

**METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN EL  
MEDIO POROSO**

**LUZ ALEJANDRA CARRILLO VARGAS  
MARBERT SHARIN MARTINEZ ARANDA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2016**

**METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN EL  
MEDIO POROSO**

**LUZ ALEJANDRA CARRILLO VARGAS  
MARBERT SHARIN MARTINEZ ARANDA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:  
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

**DIRECTOR:  
MSc. LUIS FELIPE CARRILLO MORENO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA  
2016**

## DEDICATORIA

*En primer lugar quiero agradecer a Dios por permitirme alcanzar este logro tan valioso en mi camino, gracias por llenar mi vida de bendiciones día a día, por regalarme la oportunidad de estudiar la carrera profesional que desde niña deseaba.*

*A mi papá Henry Martinez, por ser ese apoyo incondicional en mi vida, mi gran mano derecha durante mi trayectoria profesional, por dedicar su vida a mí, gracias a él soy la persona que soy, mi gran ejemplo.*

*A mi mamá Inés Aranda, por mi ser gran compañera, amiga y consejera, porque siempre ha estado ahí sin darme nunca la espalda, así mis decisiones sean erróneas, no me juzga, es la más hermosa mamá q Dios me regalo, quien me da fortaleza y sabiduría en todo, mi mayor regalo.*

*A mis hermanos Jhon, Kevin, Pipe y Alejo, aunque en la mayoría de veces parece que estuviéramos en una batalla, hay momentos en los que la guerra cesa y nos unimos para lograr nuestros objetivos, mi vida sin ellos no sería nada, son esa ficha que nunca me puede faltar.*

*Finalmente, un especial reconocimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de esta meta alcanzada y que siempre estuvieron apoyándome de alguna forma, en especial a mi compañera incondicional y amiga Aleja. Dios los bendiga.*

*Marbert Sharin Martinez Aranda*

## DEDICATORIA

A Dios, por bendecirme todos los días y permitirme culminar esta etapa de mi vida.

A mi Mami por apoyarme, ser mi mejor amiga y formarme de la mejor manera en todos los aspectos de la vida.

A mi papá por brindarme apoyo incondicional y estar presente en cada uno de mis logros.

A Marbert, mi compañera y amiga durante estos años, quien me ha acompañado en momentos buenos y malos.

A toda mi familia, de manera especial a mi tío Felipe, que desean siempre lo mejor para mí.

A Kevin por brindarme su amor, apoyo incondicional y acompañarme en esta etapa de mi vida.

A todos mis amigos, especialmente a Aleja, por tantos momentos inolvidables y por estar ahí incondicionalmente en todos los aspectos de mi vida.

Alejandra

## AGRADECIMIENTOS

Las autoras de este trabajo de grado agradecen sinceramente a:

**Dios** en primer lugar, por regalarnos el don de la sabiduría y la fortaleza para finalizar este proyecto de grado.

La **Universidad Industrial de Santander** y a todo el personal de la Escuela de Ingeniería de Petróleos por ayudarnos en nuestro crecimiento personal y profesional.

Nuestro director de proyecto **M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno** por la colaboración brindada y todas las lecciones aprendidas durante la realización de este proyecto que aportaron de gran manera a nuestro crecimiento personal e intelectual.

A la Ingeniera **Diana Ximena Forero Jaime** por su apoyo, colaboración incondicional, por la oportunidad de crecimiento profesional, su gentileza y su buena disposición al momento de compartir su conocimiento y experiencia laboral con nosotras.

Al **Personal del Laboratorio de Petrofísica y Daño a la Formación** por su ayuda y disposición a la hora de la realización del proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN.....	19
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
1.1 Solubilidad.....	21
1.2 Miscibilidad.....	21
1.3 Dispersión.....	22
1.4 Difusión Molecular.....	23
1.4.1 Difusión para gases.....	25
1.4.2 Difusión para líquidos.....	26
1.5 DIFUSIÓN MOLECULAR EN SÓLIDOS.....	27
1.5.1 Difusión de gases o líquidos en medio poroso.....	27
1.5.2 Difusión Efectiva.....	27
1.5.3 La Autodifusión de los constituyentes de los sólidos por medio del movimiento atómico.....	28 29
1.6 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	30
1.6.1 Ley de Fick.....	30
1.6.2 Ley de Henry.....	31
1.7. METODOLOGÍAS.....	31
1.7.1 Decaimiento de presión.....	31
1.7.1.1 Bulk 350-Bulk Volume Cell.....	32
1.7.1.2 Elementos del Bulk-350.....	32
1.7.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	33
1.7.2.1. Principios físicos.....	34
1.7.2.2. Descripción del equipo NMR.....	34
1.7.2.3. Gradiente de campo magnético.....	35
2. METODOLOGÍAS.....	36

2.1. DECAIMIENTO DE PRESIÓN PARA UN SISTEMA GAS-CRUDO PESADO.....	36
2.1.1 Diagrama del proceso.....	36
2.1.2. Montaje experimental de un sistema Gas/Crudo pesado.....	37
2.1.3 Modelamiento Matemático.....	39
2.2. DECAIMIENTO DE PRESIÓN PARA UN SISTEMA GAS/MEDIO POROSO.....	43
2.2.1. Diagrama del proceso.....	43
2.2.2. Montaje experimental en un sistema gas/medio poroso.....	44
2.2.2.1. Procedimiento de la prueba de desplazamiento.....	44
2.2.2.2. Monitoreo de variables.....	48
2.2.3. Montaje experimental del sistema gas-medio poroso en el equipo Bulk-350.....	49
2.2.4. Modelamiento matemático asociado a un sistema gas-medio poroso.	52
2.3. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PARA UN SISTEMA LÍQUIDO/MEDIO POROSO.....	53
2.3.1 Diagrama de proceso.....	53
2.3.2. Procedimiento experimental usando accesorio de gradiente de campo magnético.....	54
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	57
3.1. RESULTADOS EN EL SISTEMA GAS/CRUDO.....	57
3.1.1. Otras pruebas.....	60
3.2. RESULTADOS EN SISTEMA GAS- MEDIO POROSO.....	61
4. CONCLUSIONES.....	66
5. RECOMENDACIONES.....	67
REFERENCIAS.....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	72
ANEXOS.....	76

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Dispersión: Pasado un tiempo, una gota se habrá desplazado una distancia y se habrá deformado.....	23
Figura 2. Difusión: al eliminar la barrera la concentración tiende a homogenizarse.....	23
Figura 3. Movimiento de los átomos en los materiales sólidos.....	29
Figura 4. Vista lateral y frontal del equipo Bulk 350-Bulk Volume Cell.....	33
Figura 5. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo.....	35
Figura 6. Diagrama de la metodología realizada.....	36
Figura 7. Esquema del montaje experimental en una celda de decaimiento de presión.....	37
Figura 8. Esquema en una celda de decaimiento de presión.....	39
Figura 9. Diagrama de la metodología realizada.....	44
Figura 10. Berea BCD-2 utilizada en la prueba.....	45
Figura 11. Equipo de desplazamiento LiquidFloodSystem.....	46
Figura 12. Montaje de la Berea en el Core Holder.....	47
Figura 13. Ubicación del Core Holder en el equipo LiquidFloodSystem.....	48
Figura 14. Inyección de gas CO <sub>2</sub> en el equipo Bulk 350.....	51
Figura 15. Monitoreo de la presión y las temperaturas del Equipo Bulk 350..	52
Figura 16. Diagrama de la metodología realizada.....	53
Figura 17. Mapa D-T <sub>2</sub> .....	56
Figura 18. Decaimiento de presión en un sistema gas-líquido (CO <sub>2</sub> /Crudo) respecto al tiempo.....	57
Figura 19. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-líquido (CO <sub>2</sub> /Crudo) respecto al tiempo.....	58
Figura 20. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido (CO <sub>2</sub> /Crudo) de acuerdo a la ecuación 10 respecto al tiempo.....	58
	59

Figura 21. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido (CO <sub>2</sub> /Crudo) de acuerdo a la ecuación 10.....	61
Figura 22. Decaimiento de presión en un sistema gas-medio poroso (CO <sub>2</sub> /Berea Saturada) respecto al tiempo.....	62
Figura 23. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-medio poroso (CO <sub>2</sub> /Berea Saturada) respecto al tiempo.....	63
Figura 24. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-medio poroso (CO <sub>2</sub> /Berea Saturada) de acuerdo a la ecuación 10.....	63
Figura 25. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-medio poroso (CO <sub>2</sub> /Berea Saturada) de acuerdo a la ecuación 10.....	

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Difusividades de mezclas gaseosas.....	24
Tabla 2. Difusividades de mezclas líquidas.....	24
Tabla 3. Difusividad en sólidos.....	25
Tabla 4. Datos reportados en la literatura.....	60
Tabla 5. Resultados experimentales.....	61
Tabla 6. Resultados con Nitrógeno y Gas natural.....	61
Tabla 7. Datos obtenidos de la prueba experimental.....	65
Tabla 8. Resultados del coeficiente de difusión efectiva variando el parámetro de tortuosidad.....	65

## NOMENCLATURA

- $b_1$ : Intersección de la línea recta obtenida del primer gráfico del método gráfico adimensional.
- $b_2$ : Intersección de la línea recta obtenida del primer gráfico del método gráfico,  $m/Lt^2$ , Pa.
- C: Concentración,  $g/cm^3$
- C: Concentración de gas en el crudo pesado,  $kg/m^3$
- $C_s$ : Concentración de gas en la interfaz de transferencia de masa,  $Kg/m^3$
- $C_{sat}$ : Concentración de saturación del gas en el crudo pesado,  $Kg/m^3$
- D: Coeficiente de difusión,  $m^2/s$
- $D_{AB}$ : Difusividad de A en B, Difusión fluido-fluido sin medio poroso,  $cm^2/s$
- $D_e$ : Coeficiente de Difusión efectiva,  $cm^2/s$
- $\epsilon$ : Porosidad del grano = Volumen de huecos/volumen total.
- h: Espesor de la capa de crudo pesado in la celda de presión, m
- $H_{ij}$ : Constante de Henry del soluto i en el solvente j,  $Pa\ m^3/ Kg$
- $K_h$ : constante de Henry,  $Pa.cm^3/g$
- L: Longitud de la zona de gas en la celda de presión, m
- $m_1$ : Pendiente de la línea recta obtenida del primer gráfico del método gráfico,  $s^{-1}$
- $m_2$ : Pendiente de la línea recta obtenida del segundo gráfico del método gráfico, Pa
- M: Masa molecular, g
- $M_B$ : Masa molar del disolvente, g
- n: Parámetro asociado al solvente (2.6 para el agua, 1.9 para metanol, 1.5 para el etanol, 1 para los líquidos no asociados)
- $p_i$ : Presión parcial del componente i, Pa
- P: Presión, Pa
- $\dot{P}$ : Presión en el dominio de Laplace
- $P_{avg}$ : Presión promedio, Pa
- $P_i$ : Presión inicial, Pa
- $P_f$ : Presión final en el equilibrio, Pa
- $\rho$ : Densidad del bitumen,  $Kg/m^3$
- $R_a$ : Radio de poro circular, cm
- R: Constante universal de los gases,  $R=8314\ Pa\ m^3/kmol\ K$
- s: Variable de la transformada de Laplace
- t: tiempo, s
- T: Temperatura. K
- $\tau$ : Tortuosidad

- V: Volumen de gas, m<sup>3</sup>  
V<sub>A</sub>: Volumen molar del soluto  
x<sub>i</sub>: Fracción molar del componente i en la fase líquida, adimensional  
y<sub>i</sub>: Fracción molar del componente i en la fase gas, adimensional  
X: Distancia, cm  
z: Profundidad, m  
Z: Factor de Compresibilidad del gas, adimensional  
μ: Viscosidad de la solución, cp  
Ψ: Valor constante calculada como  $\Psi = \left(\frac{LMH_{ij}}{ZRT}\right)$ , m

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A: Procedimiento para el cálculo del coeficiente de difusión.....	76
ANEXO B: Parámetros establecidos en las pruebas experimentales.....	78
ANEXO C: Método gráfico de la prueba Gas natural-Crudo Chichimene.....	80
ANEXO D: Ajuste del coeficiente de difusión $D_{AB}$ .....	83
ANEXO E: Comparación de resultados de la prueba ( $CO_2$ /Crudo Pesado) entre tiempo total de prueba (7 días) y tiempo de corte (4 días).....	85

## RESUMEN

**TÍTULO:** METODOLOGÍA PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN EL MEDIO POROSO.\*

**AUTORES:** LUZ ALEJANDRA CARRILLO VARGAS.

MARBERT SHARIN MARTÍNEZ ARANDA. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Coeficiente de difusión, difusión, miscibilidad, recobro mejorado, ecuación de Fick, Ley de Henry.

### DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se plantearon dos metodologías para determinar coeficientes de difusión en medio poroso. La primera metodología se desarrolló para un sistema gas/líquido, a través de un método experimental denominado decaimiento de presión y un modelamiento matemático asociado a este decaimiento. A partir de esto, desarrollando un método gráfico se obtienen la constante de Henry que es la medida de solubilidad de un gas en un crudo y el coeficiente de difusión, parámetros importantes en la descripción de tecnologías para el recobro de petróleo basado en inyección de solventes. Esta metodología fue validada y adecuada para determinar coeficientes de difusión en un sistema gas/medio poroso, donde se observaron resultados similares reportados en otros estudios. Se realizaron pruebas experimentales para la medición del coeficiente de difusión de diferentes gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y gas natural) en crudo pesado, donde se puede concluir que el coeficiente de difusión es menor en un sistema gas/medio poroso, respecto a un sistema gas/líquido, debido a la tortuosidad del medio y a que el área de contacto entre los fluidos disminuye.

Además, se planteó una segunda metodología para determinar coeficientes de difusión en sistemas líquido/medio poroso, usando Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (NMR), teniendo en cuenta el gradiente de campo magnético, accesorio indispensable para obtener mapas D-T<sub>2</sub>, con los que es posible la lectura del coeficiente de difusión. No se realizaron pruebas experimentales debido a que el accesorio no se encuentra disponible en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: MSc. Luis Felipe Carrillo Moreno.

## ABSTRACT

**TITLE:** METHODOLOGY TO CALCULATE DIFFUSION COEFFICIENTS IN POROUS MEDIA\*

**AUTHORS:** LUZ ALEJANDRA CARRILLO VARGAS.  
MARBERT SHARIN MARTÍNEZ ARANDA. \*\*

**KEYWORDS:** Diffusion coefficient, diffusion, miscibility, enhanced oil recovery, Fick's equation, Henry's Law.

### DESCRIPTION:

This paper presents two methods to determine diffusion coefficients in porous media were raised. The first methodology was developed for a gas/liquid system through an experimental method called pressure decay and a mathematical model associated with this decay. From this, they are developing a graphical method Henry's constant which is a measure of solubility of a gas in a crude and the diffusion coefficient, important parameters in the description of technologies for oil recovery based on injection of solvents are obtained. This methodology was validated and appropriate to determine diffusion coefficients in a gas/porous medium system, where similar results reported in other studies were observed. Experimental tests for measurement of diffusion coefficient of different gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and gas) in heavy oil, where it can be concluded that the diffusion coefficient is lower in a gas/porous medium system were conducted regarding a gas/liquid system, due to the tortuosity of the medium and the contact area between the fluids decreases.

Further, a second method was proposed to determine diffusion coefficients in porous liquid / medium system, using Nuclear Magnetic Resonance downfield (NMR), taking into account the magnetic field gradient, essential for maps D-T2 accessory, with it is possible reading diffusion coefficient. No experimental tests were performed because the accessory is not available in "Parque Tecnológico de Guatiguará".

---

\* Work Degree.

\*\* Faculty of Physicochemical's Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: MSc. Luis Felipe Carrillo Moreno.

## INTRODUCCIÓN

El consumo mundial de petróleo va en aumento y cada vez son menos los descubrimientos de nuevas reservas que suplan dicha demanda. Por esta razón, surge la necesidad de investigar e implementar nuevas técnicas de producción de crudo, mediante mecanismos de recobro de crudos no convencionales.

El objetivo que se ha venido planteando la industria petrolera, ha sido la extracción de crudo pesado por medio de métodos de recobro mejorado, estos se han implementado como una solución que busca optimizar la recuperación de crudo, aumentando la eficiencia de barrido y disminuyendo la saturación residual de crudo, lo cual genera un incremento en el factor de recobro. Entre estos métodos se encuentra la inyección de agua, métodos térmicos como inyección de vapor y combustión in situ, métodos químicos como la inyección de polímeros y surfactantes, métodos miscibles como la inyección de CO<sub>2</sub>, entre otros [1].

La inyección de solventes como método de recobro de crudos pesados, ha sido de gran utilidad en la industria de los hidrocarburos debido a que logra disminuir la viscosidad del crudo presente en el yacimiento facilitando su extracción. La disminución en la viscosidad está fuertemente asociada a un aumento de concentración del solvente en el crudo y puede describirse a través de un fenómeno de transferencia de masa, denominado difusión.

La difusión es un proceso que está regido por la ley de Fick, que plantea que el flujo difusivo que atraviesa una superficie está directamente relacionado con una fuerza impulsora denominada concentración y una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión [2].

