

TRANSFERENCIA DE MASA EN HIDROCARBUROS EN TUBOS CAPILARES: MODELO UNIDIMENSIONAL, TRANSITORIO Y DE FRONTERA MÓVIL

DAMELYS ZABALA¹, AURA LÓPEZ DE RAMOS²

¹CIMEC, Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad de Carabobo, Av. Universidad, Edif. Facultad de Ingeniería, Bárbula, Estado Carabobo, Venezuela, e-mail: dzabala@uc.edu.ve

²Universidad Simón Bolívar Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Apartado Postal 89.000, Caracas, Venezuela, e-mail: alopez@usb.ve, alopez.usb@gmail.com

Recibido: junio 2012

Recibido en forma final revisado: enero 2013

RESUMEN

Se modeló la difusión de CO₂ en un hidrocarburo contenido en tubos capilares de vidrio, cilíndricos y cuadrados, resolviendo numéricamente un modelo matemático de difusión unidimensional y transitoria con frontera móvil. Los resultados del modelo se validaron con datos experimentales de ascenso de la interfase líquido-gas, obtenidos al inyectar CO₂ por la parte superior de un capilar, que contenía n-decano líquido. Los resultados muestran que la velocidad de ascenso de la frontera es mayor en el capilar cuadrado y que el modelo se puede ajustar definiendo un parámetro de relación de flujos hidrocarburo/CO₂ variable en el tiempo, que en el caso del capilar cuadrado representa la contribución de la presencia de la esquina con una relación de flujos negativa, cuyo significado es que los filamentos de líquido que se forman en la esquina del capilar cuadrado, inducen el movimiento del hidrocarburo en sentido opuesto al desplazamiento del CO₂. Este hallazgo se extendió para los experimentos realizados por otro autor en n-heptano, n-octano y n-decano a otra presión y temperatura. El efecto convectivo inducido por la esquina se incrementa para las cadenas de hidrocarburo más pequeñas y para las condiciones de presión y temperatura que aumenten la concentración de saturación del soluto, lo cual reduce el ángulo de contacto. Las máximas desviaciones encontradas en la posición de la interfase en capilar cuadrado fueron 10,8%, para CO₂/n-octano y 8,3% para CO₂/n-heptano, ambas a 25°C y 1000 kPa, esta última contrasta con la desviación (33%) reportada por otro autor para el mismo experimento, con un modelo sólo para la fase líquida, con solución analítica y sin frontera móvil.

Palabras clave: Difusión de CO₂, Capilares cuadrados, Frontera móvil, Recuperación mejorada, Mojabilidad.

HYDROCARBON MASS TRANSFER IN CAPILLARY TUBES: 1D TRANSIENT MODEL WITH MOVING BOUNDARIES

ABSTRACT

The diffusion of CO₂ was modeled on a glass capillary tube, with cylindrical and square cross sections, filled with liquid hydrocarbon. A mathematical model of transient one-dimensional diffusion with moving boundary was numerically solved. The model results were validated with experimental data of the rise of a liquid-gas interface, due to the injection of CO₂ at the top of a capillary tube filled of liquid n-decane. The results show that the rate of ascent of the boundary is greater at the square capillary and that the model can be adjusted by defining a mass flux ratio parameter hydrocarbon/CO₂ variable in time. For the square capillary case, it represents the contribution of the presence of a corner with a negative flux ratio, meaning that the liquid filaments formed in the corner of the square capillary induce the movement of the hydrocarbon in the opposite direction of CO₂ movement. This finding was extended to the experiments performed by other author in n-heptane, n-octane and n-decane at different pressure and temperature. The convective effect induced by the corner is stronger for smaller hydrocarbon chains and in the case of specific pressure and temperature conditions that increase the saturation concentration of the solute, which reduces the contact angle and increases the wettability on the solid. The maximum deviations found in the position of the interface inside square capillary were 10.8% and 8.3% for CO₂/n-octane to CO₂/n-heptane, both at 25°C and 1000 kPa. The latter is in contrast with the deviation (33%) reported by other authors for the same experiment based on a model only for the liquid phase, with analytical solution and without moving boundary.

Keywords: CO₂ Diffusion, Square capillaries, Moving boundary, Enhanced oil recovery, Wettability.

