elemento finito que corresponde a elementos cuadráticos. Las funciones u en este espacio son polinomios de segundo orden en cada intervalo del mallado. Para caracterizar esta función, se introducen nuevos puntos nodales en el punto medio de cada intervalo de malla: $x_4 = 0.5$ y $x_5 = 1.5$. También se deben introducir los grados de libertad correspondientes $U_i = u(x_i)$. Después, en cada intervalo del mallado, el polinomio de segundo grado $u(x)$ es determinado por los grados de libertad en los puntos extremos y medios, obteniendo:

$$u(x) = U_1\varphi_1(x) + U_2\varphi_2(x) + U_3\varphi_3(x) + U_4\varphi_4(x) + U_5\varphi_5(x)$$

Donde las funciones base $\varphi_i(x)$ tienen un significado distinto. Específicamente, $\varphi_i(x)$ es la función que es cuadrática en cada intervalo del mallado, es igual a 1 en el i -ésimo punto nodal y equivale a 0 en cualquier otro punto nodal, por ejemplo:

$$\varphi_i(x) = \begin{cases} (1-x)(1-2x) & \text{if } 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{if } 1 \leq x \leq 2 \end{cases}$$

Generalmente se especifica un espacio del elemento finito al darle un conjunto de funciones base. La descripción de las funciones base se simplifica con la introducción de coordenadas locales (o coordenadas de los elementos). Considerando un elemento de la malla de dimensión d en una geometría de n dimensiones (donde sus coordenadas espaciales se denotan con x_1, \dots, x_n). Considérese también el simplex estándar de d dimensiones:

$$\xi_1 \geq 0, \xi_2 \geq 0, \dots, \xi_d \geq 0, \xi_1 + \dots + \xi_d \leq 1$$

el cual reside en el espacio de coordenadas locales parametrizadas por las coordenadas locales ξ_1, \dots, ξ_d . Si $d=1$, entonces este simplex es el intervalo unitario. Si $d=2$, es un triángulo con dos ángulos de 45 grados y si $d=3$ es un tetraedro. Ahora se puede considerar el elemento de la malla como una transformación lineal del simplex estándar. Concretamente, al dejar que las coordenadas de espacio global x_i sean funciones lineales (afines) adecuadas de las coordenadas locales, se obtiene el elemento de la malla como la imagen del simplex estándar.

Cuando se describen en términos de las coordenadas locales, las funciones base toman una de algunas formas básicas. A estas se les llama funciones de forma. En el ejemplo de elementos lineales en 1D, cualquier función base en cualquier elemento es alguna de las siguientes:

$$\varphi = \xi_1, \quad \varphi = 1 - \xi_1, \quad \varphi = 0$$

Discretización de las ecuaciones

Considerando un problema en 2D, el punto de partida es la formulación débil del problema. Primero se discretizan las restricciones (constraints)

$$\begin{aligned} 0 &= R^{(2)} \text{ en } \Omega \\ 0 &= R^{(1)} \text{ en } B \\ 0 &= R^{(0)} \text{ en } P \end{aligned}$$

Comenzando por las restricciones en las fronteras B . Para cada elemento de la malla en B (esto es, cada orilla de elemento en B), se consideran puntos Lagrangianos de algún orden k . Se denotan con $x_{mj}^{(1)}$, donde m es el índice del elemento de la malla. Entonces la discretización de la restricción es:

$$0 = R^{(1)}(x_{mj}^{(1)})$$

Esto es, que la restricción deberá permanecer apuntando a los puntos Lagrangianos. El orden del punto Lagrangiano k puede ser diferentemente seleccionado para varios componentes del vector restricción $R^{(1)}$, y también puede variar en espacio. Las restricciones en los subdominios Ω y los puntos P son discretizados de la misma manera (No se requiere hacer nada con los puntos P). Se pueden recopilar todas estas restricciones puntuales en una ecuación $0 = M$, donde M es el vector que contiene el lado derecho de las restricciones anteriores.

COMSOL Multiphysics aproxima las variables dependientes con funciones en el o los espacios del elemento finito elegidos. Esto significa que las variables dependientes son expresadas en términos de los grados de libertad:

$$u_l = \sum_i U_i \varphi_i^{(l)}$$

Donde $\varphi_i^{(l)}$ son las funciones base para la variable u_l . Considere U como el vector con los grados de libertad U_i como sus componentes. A este vector se le conoce como el vector solución debido a que es el que se quiere calcular. M depende únicamente de U , entonces la restricción puede ser reescrita $0 = M(U)$.