El coeficiente de difusión es usado en la industria, para determinar la rapidez con la que el solvente se difunde en crudo determinado, por lo anterior, esta investigación busca plantear metodologías que determinen esta constante de proporcionalidad en medios poroso, con el fin de contribuir con la industria, en el entendimiento de este fenómeno de transporte.

En este estudio, se plantea y una metodología para determinar coeficiente de difusión en el sistema: gas-medio poroso, realizando pruebas experimentales con nitrógeno ( $N_2$ ), Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) y gas natural. Además, se propone una metodología para determinar coeficiente de difusión en el sistema: líquido-medio poroso mediante resonancia magnética nuclear (NMR) de bajo campo y deja abierta la investigación en este campo.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A continuación se especificarán algunos conceptos generales.

### 1.1 SOLUBILIDAD

Es una medida de la capacidad de disolverse de una determinada sustancia (solute) en un determinado medio (solvente) y formar un sistema homogéneo. La solubilidad de una sustancia en otra está determinada por el equilibrio de fuerzas intermoleculares entre el solvente y el soluto, y la variación de entropía. Factores como la temperatura y la presión influyen en este equilibrio, cambiando así la solubilidad.

La solubilidad puede ser expresada en porcentaje de soluto o en unidades como moles por litro (m/l) o gramos por litro (g/l). Es importante destacar, que no todas las sustancias se disuelven en los mismos disolventes, como por ejemplo: el agua es solvente de la sal pero no del aceite [3].

### 1.2 MISCIBILIDAD

La miscibilidad es la habilidad de dos o más sustancias fluidas (gases o líquidas) para formar una sola fase homogénea cuando son mezcladas en todas las proporciones.

Para yacimientos de petróleo miscibilidad se define como ese estado físico entre dos o más fluidos que les permita mezclarse en todas las proporciones sin la existencia de una interface. Si se forman dos fases fluidas después que alguna proporción de un fluido se agrega, los fluidos se consideran inmiscibles.

Los hidrocarburos de bajo peso molecular tales como el etano, el propano, el butano o las mezclas de gas licuado de petróleo (LPG) son los líquidos inyectados (solventes). Estos solventes en cualquier cantidad formarán una sola fase con el petróleo en el yacimiento, así que son miscibles al primer contacto con el petróleo.

Hidrocarburos más pesados tales como  $C_5$  a  $C_{12}$  también son miscibles con petróleo de yacimiento pero no han sido utilizados como solventes, ya que sus costos son más altos [4].

### 1.3 DISPERSIÓN

La dispersión es un mecanismo de transporte entre una sustancia y otra u otras. Ésta es importante en medios porosos, debido a que en estos ocurren los fenómenos de transferencia de masa que se necesitan tanto en el empuje del aceite como en las reacciones heterogéneas donde una sustancia tiene que primero difundirse en otra para que los reactivos entren en contacto.

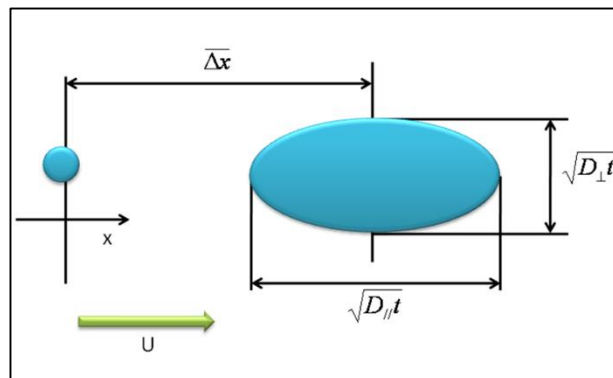
También se define como la mezcla macroscópica causada por un flujo laminar disparejo en un medio real fijo. La manera para estudiar este fenómeno en la práctica es vertiendo una gota de una sustancia, conocida como trazador, en un fluido como por ejemplo tinta en agua (Figura 1).

Existen tres tipos de dispersión:

- Difusión molecular.
- Dispersión de Taylor
- Dispersión geométrica [5].

Este trabajo está enfocado en la Difusión Molecular y su coeficiente de difusión.

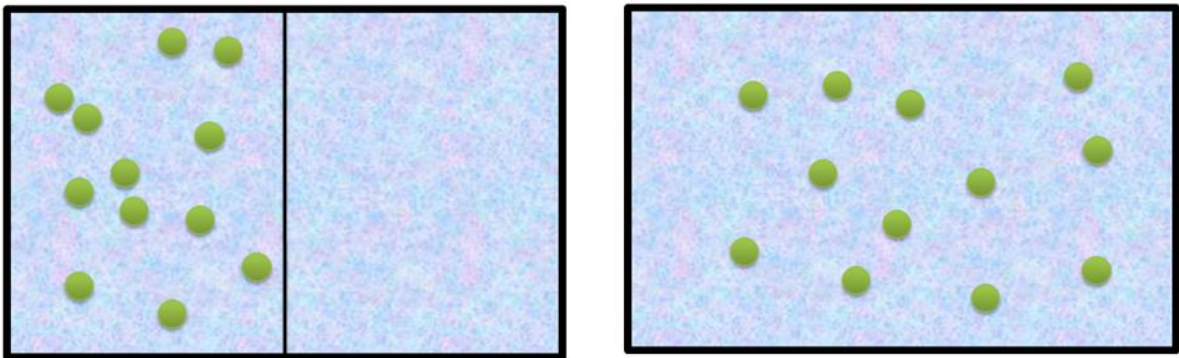
**Figura 1. Dispersión: Pasado un tiempo, una gota se habrá desplazado una distancia y se habrá deformado [6].**



#### 1.4 DIFUSIÓN MOLECULAR.

Este mecanismo es un fenómeno de transferencia de masa debido a un gradiente de concentración en donde la materia se desplaza de mayor a menor concentración. Esto se debe a un movimiento aleatorio de las partículas, donde debido al espacio tenderán a estar donde puedan moverse más libremente, es decir, donde la concentración es menor (Figura 2) [7].

**Figura 2. Difusión: al eliminar la barrera la concentración tiende a homogeneizarse [8].**



La difusión es diferente dependiendo de los compuestos presentes en cada sistema. En las siguientes tablas (tablas 1, tabla 2 y tabla 3) se muestran algunos sistemas gaseosos, líquidos y sólidos con sus respectivos datos de temperatura y coeficiente de difusión.

Tabla 1. Difusividades de mezclas gaseosas [9].

Sistema gaseoso	Temperatura (K)	$D_{AB}$ (cm <sup>2</sup> /s)
CO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> O	273,2	0,096
CO <sub>2</sub> - CO	273,2	0,139
CO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	273,2	0,144
	288,2	0,158
	298,2	0,156
Ar - O <sub>2</sub>	293,2	0,20
H <sub>2</sub> - SF <sub>6</sub>	298,2	0,420
H <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	298,2	0,720

Tabla 2. Difusividades de mezclas líquidas [10].

Mezcla A-B	T (°C)	$x_A$	$D_{AB} \cdot 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Etanol – Agua	25	0,05	1,13
		0,275	0,41
		0,5	0,90
		0,7	1,40
		0,95	2,20
Agua – Butanol	30	0,131	1,24
		0,222	0,920
		0,358	0,560
		0,454	0,437

**Tabla 3. Difusividad en sólidos [11].**

Sistema	T (°C)	$D_{AB}$ (cm <sup>2</sup> /s)
He en SiO <sub>2</sub>	20	2,1-5,5*10 <sup>-10</sup>
He en pyrex	20	4,5*10 <sup>-11</sup>
	500	2*10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> en SiO <sub>2</sub>	500	0,6*10 <sup>-8</sup>
Bi en Pb	20	1,1*10 <sup>-10</sup>
Hg en Pb	20	2,5*10 <sup>-10</sup>
Sb en Ag	20	3,5*10 <sup>-10</sup>

Como se observa en las tablas anteriores, el coeficiente de difusión es mayor en mezclas gaseosas que en líquidos y sólidos.

Como se puede ver, la difusión de un sistema binario es función de la temperatura, presión y composición. Los datos que se tienen acerca de ésta son muy escasos para muchas mezclas y las correlaciones obtenidas tienen aplicaciones limitadas y se han conseguido más por experiencia que por teoría.

La difusión molecular se produce por el movimiento de las moléculas individuales, debido a su energía térmica y el número de colisiones entre partículas es mayor en la zona de alta concentración, por lo que se da un flujo hacia menor concentración.

**1.4.1 Difusión para gases:** Para mezclas gaseosas binarias a baja presión  $D_{AB}$  es inversamente proporcional a la presión, aumenta con la temperatura y es casi

independiente de la composición, para una mezcla de dos gases determinados. Combinando los principios de la teoría cinética y de los estados correspondientes se ha obtenido la siguiente ecuación, para estimar  $D_{AB}$  a bajas presiones:

$$D_{AB} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{CA}T_{CB}}} \right)^b \frac{(P_{CA}P_{CB})^{1/3} (T_{CA}T_{CB})^{5/12} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P}$$

A presiones elevadas  $D_{AB}$ , ya no disminuye linealmente con la presión. En realidad, se sabe muy poco acerca de la variación de la presión, excepto en el caso límite de la auto difusión que se puede investigar muy bien experimentalmente utilizando trazadores isotópicos. Para el caso de mezcla binaria de gases no polares a bajas presiones, la teoría desarrollada por CHAMPMAN–ENSKOG, establece la siguiente expresión para el coeficiente de Difusión:

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \times 10^{-7} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

**1.4.2 Difusión para líquidos:** La difusión de los líquidos puede variar bastante con la concentración; cuando no se indica ésta hay que suponer que la difusión está dada para disoluciones diluidas del soluto A en el disolvente B.

La velocidad de difusión molecular en líquidos es mucho menor que en gases. Las moléculas de un líquido están muy cercanas entre sí en comparación con las de un gas; la densidad y la resistencia a la difusión de un líquido son mucho mayores, por tanto, las moléculas de A que se difunden chocarán con las moléculas de B con más frecuencia y se difundirán con mayor lentitud que en los gases. Debido a esta proximidad de las moléculas las fuerzas de atracción entre ellas tiene un efecto importante sobre la difusión. En general, el coeficiente de difusión de un gas es de un orden de magnitud de unas 10 veces mayor que un líquido.

A falta de datos experimentales, se puede aplicar la correlación de Wilke, modificada recientemente por Wilke y Pin Chang. Esta ecuación no es aplicable para electrolitos en solución diluida [12].

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(n * M_B)^{1/3} * T}{\mu * V_A^{0.6}} \quad \left[ \frac{cm^2}{s} \right]$$

## 1.5 DIFUSIÓN MOLECULAR EN SÓLIDOS

En cualquier estudio del movimiento molecular en estado sólido, la explicación de la transferencia de masa se divide automáticamente en dos campos de interés, la difusión de los gases o líquidos en los poros del sólido y la ínterdifusión de los constituyentes sólidos por medio del movimiento atómico.

**1.5.1 La difusión de gases o líquidos en medio poroso:** La difusión en los poros se puede llevar a cabo por medio de tres o más mecanismos:

- Difusión de Fick: si los poros son grandes y el gas relativamente denso, la transferencia de masa se llevará a cabo por medio de la difusión de Fick.
- Difusión Knudsen: Ocurre cuando el tamaño de los poros son muy pequeños por lo que la trayectoria media libre de la molécula en difusión es mayor que el diámetro del poro del catalizador; las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas. La difusividad Knudsen depende de la velocidad molecular y del radio del poro. Expresión para evaluar la difusividad Knudsen en un poro circular con un radio  $R_a$ :

$$(D_k)_A = 9.70 \times 10^3 R_a \left( \frac{T}{M_A} \right)^{1/2}$$

Donde  $(D_k)_A$  esta en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $R_a$  está en  $\text{cm}$ . y  $T$  en  $^\circ\text{K}$

- **Difusión superficial:** Esta tiene lugar cuando las moléculas que se han adsorbido son transportadas a lo largo de la superficie como resultado de un gradiente bidimensional de concentración superficial. En la difusión superficial las moléculas una vez adsorbidas pueden transportarse por desorción en el espacio poroso o por migración a un punto adyacente en la superficie.

**1.5.2 Difusión Efectiva:** Como los poros de un grano de un medio poroso no son rectos ni cilíndricos, más bien, son una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones, que consisten en cuerpos de poro y gargantas de poro con área de sección transversal variable, no sería fácil describir la difusión individualmente dentro de cada poro. Por ello definiremos un coeficiente de difusión efectivo para describir la difusión promedia que ocurre en cualquier posición  $r$  dentro del granulo. Una ecuación que nos relaciona la difusividad efectiva con la difusividad ordinaria o con la de Knudsen es:

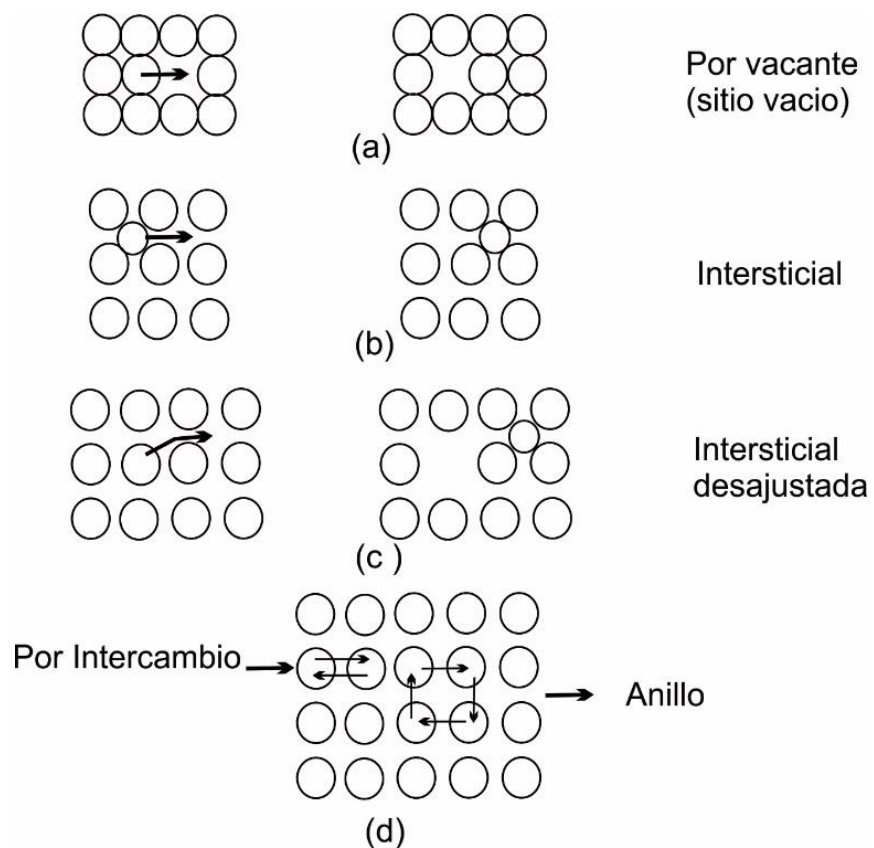
$$D_{A,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB}$$

**1.5.3 La autodifusión de los constituyentes de los sólidos por medio del movimiento atómico:** Hay varios mecanismos de autodifusión por los cuales se difunden los átomos (Figura 3):

- **Difusión por vacantes:** que implica la sustitución de átomos, un átomo deja su lugar en la red para ocupar una vacante cercana (creando un nuevo sitio vacío en su posición original en la red). Se presenta un reflujo de átomos y vacantes.

- Difusión intersticial: Un átomo se mueve de un intersticio a otro. Este mecanismo no requiere de vacantes para llevarse a cabo. En ocasiones un átomo sustitucional deja su lugar en la red normal y se traslada a un intersticio muy reducido.
- Difusión intersticial desajustada: Es poco común, debido a que el átomo no se ajusta o acomoda fácilmente en el intersticio, que es más pequeño.
- Intercambio simple: Puede darse el intercambio simple entre átomos o por medio del mecanismo cíclico (desplazamiento circular) [13].

**Figura 3. Movimiento de los átomos en los materiales sólidos [14].**



## 1.6 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

El coeficiente de difusión es un valor que representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un disolvente determinado. Cabe mencionar, que para mezclas gaseosas binarias a baja presión el coeficiente de difusión, es inversamente proporcional a la presión, aumenta con la temperatura y es casi independiente de la composición.

El coeficiente de difusión es un parámetro clave para la descripción de tecnologías promisorias basadas en solventes para el recobro de crudo pesado. Sin embargo, solo algunos valores experimentales de coeficiente de difusión de varias sustancias orgánicas con el crudo pesado se encuentran disponibles en la literatura.

Debido a lo anterior y a que el coeficiente de difusión molecular en un sistema multicomponente es muy difícil de ser determinado sin datos experimentales, se han desarrollado múltiples métodos para su medición, tales como el método de decaimiento de presión. [15]

El coeficiente de difusión puede ser calculado a partir de ecuaciones previamente formuladas, a continuación se define la Ley de Fick y la Ley de Henry que en sus fórmulas generales incluyen dicho parámetro.

