



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

**Modelado Fenomenológico y Computacional de la Determinación de
Aceite Residual en Yacimientos Naturalmente Fracturados usando
Trazadores Reactivos**

Tesis para la obtención del título de:

Maestría en Ingeniería de Procesos

I.Q. Aarón Gerardo Fernández Alarcón

Director de Tesis:
Dr. Héctor F. Puebla Núñez
Departamento de Energía, UAM-A

Co-director de Tesis:
Dr. Sergio Baz Rodríguez
Universidad Autónoma de Yucatán

Resumen

En este trabajo se realiza el modelado fenomenológico del transporte de trazadores reactivos que es una herramienta comúnmente usada para describir los procesos que subyacen dentro de los yacimientos naturalmente fracturados. Esto con el objetivo de calcular el aceite residual remanente. Se usaron ecuaciones de transporte de masa y ecuaciones de equilibrio locales como punto de partida para el escalamiento de un modelo matemático global. Usando el teorema del promediado volumétrico, se estudiaron los fenómenos a una escala local y se promediaron en todo el sistema a partir de un volumen muestra representativo. Se compararon los modelos propuestos fenomenológicamente con los realizados con el método de escalamiento matemático del promedio volumétrico, llegando a ecuaciones análogas que representan físicamente lo mismo. Los fenómenos de transporte de masa en los dos dominios del sistema para la etapa de inyección del reactivo acetato de etilo, fueron la convección, reacción química y difusión molecular efectiva. En la etapa de reposo, es donde se lleva a cabo el fenómeno de la partición del reactivo A en el aceite residual, la adsorción en la roca, así como la difusión molecular efectiva entre los intersticios de la matriz porosa. En la etapa de salida o producción, las sustancias químicas que comprenden la prueba de trazadores reactivos salen del yacimiento naturalmente fracturado. Se realizó un programa en el software MATLAB, usando el método de diferencias finitas, dividiendo el sistema en dos dominios: la matriz porosa y la fractura. En la simulación se pudieron observar claramente los efectos de cada uno de los mecanismos del modelo propuesto. Así se concluye que los modelos presentados en este trabajo son aceptables para simular el comportamiento del acetato de etilo y el etanol dentro del sistema de estudio.

Dedicatoria.

Esta tesis se la dedico a mi familia y amigos que me apoyaron a lo largo de mis estudios de posgrado universitario. Al CONACYT que me apoyó con la beca de posgrado durante mi estancia en la Maestría en Ingeniería de Procesos, así como el apoyo para la beca mixta de estancia en Dinamarca. Gracias a todos mis profesores que me enseñaron e instruyeron a lo largo de mis estudios de maestría.

Índice

Capítulo 1.- Introducción.....	4
1.1 Motivación.....	4
1.2 Estado del arte.....	6
1.3 Hipótesis del trabajo.....	8
1.4 Objetivos.....	8
1.4.1 Objetivo general.....	8
1.4.2 Objetivos específicos.....	9
1.5 Estructura de tesis.....	9
Capítulo 2.- Marco teórico.....	10
2.1 Fenómenos de transporte presentes en el problema de estudio.....	10
2.1.1 Difusión molecular.....	10
2.1.2 Convección.....	12
2.1.3 Ley de Darcy.....	12
2.1.4 Dispersión hidrodinámica.....	13
2.1.5 Adsorción.....	14
2.1.6 Partición.....	15
2.1.7 Reacción química.....	15
2.2 Pruebas de trazadores de partición.....	16
2.2.1 Tipos de trazadores.....	16
2.2.2 SWCT.....	17
2.3 Herramientas matemáticas a usar para la solución del modelo.....	18
2.3.1 Método de Diferencias Finitas.....	18
2.3.2 Método del promedio volumétrico.....	18
2.3.3 Pulso unitario y Delta de Dirac.....	21
2.3.4 Análisis de grados de libertad.....	21
2.4 Teoría de formulaciones de modelos.....	22
Capítulo 3.- Modelo matemático.....	24
3.1 Geometría del modelo.....	24

3.2 Etapa 1. Inyección.....	25
3.2.1 Condiciones iniciales.....	26
3.2.2 Condiciones de frontera.....	27
3.3 Etapa 2. Reposo.....	29
3.3.1 Condiciones iniciales.....	31
3.3.2 Condiciones frontera.....	31
3.4 Etapa 3. Salida.....	32
3.4.1 Condiciones iniciales.....	34
3.4.2 Condiciones frontera.....	34
3.5 Análisis de grados de libertad.....	35
Capítulo 4.- Método del promedio volumétrico.....	37
4.1 Ecuaciones gobernantes.....	37
4.2 Promediado espacial y modelo resultante en el seno de la matriz porosa....	39
4.3 Promediado volumétrico y modelo de equilibrio local como una mezcla en el seno de la matriz porosa.....	48
4.4 Modelo en la fractura.....	53
Capítulo 5.- Resultados.....	54
5.1 Comparación de los modelos matemáticos.....	54
5.1.1 Modelos en la fractura.....	54
5.1.2 Modelos en la matriz porosa.....	55
5.2 Solución numérica del modelo fenomenológico.....	56
Capítulo 6.- Conclusiones.....	64
Referencias.....	65
Anexos.....	68
I. Nomenclatura.....	68
II. Programa de MATLAB.....	71

Capítulo 1.- Introducción.

1.1 Motivación.

La simulación computacional de Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF) ha sido de gran interés en las últimas décadas, debido a la necesidad de comprender los fenómenos físicos y químicos que ocurren dentro de los YNF. Existe un elevado número de YNF agotados alrededor del mundo, los cuales poseen aceite residual atrapado por fuerzas capilares. Los métodos de extracción son costosos, por ello es necesario estimar la saturación de la fase orgánica y evaluar si es económicamente viable implementar proyectos de recuperación mejorada [6]. Se han empleado diversos métodos para caracterizar un yacimiento fracturado: estudios de afloramiento, sísmicos, de registro de pozos, pruebas transitorias de presión y estudios de trazador. Los datos de estos métodos se integran para proporcionar una descripción real del sistema fracturado [7].

Las rocas carbonatadas cubren aproximadamente el 23% de la corteza de tierra y contienen alrededor del 50% de las reservas probadas de aceite (crudo) y más del 20% de petróleo pesado, extra pesado y bitumen. Más del 40% de la producción mundial actual de petróleo proviene de yacimientos naturalmente fracturados carbonatados, predominantemente maduros y rápidamente decrecientes. Las etapas de la producción primaria y secundaria de aceite dan como resultado porcentajes de recuperación comúnmente no superiores al 45%. Así, más del 50% del aceite originalmente en sitio está atrapado en la roca del yacimiento como aceite residual debido a problemas de movilidad y capilares. Para extraer este inmenso recurso de petróleo se aplican técnicas de producción terciaria como parte de un plan de recuperación mejorada de petróleo. Sin embargo, las técnicas de recuperación terciaria son costosas, por lo que la determinación de la cantidad de aceite residual en yacimientos fracturados es de gran interés con la finalidad elegir métodos que sean atractivos económicamente [29].

El aceite residual en YNF se encuentra inmóvil principalmente por la retención de aceite por fuerzas capilares como una fase inmóvil en los espacios porosos. Esto se debe a que en el proceso de desplazamiento del aceite por agua, cuando la saturación del aceite disminuye debajo de un

cierto valor, el aceite se rompe en glóbulos individuales que se retienen en el medio poroso por fuerzas capilares [29].

Las pruebas de trazadores, en su forma más simple, se puede definir como la inyección de uno o más trazadores, generalmente compuestos químicos, en el subsuelo con el fin de estimar sus propiedades de flujo y almacenamiento. Se considera que es un método indirecto para la caracterización de las propiedades del subsuelo, por lo que las pruebas de análisis no son únicas, es decir, pueden resultar diferentes descripciones para una prueba de trazador dado [8]. Una de las ventajas que ofrece este método, sobre otros medios directos de caracterización, es que el volumen muestreado puede ser diseñado a la escala apropiada de interés. El trazador deberá tener un efecto despreciable sobre las propiedades de transporte del fluido inyectado (por ejemplo, la densidad y la viscosidad). Se pueden clasificar en cuatro tipos: trazador conservativo, trazador de partición, trazador de absorción y trazador reactivo [28].

Los trazadores de partición son compuestos que tienen alguna afinidad por múltiples fases y por lo tanto se reparten entre dos o más fases. Los ejemplos de trazadores de partición incluyen alcoholes pesados (por ejemplo, hexanol), que se reparten entre la fase líquida acuosa y no acuosa, y los perfluorocarbonos, los cuales se reparten entre las fases gaseosa y la fase líquida no acuosa. En esta prueba uno o más trazadores conservativos se inyectan junto con dos o más trazadores de partición. Debido a que los trazadores de partición se reparten en otras fases, su tiempo de residencia en el medio es más grande en relación al trazador conservativo. La diferencia entre los tiempos de residencia se utiliza para determinar el volumen de las otras fases presentes [28]. Las pruebas de trazador de partición son útiles para estimar la saturación inmóvil de una segunda fase, por ejemplo fases líquidas densas no acuosas. La razón de que se empleen dos (o más) trazadores de partición es que el grado de separación entre los trazadores conservativos y de reparto depende fuertemente de la cantidad de la fase inmóvil (la saturación residual). Una de las pruebas de trazadores es la “Single-well chemical tracer test” (SWCT), desarrollada por Deans [25], la cual es un método in-situ para medir saturaciones de fluidos y que es de interés para este trabajo debido a su eficiencia en campo. La medición de la saturación puede ser para el aceite residual del petróleo S_o , esto con el fin de encontrar cuanto petróleo se encuentra en el subsuelo [25].

1.2 Estado del arte.

La recuperación de crudo de petróleo en yacimientos en una etapa madura, se ha convertido en un tema de investigación de las últimas décadas. La determinación de cómo se comunican los principales canales subterráneos ha mejorado la recuperación del petróleo [1]. Se pueden generar las fracturas en las rocas subterráneas ya sea por estrés tectónico, un cambio significativo de presión o la erosión. Se han propuesto modelos matemáticos que describen la transferencia de masa en las fracturas y en la matriz porosa y se han desarrollado soluciones semi-analíticas en coordenadas cilíndricas, para un sistema de fracturas en paralelo, en donde se inyecta por una pared un fluido y se estudia la transferencia de masa por advección y difusión [11]. El resultado de estas fracturas puede ser considerado en dos dominios uno de la fractura y el otro de la matriz porosa, en el cual se puede proponer un modelo de doble porosidad, este modelo se basa en tener diferentes porosidades en la fractura y en la matriz porosa, sin conocer una geometría exacta representativa del modelo [12].

Se han propuesto numerosos modelos para el comportamiento del trazador en la fractura, así mismo como en la matriz porosa, en la que se relacionan los fenómenos de transferencia de masa en términos de convección, dispersión, reacción química, la interacción entre fases y la partición del trazador en el crudo. Los modelos conceptuales comenzaron a ser desarrollados en sistemas homogéneos y después en sistemas heterogéneos, en el campo geológico se estudió el transporte de momentum y masa [5].

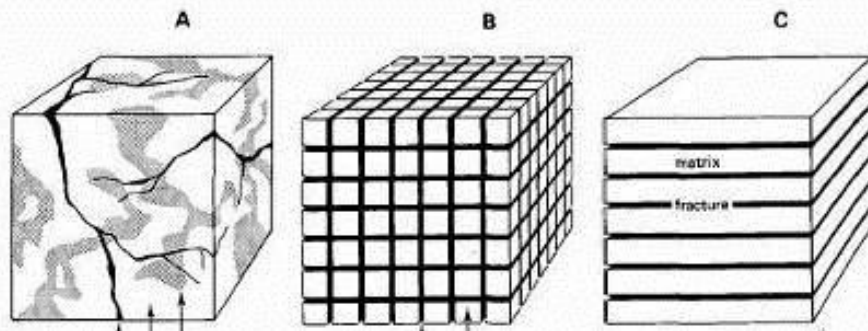


Figura 1. Representación esquemática del yacimiento petrolero. [4]

En la Figura 1 se presenta la representación de una fractura de roca natural (A), una fractura de roca ideal en tres dimensiones (B) y una fractura de roca ideal horizontal (C).

DePaolo [2] presenta un modelo matemático que describe los efectos de la difusión acuosa del fluido en el poro y la velocidad de reacción en el intercambio isotópico entre fluidos en rocas en sistemas geo-hidrológicos, donde el flujo es principalmente a través de las fracturas. El modelo describe un sencillo sistema con fracturas paralelas equidistantes y el fenómeno de transporte en las losas de la matriz entre las fracturas por difusión a través de los poros de un fluido estancado [2].

Algunos investigadores han desarrollado soluciones analíticas de los modelos de doble porosidad en rocas fracturadas [5], estas soluciones se desarrollaron siendo basadas en la suposición de que el cambio en la concentración de trazador en la matriz sólida de la roca es mínimo. Estas soluciones fueron también basadas en la suposición de que la velocidad de reacción es pequeña y que las fracturas son infinitamente largas. Sin embargo, en la mayoría de los sistemas de fluido-roca, los cambios en la composición de la matriz sólida son insignificantes [5].

Algunos investigadores se enfocaron a encontrar propiedades físicas como la difusión de trazadores tanto en la matriz porosa como en la fractura. Descubrieron que el coeficiente de difusión aumenta con la escala del sistema [13]. Los modelos analíticos de transporte de masa en rocas fracturadas han sido investigados rigurosamente, estas soluciones se dieron bajo ciertas suposiciones, asumieron una velocidad constante en la fractura, el tamaño de la fractura es de un espesor mucho más pequeño que la longitud total y en la matriz porosa el transporte principal es la difusión, en estos casos las soluciones analíticas se compararon contra soluciones numéricas y presentaban desviaciones importantes cuando se modificaba la difusividad en la matriz porosa [14].

Un par de propuestas basadas en el escalamiento matemático por medio del promediado volumétrico para el transporte entre dos fases de especies químicas diluidas en medios porosos, fueron realizados por Quintard y Whitaker [19], Coutelieiris [20], Soullaine [21]; sin embargo, no consideraron la reacción química en los dos dominios del sistema y la adsorción del trazador en la superficie del sólido en la matriz porosa.

Se han desarrollado modelos de promediado espacial, desde la perspectiva del transporte de especies químicas en biopelículas de microorganismos, tanto para un sistema poroso como para un sistema de doble porosidad [17]. El sistema poroso en este caso involucra el medio de cultivo conteniendo los nutrientes como fase fluida, con transporte convectivo y difusivo, además

en donde la fase fija en la cual existe transporte difusivo y bioreacción, y el soporte, como fase sólida [22]. La diferencia del modelo de transporte de especies químicas en biopelículas de microorganismos y el modelo para describir los fenómenos que subyacen en el SWCT radica en que la reacción se lleva cabo en la fase fluida móvil y no en la fija, y en considerar la posibilidad de adsorción en el sólido de las especies químicas. Además, en el SWCT existe un trazador secundario que solo se genera y transporta en la fase fluida móvil cosa que no se considera en el modelo para biopelículas [25].

1.3 Hipótesis del trabajo.

- El escalamiento matemático por medio del método del promedio volumétrico aplicado en las ecuaciones de transferencia de masa, proporcionará modelos predictivos para el estudio de los procesos que subyacen en la determinación del aceite residual en YNF.
- El estudio fenomenológico de la prueba de trazadores facilitará la obtención de modelos matemáticos predictivos comparables a los obtenidos por escalamiento matemático, que servirán de insumo para la evaluación de los procesos que subyacen en la determinación del aceite residual en YNF.

1.4 Objetivos.

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar modelos fenomenológicos y modelos de escalamiento matemáticos para describir los procesos de transporte y reacción que se llevan a cabo en la prueba de trazadores de partición para la determinación de la saturación de aceite en YNF.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Identificar y modelar los fenómenos más relevantes del uso de trazadores de partición en la determinación de aceite residual.
2. Realizar un escalamiento matemático de las ecuaciones de transferencia de masa por medio del método de promedio volumétrico.
3. Simular en MATLAB el modelo propuesto de yacimientos naturalmente fracturados, con el fin de reproducir los fenómenos dentro del sistema.