INTRODUCCIÓN

La inyección de CO₂ miscible, continua o alternada con agua, es uno de los procesos de recuperación mejorada de petróleo que se ha venido desarrollando a nivel mundial, incrementando los recobros finales del hidrocarburo, principalmente en yacimientos de crudos medianos y livianos. En la actualidad, este proceso abarca el 48% del área de yacimientos a nivel mundial sometidos a procesos de recuperación mejorada y lidera este campo, junto con la inyección de vapor y la inyección de CO₂ inmisible (Moritis, 2010).

Debido a lo complejo del medio natural para realizar observaciones, se ha estudiado el desplazamiento de fluidos dentro de tubos o celdas capilares poligonales para tratar de entender las interacciones sólido-fluido en medios porosos (Lenormand & Zarcone, 1984; Patzek & Kristensen, 2001a; Simmons *et al.* 2003; Patrick *et al.* 2004; Prat, 2007; Gutiérrez, 2009; Yadali *et al.* 2010b).

En los primeros trabajos en dinámica de fluidos en medios porosos, se modelaron los espacios vacíos como una red de capilares circulares. En años más recientes, se ha reconocido la necesidad de angularidades en las vías capilares y por ello, los modelos de desplazamiento, así como también los de coalescencia y ruptura de burbujas, han sido desarrollados con el uso de capilares no circulares y micromodelos (Grogan *et al.* 1988; López de Ramos, 1993; Blunt & Scher, 1995; Iskandar *et al.* 1997; Aguilera *et al.* 2002; Liao & Zhao, 2003; Park *et al.* 2003; Pérez-Castilla *et al.* 2004; Nguyen *et al.* 2004; Sohrabi *et al.* 2008; Gutiérrez, 2009; Yadali *et al.* 2010a). El desplazamiento de fluidos por las esquinas de los capilares poligonales se considera un modelo simplificado del desplazamiento que ocurre en un medio poroso. Las esquinas de los capilares poligonales simularían el canal de flujo por donde pasa el fluido en un medio poroso, como se ilustra en la Figura 1, en la cual se observa que la forma de los poros en yacimientos de crudo son más parecidos a formas poligonales que circulares (Blunt & Scher, 1995; Aguilera, 1999; Tuller & Or, 2002). En la Figura 1.a se muestra la fotografía de un medio poroso real, el cual se modela como aglomeraciones de sólido entre los cuales hay fluido en espacios triangulares (Figura 1.b) o rectangulares (Figura 1.c).

Hasta ahora varios autores han realizado experimentos en tubos capilares y/o planteado modelos empíricos de flujo cuando el gas inyectado y el hidrocarburo líquido son inmiscibles, cuando se inyecta una fase líquida inmisible (agua principalmente) con el hidrocarburo, o cuando hay tres fases inmiscibles (una gaseosa y dos líquidas)

(Ransohoff & Radke, 1988; Dong & Chatzis, 1995; Zhou *et al.* 1997; Fuentes, 1998; Firincioglu *et al.* 1999; Patzek & Kristensen, 2001b; Tuller & Or, 2002). En algunos de ellos se ha encontrado relación entre las propiedades de mojado del hidrocarburo y la forma del capilar con el patrón de flujo, cuando los capilares están en posición horizontal o en posición vertical con flujo descendente de la fase oleica.

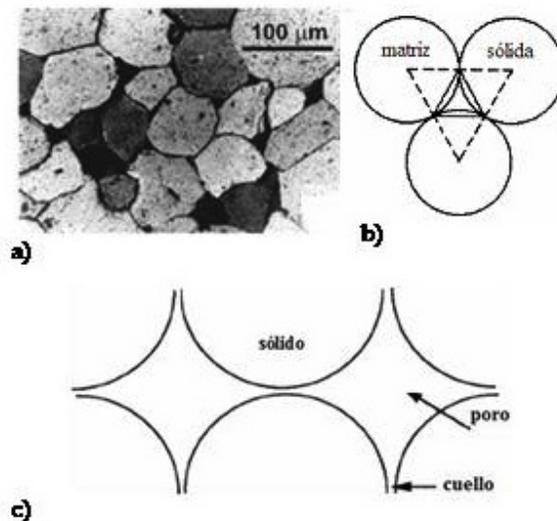


Figura 1. Representación de esquinas en un medio poroso. a) Tuller & Or, 2002. b) Aguilera, 1999. c) Blunt & Scher, 1995

Estos sistemas experimentales, aunque no tienen la forma exacta del medio de interés, representarían la interacción sólido-fluido que tiene lugar cuando los fluidos deben desplazarse en espacios intersticiales pequeños -las esquinas de los capilares poligonales-, donde se encuentran superficies capilares activas, simulando lo que ocurre en un medio poroso, en el cual las superficies sólidas de las partículas que lo constituyen pueden presentar zonas con esquinas y grietas. Estas superficies sólidas son las llamadas superficies capilares, las cuales se consideran activas, dependiendo de la geometría de la superficie sólida y del ángulo de contacto entre un líquido y esta superficie sólida. El ángulo de contacto θ se define como el ángulo que existe entre la línea tangente a la superficie del líquido (línea de contacto) y la superficie sólida (Figura 2).