**1.6.1 Ley de Fick:** La difusión tiende a devolver el sistema a su estado de equilibrio, de concentración constante. La ley de Fick propone que el flujo difusivo que atraviesa una superficie ( $J$  en  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es directamente proporcional al gradiente de concentración. El coeficiente de proporcionalidad se llama coeficiente de difusión. Para un sistema discontinuo (membrana que separa dos cámaras) esta ley se escribe [16]:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t$$

**1.6.2 Ley de Henry:** Cuando un gas está en contacto con la superficie de un líquido, la cantidad de gas que pasa a la solución es proporcional a la presión parcial del gas. Una razón para la ley de Henry, es que si la presión parcial de un gas es dos veces más alta que su presión parcial, las moléculas llegarán doblemente a la superficie del líquido en un intervalo de tiempo dado, y en promedio serán capturados el doble y pasarán a la solución. En una mezcla de gases, la ley de Henry ayuda a predecir la cantidad que se disuelve de cada gas, pero los diferentes gases tienen una solubilidad diferente y esto también afecta a la velocidad de disolución. La constante de proporcionalidad en la ley de Henry debe tomar esto en consideración [17].

$$P = K_h C$$

## 1.7 METODOLOGÍAS PARA CALCULAR COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

Se plantean dos metodologías para el cálculo de coeficiente de difusión en medio poroso, una para sistema gas-crudo pesado y otra para sistema líquido-crudo pesado.

**1.7.1 Decaimiento de Presión:** Nuevas técnicas gráficas se presentan para estimar el coeficiente de difusión de gases en el crudo pesado a partir de datos de decaimiento de presión. Estos métodos se basan en el modelado de la variación de la presión utilizando la ecuación de difusión junto con un balance de masa.

El método de decaimiento de la presión se basa en el perfil de presión de un gas a medida que este se disuelve en el aceite en una celda cerrada (normalmente una celda PVT) a temperatura constante. A partir del perfil de presión, puede determinarse los valores de difusión y solubilidad usando la solución de una ecuación de difusión unidimensional transitoria [18].

El método de decaimiento de presión es el más utilizado debido a su simplicidad, precisión y conveniencia. Este trabajo presenta resultados de los estudios experimentales sobre coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub> en crudo pesado y en medio poroso, utilizando el equipo Bulk 350- Bulk Volume Cell. Se realizaron una serie de pruebas y el coeficiente de difusión se estima a partir de perfiles de presión en función del tiempo, junto con una solución semi-analítica de la ecuación de difusión teniendo en cuenta a su vez la ley de Henry [19].

**1.7.1.1 El Bulk 350- Bulk Volume Cell:** Es un equipo de última tecnología cuya función principal es desarrollar un control avanzado multivariable que permita sostener los valores de presión y temperatura interna en los fluidos mientras aplica una agitación, con el fin de mantener uniformidad en las características del fluido. En este caso el procedimiento se va a realizar bajo condiciones estáticas.

La información recopilada durante el proceso de operación del BULK 350, será almacenada en un archivo con formato .csv llamado history.csv. Para proceder a esta información es necesario que el operario emplee un dispositivo de almacenamiento masivo con formato NTFS. (Figura 4)

**1.7.1.2 Elementos del BULK 350:** Los circuitos de potencia cuentan con dos sistemas de calefacción eléctrica y un sistema de tracción mecánica. En los circuitos de control se cuenta con un autómata programable, la instrumentación necesaria, una interfaz de usuario HMI, un sistema de comunicaciones y una base de datos [20].

**Figura 4. Vistas lateral y frontal del equipo BULK 350 – Bulk Volume Cell.**



**1.7.2 Resonancia Magnética Nuclear (NMR):** La Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es una técnica basada en el uso de imanes permanentes y pulsos de radio frecuencia, que actúan sobre los momentos magnéticos que poseen los diferentes elementos de la naturaleza, tal es el caso del hidrógeno que abunda en el agua y en los hidrocarburos que se encuentran en el espacio poroso de las rocas. Los avances recientes de esta tecnología en la ingeniería de petróleo, permiten actualmente tener una mejor caracterización de un determinado yacimiento, ya que

hace posible el cálculo de propiedades como la porosidad, permeabilidad, saturación, coeficientes de difusión, entre otras [21].

**1.7.2.1 Principios Físicos:** Las herramientas de NMR responden al comportamiento de los núcleos de hidrógeno, que como se sabe solo posee un protón y un neutrón, y se encuentra en la mayoría de los fluidos contenidos en los poros de la roca; en presencia de un campo magnético estático y de una señal de radio frecuencia. Se toma en cuenta el hidrógeno debido a que tiene un momento magnético relativamente mayor con respecto a los otros elementos contenidos en la roca.

El núcleo de hidrógeno se puede considerar como una barra imantada, cuyo eje magnético está alineado con el eje del momento rotacional del núcleo. Cuando no existe la influencia de un campo magnético externo, los núcleos están alineados al azar [22].

**1.7.2.2 Descripción del equipo NMR:** El equipo de Resonancia Magnética Nuclear es un sistema complejo con múltiples elementos electrónicos que permiten realizar la evaluación de núcleos de manera no destructiva, con una gran confiabilidad y exactitud. El sistema usado consta de los siguientes elementos: PC, Cámara Magnética de sobremesa, Módulos DRX, Amplificador de Radio Frecuencia (RF), Pre-amplificador, Unidad Principal de Activación, Shim (cuña) PSU, Fuente de alimentación del magneto (Imán) , Control de temperatura variable (VT), Amplificadores de gradiente, Chiller, entre otros [23]. En la Figura 5 se muestra el equipo NMR ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

**Figura 5. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (NMR)**



**1.72.3 Gradiente de campo magnético:** Existe un instrumento con un gradiente de campo magnético de modo que la difusión de protones polarizados puede ser visualizada fácilmente. La capacidad de hacer esta separación viene de la inclusión simultánea de una medición de la distribución de los coeficientes de difusión que han contribuido a la velocidad de decaimiento de T2 [24].

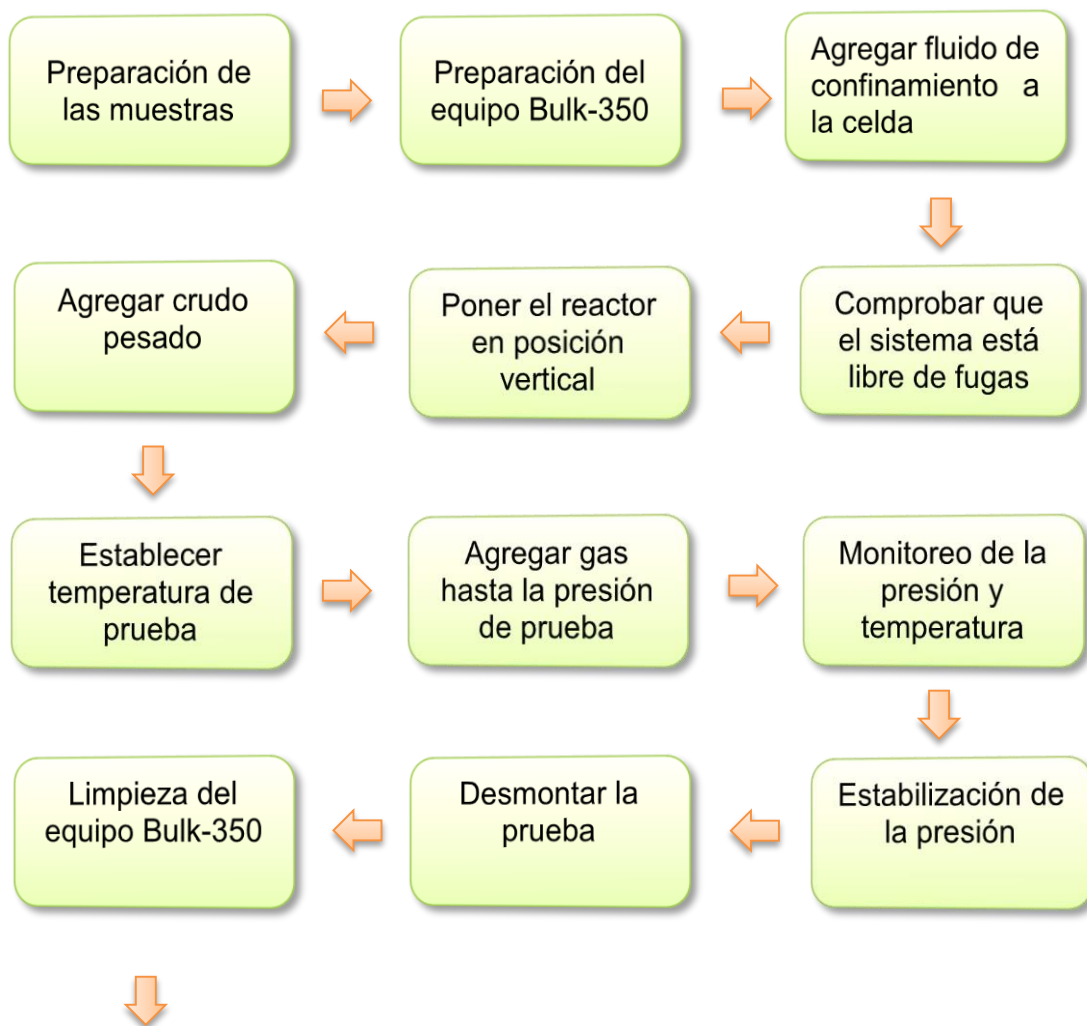
## 2 DESARROLLO DE LAS METODOLOGÍAS

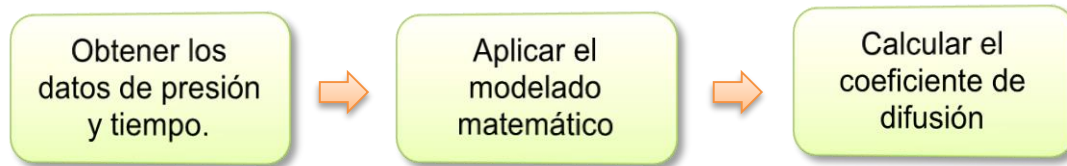
### 2.1 DECAIMIENTO DE PRESIÓN PARA UN SISTEMA GAS-CRUDO PESADO.

El método de decaimiento de la presión se aplica primero para un sistema gas - crudo pesado, donde se encontrará el crudo pesado en contacto directo con un gas.

**2.1.1 Diagrama del proceso:** En la figura 6 se representa la secuencia de trabajo realizado.

**FIGURA 6. Diagrama de la metodología realizada.**

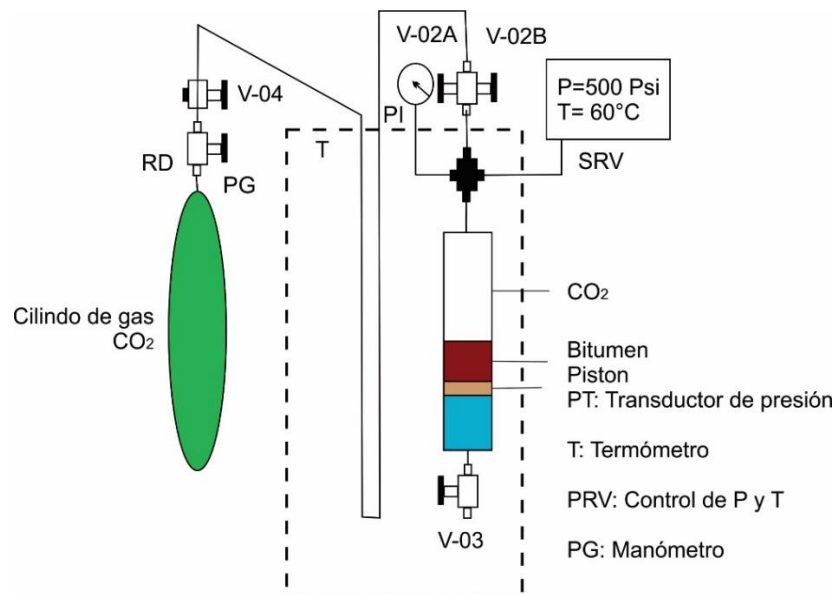




**2.1.2 Montaje experimental en un sistema gas-crudo pesado:** Para realizar las pruebas de medición de coeficientes de difusión en un sistema gas-crudo pesado mediante una celda PVT se llevó a cabo el procedimiento experimental desarrollado por Upetri y Menhrota [25].

El montaje experimental utilizado fue diseñado para la medición de la difusión de un gas ( $\text{CO}_2$ ) en crudos pesados. El arreglo consiste en una celda de difusión a determinada presión, y un transductor de presión digital de alta resolución para medir la presión de la celda. El esquema del montaje se ilustra en la figura 7.

**Figura 7. Esquema del montaje experimental en una celda de decaimiento de la presión.**



El procedimiento que se llevó a cabo en el laboratorio de petrofísicos sede Guatiguará para determinar una metodología que facilite la medición de coeficientes

de difusión en un sistema gas-crudo pesado es el siguiente, teniendo en cuenta el volumen de la celda PVT:

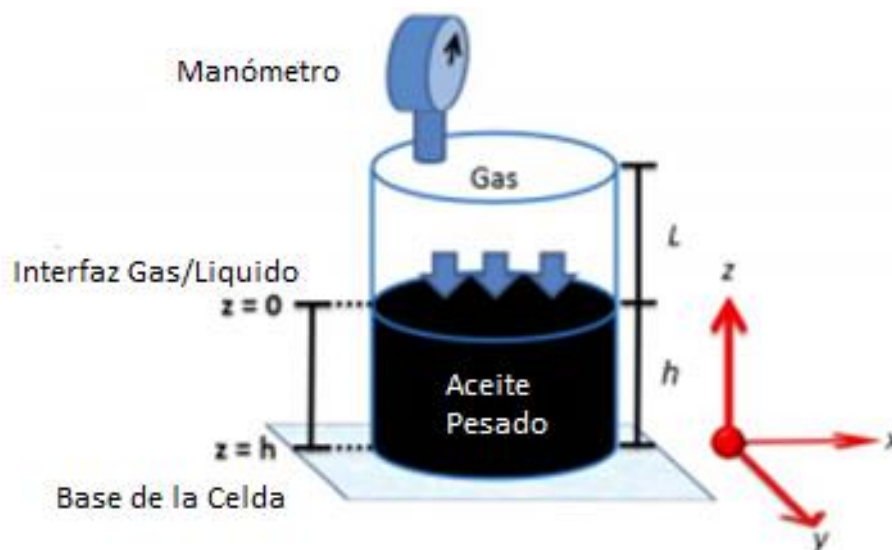
1. Revisar el estado de las conexiones eléctricas, líneas de flujo y estado de limpieza del equipo (celda de volumen total BULK-350).
2. Agregar 200ml de agua por la parte inferior de la celda y poner el pistón para presurizar y asegurar la separación de los componentes de la muestra ( $CO_2$  y crudo pesado).
3. Probar la celda de difusión inyectando un gas inerte ( $N_2$ ), para asegurar que todas las líneas/acoples/componentes son a prueba de fugas y pueden ser operados de forma segura a la presión de interés.
4. Una vez comprobado que no hay fugas que afecten el decaimiento de presión, se debe vaciar la celda por completo para minimizar la contaminación con aire/nitrógeno.
5. Poner el reactor en posición vertical (ver manual BULK-350 celda de volumen total) y adicionar el volumen de crudo pesado y gas respectivamente. Tener en cuenta, que el volumen de la celda es de  $900\text{cm}^3$  y la relación crudo pesado/gas es de 1:2.
6. Adicionar 200 ml de crudo pesado por la parte superior de la celda asegurándose que en el proceso, el crudo no toque las paredes de la misma.
7. Establecer la temperatura a la que se va a realizar el análisis. Para las pruebas se estableció una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , valor recomendado en la literatura. Lo anterior, se debe hacer aumentando cada  $5^\circ\text{C}$  hasta llegar a la temperatura deseada para garantizar control de las condiciones isotérmicas del sistema.
8. Para garantizar que el volumen del sistema no se afecte a medida que aumenta la temperatura por la expansión térmica del agua, se agrega de forma rápida 100 psi del gas de prueba, en este caso  $CO_2$ , y este valor se establece como set point para controlar que el pistón no se desplace. Si se

observa aumento en el set point, se realiza un drenaje de agua por la parte inferior de la celda.

9. Una vez la temperatura esté estable, se agrega  $CO_2$  hasta una presión de 400 psi, para alcanzar la presión de prueba, (500 psi). El tiempo de análisis de la prueba comienza en el instante en que se inyecta el gas.
10. Monitorear la celda de volumen total (BULK 350) para observar el decaimiento de presión a lo largo del tiempo.
11. Una vez la presión del sistema deja de variar a lo largo del tiempo, se procede a despresurizar el sistema, enfriar y limpiar el equipo.
12. Se realiza el procesamiento de datos basado en un modelado matemático, que se mencionará en la siguiente sección, con el fin de determinar el coeficiente de difusión.

**2.1.3 Modelado matemático:** La difusión de un gas en un crudo pesado que ocurre en la celda PVT, se muestra en la figura 8 y puede ser matemáticamente descrita por la segunda Ley de Fick.