1.5 Estructura de tesis.

La estructura de la tesis se encuentra organizada de la forma siguiente. En el Capítulo 2 se define el marco teórico donde se presentan los fenómenos de transporte más relevantes del sistema, la teoría de las ecuaciones diferenciales usando el método de diferencias finitas y las herramientas fenomenológicas y matemáticas para el desarrollo de modelos. En el Capítulo 3 se definen las etapas de la prueba de trazadores reactivos y se describe nuestro sistema que consta de dos dominios: la matriz porosa y la fractura. También se proponen las condiciones iniciales y condiciones frontera que se necesitan para resolver el modelo por diferencias finitas hacia atrás. En el capítulo 4 se formaliza un desarrollo matemático por medio del método del promediado espacial, en las cuales se estudian los términos de transferencia de masa en una escala local y las interfaces del sistema. En el Capítulo 5 se compararan los modelos planteados fenomenológicamente y con los modelos obtenidos con el método de promediado espacial, también se discuten los resultados generados con el programa en MATLAB de la prueba de trazadores reactivos. Y finalmente el Capítulo 6, se presentan las conclusiones y el aporte al campo de conocimiento de este trabajo de tesis.

Capítulo 2.- Marco teórico.

2.1 Fenómenos de transporte presentes en el problema de estudio.

2.1.1 Difusión molecular.

En el uso científico común, el término "difusión" se refiere al movimiento de traslación de átomos o moléculas disueltas en una fase. En general, el marco de referencia para la medición de movimiento de los átomos de interés es la malla (en el caso de un cristal) o estructura de la fase huésped. La teoría de difusión se aborda por enfoques distintos pero complementarios: atomísticos (deducciones basadas en la consideración del movimiento aleatorio de los átomos individuales) y fenomenológicos (las ecuaciones empíricas que rigen la difusión en un continuo).

Los tratamientos clásicos atomísticos de difusión suelen considerar un mallado simple y rígido caracterizado por los átomos en una coordinación específica con sus vecinos. La idea básica es que un átomo o ion oscilando en una posición fija tiene la posibilidad de abandonar esta posición y "reubicarse" a poca distancia. Este desplazamiento constituye un 'salto' difusivo y contribuye a una migración neta del átomo. El concepto básico de una frecuencia de salto es relevante a la difusión en todos los materiales que tienen una estructura atómica más o menos rígida, pero no es una conceptualización adecuada para la difusión de gases y fluidos supercríticos, donde gran parte de la energía cinética de las moléculas individuales está contenida en su movimiento traslacional continuo.

A través de movimientos al azar de sus átomos constituyentes, una fase inicialmente heterogénea eventualmente llegará a un estado de homogeneidad debido a los flujos de los átomos de las regiones de alta concentración (estrictamente, existencia de un potencial químico) a baja concentración. En 1855 Adolph Fick formalizó esta observación al afirmar que:

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad (a)$$

Donde J_i es el flujo de la especie i a través del medio de interés (las unidades de J_i son átomos por unidad de tiempo pasando por unidad de superficie), donde D_i es el coeficiente de difusión o difusividad (unidades = m^2/s) para las especie i en el medio específico de interés y ∇c_i es el gradiente de

concentración de la especie i en las tres direcciones. Esta es la primera ley de Fick, también llamada la ecuación de difusión en estado estacionario difusión porque ∇c_i y J_i no dependen explícitamente del tiempo.

La ecuación de Fick más general para la conservación de la masa es (para difusión en una dimensión con D_i independiente de la posición y c_i):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \nabla^2 c_i \quad (b)$$

Esta ecuación describe el cambio en la concentración local con el tiempo (t) y se conoce como la ecuación de difusión del estado no-estacionario (también como segunda ley de Fick). Se han obtenido soluciones para diversas condiciones fronteras en una dimensión.

La difusión ocurre con frecuencia a través de medios complejos heterogéneos, donde existe más de una fase y cada fase tiene sus propias propiedades químicas y físicas. Estas complejidades pueden incluir múltiples fases caracterizadas por distintas difusividades, diferencias en las escalas de longitud difusivas, variaciones en la interconexión de las vías rápidas, etc. La transferencia de masa difusiva en sistemas heterogéneos se refiere comúnmente como difusión en el seno de la fase. En su conceptualización más simple, la difusividad en el seno de la fase, D_{bulk} , es una propiedad continua de un material heterogéneo que captura su comportamiento difusivo global.

Un ejemplo de difusión en el seno de la fase es la transferencia de masa difusiva a través de un medio poroso. La difusión en el fluido es mucho más rápida que en los intersticios de una región porosa, de modo que el transporte difusivo a larga distancia está dominado completamente por el fluido. Si se supone que las fases sólidas están libres de la componente que se difunde, entonces se puede definir una "difusividad efectiva" de la siguiente forma:

$$D_{\text{eff}} = f(\varphi, \tau, D_{ij}) \quad (d)$$

Donde φ es la porosidad y τ es la tortuosidad del camino del fluido interconectado [26].

2.1.2 Convección.

La convección implica una translación en el espacio del material disuelto o suspendido a la velocidad del movimiento de la fase en el seno del fluido. No ocurre ninguna modificación de la forma de un frente y no existe dilución cuando el transporte es puramente convectivo. El flujo convectivo de una especie disuelta en medios porosos se puede describir matemáticamente como:

$$J_{conv} = \varphi v c_i \quad (e)$$

Donde φ es la porosidad, v es la velocidad lineal promedio en el medio, y c_i es la concentración de la especie i [26].

2.1.3 Ley de Darcy.

La ley fundamental de un movimiento fluido en medios porosos es ley de Darcy. La expresión matemática desarrollada por Darcy en 1856 establece que la velocidad de un líquido homogéneo en un medio poroso es proporcional al gradiente de presión y es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. La ley de Darcy aplica sólo cuando existan las condiciones siguientes: (i) flujo laminar (viscoso), (ii) flujo estacionario, (iii) fluidos incompresibles, (iv) formación homogénea. Para flujo turbulento, que se produce a velocidades más altas, el gradiente de presión aumenta a una velocidad mayor que la velocidad de flujo y se requiere una modificación especial de ecuación de Darcy. Así, cuando existe un flujo turbulento, la aplicación de la ecuación de Darcy puede resultar en errores importantes [32].

En la mayoría (pero no todos) de los ejemplos de interacción fluido-roca, el flujo es a través de un medio poroso y se describe entonces con la ley de Darcy, la cual establece que el flujo volumétrico de agua ($m^3 / m^2 \cdot s$), \mathbf{q} , es un vector proporcional al gradiente de la carga hidráulica, \mathbf{h} :

$$\mathbf{q} = \varphi \mathbf{v} = -K \nabla \mathbf{h} \quad (f)$$

Donde K es la conductividad hidráulica en unidades de m/s. También se puede escribir la ley de Darcy en términos de la presión de fluido al definir la carga hidráulica como:

$$h = z + \frac{P}{\rho g} \quad (g)$$

Donde z es la profundidad, P es la presión del líquido, ρ es la densidad del fluido y g es la aceleración debido a la gravedad [32].

La conductividad hidráulica es definida como:

$$K = \frac{\kappa \rho g}{\mu} \quad (h)$$

Donde κ es la permeabilidad y μ es la viscosidad dinámica. También se puede escribir la ley de Darcy explícitamente en términos de la presión de fluido, la permeabilidad y la viscosidad:

$$q = \varphi v = -\frac{\kappa}{\mu} [\nabla P - \rho g] \quad (i)$$

La ley de Darcy se aplica donde el medio poroso puede ser tratado como un continuo en el cual un volumen elemental representativo es significativamente mayor que el tamaño de medio de poro. En el caso de flujo a la escala del poro, el promedio no se aplica y no se puede utilizar la ley de Darcy.

Debido a que la interacción fluido-roca ocurre comúnmente en materiales porosos, es importante tener en cuenta el efecto de la tortuosidad τ , que se define como la relación de la longitud del camino que el soluto seguiría solo en el fluido, L , con relación a la longitud del camino tortuoso que seguiría en medios porosos, L_e :

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \quad (j)$$

Donde τ toma siempre valores menores a 1 y el coeficiente de difusión efectivo en medios porosos está dado por la ecuación (e) [32].

2.1.4 Dispersión hidrodinámica.

El fenómeno de la dispersión hidrodinámica se identificó alrededor de 1905 cuando Slichter [33] reportó que la concentración de un electrolito monitoreado en un acuífero aguas abajo del punto de inyección se incrementó sólo gradualmente. La separación de la masa de soluto como resultado de la dispersión es un proceso de tipo-difusión similar al uso de la primera ley de Fick para describir el proceso:

$$J_{i,disp} = -D_h \nabla c_i \quad (k)$$

Donde D_h es el coeficiente de dispersión hidrodinámica. El coeficiente de dispersión hidrodinámica se define como la suma de difusión molecular D y la dispersión mecánica D^* , es decir $D_h = D + D^*$, debido a que estos efectos no son separables cuando el flujo está involucrado. Al aplicarse a problemas de transporte reactivo, el problema principal de la dispersión es que no involucra mezclado del mismo modo como lo hace la difusión. La dispersión mecánica es un resultado del hecho de que existen variaciones en las velocidades de flujo, incluso donde una velocidad de flujo promedio (como en la ley de Darcy) se puede definir para un determinado volumen elemental representativo. Si todas las rutas de flujo detallado se pueden capturar, entonces no habría ninguna necesidad para la inclusión de un coeficiente de dispersión [31].

2.1.5 Adsorción.

La adsorción es un fenómeno que ocurre en algunos sólidos donde algunas sustancias específicas de una solución se concentran en la superficie de la misma. Los sólidos porosos en la gran mayoría tienen tamaños de poros pequeños, lo cual nos proporciona una gran área superficial [26].

Tipos de adsorción.

Fisisorción.- Fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de la atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. Se pueden formar monocapas como láminas en la superficie del sólido o multicapas.

Quimisorción.- Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. Ejemplo, si definimos una sustancia A, la cual llega a la superficie del sólido y esta reacciona para formar una sustancia B.

La ecuación de Freundlich.

En un rango pequeño de concentración y en particular para soluciones diluidas, las isothermas de adsorción se describen a menudo mediante una expresión empírica:

$$c^* = k[v(c_0 - c^*)]^n \quad (l)$$

Donde, $v(c_0 - c^*)$ es la adsorción aparente por masa unitaria de adsorbente, k y n son constantes.

Una de la forma más simple de relacionar la masa absorbida y el soluto, es una forma lineal presentada como:

$$c_a = K_{ds} * c \quad (m)$$

Donde K_{ds} es una constante de transferencia de masa, C es la concentración en la fase fluida y C_a es la concentración de la sustancia adsorbida [26].

2.1.6 Partición.

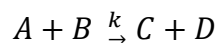
Es un fenómeno físico donde se relaciona la solubilidad de una sustancia en otra en diferentes fases, siendo estas dos sustancias inmiscibles entre sí, se representa por una K , llamado coeficiente de partición. En el caso de la partición entre una fase orgánica y una fase acuosa, el coeficiente de partición K_{wo} es:

$$K_{wo} = \left(\frac{\text{Concentración en la fase orgánica}}{\text{Concentración de la fase acuosa}} \right) \quad (n)$$

Comúnmente en las pruebas SWCT se usan ésteres, los cuales tienen coeficientes de partición altos. Estos valores se pueden determinar en el laboratorio en condiciones controladas [25].

2.1.7 Reacción química.

Para el planteamiento de los problemas en los que intervienen reacciones químicas, es preciso disponer de información acerca de la velocidad con la que se forman o desaparecen los moles de las diferentes especies químicas durante la reacción. Esto nos lleva al campo de la cinética química, rama de la química que estudia los mecanismos y velocidades con las que una sustancia se produce o desaparece. Los mecanismos y velocidades se pueden expresar mediante modelos matemáticos sencillos. Por ejemplo, si tomamos un sistema homogéneo donde reaccionan las especies A y B (reactivos) para formar C y D (productos), esta reacción puede expresarse como:



Tomando en cuenta que k es una constante de proporcionalidad de la velocidad de reacción y que la reacción es irreversible y elemental, entonces se puede expresar el cambio de los moles de A con respecto al volumen y el tiempo como:

$$R_A = -kC_A C_B \quad (o)$$

En algunos casos en los cuales un reactivo está en exceso, podemos decir que la concentración de esta especie no cambia, transformando una reacción de orden dos, a una de pseudo primer orden, esto se debe a que como la especie B es constante, se pueden juntar k y la C_{B0} en una nueva constante k^* . El signo negativo indica que se está consumiendo el reactivo, en caso de ser un producto sería de signo positivo. En este trabajo se presenta una reacción química de pseudo primer orden con respecto a la hidrólisis de acetato de etilo, en donde el agua de formación se encuentra en exceso.

$$R_A = -k^*C_A \quad (p)$$

La constante de velocidad de reacción es función de la temperatura y la presión del sistema. Estos modelos matemáticos se proponen a través de mecanismo de reacción, en donde se estudia una escala microscópica y estos mecanismos dependerán de los electrones libres de cada sustancia química [27].

2.2 Pruebas de trazadores de partición.

Algunas tipos de pruebas usando trazadores reactivos, para calcular el aceite residual son “The partitioning interwell tracer test” (PITT) elaborado por Asakaka y el “Single-well chemical tracer-test” (SWCT) [25].

2.2.1 Tipos de trazadores.

Naturales.

Son definidos como sustancias químicas que se encuentran dentro del sistema desde un inicio de la prueba, se encuentran por naturaleza en el sistema. Estos trazadores se producen naturalmente y pueden usarse incluso en otros sistemas.

Artificiales.

Son aquellas sustancias químicas que se deben introducir al sistema al realizar una prueba, no se encuentran naturalmente dentro del dominio. Estos pueden ser producidos industrialmente y pueden ser el resultado de procesos químicos.

Trazador pasivo.

Se utilizar comúnmente para encontrar información sobre patrones de flujo o conexiones entre dominios. Estos trazadores no reaccionan en el sistema y son fáciles de medir en la salida del sistema.

Trazador de partición.

Tienen la propiedad de ser solubles en ambas fases (orgánica-acuosa) y la propiedad de comportarse como un reactivo, dando la formación de trazadores secundarios. La partición crea un retraso cromatográfico el cual se asocia con una cantidad de aceite en el yacimiento [28].

2.2.2 SWCT.

En la primer parte de la prueba se inyecta un trazador en el pozo, en este caso un éster diluido en agua, la concentración del éster en el agua es por lo general del 1% en volumen, la inyección es lenta y el trazador se desplaza por el sistema, posteriormente se inyecta nuevamente el trazador pero con una concentración de 0.5% volumen para las próximas inyecciones. En la siguiente etapa se cierra el pozo y en esta etapa el éster se particiona en la fase aceite y se llega a un equilibrio. En la última etapa se extraen las sustancias químicas para su medición en la salida. El trazador inyectado desde que entra al sistema reacciona con el agua de formación a condiciones de pozo para producir etanol y ácido acético. Por lo general, es difícil medir el ácido en la salida, ya que se neutraliza por las propiedades básicas existente en el yacimiento [25].

2.3 Herramientas matemáticas a usar para la solución del modelo.

2.3.1 Método de Diferencias Finitas.

Diferencias finitas es un método numérico que consiste en aproximar las derivadas parciales existentes en el modelo, por ecuaciones algebraicas con valores de la variable dependiente dentro del dominio. La discretización del espacio o el tiempo, es dividir el dominio en sub-dominios, los cuales forman nodos y en cada nodo corresponde un valor de la variable dependiente. El valor de los nodos se convierte en las incógnitas. El sistema se puede resolver usando las condiciones iniciales y de frontera, las cuales nos dan información de cómo se comporta la variable dependiente en un espacio de tiempo o de posición. Este método numérico se basa en la expansión de las series de Taylor. Las series de Taylor se pueden definir como una aproximación de funciones mediante la derivada de una función y una serie de potencias, en el cual se tiene un número infinito de términos. [30].