Por las grietas formadas por la intersección de superficies sólidas se puede elevar un menisco, de manera similar a como sube un filamento o película de líquido (Figura 3) por la esquina de un capilar poligonal (López de Ramos, 1993; Prat, 2007), si se satisface la condición de Concus & Finn (1969), mostrada en la ecuación 1, donde κ es la mitad del ángulo de la esquina. Esta acción ocurre independientemente de la forma y extensión del resto de la superficie líquida.

$$\kappa + \theta < \frac{\pi}{2} \quad (1)$$

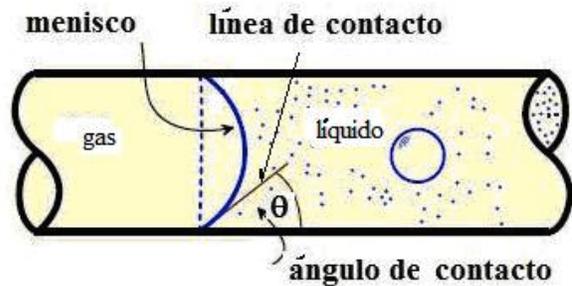


Figura 2. Definición de ángulo de contacto (Allen, 2003)

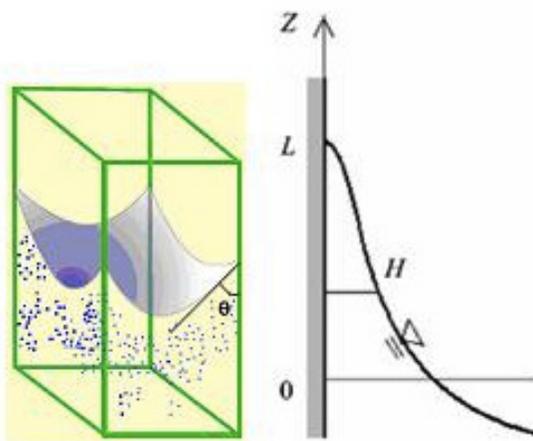


Figura 3. Formación de filamentos en capilar rectangular o cuadrado ($\kappa=45^\circ$). (Allen, 2003; Su & Lai, 2004)

Es este comportamiento lo que define a una superficie capilar activa, ya que su geometría particular permite que se produzcan grandes cambios en la configuración de fluidos o promueven patrones convectivos cuando ocurren procesos de transferencia de calor o de masa (López de Ramos, 1993; Aguilera *et al.* 2002).

Por otra parte, en el caso de procesos miscibles, se han realizado estudios y algunos de ellos han tratado de modelar matemáticamente el proceso de difusión dentro de un capilar. El proceso de inyección de cualquier gas en un yacimiento de crudo, se considera miscible si la presión de inyección del gas es mayor o igual a la presión mínima de miscibilidad del gas. La presión mínima de miscibilidad para el CO_2 en un yacimiento depende de la temperatura, de la composición del hidrocarburo y de la pureza del gas inyectado y existen diferentes métodos y correlaciones para determinarla (Lake, 1989; Yelling & Metcalf, 1979). Cuando el gas se inyecta en un hidrocarburo puro, la miscibilidad se determina de acuerdo a los datos de

equilibrio de fases para el sistema gas/hidrocarburo. En un trabajo realizado sobre las perspectivas de inyección de CO_2 en Venezuela (Manrique *et al.* 2003), se establece que los procesos de inyección de CO_2 a nivel mundial se desarrollan entre 200 y 6350 psia (1378 y 43769 kPa) y entre 75 y 305 °F (23,9 y 151,6 °C), como rangos de presión y temperatura, respectivamente. Por ello no es inusual que se presenten ensayos en laboratorio de inyección de CO_2 miscible en hidrocarburos puros, temperaturas alrededor de 25 °C y presiones desde 1000 kPa, como en los casos que se muestran a continuación.