**Figura 8. Esquema de una celda de decaimiento de presión [26].**



$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dz^2} \quad (1)$$

Las siguientes suposiciones son consideradas en el modelamiento analítico de la difusión:

- Coeficiente de difusión constante.
- Factor de compresibilidad constante.
- Condiciones isotérmicas.
- No hay reacción química entre el gas y el crudo.
- Hinchamiento insignificante en el crudo.
- Existencia de equilibrio termodinámico.
- No hay resistencia a la transferencia de masa en la interface gas/crudo.
- El crudo no es volátil y se considera que el gas solo se difunde en dirección z.

La condición inicial considera que la concentración del gas que se difunde en el crudo es cero en el comienzo del experimento:

$$C(t = 0, z \geq 0) = 0 \quad (2)$$

En la interface gas/crudo pesado ( $z = 0$ ), se considera que el flujo de gas que deja la capa de gas es igual al flujo de gas que se está difundiendo en el crudo pesado.

$$DA \left( \frac{dc}{dz} \right)_{z=0} = \left( \frac{VM}{ZRT} \right) \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

La ecuación 3 puede ser expresada en términos de concentración usando la ley de Henry, que establece que la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas en la disolución, a temperatura constante y en equilibrio.

$$p = H_{ij}C \quad (4)$$

Por lo tanto, la condición en la interface puede ser expresada en función de la concentración, sustituyendo la ecuación 4 en 3:

$$\left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=0} = \frac{\psi dC_S}{dt} \quad (5)$$

Donde  $\psi$ , está dado por la siguiente ecuación que agrupa las constantes de la ecuación 5 y considera que  $V = AL$

$$\psi = \left(\frac{LMH_{ij}}{ZRT}\right) \quad (6)$$

En ( $z = h$ ), se considera que la concentración de gas es igual a cero. Con lo anterior y las ecuaciones 1, 2 y 5, se obtiene una formulación matemática que tiene una solución exacta en el dominio de Laplace.

$$P(s) = \frac{\frac{\psi}{D}P_i\left(1+e^{-2h\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}\right)}{\left[\frac{\psi}{D}s+\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}\right]+\left[\left(\frac{\psi}{D}s-\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}\right)e^{-2h\left(\frac{s}{D}\right)^{1/2}}\right]} \quad (7)$$

La solución a la ecuación 7 para un experimento de caída de presión, se obtiene aplicando el método integral. Este método matemático, puede ser usado para obtener soluciones aproximadas en ecuaciones lineales y no lineales. La solución analítica que describe la relación entre la presión y el tiempo es la siguiente:

$$P(t) = \frac{P_i\psi}{(h+\psi)} + \frac{P_i}{\left(1+\frac{\psi}{h}\right)} \exp\left(-\frac{12}{5}\frac{(h+\psi)}{\frac{\psi}{D}h^2}t\right) \quad (8)$$

En la ecuación 8 se puede observar que los valores experimentales obtenidos en la prueba de decaimiento de presión ( $P(t)$ ), están relacionados con el coeficiente de

difusión y la constante de Henry. Por lo anterior, se propone realizar una solución matemática que permita obtener estos valores a través de métodos gráficos, como se muestra a continuación:

Si se deriva la ecuación 8 el resultado es el siguiente:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{5 P_i D}{12 \psi h} \exp\left[-\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2 t\right] \quad (9)$$

Ahora se quiere linealizar la ecuación 9, para ello se aplica logaritmo natural a ambos lados y se realizan las simplificaciones correspondientes quedando así:

$$\ln\left[-\frac{LMh}{P_i ZRT} \frac{dP(t)}{dt}\right] = -\left[\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2\right] t + \ln\left(\frac{12 D}{5 H_{ij}}\right) \quad (10)$$

Una vez linealizada la ecuación 10, se puede graficar  $\ln\left[-\frac{LMh}{P_i ZRT} \frac{dP(t)}{dt}\right]$  vs  $t$  y obtener una pendiente que en este caso será  $m1 = -\left[\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2\right]$ .

Debido a que  $m1$  relaciona la constante de Henry y el coeficiente de difusión, se propone manipular la ecuación 8 e inspeccionando ésta, se analiza lo siguiente:

$$P(t) = \frac{P_i \psi}{(h+\psi)} + \frac{P_i}{\left(1+\frac{\psi}{h}\right)} \exp\left(-\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2 t\right) \quad \Rightarrow \quad y = b + mx$$

Siendo  $m = \frac{P_i}{\left(1+\frac{\psi}{h}\right)}$ ;  $x = \exp\left(-\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2 t\right)$  y  $m1 = -\left[\frac{12 (h+\psi)}{5} \frac{\psi}{D} h^2\right]$ ,

Se puede graficar  $P(t)$  vs  $\exp(m1 * t)$  y obtener  $m2$  para hallar la constante de Henry, con la que se podrá hallar el valor de coeficiente de difusión en un sistema gas- líquido, que es el tema de estudio en la presente investigación.

$$H_{ij} = \frac{ZhRT}{LM} \left( \frac{P_i - m}{(LMH_{ij} + ZhRT)} \right) \quad (11)$$

$$D = -m1 \frac{5}{12} H_{ij} \left( \frac{LMh^2}{(LMH_{ij} + ZhRT)} \right) \quad (12)$$

Otra forma de hallar la constante de Henry es teniendo en cuenta el intercepto de la gráfica, entonces:

$$H_{ij} = \frac{ZhRT}{LM} \left( \frac{b_2}{P_i - b_2} \right) \quad (13)$$

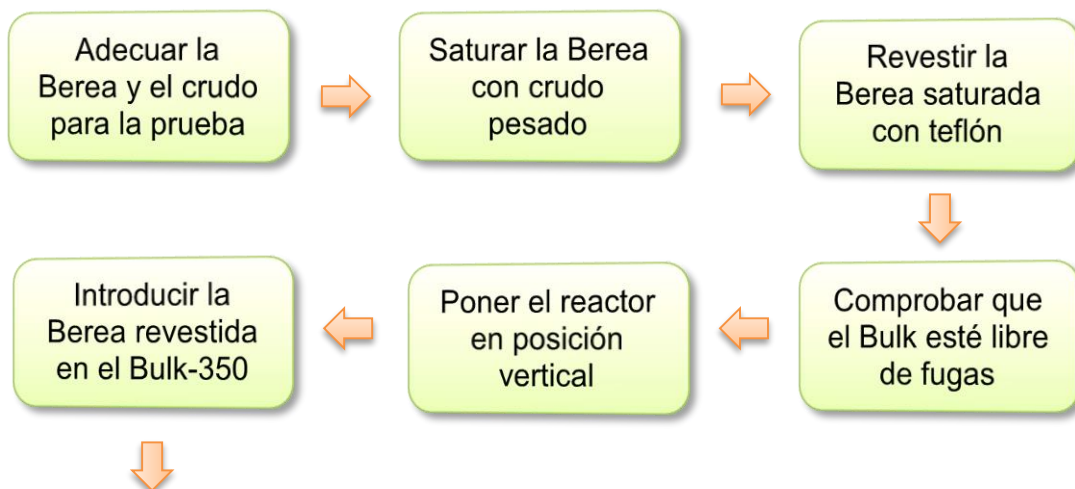
Donde  $b_2$  es el intercepto de la gráfica [27].

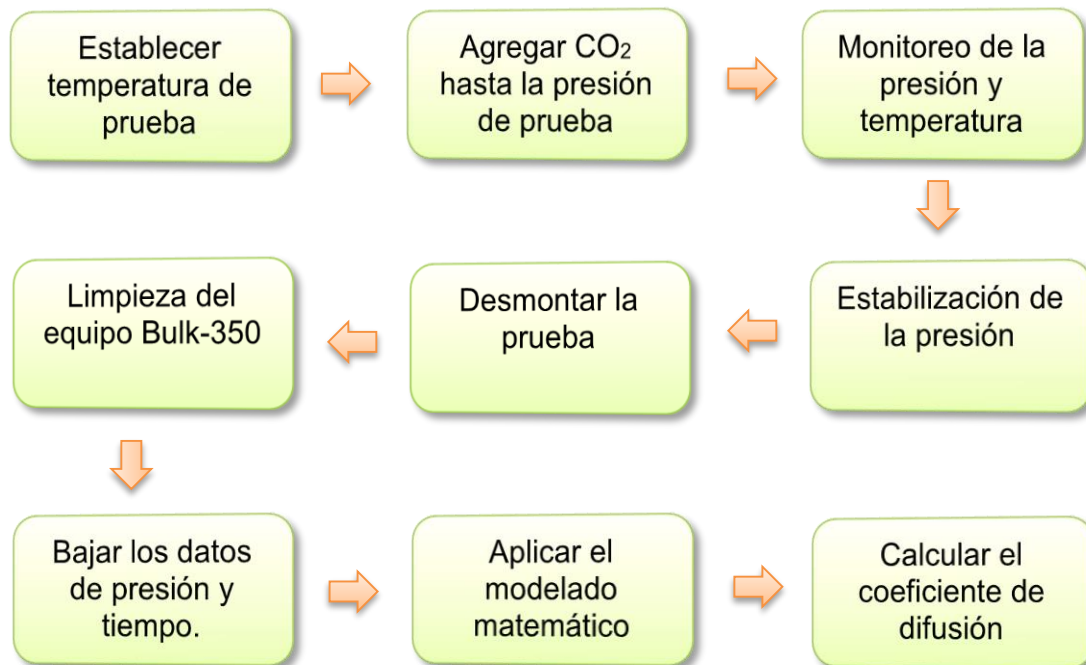
## 2.2 DECAIMIENTO DE PRESIÓN PARA UN SISTEMA GAS-MEDIO POROSO.

El método de decaimiento de la presión se aplica segundo para un sistema gas – medio poroso, donde se encontrará el medio poroso en contacto directo con un gas.

**2.2.1 Diagrama del proceso:** En la figura 9 se representa la secuencia de trabajo realizado.

**FIGURA 9. Diagrama de la metodología realizada.**





**2.2.2 Montaje experimental en un sistema gas-medio poroso:** Para realizar la prueba de medición de coeficiente de difusión en un sistema gas-medio poroso en una celda de presión, primero se llevó a cabo un desplazamiento de crudo pesado en una Berea.

De manera general, el montaje experimental utilizado fue diseñado para la medición de la difusión de un gas (CO<sub>2</sub>) en un medio poroso saturado con crudo pesado.

**2.2.2.1 Procedimiento de la pruebas de desplazamiento:** Las pruebas de desplazamiento son la mejor forma de evaluar la eficiencia de los tratamientos que se usan en campo para prevenir y/o remediar el daño en la formación. En este caso se realizará un desplazamiento con el objetivo de saturar (un medio poroso con crudo con crudo pesado) con el fin de simular un yacimiento y luego introducirla en el equipo Bulk 350.

Antes de realizar la saturación se debe tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Características del medio poroso: El medio poroso debe tener un tamaño adecuado de tal forma que sea apta para el equipo de desplazamiento LiquidFloodSystem Core Holder (Figura 11), y cumpla con las especificaciones requeridas para calcular el coeficiente de difusión mediante el decaimiento de presión en el equipo Bulk 350.
- Longitud: 15,9 cm
- Diámetro: 3,67 cm
- Porosidad: 22%
- Permeabilidad: 1 D
- Volumen Poroso: 31,73 cm<sup>3</sup>

En la figura 10 se muestra el medio poroso (Berea Michigan) utilizado en la prueba experimental de este proyecto.

**Figura 10. Berea BCD-2 utilizada en la prueba.**



La saturación se realiza al vacío con salmuera sintética, dejando la muestra en este proceso durante 6 horas aproximadamente. Antes de comenzar con la saturación es importante pesar la muestra seca y de igual manera hacerlo con la muestra saturada; con la diferencia de estos dos valores y la densidad del fluido que la satura, se determina el volumen poroso por saturación. (Figura 11)

Se ubica la Berea en el CORE HOLDER del equipo de desplazamiento “LiquidFloodSystem”, se recargan cilindros con salmuera, aceite mineral y crudo pesado, como se observa en las figuras 12 y 13.

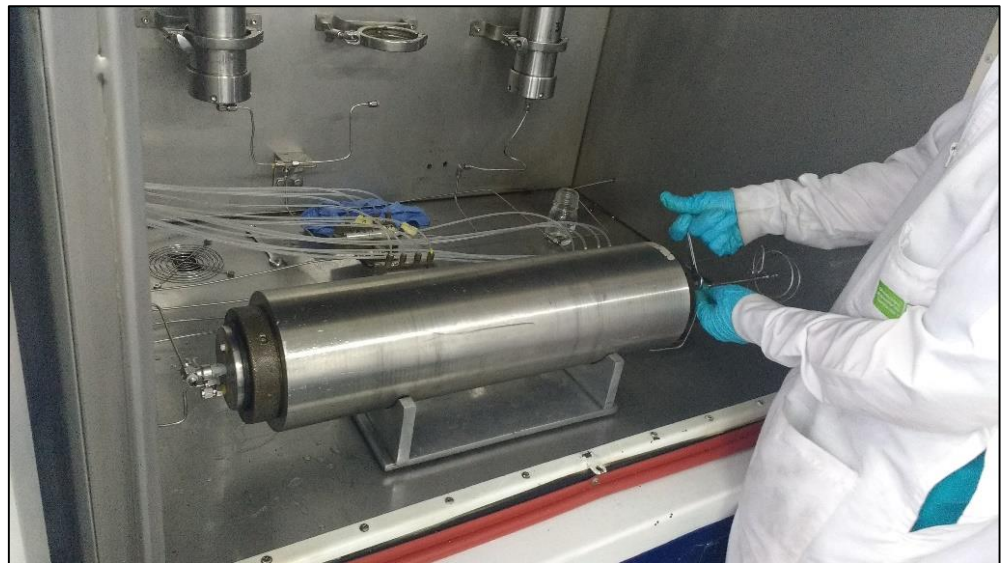
**Figura 11. Equipo de desplazamiento LiquidFloodSystem**



**Figura 12. Montaje de la Berea en el Core Holder.**



**Figura 13. Ubicación del Core Holder en el equipo LiquidFloodSystem**



En la preparación del equipo de desplazamiento es importante establecer las condiciones de trabajo antes de iniciar la prueba, tales como: presión de confinamiento, temperatura y contrapresión.

- Presión de confinamiento: 1500 psi.
- Contrapresión: 400 psi.
- Temperatura: 105 °C
- Salmuera de trabajo: Salmuera.
- Aceite mineral: Klearol.
- Crudo pesado: 9,2 °API

La prueba consta de ciclos Agua - Aceite Mineral - crudo pesado, en los cuales se desplaza en sentido de producción el fluido de interés y se monitorea el cambio de presión ( $\Delta P$ ) hasta obtener 10 datos consecutivos, cuya diferencia entre ellos no sea mayor al 5%.

Se inicia con el ciclo de salmuera luego con aceite mineral para evitar emulsiones, este paso se repite hasta encontrar diferenciales de presión cercanos con una diferencia máxima del 5% entre los dos últimos ciclos para cada fluido.

Posteriormente, se realiza la inyección de crudo pesado, donde se desplazan 6 volúmenes porosos para asegurar su máxima saturación a condiciones de agua irreducible.

Es importante que una vez finalizada la prueba se le realice limpieza el equipo.

**2.2.2.2 Monitoreo de variables:** A medida que transcurre la prueba, en base a los datos que se van proyectando se puede conocer el proceso al que está siendo sometido la muestra, el monitoreo de estos valores es de gran importancia tanto para la obtención de resultados del experimento como por estándares de calidad del laboratorio. Por esta razón, los siguientes parámetros deben ser registrados en los formatos establecidos por el laboratorio, tomando datos cada vez que se inyecte un volumen poroso de fluido a la muestra.

- **Diferencial de presión:** Se define como la diferencia entre la presión de inyección y la presión de salida en la muestra, datos medidos por transductores de presión. Su registro se debe repetir hasta que los 10 últimos datos tengan una diferencia máxima del cinco por ciento (5%) entre ellos.
- **Presión de confinamiento:** Esta simula la presión de sobrecarga del yacimiento, que es la presión que ejercen los estratos superiores sobre la formación de interés, generalmente se estima en un tercio de la profundidad de la muestra. Es controlada mediante una bomba manual de desplazamiento positivo. Es importante estar atentos de que esta presión no se iguale o sea superada por la presión de entrada, debido a que esto puede representar una sobrecarga en el sistema y por lo tanto una posible pérdida de la muestra.
- **Temperatura:** Es la temperatura a la cual está sometida la muestra de roca dentro del horno. Cabe resaltar que una temperatura constante ayudará a evitar cambios significativos en la viscosidad del fluido inyectado y por lo tanto una variación en el cálculo de permeabilidad [28].

### **2.2.3 Montaje Experimental del sistema Gas-medio poroso en el equipo Bulk-**

**350:** El procedimiento que se realizó para medir el coeficiente de difusión en un sistema gas-crudo pesado fue el mismo que para un sistema CO<sub>2</sub>- Crudo pesado.

La Berea Saturada debe adecuarse al equipo Bulk 350, para esto fue necesario modificar el diámetro de la Berea Saturada (3,67 cm) con el diámetro del equipo (4,2 cm), revistiendo la Berea Saturada con teflón hasta alcanzar un diámetro de 4,2 cm.

1. Revisar el estado de las conexiones eléctricas, líneas de flujo y estado de limpieza del equipo (celda de volumen total BULK-350).