Sea $F(x,y)$, una función de dos variables independientes, aplicando las diferencias finitas hacia atrás, la primera derivada queda como:

$$F'(x) \cong \frac{F(x, y) - F(x - \Delta x, y)}{\Delta x} \quad (q)$$

La aproximación de la segunda derivada da como resultado:

$$F''(x) \cong \frac{F(x + \Delta x, y) - 2F(x, y) + F(x - \Delta x, y)}{\Delta x^2} \quad (r)$$

2.3.2 Método del promedio volumétrico.

Es un método de análisis vectorial, aplicado a fenómenos de transporte el cual estudia los sistemas multifásicos de forma local y realiza un promedio en un volumen muestra del sistema [15]. Se basa en plantar modelos matemáticos en una micro-escala, para después promediar en un volumen representativo del sistema, consiguiendo una propiedad a macroescala. Este método puede aplicarse en ecuaciones de balance de momento, calor y masa, en este trabajo se aplica únicamente en ecuaciones de conservación de especies químicas. Además, aparecen términos adicionales después de realizar el promediado volumétrico, estos términos se definen como cerraduras las cuales pueden definirse a partir de las características

geométricas e hidrodinámicas del sistema empleando una región periódica representativa.

En la figura 2 se puede ver el sistema de estudio a macroescala, nuestro caso de estudio es un yacimiento naturalmente fracturado, en donde el petróleo y la roca es la fase inmóvil (σ) y la fase fluida el agua del yacimiento naturalmente fracturado, donde se encuentran en forma diluida el reactivo acetato de etilo y los productos ácido acético y etanol (β). En la figura 3 se aprecia el volumen a trabajar con el método de promedio volumétrico, en donde V es el volumen promediante y $V\beta$ es el volumen únicamente de la fase fluida.

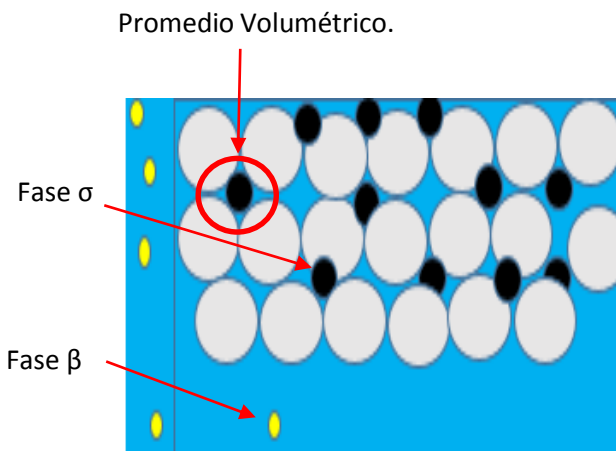


Figura 2 .Sistema multifasico a macroescala.

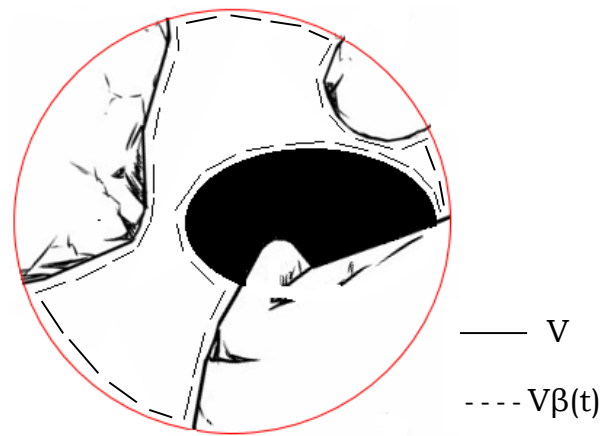


Figura 3. Domino donde se aplica el promedio volumétrico a microescala.

Para el transporte de especies químicas dichos términos de cerradura pueden implicar difusividades efectivas, coeficientes de transferencia de masa interfacial, constantes de adsorción, constantes de partición y coeficientes de dispersión hidrodinámica.

Sea $\bullet_k = \bullet_k(x', t')$ cualquier magnitud física asociada con la fase k en una escala local.

Promedio espacial:

$$\langle \bullet_k \rangle(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \int_{V_k(x)} \bullet_k(\mathbf{x}') dV' \quad (s)$$

Promedio espacial intrínseco de fase:

$$\langle \bullet_k \rangle^k(\mathbf{x}) = \frac{1}{V_k} \int_{V_k(\mathbf{x})} \bullet_k(\mathbf{x}') dV' \quad (t)$$

Relación entre ambos promedios:

$$\langle \bullet_k \rangle(\mathbf{x}) = \varepsilon_k(\mathbf{x}) [\langle \bullet_k \rangle^k(\mathbf{x})] \quad (u)$$

Fracción volumétrica de la fase k :

$$\varepsilon_k(\mathbf{x}) = \frac{V_k(\mathbf{x})}{V} \quad (v)$$

Teorema del promedio espacial:

$$\langle \nabla \cdot \bullet_k \rangle(\mathbf{x}) = \nabla \cdot \langle \bullet_k \rangle(\mathbf{x}) + \frac{1}{V} \sum_j \int_{A_{kj}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{kj} \cdot \bullet_k(\mathbf{x}') dA' \quad (w)$$

Teorema del generalizado de transporte:

$$\left\langle \frac{\partial \bullet_k}{\partial t} \right\rangle(\mathbf{x}) = \frac{\partial [\langle \bullet_k \rangle(\mathbf{x})]}{\partial t} - \frac{1}{V} \sum_j \int_{A_{kj}(\mathbf{x})} \mathbf{n}_{kj} \cdot \bullet_k(\mathbf{x}') \mathbf{w}_{kj} dA' \quad (x)$$

Donde \mathbf{n}_{kj} es un vector normal unitario que apunta en la interface k hacia la fase j , \mathbf{w}_{kj} es la velocidad de la interface k - j y A_{kj} es el área de la interface k - j .

La descomposición espacial de cualquier magnitud física asociada a la fase k en la escala local de la siguiente manera:

$$\bullet_k = \langle \bullet_k \rangle^k + \tilde{\bullet}_k \quad (y)$$

Lo cual nos indica que el valor local de la magnitud física en un punto dado será igual al promedio asociado al volumen promediante cuyo centroide corresponda al punto seleccionado más la desviación del valor local con respecto a dicho promedio.

Restricciones de escala se usan para simplificar términos que aparecen en el desarrollo de método de promedio volumétrico y las ecuaciones son válidas siempre y cuando cumplan con las restricciones de escala propuestas.

Las restricciones de escala surgen al hacer el escalamiento matemático y son:

$$l_k \ll r_0 \ll L_k \quad (z)$$

Donde l_w representa una longitud característica en la cual tienen lugar los cambios significativos de la variable local en la fase k , r_0 es una longitud que caracteriza la región sobre la cual se aplica el promediado espacial y L_k es una longitud característica en la cual tienen lugar los cambios significativos de la variable promedio en la fase k [16].

2.3.3 Pulso unitario y Delta de Dirac.

Pulso unitario

Se le llama pulso unitario a la función que tiene la propiedad de integración.

$$\int_0^{\infty} \delta_a(t - t_0) dt = 1 \quad (aa)$$

Función Delta de Dirac

En el modelado es recomendable trabajar con otro tipo de pulso unitario, una función que aproxima $\delta_a(t - t_0)$, definida por el límite

$$\delta(t - t_0) = \lim_{a \rightarrow 0} \delta_a(t - t_0) \quad (ab)$$

Esta última expresión, que no es una función, se caracteriza por las propiedades siguientes

$$\delta(t - t_0) = \begin{cases} \infty & t = t_0 \\ 0 & t \neq t_0 \end{cases} \quad (ac)$$

$$\int_0^{\infty} \delta(t - t_0) dt = 1 \quad (ad)$$

El pulso unitario se denomina Delta de Dirac [23]. En este trabajo se implementa la función Delta de Dirac en la entrada del yacimiento, en la etapa de inyección y se encuentra en una condición frontera.

2.3.4 Análisis de grados de libertad.

Es un análisis de las ecuaciones algebraicas o diferenciales y variables dependientes del sistema para conocer si el sistema tiene solución exacta, tiene infinitas soluciones o no tiene solución. El número de grados de libertad puede ser calculado mediante la ecuación:

$$N_F = N_V - N_E \quad (ae)$$

Siendo N_V el número de variables dependientes de sistema y N_E el número de ecuaciones independientes. El resultado de los grados de libertad (N_F) de problemas de modelación se puede clasificar en tres tipos.

1. $N_F = 0$. El modelo del proceso está exactamente especificado. Es cuando se tiene el mismo número de ecuaciones y el mismo número de variables dependientes, entonces el sistema solo tiene una única solución.
2. $N_F > 0$. El modelo del proceso está bajo especificado. Es cuando existen más variables dependientes que número de ecuaciones independientes, esto se refiere que tiene un infinito número de soluciones el sistema.
3. $N_F < 0$. El modelo del proceso está sobre especificado. Es cuando existen menos variables dependientes que ecuaciones independientes, entonces el sistema no tiene solución.

Después se deben de identificar las variables de entrada y de salida, dependiendo del número de grados de libertad. Las variables de entrada son las que se pueden manipular para encontrar las variables de salida óptimas [23].

2.4 Teoría de formulaciones de modelos.

Con frecuencia se desea describir el comportamiento de algún sistema o fenómeno de la vida real en términos matemáticos, dicho sistema puede ser físico, psicológico o económico.

La formulación de un modelo matemático de un sistema se lleva a cabo con los siguientes pasos:

- Mediante la identificación de las variables causantes del cambio del sistema. Se puede elegir no incorporar todas las variables en el modelo desde el inicio, ya que se pueden cancelar algunos términos que no sean significativos. En este paso se especifica el nivel de resolución del modelo.
- Se establece un conjunto de hipótesis razonables acerca del sistema que tratamos de describir. Estas hipótesis incluyen todas las leyes empíricas aplicables al sistema.

Una vez formulado un modelo matemático (sea una ecuación diferencial o un conjunto de ellas), llegamos problema de resolverlo. Hay diferentes maneras de resolver un modelo, ya sea analíticamente o numéricamente. Una vez resuelto, juzgamos que el modelo es razonable si su solución es consistente con los datos experimentales o los hechos conocidos acerca del comportamiento del sistema. Si las predicciones que se basan en el modelo son diferentes, podemos aumentar el nivel de resolución del modelo o elaborar hipótesis alternativas sobre los mecanismos de cambio del sistema.

Al aumentar el número los fenómenos, aumentamos la complejidad del modelo matemático y la probabilidad de que no lleguemos a la solución correcta [24].

Capítulo 3.- Modelo matemático.

3.1 Geometría del modelo.

La forma de un yacimiento tiene un efecto significativo sobre el comportamiento del flujo. La mayoría de yacimientos tiene límites irregulares y una descripción matemática rigurosa de su geometría es a menudo posible solamente con el uso de simuladores numéricos. Sin embargo, para muchos propósitos de ingeniería, la geometría del flujo real se puede representar por una de las siguientes geometrías de flujo: (i) flujo radial, (ii) flujo lineal y (iii) flujo esférico y hemisférico. En ausencia de heterogeneidades severas de yacimiento, el fluido hacia o desde un pozo seguirá líneas de flujo radial a una distancia significativa desde el pozo. Debido a que los fluidos se mueven hacia el pozo desde todas las direcciones y cubren el pozo, el término de flujo radial se utiliza para caracterizar el flujo de fluido en el pozo. El flujo lineal se produce cuando las trayectorias de flujo son paralelas y el fluido fluye en una sola dirección. Además, el área transversal de flujo debe ser constante. Dependiendo del tipo de configuración de terminación del pozo, es posible tener flujo esférico o semiesférico cerca del pozo [1].

En este trabajo se llevan a cabo las siguientes consideraciones para la simplificación de un yacimiento naturalmente fracturado de tres dimensiones a dos, considerando una geometría de yacimiento larga, amplitud mediana, y espesor pequeño. Una representación del sistema se presenta en la Figura 4.

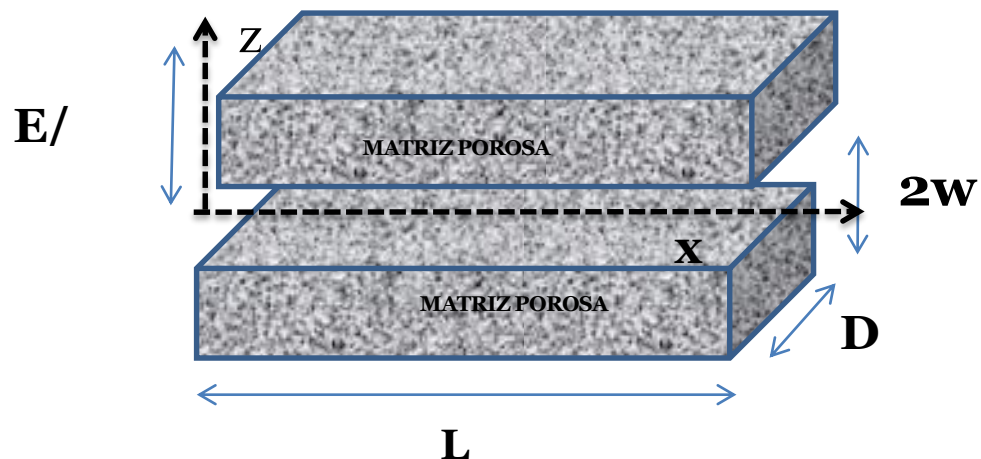


Figura 4.- Representación del modelo. [1]

Donde $E/2$ es la altura promedio de la matriz porosa, $2W$ es la altura promedio de las fracturas, D es el ancho de la fractura o de la matriz porosa y L es la longitud de la fractura o de la matriz porosa.

3.2 Etapa 1. Inyección.

Una solución diluida del trazador acetato de etilo en agua de inyección, se inyecta durante uno o diferentes intervalos de tiempo. La cantidad de solución diluida desplaza una cantidad equivalente del fluido contenido en el yacimiento. Al alcanzar las condiciones de pozo se comienza a llevar a cabo una reacción de hidrólisis del acetato de etilo con el agua de formación.

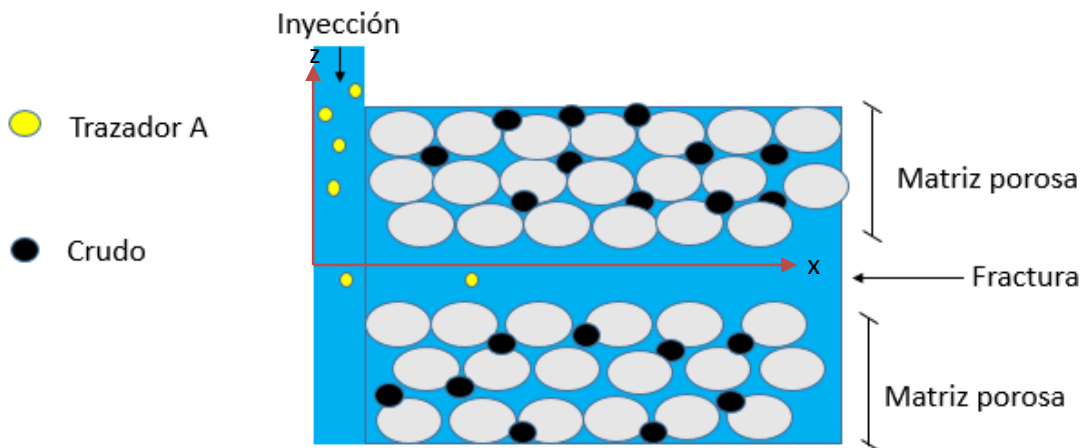


Fig. 5. Representación de la etapa 1.

Las consideraciones de la etapa uno son:

- El trazador en la fractura se transfiere por dispersión hidrodinámica y convección.
- Se desprecia la transferencia de masa en la fractura en los ejes z, y .
- Se desprecia la transferencia de masa en la matriz porosa en el eje y .
- En la etapa 1, no se llevan a cabo mecanismos de adsorción de trazador en la roca y el fenómeno de la partición.
- En la fractura y en la matriz porosa se lleva a cabo la reacción de hidrólisis.