Considerando la ecuación débil:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{\Omega} W^{(2)} dA + \int_B W^{(1)} ds + \sum_P W^{(0)} \\ &\quad - \int_{\Omega} v \cdot h^{(2)T} \mu^{(2)} dA - \int_B v \cdot h^{(1)T} \mu^{(1)} ds - \sum_P v \cdot h^{(0)T} \mu^{(0)} \end{aligned}$$

Donde $\mu^{(i)}$ son los multiplicadores de Lagrange. Para discretizarlo, se expresan las variables dependientes en términos de los grados de libertad como se describió anteriormente. De manera

similar, se aproximan las funciones de prueba con los mismos elementos finitos (método de Galerkin):

$$u_l = \sum_i V_i \varphi_i^{(l)}$$

Como las funciones de prueba ocurren linealmente con los integrandos de la ecuación débil, es suficiente que se requiere que la ecuación débil se mantenga cuando se escogen las funciones de prueba como funciones base:

$$u_l = \varphi_i^{(l)}$$

Cuando se sustituye en la ecuación débil, devuelve una ecuación para cada i . Y se procede a discretizar los multiplicadores Lagrangianos:

$$\Lambda_{mj}^{(d)} = \mu^{(d)}(x_{mj}^{(d)}) \omega_{mj}^{(d)}$$

Donde $x_{mj}^{(d)}$ son los puntos Lagrangianos definidos previamente, y $\omega_{mj}^{(d)}$ son pesos particulares.

El término

$$\int_B \varphi_i \cdot h^{(1)T} \mu^{(1)} ds \quad (\text{B.1})$$

Es aproximado como una suma sobre todos los elementos en B . La contribución del elemento de la malla número m a esta suma es aproximado con la siguiente suma de Riemann:

$$\sum_j \varphi_i(x_{mj}^{(1)}) \cdot h^{(1)T}(x_{mj}^{(1)}) \mu^{(1)}(x_{mj}^{(1)}) \omega_{mj}^{(1)} = \sum_j \varphi_i(x_{mj}^{(1)}) \cdot h^{(1)T}(x_{mj}^{(1)}) \Lambda_{mj}^{(1)}$$

Donde $\omega_{mj}^{(1)}$ es la longitud (o integral de ds) sobre la parte apropiada del elemento de la malla. La integral sobre Ω y la suma de P es aproximadamente similar.

Todo esto significa que se puede escribir la discretización de la ecuación débil como:

$$0 = L - N_F \Lambda$$

donde L es un vector cuyo i -ésimo componente es:

$$\int_{\Omega} W^{(2)} dA + \int_B W^{(1)} ds + \sum_P W^{(0)} \quad (\text{B.2})$$

Evaluado para $u_l = \phi_i^{(l)}$. Λ es un vector que contiene todos los multiplicadores de Lagrange discretizados $\Lambda_{mj}^{(d)}$. N_F es una matriz cuya i -ésima fila es una concatenación de los vectores:

$$\phi_i(x_{mj}^{(d)}) h^{(d)}(x_{mj}^{(d)})^T \quad (\text{B.3})$$

Para problemas que utilizan restricciones ideales, N_F es igual a la restricción Jacobiana de la matriz N , definida como:

$$N = -\frac{\partial M}{\partial U} \quad (\text{B.4})$$

Haciendo una recopilación, la discretización del problema estacionario es:

$$0 = L(U) - N_F(U)\Lambda \quad (\text{B.5})$$

$$0 = M(U) \quad (\text{B.6})$$

El objetivo es resolver este sistema para el vector solución U y el vector de multiplicadores de Lagrange Λ . L es llamado el vector residual, M es la restricción residual, y N_F es la restricción de fuerza de la matriz Jacobiana.

Para conocer más acerca de este método, referirse a Chen (2005).

Glosario

Centro activo de adsorción

El término sitio activo de adsorción se refiere a los lugares disponibles para una reacción catalítica heterogénea específica, mientras que centro se refiere a un conjunto de sitios donde la reacción catalítica puede llevarse a cabo.

Proceso estocástico

Un proceso estocástico es un fenómeno aleatorio desarrollado en el tiempo en concordancia con ciertas leyes probabilísticas. Formalmente, un proceso estocástico es una familia o una colección de variables aleatorias reales $[X(t), t]$. El campo de procesos estocásticos más extensamente desarrollado son los procesos de Markov.

El modelado estocástico puede ser visto como un punto intermedio entre los modelos mecanísticos y los fenomenológicos. En estos últimos las ecuaciones del modelo son supuestas a partir del conocimiento previo del fenómeno. Por su naturaleza, el proceso de adsorción es complicado y caótico, por ende, los modelos estocásticos derivados considerando la probabilidad genera frecuentemente parámetros que son fácilmente identificables y que describen adecuadamente el comportamiento del fenómeno.