2. Agregar 200 ml de agua/aceite mineral por la parte inferior de la celda y poner el pistón para presurizar y asegurar la separación de los componentes de la muestra ( $CO_2$  y Berea saturada).
3. Probar la celda de difusión inyectando un gas inerte ( $N_2$ ), para asegurar que todas las líneas/acoples/componentes son a prueba de fugas y pueden ser operados de forma segura a la presión de interés.
4. Una vez comprobado que no hay fugas que afecten el decaimiento de presión, se debe vaciar la celda por completo para minimizar la contaminación con aire/nitrógeno.
5. Poner el reactor en posición vertical (ver manual BULK-350 celda de volumen total), adicionar la Berea Saturada y gas respectivamente ( $CO_2$ ).

Tener en cuenta, que el volumen de la celda es de  $900\text{cm}^3$  y la relación Berea/gas es de 1:2, por esta razón se decidió que la longitud de la Berea debía ser 15,9 cm, para que ocupara la misma longitud del crudo en el cilindro del Bulk-350 cuando se realizó la prueba en el sistema gas- crudo pesado.

6. Introducir la Berea Saturada (crudo del campo Capella) por la parte superior de la celda.
7. Establecer la temperatura a la cual se va a realizar el análisis. Para las pruebas se estableció una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , valor recomendado en la literatura. Lo anterior, se debe hacer aumentando cada  $5^\circ\text{C}$  hasta llegar a la temperatura deseada para garantizar control de las condiciones isotérmicas del sistema.

8. Para garantizar que el volumen del sistema no se afecte a medida que aumenta la temperatura por la expansión térmica del agua, se agrega de forma rápida el gas de prueba hasta una presión de 100 psi, (figura 14) , en este caso  $CO_2$ , y este valor se establece como set point para controlar que el pistón no se desplace. Si se observa aumento en el set point, se realiza un drenaje de agua por la parte inferior de la celda.
9. Una vez la temperatura este estable, se agregan 400 psi de  $CO_2$ , hasta alcanzar la presión de prueba, (500 psi). El tiempo de análisis de la prueba comienza en el instante en que se inyecta el gas.

**Figura 14. Inyección de gas  $CO_2$  en el equipo Bulk 350**



10. Monitorear la celda de volumen total (BULK 350) para observar el decaimiento de presión a lo largo del tiempo (figura 15).

Figura 15. Monitoreo de la presión y las temperaturas del Equipo Bulk 350



11. Una vez la presión del sistema deja de variar a lo largo del tiempo, se procede a despresurizar el sistema, enfriar y limpiar el equipo.

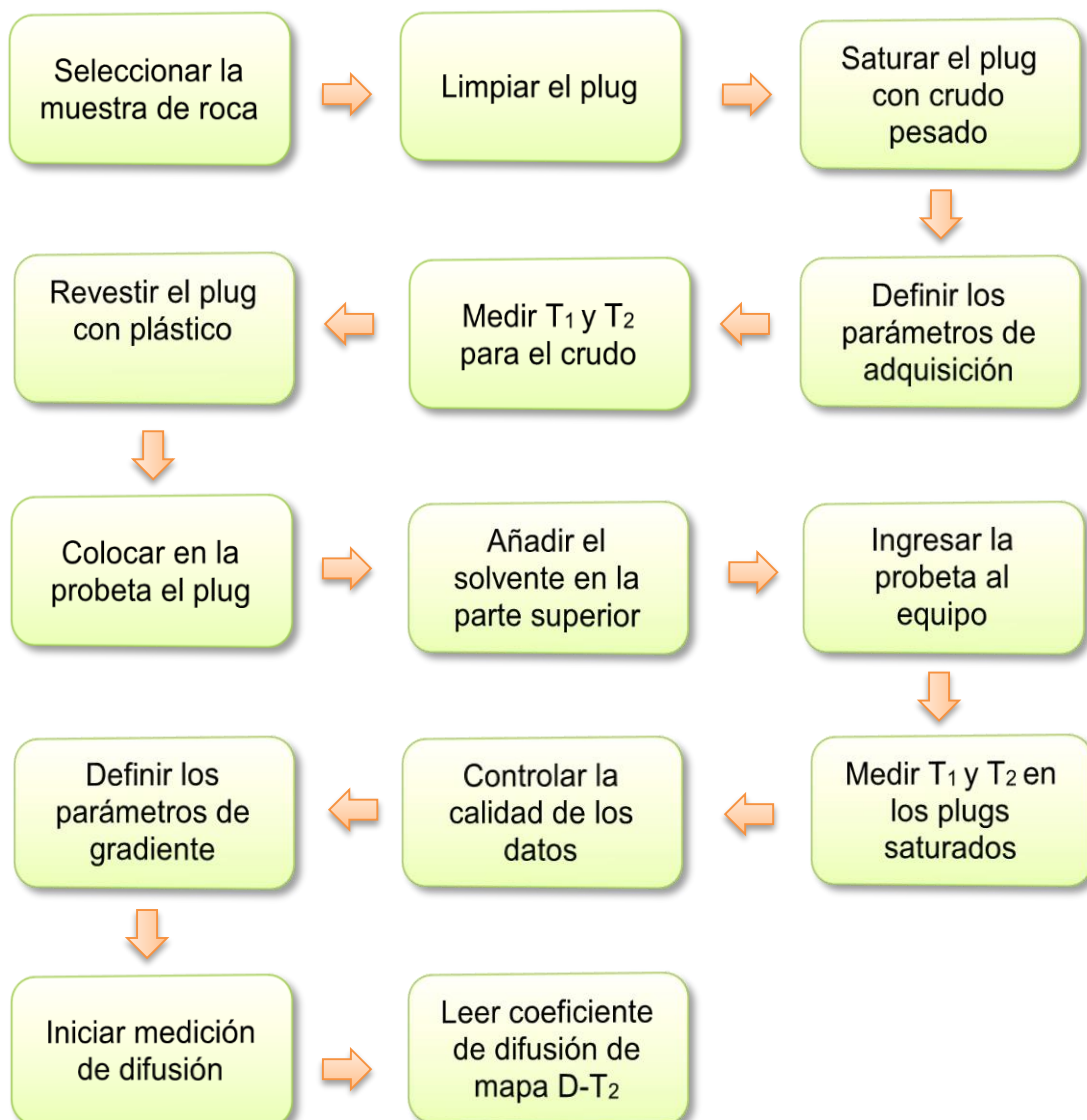
**2.2.4 Modelado matemático asociado a un sistema gas-medio poroso:** El modelo matemático es el mismo que se planteó anteriormente para determinar el coeficiente de difusión en un sistema Gas-Crudo pesado.

## 2.3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PARA UN SISTEMA LÍQUIDO-MEDIO POROSO

El método por Resonancia Magnética Nuclear se aplica tercero para un sistema líquido – medio poroso, donde se encontrará el medio poroso en contacto directo con un solvente líquido.

**2.3.1 Diagrama de proceso:** En la figura 16 se representa la secuencia de trabajo realizado.

**FIGURA 16. Diagrama de la metodología realizada.**



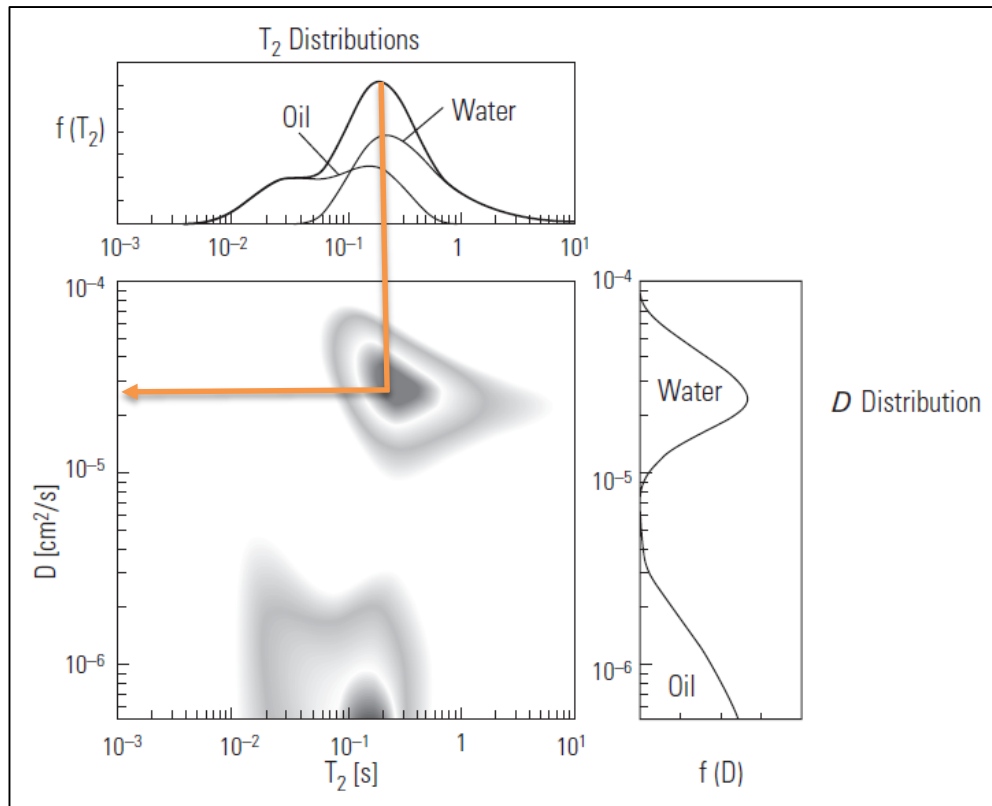
### **2.3.2 Procedimiento experimental usando el accesorio de gradiente de campo magnético:** A continuación se lleva a cabo el procedimiento experimental.

- Seleccionar las muestras de rocas para las mediciones NMR, plugs de dimensiones de 2,5 cm de diámetro por 5 cm de altura.
- Limpiar los plugs por el método destilación y extracción en el equipo Soxhlet con una mezcla de tolueno-metanol para remover los hidrocarburos y el agua del sistema poroso. La temperatura de la limpieza de los plugs no supera los 80 °C. Secar la muestra una vez extraídos los fluidos, en horno de temperatura y humedad controlada a 60 °C y 80% de humedad, para preservar el agua ligada a los minerales arcillosos.
- Saturar el plug con crudo pesado hasta 100% de saturación.
- Definir los parámetros de adquisición y procesamiento para cada plug a analizar: Para la secuencia CPMG se ajustan:
  - El tiempo de espera (RD): Fijar este valor para cada grupo de plugs de modo que la adquisición de la señal sea completa y representativa.
  - Pulsos de 90° y 180° (P90 Y P180): Sintonizar manualmente la duración de los pulsos para cada uno de los plugs.
  - Mitad del tiempo entre ecos (TAU): Valor mínimo del equipo: 150 ms. Permite capturar la señal de los tiempos de relajación más pequeños. Como uno de los métodos para determinar la presencia de gradientes internos se pueden hacer mediciones a diferentes valores de TAU.
  - Número de ecos (NECH): Número de pulsos de 180° en cada secuencia.
  - Ganancia del receptor: (RG), Relación señal ruido (SNR) con el número de scans (NSA).

- Programa WinDXP: Fijar los parámetros de procesamiento para realizar los cálculos necesarios y obtener la distribución de tiempos de relajación.
- Una vez definidos los parámetros de adquisición, medir  $T_1$  y  $T_2$  para el fluido con el que se saturó el plug. Cabe mencionar, que se debe calentar el fluido a 40 °C para trabajar con la temperatura de funcionamiento del magneto del equipo.
- Revestir el plug con plástico Sandwrap, para preservar la saturación del medio poroso.
- Colocar en la probeta de prueba el plug, añadir la cantidad de solvente requerida en la parte superior del plug y realizar un precalentamiento en baño María a la temperatura de funcionamiento del magneto (40°C).
- Ingresar la probeta al equipo y ajustar los valores de P90 Y P180, que hacen parte de las secuencias CPMG empleadas para la obtención de las curvas de decaimiento.
- Medición de tiempo de relajación 1 ( $T_1$ ) y tiempo de relajación ( $T_2$ ) en los plugs saturados.
- Controlar la calidad de los datos adquiridos. La señal debe llegar a la línea base y las mediciones deben ser reproducibles. Una vez procesados los datos, los valores de  $T_2$  de la muestra no pueden superar el valor del  $T_2$  del fluido de saturación solo [29].
- Definir los parámetros de adquisición y procesamiento para cada plug a analizar:
  - El tiempo de espera (RD)

- Número de Scans en los experimentos (NSA)
- Duración del gradiente [30]
- Realizar la medición de la difusión entre los fluidos presentes en el medio poroso, por medio del instrumento de gradiente de campo magnético.
- Los datos son sometidos al procesamiento generando mapas D-T<sub>2</sub> (figura 17), en los que se lee el coeficiente de difusión de la siguiente manera [31]:

**Figura 17. Mapa D-T<sub>2</sub> [32]**



Cabe destacar, que no se realizaron pruebas experimentales en el laboratorio de resonancia magnética nuclear debido a que era necesario el accesorio de gradiente de campo magnético, el cual no se encuentra disponible en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

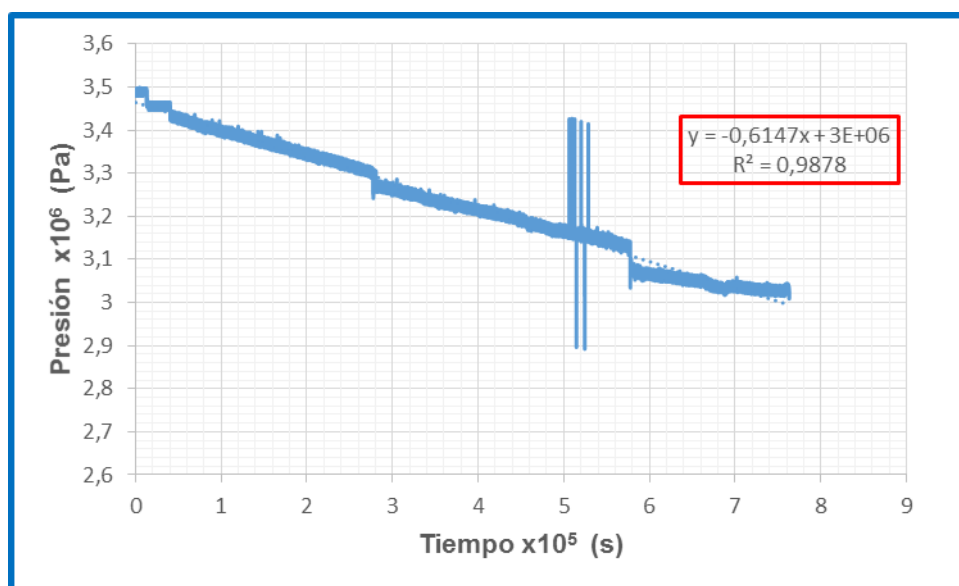
### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Resultados en el sistema gas-crudo

A continuación se muestran los resultados obtenidos para determinar coeficientes de difusión, siguiendo la metodología y el planteamiento matemático anteriormente descrito. Anexo A

Cabe resaltar, que los parámetros que se definieron para realizar las pruebas se encuentran en el Anexo B.

**Figura 18. Decaimiento de presión en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /Crudo) respecto al tiempo.**



En la figura 18 se observa que el decaimiento de presión durante siete días fue lineal desde 506,4 a 439,11 psi, lo que significa que en este periodo la presión decayó 67,29 psi. Este decaimiento está directamente relacionado, con el desplazamiento del  $CO_2$  hacia una zona de menor concentración (crudo), lo que se asocia al fenómeno de transferencia de masa, denominado difusión. Para eliminar el ruido de la prueba se realiza un ajuste de la recta y se trabajó en unidades del sistema internacional.

Figura 19. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) respecto al tiempo.