- La reacción de hidrolisis es una reacción de pseudo-primer orden irreversible, el acetato de etilo reacciona con el agua para formar ácido acético y etanol.
- Existe simetría en E, la división entre bloques de matrices porosas (ver Fig. 4).

La concentración del trazador, acetato de etilo (A), en la fractura y en la matriz porosa en la Etapa 1 se describen por el siguiente modelo propuesto:

$$\frac{\partial c_{Af}^I}{\partial t^I} = -u_f \frac{\partial c_{Af}^I}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Af}^I}{\partial x^2} - kc_{Af}^I + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Am}^I}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (1)$$

La concentración del acetato de etilo en la matriz porosa se describe por:

$$\frac{\partial c_{Am}^I}{\partial t^I} = D_m \frac{\partial^2 c_{Am}^I}{\partial z^2} - kc_{Am}^I \quad (2)$$

La concentración del producto de reacción, etanol (B) en la fractura y en la matriz porosa se describen por:

$$\frac{\partial c_{Bf}^I}{\partial t^I} = -u_f^I \frac{\partial c_{Bf}^I}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Bf}^I}{\partial x^2} + kc_{Af}^I + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Bm}^I}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_{Bm}^I}{\partial t^I} = D_m \frac{\partial^2 c_{Bm}^I}{\partial z^2} + kc_{Am}^I \quad (4)$$

La concentración del producto de reacción, ácido acético (C) en la fractura y en la matriz porosa se describen por:

$$\frac{\partial c_{Cf}^I}{\partial t^I} = -u_f^I \frac{\partial c_{Cf}^I}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Cf}^I}{\partial x^2} + kc_{Af}^I + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Cm}^I}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_{Cm}^I}{\partial t^I} = D_m \frac{\partial^2 c_{Cm}^I}{\partial z^2} + kc_{Am}^I \quad (6)$$

3.2.1 Condiciones iniciales.

En el tiempo $t^I = 0$, se conoce la concentración del trazador es cero:

$$c_{Af}^I(t^I = 0, x) = 0 \quad (7)$$

Además, en el tiempo $t^I = 0$, la concentración de los productos de la reacción de hidrolisis es cero, esto se debe a que suponemos que no tenemos estos productos dentro del yacimiento en el tiempo en que se inicia la prueba.

$$c_{Bf}^I(t^I = 0, x) = 0 \quad (8)$$

$$c_{Cf}^I(t^I = 0, x) = 0 \quad (9)$$

y la concentración de trazador y de los productos en la matriz porosa es cero,

$$c_{Am}^I(t^I = 0, z) = 0 \quad (10)$$

$$c_{Bm}^I(t^I = 0, z) = 0 \quad (11)$$

$$c_{Cm}^I(t^I = 0, z) = 0 \quad (12)$$

3.2.2 Condiciones de frontera.

A la entrada del yacimiento se conoce la concentración de entrada del trazador,

$$c_{Af}^I(t^I, x = 0) = m\delta(x) \quad (13)$$

Donde $m\delta(x)$ es el flujo de concentración que entra al yacimiento, usando como pulso unitario una función Delta de Dirac.

Para los productos, a la entrada del yacimiento, sus concentraciones son cero, esto se refiere a que no estamos inyectando ácido acético y etanol,

$$c_{Bf}^I(t^I, x = 0) = 0 \quad (14)$$

$$c_{Cf}^I(t^I, x = 0) = 0 \quad (15)$$

En $x = L$, para yacimientos de longitud L , es decir de un límite conocido, se tiene que,

$$\left. \frac{\partial c_{Af}^I}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bf}^I}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial c_{cf}^I}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (18)$$

Esta condición frontera nos indica que ya no existe el cambio de masa en la dirección x , cuando se termina el pozo. Esto se puede relacionar a que existe una pared, por lo tanto no existe el flujo o bien que la concentración en ese punto es constante.

En la interface fractura-matriz porosa, con un espesor de la matriz porosa $E/2$, las concentraciones del trazador y productos en la fractura y en la matriz porosa se acoplan de acuerdo a la expresión,

$$c_{Am}^I(t^I > 0, x, z = w) = c_{Af}^I(x, t^I) \quad (19)$$

$$c_{Bm}^I(t^I > 0, x, z = w) = c_{Bf}^I(x, t^I) \quad (20)$$

$$c_{Cm}^I(t^I > 0, x, z = w) = c_{Cf}^I(x, t^I) \quad (21)$$

En $z = E/2$ se tiene,

$$\left. \frac{\partial c_{Am}^I}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bm}^I}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (23)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Cm}^I}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (24)$$

Esta condición establece que no existe cambio de la concentración de trazador en el límite del tamaño del bloque promedio.

3.3 Etapa 2. Reposo.

Una vez concluida la etapa de inyección se cierra el pozo y se establece un tiempo de reposo. Durante este tiempo de reposo se establece la

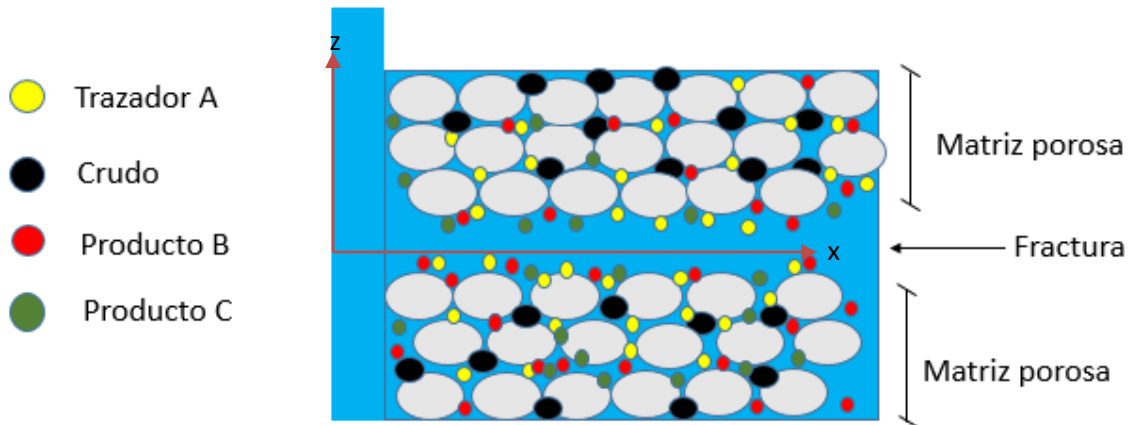


Fig. 6. Representación de la etapa 2.

transferencia de masa entre el acetato de etilo que no reacciona con el aceite residual atrapado en la matriz porosa entre los intersticios de las rocas.

Para la etapa 2, las consideraciones adicionales que se suponen son las siguientes:

- El trazador en la fractura se transfiere por difusión molecular.
- En la fractura y en la matriz porosa se lleva a cabo la reacción de hidrólisis de pseudo-primer orden.
- Los productos de la reacción de hidrólisis se transfieren a través de la fractura, también como de la matriz porosa.
- El trazador en la matriz porosa se transfiere por difusión molecular efectiva.
- El trazador en la matriz porosa se adsorbe con la superficie de sólido expuesta en la matriz porosa de una forma lineal.
- Se establece equilibrio local entre la concentración del trazador en la matriz porosa y el aceite en la matriz porosa, éste equilibrio puede expresarse mediante un coeficiente de partición.

Bajo las consideraciones anteriores, la concentración del trazador en la fractura, la matriz porosa y el aceite se describen por,

$$\frac{\partial c_{Af}^{II}}{\partial t^{II}} = D_{fm} \frac{\partial^2 c_{Af}^{II}}{\partial x^2} - kc_{Af}^{II} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (25)$$

$$\varphi_m \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial t^{II}} + \rho_b \frac{\partial [K_{ds} c_{Am}^{II}]}{\partial t^{II}} = D_m \varphi_m \frac{\partial^2 c_{Am}^{II}}{\partial z^2} - \varphi_m kc_{Am}^{II} + k_{lo} (c_{Aeqo}^{II} - c_{Am}^{II}) \quad (26)$$

$$\varphi_m \frac{\partial c_{Ao}^{II}}{\partial t^{II}} = -k_{lo} (c_{Aeqo}^{II} - c_{Am}^{II}) \quad (27)$$

Donde el último termino en las ecuaciones 26 y 27 representa la transferencia de masa por partición del trazador en la fase aceite. Si juntamos las ecuaciones 26 y 27, nos resulta como

$$\varphi_m \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial t^{II}} + \rho_b \frac{\partial [K_{ds} c_{Am}^{II}]}{\partial t^{II}} = D_m \varphi_m \frac{\partial^2 c_{Am}^{II}}{\partial z^2} - \varphi_m kc_{Am}^{II} - \varphi_m \frac{\partial c_{Ao}^{II}}{\partial t^{II}} \quad (28)$$

Además,

$$c_{Ao}^{II} = K_{wo} c_{Am}^{II} \quad (29)$$

Con la ecuación (29), es referenciado al fenómeno de partición entonces,

$$\varphi_m \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial t^{II}} + \varphi_m \frac{\partial [K_{wo} c_{Am}^{II}]}{\partial t^{II}} + \rho_b \frac{\partial [K_{ds} c_{Am}^{II}]}{\partial t^{II}} = D_m \varphi_m \frac{\partial^2 c_{Am}^{II}}{\partial z^2} - \varphi_m kc_{Am}^{II} \quad (30)$$

Simplificando la ecuación (30):

$$\left(1 + K_{wo} + \frac{\rho_b}{\varphi_m} * K_{ds} \right) \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial t^{II}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Am}^{II}}{\partial z^2} - kc_{Am}^{II} \quad (31)$$

La concentración de los productos de reacción, etanol (B) y ácido acético (C) en la fractura y en la matriz porosa se describen por,

$$\frac{\partial c_{Bf}^{II}}{\partial t^{II}} = D_{fm} \frac{\partial^2 c_{Bf}^{II}}{\partial x^2} + kc_{Af}^{II} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Bm}^{II}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (32)$$

$$\frac{\partial c_{cf}^{II}}{\partial t^{II}} = D_{fm} \frac{\partial^2 c_{cf}^{II}}{\partial x^2} + kc_{Af}^{II} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{cm}^{II}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (33)$$

$$\frac{\partial c_{Bm}^{II}}{\partial t^{II}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Bm}^{II}}{\partial z^2} + kc_{Am}^{II} \quad (34)$$

$$\frac{\partial c_{Cm}^{II}}{\partial t^{II}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Cm}^{II}}{\partial z^2} + k c_{Am}^{II} \quad (35)$$

En la matriz porosa solo se lleva a cabo la difusión molecular y la reacción de hidrólisis para los productos de reacción.

3.3.1 Condiciones iniciales.

Las condiciones iniciales son las siguientes:

En el tiempo $t^{II} = 0$, se establece como condición inicial la condición en el tiempo final de la etapa I, es decir:

$$c_{Af}^{II}(t^{II} = 0, x) = c_{Af}^I(t^I = t_f^I, x) \quad (36)$$

$$c_{Bf}^{II}(t^{II} = 0, x) = c_{Bf}^I(t^I = t_f^I, x) \quad (37)$$

$$c_{Cf}^{II}(t^{II} = 0, x) = c_{Cf}^I(t^I = t_f^I, x) \quad (38)$$

$$c_{Am}^{II}(t^{II} = 0, z) = c_{Am}^I(t^I = t_f^I, z) \quad (39)$$

$$c_{Bm}^{II}(t^{II} = 0, z) = c_{Bm}^I(t^I = t_f^I, z) \quad (40)$$

$$c_{Cm}^{II}(t^{II} = 0, z) = c_{Cm}^I(t^I = t_f^I, z) \quad (41)$$

3.3.2 Condiciones frontera.

Las concentraciones del trazador y los productos de reacción se establecen de las condiciones finales que se alcanzan en la Etapa 1, así como una concentración constante al finalizar la etapa 2:

$$\left. \frac{\partial c_{Af}^{II}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (42)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bf}^{II}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (43)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Cf}^{II}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (44)$$

Análogamente de la etapa 1:

$$c_{Am}^{II}(t^{II} > 0, x, z = w) = c_{Af}^{II}(x, t^{II}) \quad (45)$$

$$c_{Bm}^{II}(t^{II} > 0, x, z = w) = c_{Bf}^{II}(x, t^{II}) \quad (46)$$

$$c_{Cm}^{II}(t^{II} > 0, x, z = w) = c_{Cf}^{II}(x, t^{II}) \quad (47)$$

En $z=E/2$, también es análoga a la etapa 1:

$$\left. \frac{\partial c_{Am}^{II}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (48)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bm}^{II}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (49)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Cm}^{II}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (50)$$

3.4 Etapa 3. Salida.

Una vez concluida la etapa de reposo, el pozo se abre y debido a las condiciones de presión del yacimiento, el fluido comienza a salir, expulsando la solución diluida que se inyectó, incluyendo los productos de reacción y el trazador que no reaccionó y el que se particiona con el aceite.

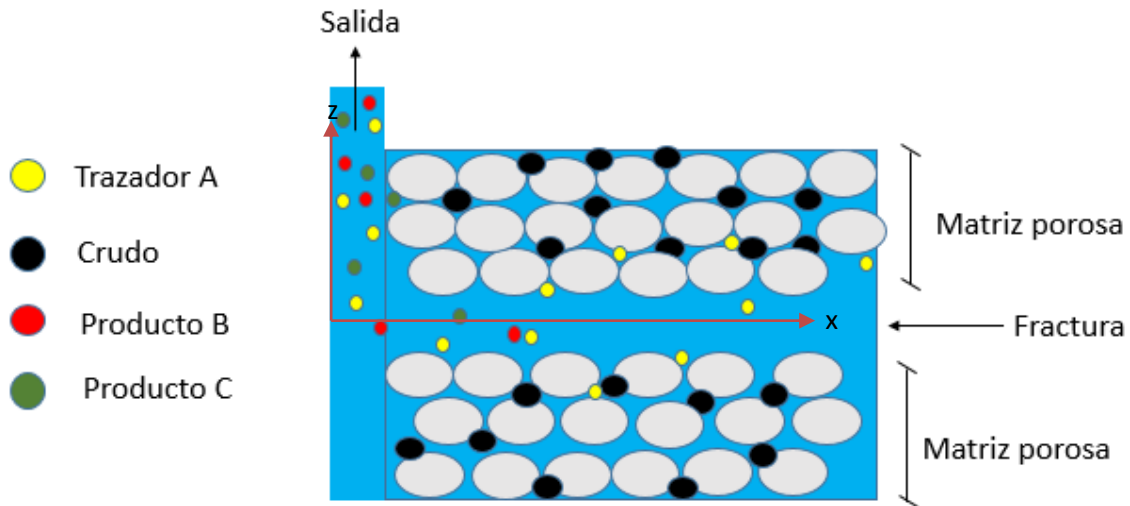


Fig. 7. Representación de la etapa 3.

Las consideraciones del modelo de la etapa 3 son:

- El trazador en la fractura se transfiere por dispersión hidrodinámica y convección.
- Se desprecia la transferencia de masa en la fractura en los ejes z, y .
- Se desprecia la transferencia de masa en la matriz porosa en el eje y .
- En la etapa 3, no se llevan a cabo mecanismos de adsorción de trazador en la roca y el fenómeno de la partición.
- En la fractura y en la matriz porosa se lleva a cabo la reacción de hidrolisis.
- La reacción de hidrolisis es una reacción de pseudo-primer orden irreversible, el acetato de etilo reacciona con el agua para formar ácido acético y etanol.
- Existe simetría en E, la división entre bloques de matrices porosas.