Modelo molecular

El modelado molecular es una colección de técnicas computacionales y métodos teóricos para derivar, representar y manipular estructuras y reacciones de moléculas y aquellas propiedades dependientes de estas estructuras.

Bibliografía

- ALLEN, M., HERRERA, I., Y PINDER, G. *Numerical Modeling in Science and Engineering*. John Wiley & Sons (1988)
- AZIZ, K. *Petroleum Reservoir Simulation*. Applied Science Publishers (1979)
- BAHR, J.M. Y RUBIN, J. Direct Comparison of Kinetic and Local Equilibrium Formulations for Solute Transport Affected by Surface Reactions. *Water Resources Research* **23**(3):438–452 (1987)
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Inc. (1988)
- BEAR, J. Y CHENG, A.H.D. *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Theory and Applications of Transport in Porous Media*, tomo 23 (2010)
- BEAR, J. Y VERRUJIT, A. *Modeling Groundwater Flow and Pollution (Theory and Applications of Transport in Porous Media)*. D. Reidel (1990)
- BRUNAUER, S. *The Adsorption of Gases and Vapors*. Oxford University Press (1943)
- CHEN, Z. *Finite Element Methods and Their Applications*. Springer (2005)
- CHEN, Z. *Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media*. Southern Methodist University (2006)
- COATS, K. Y SMITH, B. Dead-End Pore Volumen and Dispersion in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers Journal* (1964)
- DABROWSKI, A. Adsorption - From Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science* (2001)
- DAMKOHLER, G. Einflüsse der Stromung, Diffusion und des Wärme uberganges auf die Leistung von Reaktionsofen. *Z. Elektrochem* (1936)
- DÍAZ VIERA, M., ORTÍZ TAPIA, A., Y HERNÁNDEZ PÉREZ, J.R. Modelo Matemático, Numérico y Computacional de Recuperación Mejorada de Aceite Mediante Microorganismos (MEOR) (2014)

- DIAZ-VIERA, M. Método Sistemático para la Modelación de los Sistemas Continuos (????). (Notas del Curso)
- DIETRICH, P. Y HELMIG, R. *Flow and Transport in Fractured Porous Media*. Springer (2004)
- DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press (1998)
- FOO, K.Y. Y HAMEED, B.H. Insights into the Modeling of Adsorption Systems. *Chemical Engineering Journal* (2010)
- FREUNDLICH, H. Colloid and Capillary Chemistry. *Journal of Chemical Education* (1926)
- GUPTA, S. Y R.A., G. Dispersion During Flow in Porous Media with Bilinear Adsorption. *Water Resource Research* (1973)
- ISLAM, A. Y RAHMAN, M. Adsorption Equilibrium and Adsorption Kinetics: A Unified Approach. *Chemical Engineering & Technology* (2004)
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases in Plain Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* (1918)
- LAPIDUS, L. Y AMUDSON, N. Mathematics of Adsorption in Beds IV: The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns. *Journal of Physical Chemistry* (1958)
- LEE, S.M. *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*., *Surfactant Science Series*, tomo 107. Marcel Dekker (2002)
- MATYKA, M. Y KOZA, Z. How to Calculate Tortuosity Easily? (2012)
- PAPAGEORGIU, S.K., KATSAROS, F.K., KOUVELOU, E., Y KANELLOPOULOS, N.K. Prediction of binary adsorption isotherms of on calcium alginate beads from single adsorption data. *Elsevier: Journal of Hazardous Materials* 1347-1354 (2009)
- PEACEMAN, D. *Fundamentals of Numerical Reservoir Simulation*. Elsevier Scientific Publishing Company (1977)
- ROSAS, A. Y HERRERA-REVILLA, I. El Número de Péclet y su Significación en la Modelación de Transporte Difusivo de Contaminantes. *2do Congreso Nacional de Métodos Numéricos en Ingeniería y Ciencias Aplicadas* (2007)
- RYAN, E.M. Y TARTAKOVSKY, A.M. Pore-scale Modeling of Competitive Adsorption in Porous Media. *Journal of Contaminant Hydrology* (2010)
- SATTER, A. Chemical Transport in Porous Media with Dispersion and Rate-Controlled Adsorption. *Society of Petroleum Engineers Journal* (1980)

SCHMIDT, L.D. *The Engineering of Chemical Reactions*. Topics in chemical engineering. Oxford University Press (1998)

SUKUMAR, N. Short Introduction to Finite Elements in One Dimension (2007)

SZABÓ, T. On the Discretization Time-Step in the Finite Element Theta-Method of the Discrete Heat Equation. *Eötvös Loránd University, Institute of Mathematics* (2013)