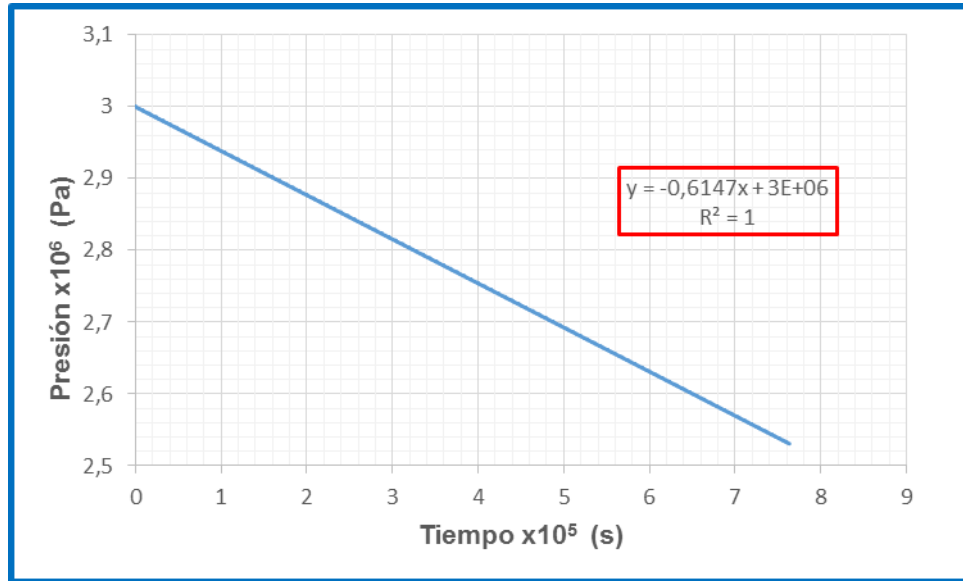
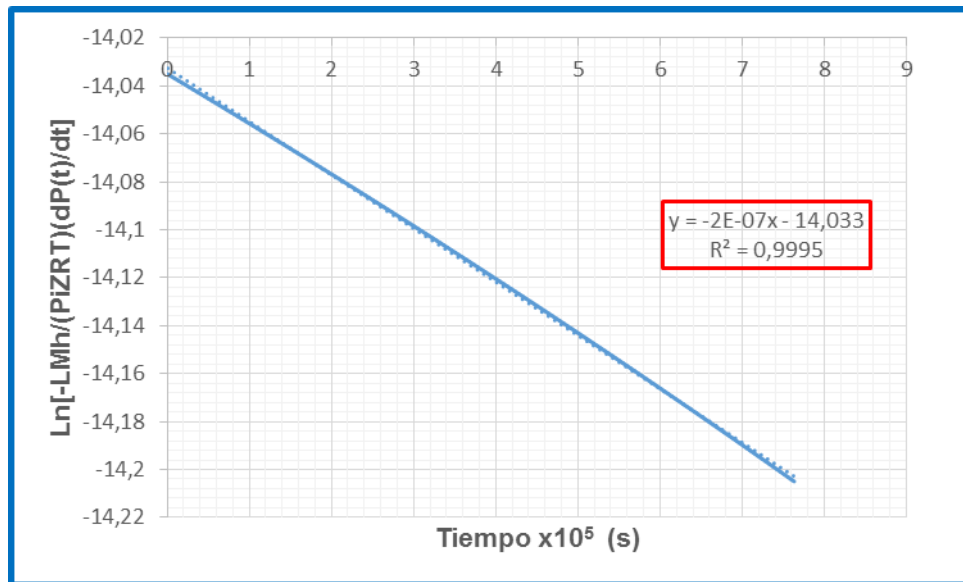
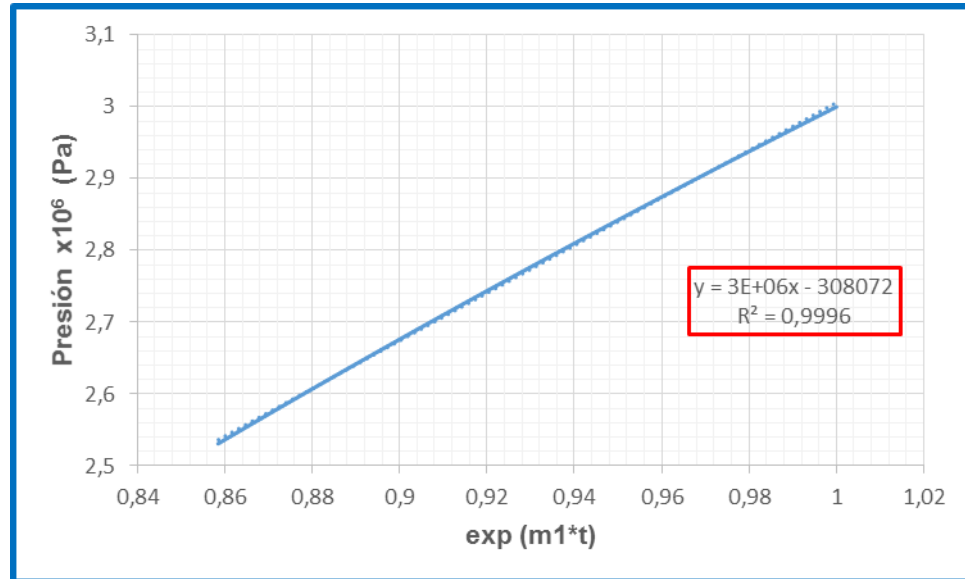


Figura 20. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) de acuerdo a la ecuación 10 respecto al tiempo.



**Figura 21. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) de acuerdo a la ecuación 10.**



De la figura 20 se obtiene el valor de la pendiente  $m_1$  y de la figura 21 se obtiene  $m_2$ . Con estos dos valores hallados por método gráfico se determina el valor de la constante de Henry y el coeficiente de difusión del sistema  $CO_2$ /crudo pesado.

A continuación se muestran los datos reportados en la literatura para un sistema ( $CO_2$ /crudo pesado) y los valores hallados experimentalmente (Tabla 4 y 5).

**Tabla 4. Datos reportados en la literatura [33].**

Sistema Gas/Crudo Pesado	$CO_2$
Constante de Henry ( $Pa \cdot m^3/kg$ )	115000
Coefficiente de Difusión ( $m^2/s$ )	$4,64 \cdot 10^{-10}$

**Tabla 5. Resultados experimentales.**

m <sub>1</sub>	-2,00*10 <sup>-7</sup>	H <sub>ij</sub> (Pa*m <sup>3</sup> /kg)	4419,0439
m <sub>2</sub>	3000000	<b>Coefficiente de Difusión</b>	<b>2,957*10<sup>-10</sup> (m<sup>2</sup>/s)</b>
b <sub>2</sub>	-221605		

Los resultados obtenidos concuerdan con la literatura debido a que la concentración de un gas disuelto en un líquido es inversamente proporcional a la constante de Henry. Por lo tanto, entre mayor sea esta constante, menor será la concentración de los gases disueltos en el líquido [34].

Se puede inferir que la metodología realizada para determinar el coeficiente de difusión en un sistema gas-crudo pesado es válida, debido a que los resultados experimentales están muy cercanos a los datos reportados en la literatura.

### 3.1.1 Otras pruebas

Se realizaron otras pruebas en el equipo Bulk-350 en los siguientes sistemas: gas natural-crudo (campo Chichimene: 8,1 °API) y nitrógeno-crudo (Campo Capella: 9,2 °API), para validar la metodología planteada anteriormente, obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 6. Resultados con Nitrógeno y Gas Natural**

<b>Gas</b>	<b>Presión (Psi)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Coefficiente de difusión D (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Nitrógeno</b>	500	60	-
<b>Gas Natural</b>	840	60	3,11*10 <sup>-11</sup>

El método gráfico realizado para determinar el coeficiente de difusión de gas natural-crudo Chichimene se presenta en el Anexo C.

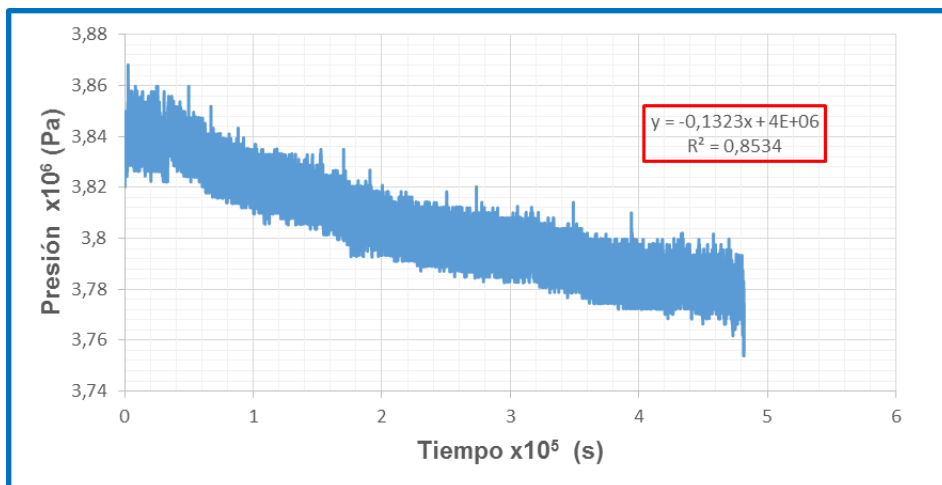
En la prueba nitrógeno- Crudo pesado, no se observó decaimiento de presión a lo largo del tiempo, debido a que el nitrógeno no alcanzó la presión mínima de miscibilidad, (por esta razón no se determinó el coeficiente de difusión).

Con base en los resultados de la prueba Gas Natural- Crudo pesado, se puede observar que el coeficiente de difusión es menor que en la prueba CO<sub>2</sub>-Crudo, esto ocurre debido a que el gas natural tiene un 89% de metano, el cual tiene poca miscibilidad en el petróleo a las condiciones de prueba. Lo anterior, se puede explicar con el coeficiente de difusión reportado en la literatura para un sistema Metano (CH<sub>4</sub>)-crudo pesado, cuyo orden de magnitud es pequeño y equivale a  $7,66 \cdot 10^{-11}$  (m<sup>2</sup>/s) [35].

### 3.2 RESULTADOS EN SISTEMA GAS-MEDIO POROSO

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la prueba realizada para determinar coeficientes de difusión en un sistema gas-medio poroso.

**Figura 22. Decaimiento de presión en un sistema gas-medio poroso (CO<sub>2</sub>/Berea Saturada) respecto al tiempo.**



En la figura 22 se observa que el decaimiento de presión durante cuatro días fue lineal desde 557.1 psi a 447,17 psi, lo que significa que en este periodo la presión decayó 109,93 psi. Este decaimiento está directamente relacionado, con el desplazamiento del CO<sub>2</sub> hacia una zona de menor concentración (crudo presente en el medio poroso), lo que se asocia al fenómeno de transferencia de masa, denominado difusión. Para eliminar el ruido de la prueba se realiza un ajuste de la recta y se trabajó en unidades del sistema internacional.

**Figura 23. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-medio poroso (CO<sub>2</sub>/Berea Saturada), respecto al tiempo.**

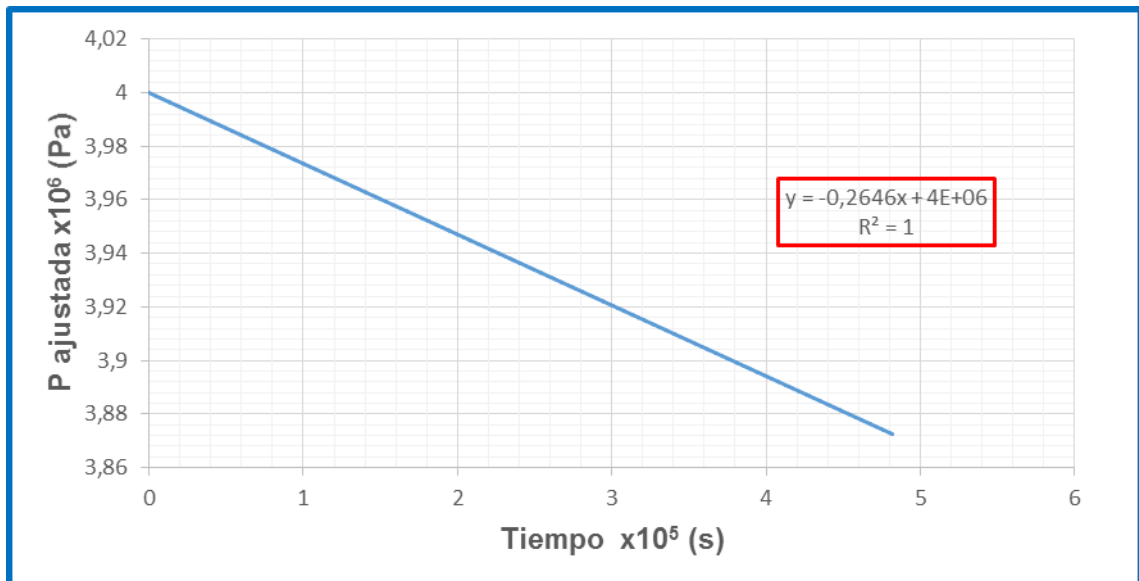


Figura 24. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-medio poroso (CO<sub>2</sub>/Berea Saturada) de acuerdo a la ecuación 10.

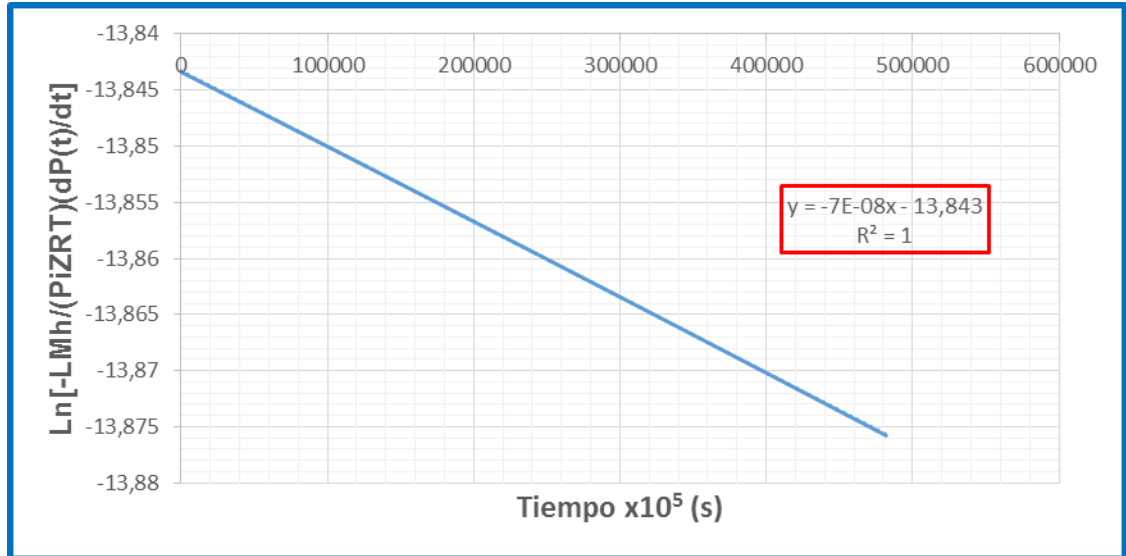
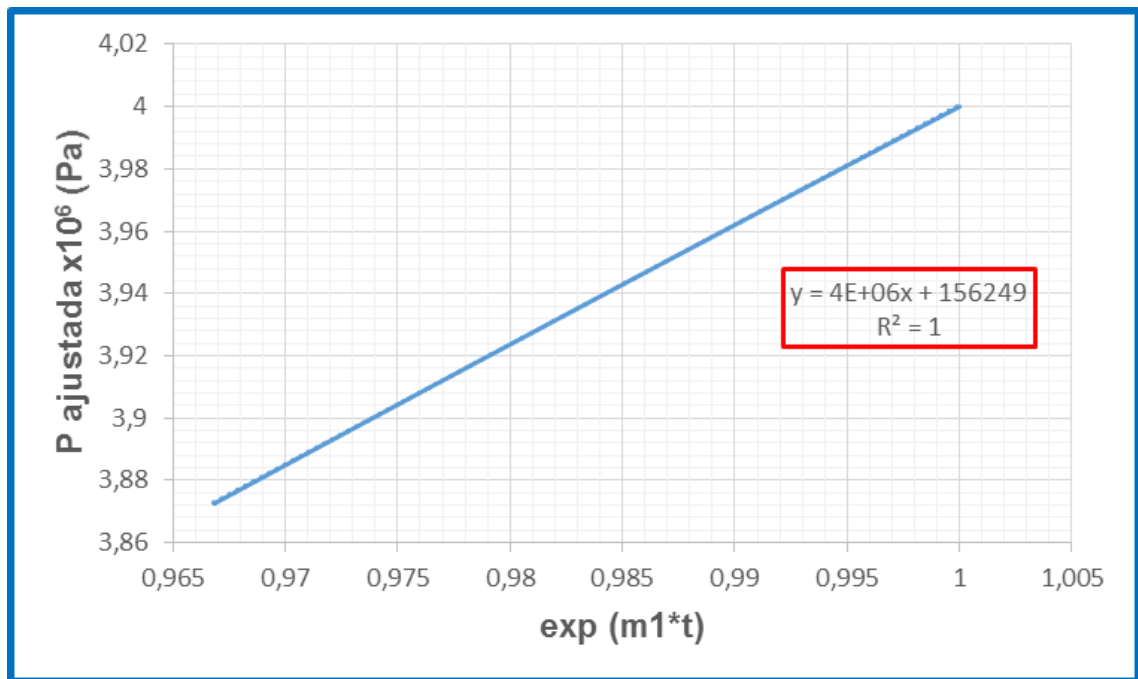


Figura 25. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-medio poroso (CO<sub>2</sub>/Berea Saturada) de acuerdo a la ecuación 10.



**Tabla 7. Datos obtenidos de la prueba experimental**

$m_1$	$-7,0 \cdot 10^{-8}$	$H_{ij}$ (Pa $\cdot$ m <sup>3</sup> /kg)	$1,15 \cdot 10^3$
$m_2$	4000000	<b>Coefficiente de</b>	
$b_2$	156249	<b>Difusión</b>	<b><math>3,003 \cdot 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>

Se realizó un ajuste del coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub> –Crudo pesado ( $D_{AB}$ ) por medio del concepto de difusión efectiva, para validar el resultado experimental hallado en la prueba con la Berea saturada, debido a que este coeficiente de difusión fue hallado experimentalmente con la metodología validada para un sistema gas-crudo pesado y es necesario considerar las características del medio poroso (Anexo D). A continuación se muestran los resultados obtenidos matemáticamente.