La concentración del trazador, acetato de etilo (A), en la fractura y en la matriz porosa en la Etapa 3 se describen por:

$$\frac{\partial c_{Af}^{III}}{\partial t^{III}} = u_f^{III} \frac{\partial c_{Af}^{III}}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Af}^{III}}{\partial x^2} - kc_{Af}^{III} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Am}^{III}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (51)$$

$$\frac{\partial c_{Am}^{III}}{\partial t^{III}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Am}^{III}}{\partial z^2} - kc_{Af}^{III} \quad (52)$$

La concentración de los productos de reacción, etanol (B) y ácido acético (C) en la fractura y en la matriz porosa se describen por:

$$\frac{\partial c_{Bf}^{III}}{\partial t^{III}} = u_f^{III} \frac{\partial c_{Bf}^{III}}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Bf}^{III}}{\partial x^2} + kc_{Af}^{III} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Bm}^{III}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (53)$$

$$\frac{\partial c_{Cf}^{III}}{\partial t^{III}} = u_f^{III} \frac{\partial c_{Cf}^{III}}{\partial x} + D_f \frac{\partial^2 c_{Cf}^{III}}{\partial x^2} + kc_{Af}^{III} + \frac{D_m \varphi_m}{w} \frac{\partial c_{Cm}^{III}}{\partial z} \Big|_{z=w} \quad (54)$$

$$\frac{\partial c_{Bm}^{III}}{\partial t^{III}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Bm}^{III}}{\partial z^2} + kc_{Am}^{III} \quad (55)$$

$$\frac{\partial c_{Cm}^{III}}{\partial t^{III}} = D_m \frac{\partial^2 c_{Cm}^{III}}{\partial z^2} + kc_{Am}^{III} \quad (56)$$

3.4.1 Condiciones iniciales.

En el tiempo $t^{III} = 0$, se establece como condición inicial la condición en el tiempo final de la etapa II, es decir:

$$c_{Af}^{III}(t^{III} = 0, x) = c_{Af}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, x) \quad (57)$$

$$c_{Bf}^{III}(t^{III} = 0, x) = c_{Bf}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, x) \quad (58)$$

$$c_{Cf}^{III}(t^{III} = 0, x) = c_{Cf}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, x) \quad (59)$$

$$c_{Am}^{III}(t^{III} = 0, z) = c_{Am}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, z) \quad (60)$$

$$c_{Bm}^{III}(t^{III} = 0, z) = c_{Bm}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, z) \quad (61)$$

$$c_{Cm}^{III}(t^{III} = 0, z) = c_{Cm}^{II}(t^{II} = t_f^{II}, z) \quad (62)$$

3.4.2 Condiciones frontera.

Las concentraciones del trazador y los productos de reacción se establecen de las condiciones finales que se alcanzan en la Etapa 2, así como concentración constante al finalizar la Etapa 3:

$$\left. \frac{\partial c_{Af}^{III}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (63)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bf}^{III}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (64)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Cf}^{III}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (65)$$

Análogamente de la etapa 1:

$$c_{Am}^{III}(t^{III} > 0, x, z = w,) = c_{Af}^{III}(x, t^{III}) \quad (66)$$

$$c_{Bm}^{III}(t^{III} > 0, x, z = w,) = c_{Bf}^{III}(x, t^{III}) \quad (67)$$

$$c_{Cm}^{III}(t^{III} > 0, x, z = w,) = c_{Cf}^{III}(x, t^{III}) \quad (68)$$

En $z=E/2$, también es análoga a la etapa 1:

$$\left. \frac{\partial c_{Am}^{III}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (69)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Bm}^{III}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (70)$$

$$\left. \frac{\partial c_{Cm}^{III}}{\partial z} \right|_{z=E/2} = 0 \quad (71)$$

3.5 Análisis de grados de libertad.

En las tres etapas se realiza el estudio de grados de libertad (Degree Of Freedom, DOF por sus siglas en inglés), para saber si el sistema de ecuaciones diferenciales tiene solución. Se presenta el análisis para las tres etapas del proceso y el análisis global:

Etapa 1

Número de EDP en el sistema: 6

Numero de ecuaciones algebraicas: 1

Las variables se pueden clasificar en:

Variables independientes: $t^I, x, z = 3$

Variables dependientes: $c_{Af}^I, c_{Am}^I, c_{Bf}^I, c_{Bm}^I, c_{Cf}^I, c_{Cm}^I = 6$

Parámetros: $u_f^I, D_f, k, D_m, \varphi_m, w, m, L, E/2 = 9$

DOF= 6-6=0

Etapa 2

Número de EDP en el sistema: 6

Numero de ecuaciones algebraicas: 0

Las variables se pueden clasificar en:

Variables independientes: $t^{II}, x, z = 3$

Variables dependientes: $c_{Af}^{II}, c_{Am}^{II}, c_{Bf}^{II}, c_{Bm}^{II}, c_{Cf}^{II}, c_{Cm}^{II} = 6$

Parámetros: $D_{fm}, k, D_m, \varphi_m, w, K_{wo}, K_{ds}, \rho_b = 7$

DOF= 6-6= 0

Etapa 3

Número de EDP en el sistema: 6

Numero de ecuaciones algebraicas: 0

Las variables se pueden clasificar en:

Variables independientes: $t^{III}, x, z = 3$

Variables dependientes: $c_{Af}^{III}, c_{Am}^{III}, c_{Bf}^{III}, c_{Bm}^{III}, c_{Cf}^{III}, c_{Cm}^{III} = 6$

Parámetros: $D_f, k, D_m, \varphi_m, w, u_f^{III} = 6$

DOF= 6-6=0

En general.

Número de EDP en el sistema: 18

Numero de ecuaciones algebraicas: 1

Las variables se pueden clasificar en:

Variables independientes: $t^I, t^{II}, t^{III}, x, z = 5$

Variables dependientes: $c_{Af}^I, c_{Am}^I, c_{Bf}^I, c_{Bm}^I, c_{Cf}^I, c_{Cm}^I, c_{Af}^{II}, c_{Am}^{II}, c_{Bf}^{II}, c_{Bm}^{II}, c_{Cf}^{II}, c_{Cm}^{II}, c_{Af}^{III}, c_{Am}^{III}, c_{Bf}^{III}, c_{Bm}^{III}, c_{Cf}^{III}, c_{Cm}^{III} = 18$

Parámetros: $D_f, k, D_m, \varphi_m, w, u_f^{III}, u_f^I, D_{fm}, K_{wo}, K_{ds}, \rho_b, L, E/2, m = 14$

DOF global= 18-18= 0

En todos los casos DOF es igual a cero, por lo tanto tenemos un sistema de ecuaciones que se pueden resolver y tiene una solución única, ya que tenemos el mismo número de ecuaciones y el mismo número de variables dependientes en todo el sistema.

Capítulo 4.- Método del promedio volumétrico.

4.1 Ecuaciones gobernantes.

La representación de las ecuaciones gobernantes para cualquiera de las etapas en la matriz porosa, se deben de proponer diferentes fases e interfaces para desarrollar ecuaciones locales y promediarlas en todo el volumen.

Fase acuosa móvil (w)

Consideraciones necesarias para plantear las ecuaciones matemáticas:

- Especies químicas diluidas (es válida la difusión de Fick).
- Difusión y convección de las dos especies químicas de interés (Acetato de etilo (A) y etanol (B)).
- Reacción homogénea de pseudo-primer orden.

La ecuación de transferencia de masa para el acetato de etilo (A), en la fase acuosa (w).

$$\frac{\partial C_{Aw}}{\partial t'} + \nabla' \cdot (\mathbf{v}_w C_{Aw}) = \nabla' \cdot (D_{Aw} \nabla' C_{Aw}) - k C_{Aw} \quad (72)$$

La ecuación de transferencia de masa para el etanol (B), en la fase acuosa (w).

$$\frac{\partial C_{Bw}}{\partial t'} + \nabla' \cdot (\mathbf{v}_w C_{Bw}) = \nabla' \cdot (D_{Bw} \nabla' C_{Bw}) + k C_{Bw} \quad (73)$$

Fase orgánica fija (o)

Consideraciones necesarias para plantear las ecuaciones matemáticas:

- Especies químicas diluidas (es válida la difusión de Fick).
- Difusión únicamente del acetato de etilo transferido de la fase acuosa.

La ecuación de transferencia de masa para el acetato de etilo (A), en la fase orgánica (o).

$$\frac{\partial C_{Ao}}{\partial t'} = \nabla' \cdot (D_{Ao} \nabla' C_{Ao}) \quad (74)$$

Condiciones frontera para la interface agua-sólido (ws)

Consideraciones para plantear las ecuaciones matemáticas:

- Adsorción transitoria de las dos especies químicas de interés (acetato de etilo y etanol).
- Difusión de superficie despreciable.

La ecuación de transferencia de masa para el acetato de etilo (A), en el área de la interface agua-sólido (A_{ws}).

$$\frac{\partial C_{A_{ws}}}{\partial t'} = -\mathbf{n}_{ws} \cdot (D_{Aw} \nabla' C_{Aw}) \quad (75)$$

$$C_{A_{ws}} = K_{A_{ws}} C_{Aw} \quad (76)$$

La ecuación de transferencia de masa para el etanol (B), en el área de la interface agua-sólido (A_{ws}).

$$\frac{\partial C_{B_{ws}}}{\partial t'} = -\mathbf{n}_{ws} \cdot (D_{Bw} \nabla' C_{Bw}) \quad (77)$$

$$C_{B_{ws}} = K_{B_{ws}} C_{Bw} \quad (78)$$

En general el vector de la forma \mathbf{n}_{kj} representa un vector unitario que apunta en la interface k hacia la fase j .

Condiciones frontera para la interface orgánica-sólido (os)

Consideraciones necesarias para plantear las ecuaciones matemáticas:

- Adsorción transitoria únicamente del acetato de etilo (A).
- Difusión de superficie despreciable.

La ecuación de transferencia de masa para el acetato de etilo (A), en el área de la interface orgánica-sólido (A_{os}).

$$\frac{\partial C_{A_{os}}}{\partial t'} = -\mathbf{n}_{os} \cdot (D_{Ao} \nabla' C_{Ao}) \quad (79)$$

$$C_{A_{os}} = K_{A_{os}} C_{Ao} \quad (80)$$

Condiciones frontera para la interface agua-orgánica (wo)

Consideraciones necesarias para plantear las ecuaciones matemáticas:

- Adsorción transitoria únicamente del acetato de etilo (A).

La ecuación de transferencia de masa para el acetato de etilo (A), en el área de la interface agua-orgánica (A_{wo}), es la siguiente:

$$-\mathbf{n}_{wo} \cdot (D_{Aw} \nabla' C_{Aw}) = -\mathbf{n}_{wo} \cdot (D_{Ao} \nabla' C_{Ao}) \quad (81)$$

Si tomamos en cuenta la dirección del vector unitario, podemos decir que:

$$-\mathbf{n}_{wo} = \mathbf{n}_{ow} \quad (82)$$

$$C_{Aow} = K_{Aow} C_{Aw} \quad (83)$$

Donde K_{Aow} es el coeficiente de partición.

La ecuación de transferencia de masa para el etanol (B), en el área de la interface agua-orgánica (A_{wo}).

$$-\mathbf{n}_{wo} \cdot (D_{Bw} \nabla' C_{Bw}) = 0 \quad (84)$$

4.2 Promediado espacial y modelo resultante en el seno de la matriz porosa.

Acetato de etilo (A) en la fase acuosa móvil (w).

Aplicando el operador de promedio espacial a la ecuación gobernante del transporte local del acetato de etilo (72).

$$\left\langle \frac{\partial C_{Aw}}{\partial t'} \right\rangle + \langle \nabla' \cdot (\mathbf{v}_w C_{Aw}) \rangle = \langle \nabla' \cdot (D_{Aw} \nabla' C_{Aw}) \rangle - \langle k C_{Aw} \rangle \quad (85)$$

Aplicando el teorema de promediado espacial y el teorema generalizado de transporte en la ecuación (85) y considerando la constante de velocidad de reacción independiente de la posición.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \sum_{j=0,S} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot (\mathbf{w}_{wj}) C_{Aw} dA' + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_w C_{Aw} \rangle \\ + \frac{1}{V} \sum_{j=0,S} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot (\mathbf{v}_w) C_{Aw} dA' \\ = \nabla \cdot \langle D_{Aw} \nabla' C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{j=0,S} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \langle C_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (86)$$

Agrupando términos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_w C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{j=0,s} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot (\mathbf{v}_w - \mathbf{w}_{wj}) C_{Aw} dA' \\ = \nabla \cdot \langle D_{Aw} \nabla' C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{j=0,s} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \langle C_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (87)$$

La fase orgánica (o) y la fase sólida (s) se asumen inmóviles en el seno de la matriz porosa, por lo tanto las velocidades en las interfaces (A_{wo} , A_{ws}) son nulas:

$$\mathbf{w}_{wo}, \mathbf{w}_{ws} = 0 \quad (88)$$

En conjunto, con la condición de no deslizamiento de la fase fluida de un sólido en A_{ws} :

$$\mathbf{v}_w = 0 \quad (89)$$

Con la ausencia de cambio de fase en la interface agua-orgánica (A_{wo}) resulta:

$$-\mathbf{n}_{wo} \cdot \mathbf{v}_w = -\mathbf{n}_{wo} \cdot \mathbf{w}_{wo} \quad (90)$$

Estas ecuaciones ayudan para simplificar la ecuación (87) a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_w C_{Aw} \rangle \\ = \nabla \cdot \langle D_{Aw} \nabla' C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{j=0,s} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \langle C_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (91)$$

La ecuación (91), expresa en forma explícita los términos no locales correspondientes al mapeo del transporte difusivo a través de las interfaces de la fase acuosa con la fase orgánica y la fase sólida.

Introduciendo la descomposición espacial en el término convectivo para ambas variables (velocidad y concentración) y bajo las restricciones de escala.

$$\mathbf{v}_w = \langle \mathbf{v}_w \rangle^w + \tilde{\mathbf{v}}_w \quad (92)$$

$$\mathbf{C}_{Aw} = \langle \mathbf{C}_{Aw} \rangle^w + \tilde{\mathbf{C}}_{Aw} \quad (93)$$

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_w C_{Aw} \rangle = \nabla \cdot \langle \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w \rangle + \tilde{\mathbf{v}}_w \langle C_{Aw} \rangle^w + \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \tilde{\mathbf{C}}_{Aw} + \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{\mathbf{C}}_{Aw} \quad (94)$$

Las restricciones de escala son:

$$l_w \ll r_0 \ll L_w \quad (95)$$

Entonces:

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}_w \langle C_{Aw} \rangle^w \rangle \ll \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \quad (96)$$

$$\langle \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \tilde{C}_{Aw} \rangle \ll \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \quad (97)$$

Se reduce a:

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_w C_{Aw} \rangle = \nabla \cdot \varepsilon_w (\langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w) + \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \quad (98)$$

Y sustituyendo en la ecuación (91), entonces:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w (\langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w)) \\ &= \nabla \cdot \langle D_{Aw} \nabla' C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{j=0,S} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \langle C_{Aw} \rangle \\ & - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (99)$$

Usando el promedio espacial al primer término de lado derecho de la ecuación (99), considerando la difusividad molecular como constante con respecto a la posición:

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \langle D_{Aw} \nabla C_{Aw} \rangle \\ &= \nabla \cdot \left[D_{Aw} \left(\nabla \langle C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot C_{Aw} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot C_{Aw} dA' \right) \right] \end{aligned} \quad (100)$$

Sustituyendo esto en la ecuación (99):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w (\langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w)) \\ &= \nabla \cdot \left[D_{Aw} \left(\nabla \langle C_{Aw} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot C_{Aw} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot C_{Aw} dA' \right) \right] \\ & + \frac{1}{V} \sum_{j=0,S} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \langle C_{Aw} \rangle - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (101)$$

Introduciendo el promedio intrínseco de fase se obtiene:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w (\langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w)) \\
 & = \nabla \cdot \left[D_{Aw} \left(\varepsilon_w \nabla \langle C_{Aw} \rangle^w + \langle C_{Aw} \rangle^w \nabla \varepsilon_w + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot C_{Aw} dA' \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot C_{Aw} dA' \right) \right] \\
 & \quad + \frac{1}{V} \sum_{j=o,s} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \quad (102)
 \end{aligned}$$

Sustituyendo las variables puntuales por su descomposición espacial al tercer y cuarto término del lado derecho de la ecuación (102), en donde:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot C_{Aw} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot C_{Aw} dA' \\
 & = \left\{ \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot dA' \right\} \langle C_{Aw} \rangle^w \\
 & \quad + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' \quad (103)
 \end{aligned}$$

En donde si aplicamos el promedio volumétrico a un escalar de magnitud uno, en las dos interfaces (wo) y (ws).

$$\frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot dA' = \nabla \varepsilon_o + \nabla \varepsilon_s \quad (104)$$

Si sabemos que

$$\nabla \varepsilon_o + \nabla \varepsilon_s = -\nabla \varepsilon_w \quad (105)$$

Entonces

$$\frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot dA' = -\nabla \varepsilon_w \quad (106)$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones (103) y (106) en la ecuación (102), nos resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w) \\ = \nabla \cdot \left[D_{Aw} \left(\varepsilon_w \nabla \langle C_{Aw} \rangle^w + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' \right) \right] \\ + \frac{1}{V} \sum_{j=o,s} \int_{A_{wj}(x)} \mathbf{n}_{wj} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \end{aligned} \quad (107)$$

Acetato de etilo en la fase orgánica fija (o)

Aplicando un procedimiento análogo al presentado del acetato de etilo en la fase acuosa, pero ahora para la fase orgánica fija, se obtiene el promedio volumétrico a partir de la ecuación (74).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_o \langle C_{Ao} \rangle^o}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{Ao} \left(\varepsilon_o \nabla \langle C_{Ao} \rangle^o + \frac{1}{V} \int_{A_{ow}(x)} \mathbf{n}_{ow} \cdot \tilde{C}_{Ao} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{os}(x)} \mathbf{n}_{os} \cdot \tilde{C}_{Ao} dA' \right) \right] \\ + \frac{1}{V} \sum_{j=w,s} \int_{A_{oj}(x)} \mathbf{n}_{oj} \cdot D_{Ao} \nabla' C_{Ao} dA' \end{aligned} \quad (108)$$

La cual toma solo los términos difusivos, las interfaces son inmóviles y con las siguientes restricciones de escala:

$$l_o \ll r_o \ll L_o \quad (109)$$

Y la siguiente relación:

$$-\nabla \varepsilon_o = \frac{1}{V} \int_{A_{ow}(x)} \mathbf{n}_{ow} \cdot \tilde{C}_{Ao} dA' + \frac{1}{V} \int_{A_{os}(x)} \mathbf{n}_{os} \cdot \tilde{C}_{Ao} dA' \quad (110)$$

Etanol (B) en la fase acuosa móvil (w)

Aplicando el procedimiento de promediado espacial para el etanol (B) en la fase acuosa móvil, se obtiene el siguiente modelo matemático:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \varepsilon_w \langle C_{Bw} \rangle^w}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Bw} \rangle^w) \\
 & = \nabla \cdot \left[D_{Bw} \left(\varepsilon_w \nabla \langle C_{Bw} \rangle^w + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot \tilde{C}_{Bw} dA' \right) \right] \\
 & + \frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot D_{Bw} \nabla' C_{Bw} dA' + k \varepsilon_w \langle C_{Bw} \rangle^w - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Bw} \rangle \quad (111)
 \end{aligned}$$

Acetato de etilo (A) en la fase acuosa (w)

Las condiciones de frontera en la interfase agua-sólido (A_{ws}), las ecuaciones (75) y (76) pueden combinarse para formar:

$$K_{A_{ws}} \frac{\partial C_{Aw}}{\partial t'} = -\mathbf{n}_{ws} \cdot (D_{Aw} \nabla' C_{Aw}) \quad (112)$$

La cual conjunto con la relación:

$$\varepsilon_w = \frac{V_w}{V} \quad (113)$$

Pueden sustituirse en la ecuación (107), para formar:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w) \\
 & = \nabla \cdot \left[\varepsilon_w D_{Aw} \left(\nabla \langle C_{Aw} \rangle^w + \frac{1}{V_w} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' + \frac{1}{V_w} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' \right) \right] \\
 & + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - \frac{K_{A_{ws}}}{V} \int_{A_{ws}(x)} \frac{\partial C_{Aw}}{\partial t'} dA' - k \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle \quad (114)
 \end{aligned}$$

Debido a que el medio es sólido y rígido, las interfaces son fijas y el área interfacial ws es invariable, pueden intercambiarse la integración y la derivación del quinto elemento del lado derecho de la ecuación (114):

$$\frac{1}{V} \int_{A_{ws}(x)} \frac{\partial C_{Aw}}{\partial t'} dA' = \frac{A_{ws}}{V} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{A_{ws}} \int_{A_{ws}(x)} C_{Aw} dA' \right) = a_{ws} \frac{\partial \langle C_{Aw} \rangle^{ws}}{\partial t} \quad (115)$$

Donde a_{ws} representa el área específica interfacial y $\langle C_{Aw} \rangle^{ws}$ es un promedio realizado en el área superficial de la interfase agua-sólido. Usando las restricciones de escala de la ecuación (95), es posible hacer la siguiente aproximación:

$$\langle C_{Aw} \rangle^{ws} = \langle C_{Aw} \rangle^w \quad (116)$$

De modo que la ecuación (114) resulta en:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial [(\varepsilon_w + a_{ws}K_{Aws})\langle C_{Aw} \rangle^w]}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_w \langle \mathbf{v}_w \rangle^w \langle C_{Aw} \rangle^w) \\ & = \nabla \cdot \left[\varepsilon_w D_{Aw} \left(\nabla \langle C_{Aw} \rangle^w + \frac{1}{V_w} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' + \frac{1}{V_w} \int_{A_{ws}(x)} \mathbf{n}_{ws} \cdot \tilde{C}_{Aw} dA' \right) \right] \\ & + \frac{1}{V} \int_{A_{wo}(x)} \mathbf{n}_{wo} \cdot D_{Aw} \nabla' C_{Aw} dA' - k \varepsilon_w \langle C_{Aw} \rangle^w - \nabla \cdot (\varepsilon_w \langle \tilde{\mathbf{v}}_w \tilde{C}_{Aw} \rangle^w) \quad (117) \end{aligned}$$

Trabajando la ecuación (117), se pueden identificar los siguientes términos.

1.- Concentración transitoria. Primer término del lado izquierdo. Incluye efectos de la transitoriedad tanto en el seno de la fase acuosa como en la interfase adsorbente, sobre la concentración promedio.

2.- Término de convección de especies químicas. Segundo término del lado izquierdo.

3.- Difusión efectiva. Corresponde al grupo de términos del lado derecho de la ecuación. Suele expresarse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \left[\varepsilon_w \mathbf{D}_{Aw}^{Eff} \cdot (\nabla \langle C_{Aw} \rangle^w) \right] \\ & = \nabla \cdot \left[\varepsilon_w D_{Aw} \left(\nabla \langle C_{Aw} \rangle^w + \frac{1}{V_w} \int \mathbf{n} \right) \right] \end{aligned}$$

Capítulo 6.- Conclusiones.

En este trabajo se modelaron las ecuaciones diferenciales parciales de transferencia de masa de las sustancias químicas de interés de la prueba de trazadores reactivos en yacimientos naturalmente fracturados obteniendo resultados fenomenológicamente aceptables y con ayuda de un software de computadora se ahorra tiempo de cálculo y mejora la predicción del resultado. También en este trabajo se demostró con fundamentos matemáticos y ecuaciones locales de una escala microscópica, los fenómenos físicos y químicos que ocurren el sistema se pueden representar con ecuaciones globales con propiedades promedio. Partiendo por los diferentes métodos utilizados en este trabajo, las ecuaciones finales del comportamiento de los trazadores reactivos fueron las mismas, tomando las consideraciones necesarias.

Las simulaciones de las etapas en la prueba de trazadores reactivos realizadas en MATLAB, cumplen con las condiciones fronteras propuestas para las diferentes etapas (condiciones iniciales y condiciones frontera) y con los fenómenos esperados (acumulación, reacción química, partición, convección, difusión molecular efectiva, difusión molecular, adsorción,), el problema que se presenta es al introducir los parámetros para realizar las pruebas, debido a que no se tienen datos de literatura en las cuales se ajusten al modelo desarrollado en este trabajo, considerando todos los fenómenos que en este trabajo se incluyen.

Como trabajo futuro se deberá incluir el cálculo del aceite residual. Este cálculo se realiza estimado los parámetros representativos del sistema, en el caso del método del promedio volumétrico obteniendo las ecuaciones de cerradura y en el caso del modelado fenomenológico computacional se deberán obtener en el laboratorio, tomando en cuenta todos los fenómenos que se incluyan en el modelo.

Referencias

- [1] Coronado, M., Ramírez, J., 2011. Double-porosity model for tracer transport in reservoirs having open conductive geological faults: Determination of the fault orientation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 78,65–77.
- [2] DePaolo, D.J., 2006. Isotopic effects in fracture-dominated reactive fluid–rock systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1077–1096.
- [3] Mukhopadhyay, S., Liu, H., 2013. Impact of fluid–rock chemical interactions on tracer transport in fractured rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*. 154,42–52
- [4] Nind, T. *Fundamentos de producción y mantenimiento de pozos petroleros*. Ed. Limusa.
- [5] Liu, H.-H., Mukhopadhyay, S., Spycher, N., Kennedy, B.M., 2011. Analytical solutions of tracer transport in fractured rock associated with precipitation-dissolution reactions. *Hydrogeol. J.* 19, 1151–1160.
- [6] Ramsburg, C. A., J. A. Christ, S. R. Douglas, and A. Boroumand (2011), Analytical modeling of degradation product partitioning kinetics in source zones containing entrapped DNAPL, *Water Resour. Res.*, 47, W03507, doi:10.1029/2010WR009958.
- [7] Coronado, M., Ramírez-Sabag, J., 2008. Analytical model for tracer transport in reservoirs having a conductive geological fault. *J. Pet. Sci. Eng.* 62, 73–79.
- [8] Torres, R. *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo*. Ed. Alfaomega.
- [9] Coronado, M., Ramírez-Sabag, J., Valdiviezo-Mijangos, O., 2007. On the boundary conditions in tracer transport models for fractured porous underground formations. *Rev. Mex. Fís.* 53 (4), 260–269.
- [10] Maloszewski, P., Zuber, A., 1985. On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. *J. Hydrol.* 79, 333–35.
- [11] A. Sharifi Haaddad, Hassan H., Advective-diffusive mass transfer in fractured porous media with variable rock matrix block size, *Journal of Contaminant Hydrology* 133 94-107.

- [12] Warren, J. E., Root, P. J., 1963. The behavior of naturally fractured reservoirs. *SPE Journal* 3, 245-255.
- [13] Dai, Z., Wolfsberg, A., Lui, Z. Reimus, P. 2007 Upscaling matrix diffusion coefficients for heterogenous fractured rocks. *Geophysical Research Letters* 34, L07408, doi:10.1029/2007GL029332.
- [14] Tang, D. H., Frind, E. O. Sudicky, E. A., 1981. Contaminant transport in fractured porous media: analytical solution for a single fracture. *Water Resources Research* 17 (3), 555-564.
- [15] Whitaker, S., 1999. *The Method of Volume Averaging: Theory and Applications of Transport in Porous Media*, Kluwer Academic Publisher.
- [16] Ochoa-Tapia, J. A., Del Rio P., J. Whitaker, S., 1993. Bulk and Surface diffusion in porous media: An application of the Surface-averaging theorem. *Chemical Engineering Science* 48, 2061-2082.
- [17] Golfier, F., Wood, B.D., Orgogozo, L., Quintard, M., Buès, M., 2009. Biofilms in porous media: Development of macroscopic transport equations via volume averaging with closure for local mass equilibrium conditions. *Advances in Water Resources* 32, 463-485.
- [18] Gray, W.G., 1975. A derivation of the equations for multiphase transport. *Chemical Engineering Science* 30, 229-233.
- [19] Quintard, M., Whitaker, S., 1994. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. *Advances in Water Resources* 17, 221-239.
- [20] Coutelieiris, F.A., Kainourgiakis, M.E., Stubos, A.K., Kikkinides, E.S., Yortsos, Y.C., 2006. Multiphase mass transport with partitioning and inter-phase transport in porous media. *Chemical Engineering Science* 61, 4650-4661.
- [21] Soulaire, C., Debenest, G., Quintard, M., 2011. Upscaling multi-component two-phase flow in porous media with partitioning coefficient. *Chemical Engineering Science* 66, 6180-6192.
- [22] Orgogozo, L., Golfier, F., Buès, M.A., Quintard, M., Koné, T., 2013. A dual-porosity theory for solute transport in biofilm-coated porous media. *Advances in Water Resources* 62, Part B, 266-279.
- [23] Seborg, Dale E., Thomas F. Edgar, Duncan A. *Process dynamics and control*. 2nd-ed.2003.

[24] Dennis G. Zill. Ecuaciones diferenciales con aplicaciones de modelado. Séptima edición. 2007.

[25] Deans, H. A. Method of Determining Fluid Saturations in Reserviors. U. S. Patent 3,623,842 (Nov 30, 1971).

[26] Robert E. Treybal. Operaciones de Transferencia de Masa. Mc Graw-Hill.

[27] Levenspiel, Octave. Ingeniería de Reacciones Químicas. 3^a-ed. Limusa-Wiley, 2004.

[28] Serres-Piole, C., Preud'homme, H., Water tracers in oilfield applications: Guidelines. Journal of Petroleum Science and Engineering 98-99, (2012)22-39.

[29] Qasem F., Gharbi R. B. C., Mir M. I. (2002), Tracer response in partially fractured reservoirs, Pet. Sci. and Tech. 20(9-10), 915--938.

[30] Burden, R., Douglas, J., F. Analisis Numérico. Septima edición.

[31] Rodríguez, R. N. (1987). Apuntes de Mecánica de Yacimientos. (FI/DICT/87-026), 118. México.

[32] Kasenow, M. (2001).- Applied Ground-Water Hydrology and Well Hydraulics. Water Res. Pub. 2^a ed., 835 pp.

[33] Slichter, C. S.: Field measurements of the rate of movement of underground waters. Water Supply and Irrigation, pp. 9-122, paper No. 140, series O, U.S. Dept Interior, U.S. Geol. Survey, 1905.

Anexos

I. Nomenclatura.

Se usará la siguiente nomenclatura para describir las variables del sistema.

- u_f .- Velocidad del fluido en la fractura.
- D_f .- Dispersión hidrodinámica en la fractura.
- D_m .- Difusión molecular en la matriz porosa efectiva.
- D_{fm} .- Difusión molecular en la fractura.
- k .- Constante de velocidad de reacción.
- φ_m .- Porosidad de la matriz porosa.
- c_{if}^j .- Concentración de i en la fractura, en la etapa j .
- c_{im}^j .- Concentración de i en la matriz porosa, en la etapa j .
- k_{lo} .- Coeficiente de transferencia de masa de partición.
- K_{wo} .- Coeficiente de partición.
- K_{ds} .- Coeficiente de adsorción.
- ρ_b .- Densidad del seno del fluido.
- YNF.- Yacimientos naturalmente fracturados.
- SWCT.- Prueba de trazador reactivo en un pozo (por sus siglas en inglés).
- J_i .- Flujo de la especie i a través del medio de interés.
- D_i .- Coeficiente de difusión para la especie i en el medio específico de interés.
- ∇ .- Gradiente en las tres direcciones.
- c_i .- La concentración de la especie i .
- τ .- La tortuosidad del camino del fluido.

- J_{conv} .-Flujo convectivo.
- K.- Conductividad hidráulica.
- P.- Es la presión del fluido.
- g.- Aceleración debido a la gravedad.
- κ .- permeabilidad.
- μ .- Viscosidad dinámica.
- Le.- Longitud del camino tortuoso que seguirá un fluido en medios porosos.

Definición de nomenclatura usada en el método de promedio volumétrico.

- t .- Tiempo en escala global.
- t' .-Tiempo en escala local.
- ∇' .- Gradiente en las tres direcciones en la escala local.
- \mathbf{v}_w .- Velocidad de la fase acuosa.
- C_{ik} .- Concentración de i en la fase k.
- D_{ik} .- Difusión molecular de i en la fase.
- k .-Constante de la velocidad de reacción de hidrólisis.
- K_{ikj} .-Coeficiente de transferencia de masa de i, en la interface k-j.
- A_{kj} .Área de la interface k-j.
- \mathbf{n}_{kj} .- Vector normal unitario que apunta en la interface k hacia la fase j.
- \mathbf{w}_{kj} .- Velocidad de la interface k-j.
- $\tilde{\mathbf{v}}_w$.- Desviación del promedio volumétrico de la velocidad.
- \tilde{C}_{ik} .- Desviación del promedio volumétrico de la concentración de la especie i en la fase k.
- V.- Volumen total.