**Tabla 8. Resultados del coeficiente de difusión efectiva variando el parámetro de tortuosidad.**

<b>Tortuosidad</b>	<b><math>D_{A_{eff}}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>% Error</b>
2,738	$2,376 \cdot 10^{-11}$	26,412
2	$3,253 \cdot 10^{-11}$	7,663
1,954	$3,329 \cdot 10^{-11}$	9,791

El coeficiente de difusión del gas- crudo pesado en medio poroso es menor que el coeficiente en un sistema gas- crudo pesado debido a la tortuosidad del medio, a las colisiones moleculares con las paredes del poro y a la reducción del área del contacto entre los dos fluidos, lo cual implica una menor tasa difusiva generando una disminución en el coeficiente de difusión [36]. Con base en los resultados anteriores, se puede inferir que la metodología realizada para determinar el coeficiente de difusión en un sistema gas-medio poroso es válida, debido a que los resultados teóricos y experimentales están en el mismo orden de magnitud.

Cabe destacar, que el método de decaimiento de presión es uno de los más utilizados debido a su simplicidad, pero puede durar varios días en alcanzar el equilibrio. Por esta razón, a través de los resultados experimentales, se observó que es posible reducir el tiempo de prueba para estimar coeficientes de difusión [37].

Basado en lo anterior, se procesaron los datos de la prueba  $\text{CO}_2$ /Crudo pesado y se hallaron los valores de la constante de Henry y el coeficiente de difusión, primero en un tiempo total de prueba siete días (7), luego se hallaron los mismos valores con los datos correspondientes a un tiempo de prueba de cuatro días (4), siguiendo el mismo procedimiento matemático (Anexo E). Se observó, que los valores de la constante de Henry y el coeficiente de difusión no cambiaron, a pesar de reducir el tiempo de prueba. Con este análisis, es posible inferir que como la caída de presión es lineal, parámetros como el coeficiente de difusión no cambiarán a lo largo de tiempo.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se adecuó una metodología experimental para determinar el coeficiente de difusión en sistemas gas-líquido y gas-medio poroso, denominada decaimiento de presión. Los resultados obtenidos experimentalmente de ambos sistemas son acordes a valores reportados en la literatura.
- Se aplicó un método gráfico, para estimar coeficiente de difusión y constante de Henry, derivados de la solución matemática que relaciona la presión con el tiempo. Esta solución fue obtenida a través de la segunda ley de Fick y condiciones de frontera.
- Se analiza que el coeficiente de difusión en un sistema gas- medio poroso es menor que en un sistema gas- crudo pesado donde los fluidos están en contacto directo, esto ocurre debido a la disminución en el área transversal de la superficie de contacto entre los dos fluidos y a la restricción del movimiento de las moléculas en los poros.

## 5. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas variando parámetros como temperatura, presión, crudos pesados con diferentes °API, porosidad y permeabilidad del medio poroso para observar la influencia que tienen estas variables en el coeficiente de difusión.
- Desarrollar la metodología planteada para un sistema líquido-medio poroso usando Resonancia Magnética Nuclear una vez se encuentre disponible el accesorio: gradiente de campo magnético, para obtener valores experimentales del coeficiente de difusión y compararlos con datos reportados en la literatura.
- Realizar el cálculo del coeficiente de difusión por medio de Tomografía, el cual hace uso de una serie de imágenes en rayos X tomadas desde diferentes ángulos, para producir imágenes seccionales de áreas específicas de los objetos escaneados; permitiendo de esta forma estudiar el interior de la muestra, y así obtener un valor más exacto del coeficiente de difusión para poder corroborar los resultados obtenidos en este proyecto.
- Se recomienda analizar las propiedades del solvente para el diseño del mecanismo de recobro por inyección de solventes, para asegurarse que éste sea miscible y no afecte las propiedades de los fluidos contenidos en el medio poroso.
- Crear una herramienta computacional con el sistema de ecuaciones programadas para facilitar el cálculo de coeficiente de difusión.

## REFERENCIAS

- [1] GREEN D., WILLHITE P. (1998). Enhanced oil recovery. 553 (1) p.
- [2] BIRD B., STEWART W., EDWIN N. (2006). Bird fenómenos de transporte, segunda edición. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Wisconsin-Madison. 1045 (600) p.
- [3] QUIJADA I. (1996). Difusión, solubilidad e interacciones de erucamida (13-cis-docosenamida) en polipropileno isotáctico (i-PP). Universidad Complutense de Madrid, Facultad de farmacia. 187 (84) p.
- [4] HERNANDEZ D., MARTINEZ F. (2006). Desarrollo de un algoritmo numérico para la predicción de la mínima presión de miscibilidad (MMP) en un yacimiento de petróleo y su validación con datos experimentales del equipo de miscibilidad Slim tube. 83 (15) p.
- [5] PERKINS, T.K. AND JOHNSTON, O.C. (1963). A review of Diffusion and Dispersion in Porous Media. SPE- 480-PA. 15 (4) p.
- [6], [8] YATTE A., (2012). Estudio de los procesos de dispersión y difusión en el medio poroso. 25 (16) p.
- [7] A. BOSCHAN, (2007). Estudio del transporte y la difusión en medios fracturados. Tesis doctoral de la universidad Pierre y Marie Curie. 171 (26) p.
- [9], [10], [11] P. A. JOHNSON y A. L. BABB. (1956). Liquid Diffusion in Non-Electrolytes, Chem. 419 (388) p.

[12] Masciarelli R, Stancich S, Stoppani F, (2012). Transferencia de materia, unidad n°2. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Cátedra de Ing. De las Reacciones. 31 (8) p.

[13], [14] Castro, Y. (2005). Diseño de una metodología para generar curvas de permeabilidad relativa a partir de medidas de presión capilar en medios porosos con diferentes propiedades físicas. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas. 86 (10) p.

[15] WELTY J., WICKS C., WILSON R., Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa. 879 (533) p.

[16] ALMERA J., VARGAS P. (2008). Fenómenos de transporte, Fundamentos de transferencia de masa. Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda", Departamento de energética, Programa de Ingeniería Química. 580 (329) p.

[17] CAPPARELLI A. (2013). Fisicoquímica básica. 1190 (248) p.

[18] ASGHARI K, CONDOR J, UNATRAKARN D, (2011). Experimental Studies of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Diffusion Coefficient in Bulk Oil and Porous Media. University of Regina. Faculty of Engineering and Applied Science, 6 Research Drive, Regina, SK., S4S7J7, Canada. 8 (4) p.

[19], [21] WEN Y, KANTZAS A, WANG G.J. (2004). Estimation of Diffusion Coefficients in Bitumen Solvent Mixtures Using X-Ray CAT Scanning and Low Field NMR. University of Calgary. 7 (3) p.

[20] Manual técnico Bulk 350-Bulk Volume Cell. 30 (18) p.

[22], [25], [26], [27], [33], [35] J Francisco, ROMAN P., SPE, HELJAZI Hossein. Graphical determination of henry's constant and diffusion coefficient of heavy oils using late-time pressure-decay data. University of Calgary. 21 (5) p.

[23], [30] AZUAJE A., CHACÓN O. (2014). Diseño de una metodología para la obtención de curvas de permeabilidad relativa ( $k_r$ ) para sistemas de roca alta rigidez y arenas no consolidadas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). 255 (92) p.

[24], ELLIS D., SINGER J. (2007). Well Logging for Earth Scientists. 697 (459) p.

[28] Procedimiento de pruebas de desplazamiento. Laboratorio Análisis Petrofísicos, Parque tecnológico de Guatiguará. 8 (2) p.

[29] PACHÓN Z. (2005). Determinación de las propiedades petrofísicas de ricas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear. 187 (26) p.

[31], [32] ELLIS D., SINGER J. (2007). Well Logging for Earth Scientists. 697 (459) p.

[34] CENGEL Y., GHAJAR A. Transferencia de calor y masa. Fundamentos y Aplicaciones. Cuarta edición. 945 (347) p.

[36] Datchawan U., Koorosh., Condora J. Experimental Studies of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Diffusion Coefficient in Bulk Oil and Porous Media. 8 (4) p.

[37] RAM R. DINDORUK B. Measurement of gas diffusivity in heavy Oils/Bitumen using Pressure-Decay test. SPE-170931-MS. 23 (20) p.

[38] LIQUAN X. (2013) Modeling and computation in engineering II. 520 (326) p.

[39] GEANKOPLIS C. (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ª Edición. 1024 (461) p.

[40] BO-MING Y., JIAN-HUA L. A geometry model for tortuosity of flow path in porous media. Vol 21, No. 8 (2004) 1569. 4 (1) p.

## **BIBLIOGRAFÍA**

A. BOSCHAN, (2007). Estudio del transporte y la difusión en medios fracturados. Tesis doctoral de la universidad Pierre y Marie Curie. 171 (26) p.

ALMERA J., VARGAS P. (2008). Fenómenos de transporte, Fundamentos de transferencia de masa. Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda", Departamento de energética, Programa de Ingeniería Química. 580 (329) p.

ASGHARI K, CONDOR J, UNATRAKARN D, (2011). Experimental Studies of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Diffusion Coefficient in Bulk Oil and Porous Media. University of Regina. Faculty of Engineering and Applied Science, 6 Research Drive, Regina, SK., S4S7J7, Canada. 8 (4) p.

AZUAJE A., CHACÓN O. (2014). Diseño de una metodología para la obtención de curvas de permeabilidad relativa ( $k_r$ ) para sistemas de roca alta rigidez y arenas no consolidadas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). 255 (92) p.

BIRD B., STEWART W., EDWIN N. (2006). Bird fenómenos de transporte, segunda edición. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Wisconsin-Madison. 1045 (600) p.

BO-MING Y., JIAN-HUA L. A geometry model for tortuosity of flow path in porous media. Vol 21, No. 8 (2004) 1569. 4 (1) p.

CAPPARELLI A. (2013). Fisicoquímica básica. 1190 (248) p.

Castro, Y. (2005). Diseño de una metodología para generar curvas de permeabilidad relativa a partir de medidas de presión capilar en medios porosos con diferentes propiedades físicas. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas. 86 (10) p.

CENGEL Y., GHAJAR A. Trasnferencia de calor y masa. Fundamentos y Aplicaciones. Cuarta edición. 945 (347) p.

Datchawan U., Koorosh., Condora J. Experimental Studies of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Diffusion Coefficient in Bulk Oil and Porous Media. 8 (4) p.

ELLIS D., SINGER J. (2007). Well Logging for Earth Scientists. 697 (459) p.

GEANKOPLIS C. (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3<sup>a</sup> Edición. 1024 (461) p.

GREEN D., WILLHITE P. (1998). Enhanced oil recovery. 553 (1) p.

HERNANDEZ D., MARTINEZ F. (2006). Desarrollo de un algoritmo numérico para la predicción de la mínima presión de miscibilidad (MMP) en un yacimiento de petróleo y su validación con datos experimentales del equipo de miscibilidad Slim tube. 83 (15) p.

J Francisco, ROMAN P, SPE, HELJAZI Hossein. graphical determination of henry's constant and diffusion coefficient of heavy oils using late-time pressure-decay data. University of Calgary. 21 (5) p.

LIQUAN X. (2013) Modeling and computation in engineering II. 520 (326) p.

Manual técnico Bulk 350-Bulk Volume Cell. 30 (18) p.

Masciarelli R, Stancich S, Stoppani F, (2012). Transferencia de materia, unidad n°2. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Cátedra de Ing. De las Reacciones. 31 (8) p.

P. JOHNSON y A. L. BABB. (1956). Liquid Diffusion in Non-Electrolytes, Chem. 419 (388) p.

PACHÓN Z. (2005). Determinación de las propiedades petrofísicas de ricas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear. 187 (26) p.

PERKINS, T.K. AND JOHNSTON, O.C. (1963). A review of Diffusion and Dispersion in Porous Media. SPE-480-PA. 15 (4) p.

Procedimiento de pruebas de desplazamiento. Laboratorio de Análisis Petrofísico, Parque tecnológico de Guatiguará. 8 (2) p.

QUIJADA I. (1996). Difusión, solubilidad e interacciones de erucamida (13-cis-docosenamida) en polipropileno isotáctico (i-PP). Universidad Complutense de Madrid, Facultad de farmacia. 187 (84) p.

RAM R. DINDORUK B. Measurement of gas diffusivity in heavy Oils/Bitumen using Pressure-Decay test. SPE-170931-MS. 23 (20) p.

SIMANT R. UPETRI, MENHROTRA Anil (2000), Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen: Results for Carbon Dioxide. Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada.

WELTY J., WICKS C., WILSON R., Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa. 879 (533) p.

WEN Y, KANTZAS A, WANG G.J. (2004). Estimation of Diffusion Coefficients in Bitumen Solvent Mixtures Using X-Ray CAT Scanning and Low Field NMR. University of Calgary. 7 (3) p.

YATTE A., (2012). Estudio de los procesos de dispersión y difusión en el medio poroso. 25 (16) p.

## ANEXOS

### ANEXO A: Procedimiento para el cálculo del coeficiente de difusión.

1. Descargar los datos de prueba que se encuentran en la memoria USB del equipo Bulk- 350 a un libro de Excel para facilitar los cálculos.
2. Convertir la presión, unidades de psi a pascales (Pa), así:

$$\text{Presión (psi)} * \frac{6894,76 \text{ (Pa)}}{1 \text{ (psi)}} = \text{Presión (Pa)}$$

3. Convertir el tiempo de horas a segundos de la siguiente manera:

$$\frac{\text{tiempo de prueba (s)}}{\text{Número de datos de prueba}} = \text{tiempo por dato (s)}$$

4. Graficar presión (Pa) en función del tiempo (s), agregar línea de tendencia y mostrar ecuación en el gráfico.
5. Ajustar la presión (Pa) a través de la ecuación de la recta obtenida anteriormente para eliminar el ruido experimental.
6. Graficar presión ajustada (Pa) en función del tiempo (s).
7. Graficar  $\ln \left[ -\frac{LMh}{P_i ZRT} \frac{dP(t)}{dt} \right]$  en función del tiempo (s), de esta gráfica se obtiene la pendiente  $m_1$ .

8. Calcular  $EXP(m1 * t)$ .
9. Graficar Presión ajustada (Pa) en función de  $EXP(m1 * t)$  y se obtiene la pendiente  $m2$  y el intercepto  $b2$ .
10. Con el intercepto  $b2$  se halla la constante de Henry, así:

$$H_{ij} = \frac{ZhRT}{LM} \left( \frac{b_2}{P_i - b_2} \right)$$

11. Una vez se obtiene la constante de Henry, se halla el coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$D = -m1 \frac{5}{12} H_{ij} \left( \frac{LMh^2}{(LMH_{ij} + ZhRT)} \right)$$

**ANEXO B. Parámetros establecidos en las pruebas experimentales.**

1. Prueba experimental del sistema CO<sub>2</sub>-Crudo pesado.

**Tabla B1. Parámetros establecidos en la prueba experimental.**

Z	0,8616
R (Pa*m <sup>3</sup> /kmol*K)	8314,34
T (K)	333,15
L (m)	0,3183
h (m)	0,1591
Pi (Pa)	3489096
M (Kg/kmol)	44,01

2. Prueba experimental del sistema CO<sub>2</sub>- Medio poroso.

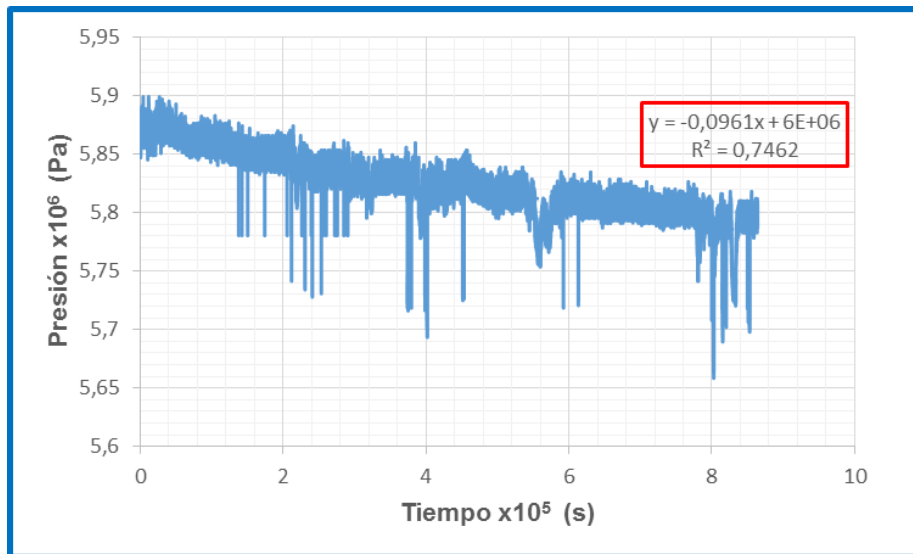
**Tabla B2. Parámetros establecidos en la prueba experimental.**

Z	0,8616
R (Pa*m <sup>3</sup> /kmol*K)	8314,34
T (K)	333,15
L (m)	0,3183
h (m)	0,1591
Pi (Pa)	3489096
M (Kg/kmol)	44,01

### ANEXO C: Método gráfico de la prueba Gas Natural-Crudo Chichimene.

La prueba experimental (Gas natural/Crudo), se realizó por medio del método gráfico, a continuación se muestran los resultados obtenidos:

**Figura C1. Decaimiento de presión en un sistema gas-líquido (Gas natural/Crudo) respecto al tiempo.**



**Figura C2. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-líquido (Gas natural/Crudo) respecto al tiempo.**

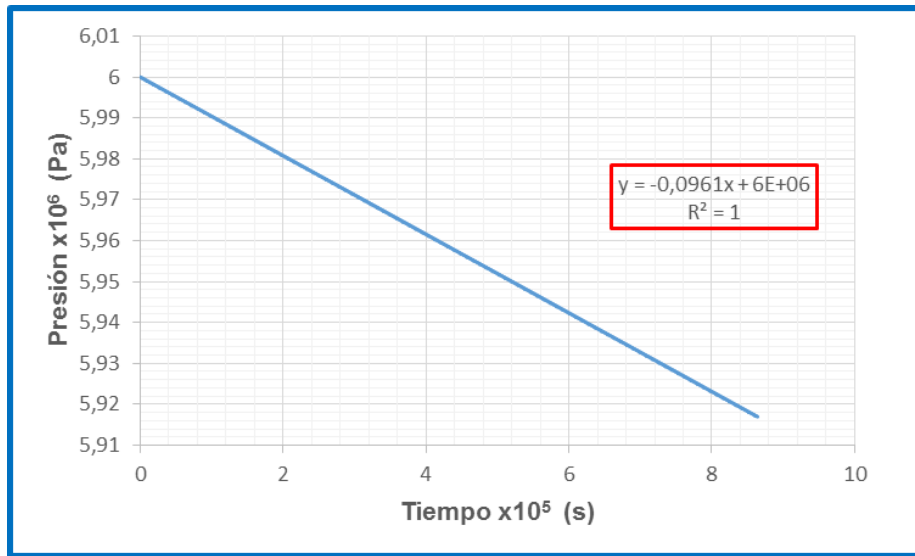


Figura C3. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido (Gas natural/Crudo) de acuerdo a la ecuación 10 respecto al tiempo.