- ε_k .- Fracción volumétrica de la fase k.
- a_{kj} .- Área específica interfacial k-j.
- D_{ik}^{Eff} .-Difusión efectiva de la especie i en la fase k.
- D_k .-Representa el coeficiente de dispersión de la fase k.
- DOF.- Grados de libertad (por sus siglas en ingles).
- EDO.-Ecuaciones diferenciales ordinarias.

II. Programa de MATLAB.

Programa en MATLAB del modelo matemático resuelto con diferencias finitas hacia atrás.

```
clear all
close all
home

global N hx M hz delta Kwo w fi_m krxn Kds Ro Df Dm ufi ufo tf1 Dm3
%Definiciones globales.
N=40; %Numero de nodos en la fractura.
M=40; %Numero de nodos en la matriz porosa.
a=0; %Posicion inicial del yacimiento.
b=10; %Tamaño total del yacimiento.[=]m
hx=(b-a)/(N+1); %Tamaño de paso en la fractura.
x=a+hx:hx:b-hx; %Intervalo de la fractura.
a=0.05; %Inicio de la matriz porosa.
b=1.05; %Tamaño total de la matriz porosa.[=]m
hz=(b-a)/(M+1); %Tamaño de paso en la matriz porosa.
z=a+hz:hz:b-hz; %Intervalo en la matriz porosa.
w=0.05;%Tamaño de la fractura [=]m
fi_m=0.25; %Porosidad de la matriz [=]adimensional.
krxn=0.000075; %Constante cinetica de primer orden. [=]1/s.
Kwo=1000; %Constante de particion[=]adimensional.
Kds=0.001; %Constante de adsorcion[=]adimensional.
Ro=1200; %Densidad del seno del fluido.
Dm=0.00005; %Difusion molecular efectiva [=]m^2/s.
Dm3=Dm; %Difusion molecular efectiva [=]m^2/s.
ufi= 0.0025; %Velocidad en la fractura [=]m/s.
ufo=-0.00025; %Velocidad de salida del yacimiento [=]m/s.
alfa=0.001;
Df=alfa*ufi + Dm;%Difision molecular en la fractura [=]m^2/s.
delta=10;% Concentracion inicial de A.
tf1=4000; %Tiempo total de la etapa 1[=]s.
tf2=tf1+50000; %Tiempo final de la etapa 2[=]s.
tf3=tf2+200000; %Tiempo final de la etapa 3[=]s.

%% Modulo de la etapa 1.
%Condiciones iniciales, en todos los casos la concentracion es cero, en
%ambos dominios.
cAf0I=zeros(1,N);
cAm0I=zeros(1,N*M);
cBf0I=zeros(1,N);
cBm0I=zeros(1,N*M);

%Resolvemos el sistema de ecuaciones.
[t1,c]=ode23tb('trazador_aaron_e1',[0 tf1],[cAf0I cAm0I cBf0I cBm0I]);

%Tomamos los datos de la solucion c para poder trabajar con ellos.
cAfI=c(:,1:N);
cAmI=c(:,N+1:N+N*M);
cBfI=c(:,N+N*M+1:2*N+N*M);
```

```
cBmI=c(:,2*N+N*M+1:2*N+2*N*M);

for i=1:N
    cA1(i,:)=cAmI(2,N*i+1-N:1:N*i);
    cA5(i,:)=cAmI(round((length(t1)/2))+1,N*i+1-N:1:N*i);
    cA10(i,:)=cAmI(end,N*i+1-N:1:N*i);
    cB1(i,:)=cBmI(2,N*i+1-N:1:N*i);
    cB5(i,:)=cBmI(round((length(t1)/2)),N*i+1-N:1:N*i);
    cB10(i,:)=cBmI(end,N*i+1-N:1:N*i);

end
%Concentracion de A en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(10)
subplot(3,1,1);pcolor(x',z,cA1');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cAmI');title('Concentracion A en la
matriz porosa en t=1');
subplot(3,1,2);pcolor(x',z,cA5');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cAmI');title('Concentracion A en la
matriz porosa en t=tf1/2');
subplot(3,1,3);pcolor(x',z,cA10');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cAmI');title('Concentracion A en la
matriz porosa en t=tf1');
%Concentracion de B en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(11)
subplot(3,1,1);pcolor(x',z,cB1');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cBmI');title('Concentracion B en la
matriz porosa en t=1');
subplot(3,1,2);pcolor(x',z,cB5');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cBmI');title('Concentracion B en la
matriz porosa en t=tf1/2');
subplot(3,1,3);pcolor(x',z,cB10');shading flat; colorbar;xlabel('Posicion
x'),ylabel('Posición z'),legend('cBmI');title('Concentracion B en la
matriz porosa en t=tf1');

%% Modulo de la etapa 2.
%Condiciones iniciales de la etapa 2, son las concentraciones finales de
la
%etapa 1.

%Resolvemos el sistema de ecuaciones.
[t2,c]=ode23tb('trazador_aaron_e2',[tf1 tf2],c(end,:));

%Tomamos los datos de la solucion c para poder trabajar con ellos.
cAfII=c(:,1:N);
cAmII=c(:,N+1:N+N*M);
cBfII=c(:,N+N*M+1:2*N+N*M);
cBmII=c(:,2*N+N*M+1:2*N+2*N*M);

for i=1:N
    cAII1(i,:)=cAmII(1,N*i+1-N:1:N*i);
    cAII5(i,:)=cAmII(round((length(t2)/2)),N*i+1-N:1:N*i);
    cAII10(i,:)=cAmII(end,N*i+1-N:1:N*i);
```

```
cBIII1(i,:) = cBmII(1, N*i+1-N:1:N*i);
cBIII5(i,:) = cBmII(round((length(t2)/2)), N*i+1-N:1:N*i);
cBIII10(i,:) = cBmII(end, N*i+1-N:1:N*i);
end
%Concentracion de A en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(6)
subplot(3,1,1); pcolor(x', z, cAIII1'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cAmII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en t2=1');
subplot(3,1,2); pcolor(x', z, cAIII5'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cAmII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en t2=tf2/2');
subplot(3,1,3); pcolor(x', z, cAIII10'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cAmII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en t2=tf2');
%Concentracion de B en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(7)
subplot(3,1,1); pcolor(x', z, cBIII1'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cBmII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en t2=1');
subplot(3,1,2); pcolor(x', z, cBIII5'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cBmII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en t2=tf2/2');
subplot(3,1,3); pcolor(x', z, cBIII10'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z'); legend('cBmII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en t2=tf2');

%% Modulo de la etapa 3.
%Condiciones iniciales de la etapa 3, son las concentraciones finales de la
%etapa 2.
%Resolvemos el sistema de ecuaciones.
[t3, c] = ode23tb('trazador_aaron_e3', [tf2 tf3], c(end, :));

%Tomamos los datos de la solucion c para poder trabajar con ellos.
cAIIII=c(:, 1:N);
cAmIIII=c(:, N+1:N+N*M);
cBfIIII=c(:, N+N*M+1:2*N+N*M);
cBmIIII=c(:, 2*N+N*M+1:2*N+2*N*M);

for i=1:N
    cAIIII1(i,:) = cAmIIII(1, N*i+1-N:1:N*i);
    cAIIII5(i,:) = cAmIIII(round((length(t3)/2)), N*i+1-N:1:N*i);
    cAIIII10(i,:) = cAmIIII(end, N*i+1-N:1:N*i);
    cBIIII1(i,:) = cBmIIII(1, N*i+1-N:1:N*i);
    cBIIII5(i,:) = cBmIIII(round((length(t3)/2)), N*i+1-N:1:N*i);
    cBIIII10(i,:) = cBmIIII(end, N*i+1-N:1:N*i);
end
%Concentracion de A en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(9)
subplot(3,1,1); pcolor(x', z, cAIIII1'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición z');
```

```

z'), legend('CAmIII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en
t3=1');
subplot(3,1,2); pcolor(x',z,cAIII5'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición
z'), legend('CAmIII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en
t3=tf3/2');
subplot(3,1,3); pcolor(x',z,cAIII10'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición
z'), legend('CAmIII'); title('Concentracion A en la matriz porosa en
t3=tf3');
%Concentracion de B en la matriz porosa a diferentes tiempos.
figure(8)
subplot(3,1,1); pcolor(x',z,cBIII1'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición
z'), legend('cBmIII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en
t3=1');
subplot(3,1,2); pcolor(x',z,cBIII5'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición
z'), legend('cBmIII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en
t3=tf3/2');
subplot(3,1,3); pcolor(x',z,cBIII10'); shading flat;
colorbar; xlabel('Posicion x'), ylabel('Posición
z'), legend('cBmIII'); title('Concentracion B en la matriz porosa en
t3=tf3');

t=[t1;t2;t3];
caf=[cAfI;cAfII;cAfIII];
cam=[cAmI;cAmII;cAmIII];
cbf=[cBfI;cBfII;cBfIII];

figure(1)
subplot(2,1,1); pcolor(t,x,caf'), title('Perfil espacio-temporal de
C_A_f'), xlabel('Tiempo'), ylabel('Posición'); shading flat; colorbar;
subplot(2,1,2); surf(t,x,caf'), title('Mapa de
C_A_f'), xlabel('Tiempo'), ylabel('Posición'); shading flat; colorbar;

k=[4 10 16];
Nk=length(k);
figure(2)
title('Matriz Porosa')
for i=1:Nk
    cmi=cam(:,k(i)*N+1:(k(i)+1)*N);
    subplot(Nk,1,i); surf(t,z,cmi'), title('Mapa de C_A_m'); shading flat;
colorbar
end

figure(3)
plot(t,caf(:,N),t,caf(:,N/2),t,caf(:,1)), xlabel('Tiempo'), ylabel('Concent
ración, c(L=0,L/2,L)')
%Análisis de resultados.
cAN=cAfIII(:,2)/delta;
cBmax=max(cBfIII(:,1));
cBN=cBfIII(:,2)/cBmax;
figure(12)
plot(log(t3),cAN,'--r'); xlabel('tiempo'), ylabel('C'), legend('cA'); hold
plot(log(t3),cBN,'* b'); xlabel('tiempo'), ylabel('C'), legend('cB'); hold

```

```
cAN=caf(:,2)/delta;
cBmax=max(cbf(:,1));
cBN=cbf(:,2)/cBmax;
figure(14)
plot(t,cAN,'--r');xlabel('tiempo'),ylabel('C'),legend('cA');hold
plot(t,cBN,'* b');xlabel('tiempo'),ylabel('C'),legend('cB');hold
```

```
function dx=trazador_aaron_el(~,c)
```

```
global N hx M hz delta w fi_m krxn Df Dm ufi
```

```
%Se asignan las posiciones en x.
```

```
cAfI=c(1:N);
cAmI=c(N+1:N*M+N);
cBfI=c(N*M+N+1:N*M+2*N);
cBmI=c(N*M+2*N+1:2*N*M+2*N);
```

```
%Para la solución los diferenciales iniciales son 0. Se crea la matriz para
```

```
%llenarla con datos.
```

```
dcAfI=zeros(N,1);
dcAmI=zeros(M,1);
dcAmI=zeros(N*M,1);
dcBfI=zeros(N,1);
dcBmI=zeros(M,1);
dcBmI=zeros(N*M,1);
```

```
%% Nodo 1 en la dirección x
```

```
cAmiI=cAmI(1:N);
cBmiI=cBmI(1:N);
```

```
%Condiciones frontera en la fractura.
```

```
cAfoI=delta;
cBfoI=0;
```

```
%Condición de frontera de continuidad entre la matriz porosa y la fractura.
```

```
cAmoI=cAfI(1);
cBmoI=cBfI(1);
```

```
%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la fractura.
```

```
dcAfI(1)=Df*(cAfI(2)-2*cAfI(1)+cAfoI)/hx^2 - ufi*(cAfI(1)-cAfoI)/hx -
krxn*cAfI(1) + (Dm*fi_m/w)*(cAmiI(1)-cAmoI)/hz;
dcBfI(1)=Df*(cBfI(2)-2*cBfI(1)+cBfoI)/hx^2 - ufi*(cBfI(1)-cBfoI)/hx +
krxn*cAfI(1) + (Dm*fi_m/w)*(cBmiI(1)-cBmoI)/hz;
```

```
%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la matriz porosa.
```

```
dcAmiI(1)=dcAfI(1);
```

```

dcBmiI(1)=dcBfI(1);

for i=2:M-1
    %Se crean los nodos de la matriz porosa en el primer nodo de la
    %fractura.
    dcAmiI(i)=Dm*(cAmiI(i+1)-2*cAmiI(i)+cAmiI(i-1))/hz^2 - krxn*cAmiI(i);
    dcBmiI(i)=Dm*(cBmiI(i+1)-2*cBmiI(i)+cBmiI(i-1))/hz^2 + krxn*cAmiI(i);
end
% Se crean los nodos de la frontera, con la condicion de que la
% concentracion en el ultimo y en el penultimo nodo son las mismas. Esto
es
% en el primer nodo de x.
cAmIend=cAmiI(M);
cBmIend=cBmiI(M);
dcAmiI(M)=Dm*(cAmIend-2*cAmiI(M)+cAmiI(M-1))/hz^2 - krxn*cAmiI(M);
dcBmiI(M)=Dm*(cBmIend-2*cBmiI(M)+cBmiI(M-1))/hz^2 + krxn*cAmiI(M);

dcAmI(1:M)=dcAmiI;
dcBmI(1:M)=dcBmiI;

%% Nodos 2 al N-1 en la dirección x

for j=2:N-1
    a=(j-1)*M+1;
    b=j*M;
    cAmiI=cAmI(a:b);
    cBmiI=cBmI(a:b);

    %Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, en los nodos
    centrales en x en
    %la fractura.
    cAmoI=cAfI(j); %Condicion de continuidad, entre la matriz porosa y la
    fractura.
    cBmoI=cBfI(j);
    dcAfI(j)=Df*(cAfI(j+1)-2*cAfI(j)+cAfI(j-1))/hx^2 - ufi*(cAfI(j)-
    cAfI(j-1))/hx - krxn*cAfI(j) + (Dm*fi_m/w)*(cAmiI(1)-cAmoI)/hz;
    dcBfI(j)=Df*(cBfI(j+1)-2*cBfI(j)+cBfI(j-1))/hx^2 - ufi*(cBfI(j)-
    cBfI(j-1))/hx + krxn*cAfI(j) + (Dm*fi_m/w)*(cBmiI(1)-cBmoI)/hz;

    %Se crean los nodos de la matriz porosa.
    dcAmiI(1)=dcAfI(j);
    dcBmiI(1)=dcBfI(j);
    for i=2:M-1
        dcAmiI(i)=Dm*(cAmiI(i+1)-2*cAmiI(i)+cAmiI(i-1))/hz^2 -
        krxn*cAmiI(i);
        dcBmiI(i)=Dm*(cBmiI(i+1)-2*cBmiI(i)+cBmiI(i-1))/hz^2 +
        krxn*cAmiI(i);
    end
    % Se crean los nodos de la frontera, con la condicion de que la
    % concentracion en el ultimo y en el penultimo nodo son las mismas.
    cAmIend=cAmiI(M);
    cBmIend=cBmiI(M);
    dcAmiI(M)=Dm*(cAmIend-2*cAmiI(M)+cAmiI(M-1))/hz^2 - krxn*cAmiI(M);
    dcBmiI(M)=Dm*(cBmIend-2*cBmiI(M)+cBmiI(M-1))/hz^2 + krxn*cAmiI(M);
    dcAmI(a:b)=dcAmiI;

```

```

        dcBmI(a:b)=dcBmiI;
end

%% Nodo N en la dirección x

a=(N-1)*M+1; %Se define el intervalo a trabajar.
b=N*M; % El ultimo nodo.
cAmiI=cAmI(a:b);
cBmiI=cBmI(a:b);

%Condicion que establece que el ultimo y el penultimo nodo son iguales.
cAfIend=cAfI(N);
cBfIend=cBfI(N);
%Condicion de continuidad entre la matriz porosa y la fractura.
cAmoI=cAfI(N);
cBmoI=cBfI(N);
dcAfI(N)=Df*(cAfIend-2*cAfI(N)+cAfI(N-1))/hx^2 - ufi*(cAfIend-cAfI(N-1))/hx - krxn*cAfI(N) + (Dm*fi_m/w)*(cAmiI(1)-cAmoI)/hz;
dcBfI(N)=Df*(cBfIend-2*cBfI(N)+cBfI(N-1))/hx^2 - ufi*(cBfIend-cBfI(N-1))/hx + krxn*cAfI(N) + (Dm*fi_m/w)*(cBmiI(1)-cBmoI)/hz;

dcAmiI(1)=dcAfI(N);
dcBmiI(1)=dcBfI(N);
for i=2:M-1
    dcAmiI(i)=Dm*(cAmiI(i+1)-2*cAmiI(i)+cAmiI(i-1))/hz^2 - krxn*cAmiI(i);
    dcBmiI(i)=Dm*(cBmiI(i+1)-2*cBmiI(i)+cBmiI(i-1))/hz^2 + krxn*cAmiI(i);
end
cAmIend=cAmiI(M);
cBmIend=cBmiI(M);
dcAmiI(M)=Dm*(cAmIend-2*cAmiI(M)+cAmiI(M-1))/hz^2 - krxn*cAmiI(M);
dcBmiI(M)=Dm*(cBmIend-2*cBmiI(M)+cBmiI(M-1))/hz^2 + krxn*cAmiI(M);

dcAmI(a:b)=dcAmiI;
dcBmI(a:b)=dcBmiI;

dx=[dcAfI;dcAmI;dcBfI;dcBmI];

function dx=trazador_aaron_e2(~,c)

global N hx M hz Kwo w fi_m krxn Kds Ro Dm delta
%Se asignan las posiciones en x.
cAfII=c(1:N);
cAmII=c(N+1:N*M+N);
cBfII=c(N*M+N+1:N*M+2*N);
cBmII=c(N*M+2*N+1:2*N*M+2*N);

%Para la solución los diferenciales iniciales son 0. Se crea la matriz
para
%llenarla con datos.
dcAfII=zeros(N,1);
dcAmII=zeros(M,1);
dcAmII=zeros(N*M,1);

```

```
dcBfII=zeros(N,1);
dcBmII=zeros(M,1);
dcBmII=zeros(N*M,1);

%% Nodo 1 en la dirección x

cAmiII=cAmII(1:N);
cBmiII=cBmII(1:N);

%Condiciones de frontera en la fractura.
cAfoII=cAfII(1);
cBfoII=cBfII(1);
%Condiciones de frontera en la matriz porosa.
cAmoII=cAfII(1);
cBmoII=cBfII(1);

%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la
%fractura.
dcAfII(1)=Dm*(cAfII(2)-2*cAfII(1)+cAfoII)/hx^2 - krnx*cAfII(1) +
(Dm*fi_m/w)*(cAmiII(1)-cAmoII)/hz;
dcBfII(1)=Dm*(cBfII(2)-2*cBfII(1)+cBfoII)/hx^2 + krnx*cAfII(1) +
(Dm*fi_m/w)*(cBmiII(1)-cBmoII)/hz;

if cAfII(1)<=delta/2
    krnx=0;
end
%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la
%matriz porosa.
dcAmiII(1)=dcAfII(1);
dcBmiII(1)=dcBfII(1);

for i=2:M-1
    dcAmiII(i)=(Dm*(cAmiII(i+1)-2*cAmiII(i)+cAmiII(i-1)))/hz^2 -
krnx*cAmiII(i)/(1+Kwo+(Kds*Ro)/fi_m);
    dcBmiII(i)=Dm*(cBmiII(i+1)-2*cBmiII(i)+cBmiII(i-1))/hz^2 +
krnx*cAmiII(i);
end
% Se crean los nodos de la frontera, con la condicion de que la
% concentracion en el ultimo y en el penultimo nodo son las mismas. Esto
es
% en el primer nodo de x.
cAmIend=cAmiII(M);
cBmIend=cBmiII(M);
dcAmiII(M)=(Dm*(cAmIend-2*cAmiII(M)+cAmiII(M-1)))/hz^2 -
krnx*cAmiII(M)/(1+Kwo+(Kds*Ro)/fi_m);
dcBmiII(M)=Dm*(cBmIend-2*cBmiII(M)+cBmiII(M-1))/hz^2 + krnx*cAmiII(M);

dcAmII(1:M)=dcAmiII;
dcBmII(1:M)=dcBmiII;

%% Nodos 2 al N-1 en la dirección x

for j=2:N-1
    a=(j-1)*M+1;
    b=j*M;
```



```

cAmiIII=cAmII(a:b);
cBmiIII=cBmII(a:b);

cAmoII=cAfII(j);
cBmoII=cBfII(j);
dcAfII(j)=Dm*(cAfII(j+1)-2*cAfII(j)+cAfII(j-1))/hx^2 - krxn*cAfII(j)
+ (Dm*fi_m/w)*(cAmiIII(1)-cAmoII)/hz;
dcBfII(j)=Dm*(cBfII(j+1)-2*cBfII(j)+cBfII(j-1))/hx^2 + krxn*cAfII(j)
+ (Dm*fi_m/w)*(cBmiIII(1)-cBmoII)/hz;

dcAmiIII(1)=dcAfII(j);
dcBmiIII(1)=dcBfII(j);
for i=2:M-1
    dcAmiIII(i)=(Dm*(cAmiIII(i+1)-2*cAmiIII(i)+cAmiIII(i-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(i))/(1+Kwo+(Kds*Ro)/fi_m);
    dcBmiIII(i)=Dm*(cBmiIII(i+1)-2*cBmiIII(i)+cBmiIII(i-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(i);
end
cAmIIend=cAmiIII(M);
cBmIIend=cBmiIII(M);
dcAmiIII(M)=(Dm*(cAmIIend-2*cAmiIII(M)+cAmiIII(M-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(M))/(1+Kwo+(Kds*Ro)/fi_m);
dcBmiIII(M)=Dm*(cBmIIend-2*cBmiIII(M)+cBmiIII(M-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(M);
dcAmII(a:b)=dcAmiIII;
dcBmII(a:b)=dcBmiIII;
end

```

%% Nudo N en la dirección x

```

a=(N-1)*M+1;
b=N*M;
cAmiIII=cAmII(a:b);
cBmiIII=cBmII(a:b);

cAfIIend=cAfII(N);
cBfIIend=cBfII(N);
cAmoII=cAfII(N);
cBmoII=cBfII(N);
dcAfII(N)=Dm*(cAfIIend-2*cAfII(N)+cAfII(N-1))/hx^2 -krxn*cAfII(N) +
(Dm*fi_m/w)*(cAmiIII(1)-cAmoII)/hz;
dcBfII(N)=Dm*(cBfIIend-2*cBfII(N)+cBfII(N-1))/hx^2 +krxn*cAfII(N) +
(Dm*fi_m/w)*(cBmiIII(1)-cBmoII)/hz;

dcAmiIII(1)=dcAfII(N);
dcBmiIII(1)=dcBfII(N);
for i=2:M-1
    dcAmiIII(i)=(Dm*(cAmiIII(i+1)-2*cAmiIII(i)+cAmiIII(i-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(i))/(1+Kwo+(Kds*Ro)/fi_m);
    dcBmiIII(i)=Dm*(cBmiIII(i+1)-2*cBmiIII(i)+cBmiIII(i-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(i);
end
cAmIIend=cAmiIII(M);
cBmIIend=cBmiIII(M);

```

```
dcAmiIII (M) = (Dm* (cAmIIend-2*cAmiIII (M)+cAmiIII (M-1)) /hz^2 -
krxn*cAmiIII (M)) / (1+Kwo+ (Kds*Ro) /fi_m);
dcBmiIII (M) =Dm* (cBmIIend-2*cBmiIII (M)+cBmiIII (M-1)) /hz^2 + krxn*cAmiIII (M);
```

```
dcAmII (a:b) =dcAmiIII;
dcBmII (a:b) =dcBmiIII;
```

```
dx=[dcAfII;dcAmII;dcBfII;dcBmII];
```

```
function dx=trazador_aaron_e3(~,c)
```

```
global N hx M hz w fi_m krxn Df Dm3 ufo
```

```
%Se asignan las posiciones en x.
```

```
cAfIII=c (1:N);
cAmIII=c (N+1:N*M+N);
cBfIII=c (N*M+N+1:N*M+2*N);
cBmIII=c (N*M+2*N+1:2*N*M+2*N);
```

```
krxn=0;
```

```
%Para la solución los diferenciales iniciales son 0. Se crea la matriz para
```

```
%llenarla con datos.
```

```
dcAfIII=zeros (N,1);
dcAmIII=zeros (M,1);
dcAmIII=zeros (N*M,1);
dcBfIII=zeros (N,1);
dcBmIII=zeros (M,1);
dcBmIII=zeros (N*M,1);
```

```
%% Nodo 1 en la dirección x
```

```
cAmiIII=cAmIII (1:N);
cBmiIII=cBmIII (1:N);
```

```
%Condiciones de frontera en la fractura.
```

```
cAfoIII=cAfIII (1);
cBfoIII=cBfIII (1);
```

```
%Condiciones de frontera en la matriz porosa.
```

```
cAmoIII=cAfoIII;
cBmoIII=cBfoIII;
```

```
%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la
%fractura.
```

```
dcAfIII (1) =Df* (cAfIII (2)-2*cAfIII (1)+cAfoIII) /hx^2 - ufo* (cAfIII (1)-
cAfoIII) /hx - krxn*cAfIII (1) + (Dm3*fi_m/w)* (cAmiIII (1)-cAmoIII) /hz;
dcBfIII (1) =Df* (cBfIII (2)-2*cBfIII (1)+cBfoIII) /hx^2 - ufo* (cBfIII (1)-
cBfoIII) /hx + krxn*cAfIII (1) + (Dm3*fi_m/w)* (cBmiIII (1)-cBmoIII) /hz;
```

```
if cAfIII (1) <=0
```

```
krxn=0;
```

```
Dm3=0;
```

```

    ufo=0;
    Df=0;
end

%Desarrollo de diferencias finitas hacia atras, el primer nodo en x en la
%matriz porosa.
dcAmiIII(1)=Dm3*(cAmiIII(2)-2*cAmiIII(1)+cAmoIII)/hz^2 - krxn*cAmiIII(1);
dcBmiIII(1)=Dm3*(cBmiIII(2)-2*cBmiIII(1)+cBmoIII)/hz^2 + krxn*cAmiIII(1);
for i=2:M-1
    %Se crean los nodos de la matriz porosa en el primer nodo de la
    %fractura.
    dcAmiIII(i)=Dm3*(cAmiIII(i+1)-2*cAmiIII(i)+cAmiIII(i-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(i);
    dcBmiIII(i)=Dm3*(cBmiIII(i+1)-2*cBmiIII(i)+cBmiIII(i-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(i);
end
% Se crean los nodos de la frontera, con la condicion de que la
% concentracion en el ultimo y en el penultimo nodo son las mismas. Esto
es
% en el primer nodo de x.
cAmIIIend=cAmiIII(M);
cBmIIIend=cBmiIII(M);
dcAmiIII(M)=Dm3*(cAmIIIend-2*cAmiIII(M)+cAmiIII(M-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(M);
dcBmiIII(M)=Dm3*(cBmIIIend-2*cBmiIII(M)+cBmiIII(M-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(M);

dcAmIII(1:M)=dcAmiIII;
dcBmIII(1:M)=dcBmiIII;

%% Nodos 2 al N-1 en la dirección x

for j=2:N-1
    a=(j-1)*M+1;
    b=j*M;
    cAmiIII=cAmIII(a:b);
    cBmiIII=cBmIII(a:b);

    cAmoIII=cAfIII(j);
    cBmoIII=cBfIII(j);
    dcAfIII(j)=Df*(cAfIII(j+1)-2*cAfIII(j)+cAfIII(j-1))/hx^2 -
ufo*(cAfIII(j)-cAfIII(j-1))/hx - krxn*cAfIII(j) +
(Dm3*fi_m/w)*(cAmiIII(1)-cAmoIII)/hz;
    dcBfIII(j)=Df*(cBfIII(j+1)-2*cBfIII(j)+cBfIII(j-1))/hx^2 -
ufo*(cBfIII(j)-cBfIII(j-1))/hx + krxn*cAfIII(j) +
(Dm3*fi_m/w)*(cBmiIII(1)-cBmoIII)/hz;

    dcAmiIII(1)=Dm3*(cAmiIII(2)-2*cAmiIII(1)+cAmoIII)/hz^2 -
krxn*cAmiIII(1);
    dcBmiIII(1)=Dm3*(cBmiIII(2)-2*cBmiIII(1)+cBmoIII)/hz^2 +
krxn*cAmiIII(1);
    for i=2:M-1
        dcAmiIII(i)=Dm3*(cAmiIII(i+1)-2*cAmiIII(i)+cAmiIII(i-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(i);
    end
end

```

```

        dcBmiIII(i)=Dm3*(cBmiIII(i+1)-2*cBmiIII(i)+cBmiIII(i-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(i);
    end
    cAmIIIend=cAmiIII(M);
    cBmIIIend=cBmiIII(M);
    dcAmiIII(M)=Dm3*(cAmIIIend-2*cAmiIII(M)+cAmiIII(M-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(M);
    dcBmiIII(M)=Dm3*(cBmIIIend-2*cBmiIII(M)+cBmiIII(M-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(M);
    dcAmIII(a:b)=dcAmiIII;
    dcBmIII(a:b)=dcBmiIII;
end

%% Nodo N en la dirección x

a=(N-1)*M+1;
b=N*M;
cAmiIII=cAmiIII(a:b);
cBmiIII=cBmiIII(a:b);

cAfIIIend=0;
cBfIIIend=0;
cAmoIII=cAfIII(N);
cBmoIII=cBfIII(N);
dcAfIII(N)=Df*(cAfIIIend-2*cAfIII(N)+cAfIII(N-1))/hx^2 - ufo*(cAfIIIend-
cAfIII(N-1))/hx -krxn*cAfIII(N) + (Dm3*fi_m/w)*(cAmiIII(1)-cAmoIII)/hz;
dcBfIII(N)=Df*(cBfIIIend-2*cBfIII(N)+cBfIII(N-1))/hx^2 - ufo*(cBfIIIend-
cBfIII(N-1))/hx +krxn*cAfIII(N) + (Dm3*fi_m/w)*(cBmiIII(1)-cBmoIII)/hz;

dcAmiIII(1)=Dm3*(cAmiIII(2)-2*cAmiIII(1)+cAmoIII)/hz^2 - krxn*cAmiIII(1);
dcBmiIII(1)=Dm3*(cBmiIII(2)-2*cBmiIII(1)+cBmoIII)/hz^2 + krxn*cAmiIII(1);

for i=2:M-1
    dcAmiIII(i)=Dm3*(cAmiIII(i+1)-2*cAmiIII(i)+cAmiIII(i-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(i);
    dcBmiIII(i)=Dm3*(cBmiIII(i+1)-2*cBmiIII(i)+cBmiIII(i-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(i);
end
cAmIIIend=cAmiIII(M);
cBmIIIend=cBmiIII(M);
dcAmiIII(M)=Dm3*(cAmIIIend-2*cAmiIII(M)+cAmiIII(M-1))/hz^2 -
krxn*cAmiIII(M);
dcBmiIII(M)=Dm3*(cBmIIIend-2*cBmiIII(M)+cBmiIII(M-1))/hz^2 +
krxn*cAmiIII(M);

dcAmIII(a:b)=dcAmiIII;
dcBmIII(a:b)=dcBmiIII;

dx=[dcAfIII;dcAmIII;dcBfIII;dcBmIII];

```