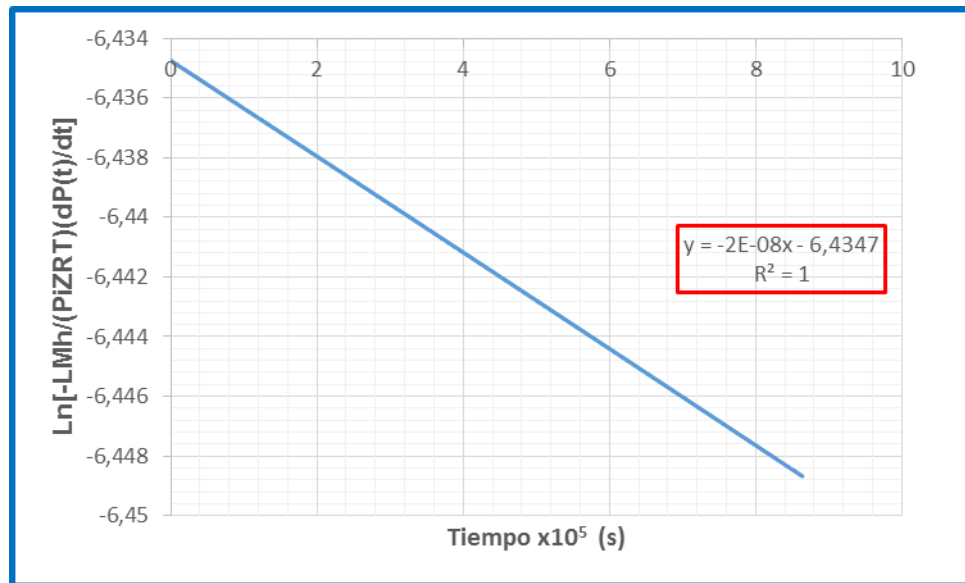
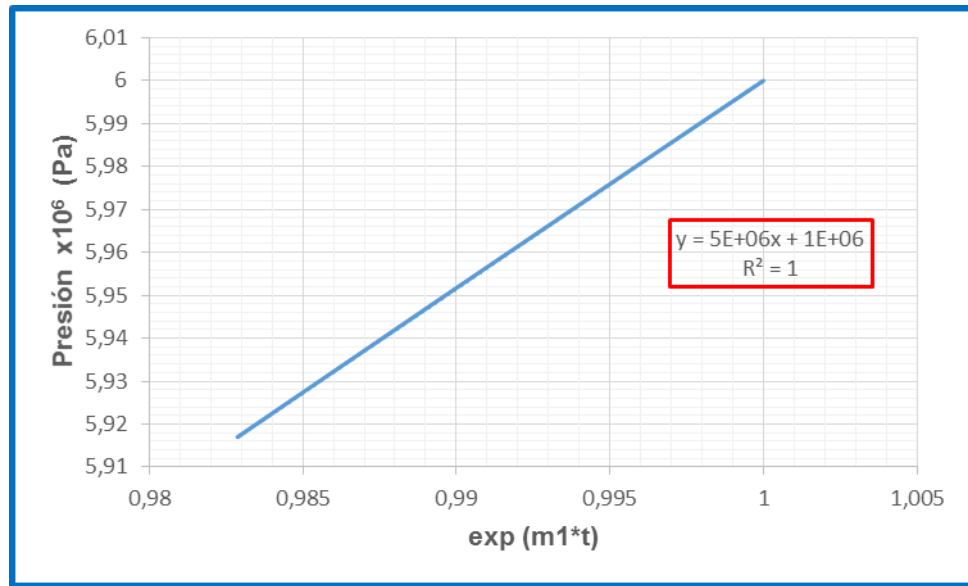


Figura C4. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido (Gas natural/Crudo) de acuerdo a la ecuación 10.



**Tabla C1. Resultados experimentales de la prueba (Gas natural/Crudo).**

H <sub>ij</sub> (Pa*m <sup>3</sup> /kg)	11352,73
<b>Coefficiente de Difusión</b>	<b>3,11*10<sup>-11</sup> (m<sup>2</sup>/s)</b>

## ANEXO D: Ajuste del coeficiente de difusión $D_{AB}$

El ajuste del coeficiente de difusión ( $D_{AB}$ ) se realiza con la ecuación de difusión efectiva, con la cual podemos hallar el coeficiente de difusión en un medio poroso considerando características de dicho medio:

$$D_{A,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB}$$

Para hallar la difusión efectiva primero es necesario hallar la tortuosidad, teniendo en cuenta que la porosidad del medio poroso utilizado en la prueba tiene una porosidad del 20%.

Existen varias maneras de calcular la tortuosidad en el medio, a continuación se explican las más nombradas en la literatura:

- Cálculo de la Tortuosidad 1 [38].

$$\tau = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{2\sqrt{1-\phi}} + \sqrt{1-\phi} \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{1-\phi}} - 1\right)^2 + \frac{1}{4}}}{1-\sqrt{1-\phi}} \right)$$

$$\tau = 2,738$$

$$D_{Aeff} = \frac{\epsilon}{\tau} D_{AB}$$

$$D_{Aeff} = 2,376 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\%Error = \frac{|Valor\ teórico - Valor\ experimental|}{Valor\ teórico}$$

$$\%Error = 26,412$$

- Calculo de tortuosidad 2 [39].

Una correlación de la tortuosidad en función de la fracción de espacios vacíos de diversos medios porosos no consolidados de lechos de esferas de vidrio, arena, sal, talco, etc. Proporciona los siguientes valores aproximados de  $\tau$  para diferentes valores de  $\epsilon$ :  $\epsilon = 0,2 \tau = 2,0$  ;  $\epsilon = 0,4 \tau = 1,75$  ;  $\epsilon = 0,6 \tau = 1,65$

Según lo anterior, se toma el valor de  $\tau = 2$ , debido a que la porosidad del medio usado es 20%.

$$D_{Aeff} = 3,253 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\%Error = 7,663$$

- Calculo de tortuosidad 3 [40].

$$\tau = 1 + P * \ln\left(\frac{1}{\phi}\right) \quad , \quad P = 0,63$$

$$\tau = 1,954$$

$$D_{A_{eff}} = 3,329 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\%Error = 9,791$$

**ANEXO E. Comparación de resultados de la prueba (CO<sub>2</sub>/Crudo pesado) entre tiempo total de prueba (7 días) y tiempo de corte 4 días.**

En la siguiente tabla se muestran los resultados mostrados en la sección 3.1 para un sistema CO<sub>2</sub>/Crudo pesado, cuyo tiempo total de prueba fue de 7 días.

**Tabla E1. Resultados experimentales de un sistema (CO<sub>2</sub>/crudo) para un tiempo de prueba de 7 días.**

H <sub>ij</sub> (Pa*m <sup>3</sup> /kg)	4419,0439
<b>Coefficiente de Difusión</b>	<b>2,957*10<sup>-10</sup> (m<sup>2</sup>/s)</b>

Se realizó el mismo procedimiento para hallar la constante de Henry y el coeficiente de difusión, tomando los datos correspondientes a 4 días de prueba. Los resultados se muestran a continuación:

Figura E1. Decaimiento de presión en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /Crudo) respecto al tiempo.

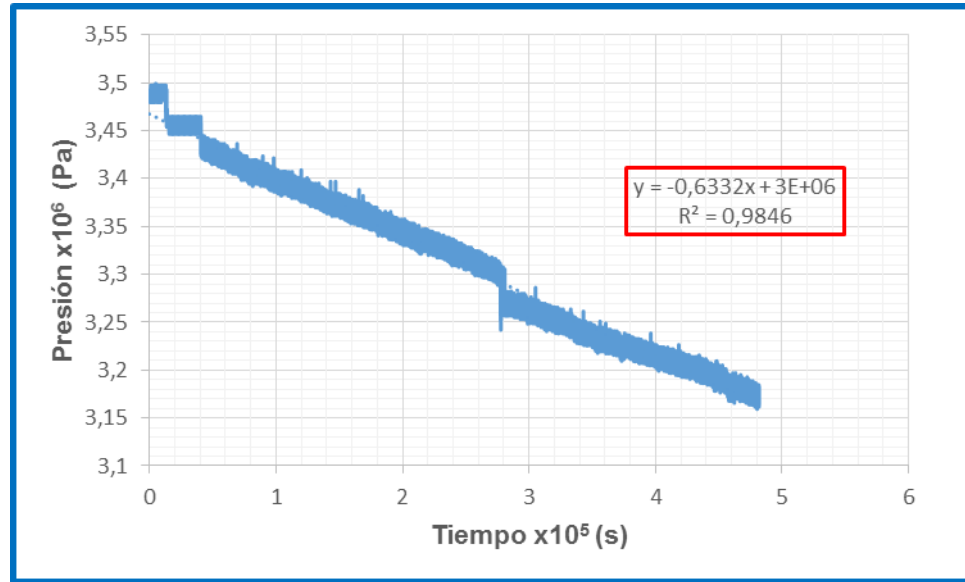


Figura E2. Decaimiento de presión ajustada en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) respecto al tiempo.

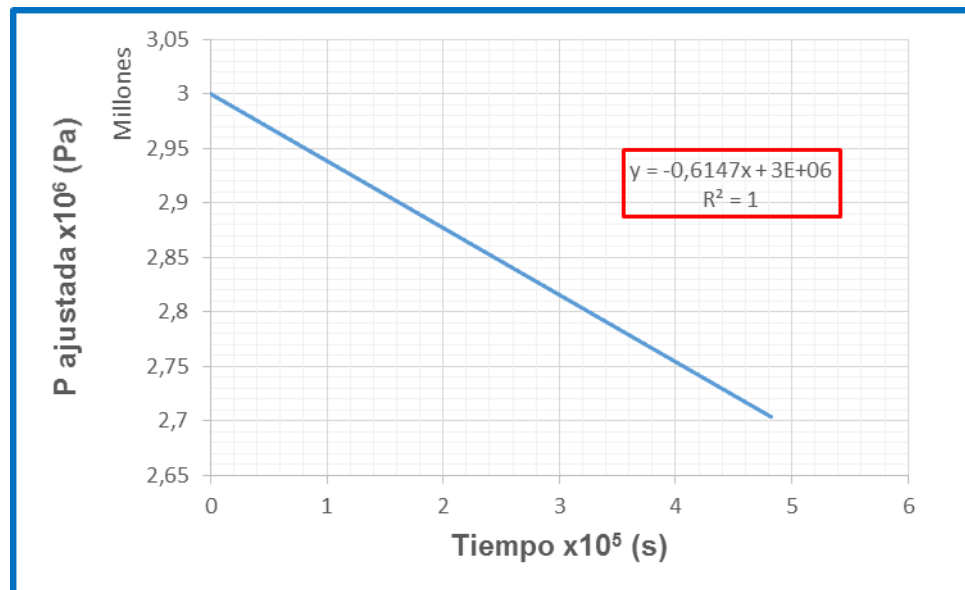


Figura E3. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) de acuerdo a la ecuación 10 respecto al tiempo.

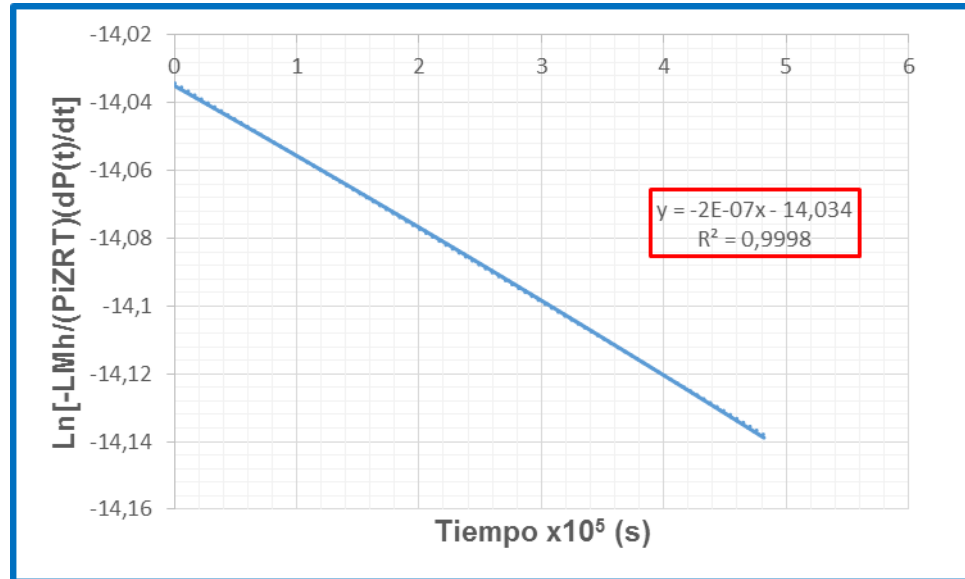
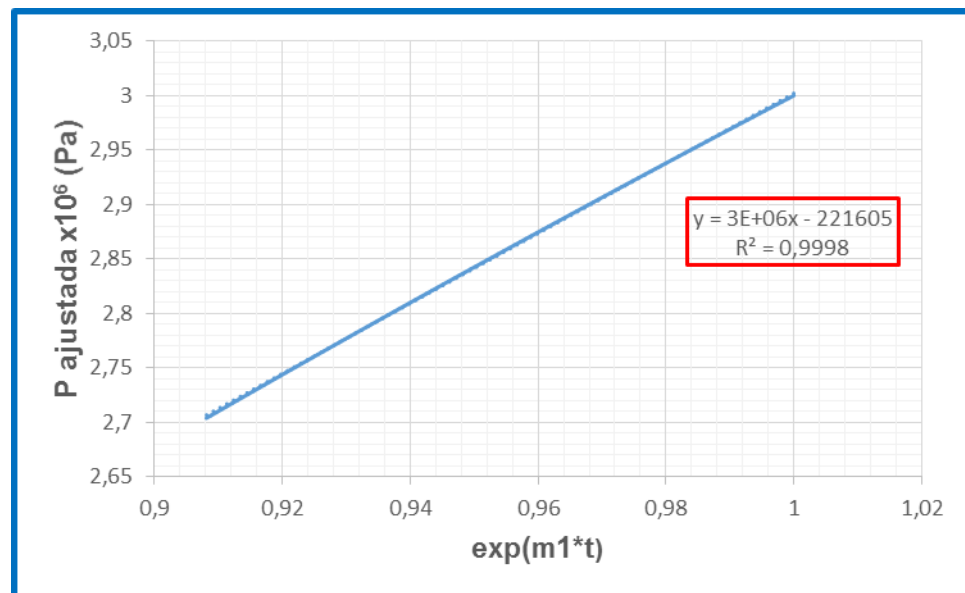


Figura E4. Gráfica de datos experimentales obtenidos en un sistema gas-líquido ( $CO_2$ /crudo) de acuerdo a la ecuación 10.



**Tabla E2. Resultados experimentales de un sistema ( $CO_2$ /crudo) para un tiempo de prueba de 4 días.**

Hij (Pa*m3/kg)	4419,043909
<b>Coeficiente de difusión</b>	<b><math>2,957*10^{-10}</math></b> <b>(m<sup>2</sup>/s)</b>