Grogan *et al.* (1988) realizaron experimentos de difusión en capilares de vidrio, inyectando CO_2 en un hidrocarburo saturado (n-pentano, n-decano y n-hexano), con la finalidad de medir el coeficiente de difusión del CO_2 en la fase líquida. Midió la longitud de una burbuja de CO_2 que estaba inmersa en la fase líquida del hidrocarburo, a medida de que transcurría el tiempo. A partir de un modelo de transferencia de masa, sin efectos convectivos, determinaban el coeficiente de difusión como la pendiente de la curva longitud de la burbuja vs (tiempo)^{1/2}. Cuando esta curva experimental no era una línea recta, concluyeron que la desviación se debía al mezclado convectivo cerca de la interfase líquido-gas, lo cual no estaba contemplado en el modelo matemático empleado. El mismo comportamiento fue observado por López de Ramos (1993) y Aguilera *et al.* (2002).

Garrido (2005), propuso que el proceso de difusión en la fase líquida de hidrocarburo confinada en un capilar podía ser representado con un modelo simplificado de transferencia de masa unidimensional de densidad constante, con un coeficiente de difusión efectivo también constante, el cual representaba los efectos difusivos y convectivos al mismo tiempo. Obtuvo errores de 20% y 60% para capilares cilíndricos y cuadrados, respectivamente, cuando los comparó contra datos experimentales de concentración de CO_2 . Además de no tomar en cuenta los efectos convectivos en el modelo de transferencia de masa, se consideró que las desviaciones reportadas, eran producto de los errores experimentales en la determinación de la concentración de CO_2 .

De Freitas (2005), propuso que el proceso de difusión en la fase líquida de hidrocarburo podía ser representado con un modelo de transferencia de masa unidimensional de coeficiente de difusión y densidad constantes, con el flujo total dependiente del tiempo. Al considerar que la fase es semi-infinita, con el origen de coordenadas en la interfase, se obtiene una solución analítica para el perfil de concentraciones de CO_2 . Este perfil teórico fue comparado

contra los valores experimentales reportados por Garrido (2005), utilizando el coeficiente de difusión como parámetro de ajuste. Los resultados fueron satisfactorios en el caso de capilares cilíndricos (error 8,75%). En los capilares cuadrados, el error en el perfil de concentraciones teórico disminuye comparado con el modelo propuesto por Garrido (2005) pero aún es del 33%.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Los datos de posición de la interfase líquido-gas se obtienen de un experimento de piscina de líquido, el cual consiste en inyectar el CO₂ en una fase líquida continua de hidrocarburo que se encuentra en la parte inferior de un tubo capilar, colocado en posición vertical. Al diluirse el CO₂ en el hidrocarburo, éste se hincha y la interfase comienza a elevarse (Figura 4). Es el desplazamiento neto de la parte inferior del menisco, con respecto a su posición inicial, lo que se registra en el tiempo.

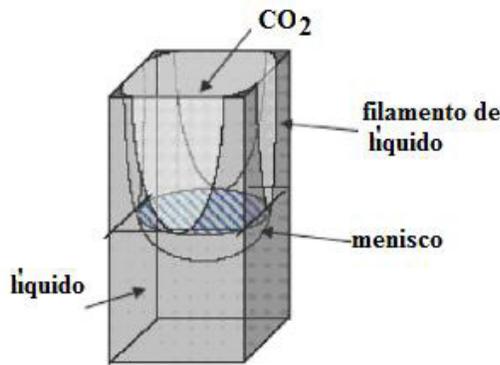


Figura 4. Esquema de inyección de CO₂ en un capilar cuadrado (Prat, 2007)

La configuración de piscina de líquido se selecciona debido a que fue la utilizada en los trabajos previos de Garrido (2005) y De Freitas (2005) quienes desarrollaron modelos de transferencia de masa sin frontera móvil utilizando el coeficiente de difusión como parámetro ajustable del modelo y no pudieron encontrar un ajuste satisfactorio para el experimento realizado en capilares cuadrados. Se realizaron experimentos con la misma configuración que utilizaron estos autores, a otra temperatura y presión para ver si se pueden reducir los errores entre el modelo y los experimentos realizados en el capilar cuadrado, utilizando ahora los valores experimentales de la posición de la interfase para ajustar el modelo. La celda de visualización (Figura 5) se fabricó basada en el diseño que fue utilizado por Garrido (2005) y De Freitas (2005), al cual se le hicieron ligeras modificaciones. Está construida con dos tapas (inferior y

superior) de plexiglás (1) de 2 cm de espesor y cuatro tapas laterales de vidrio común (2) de 5 mm de espesor, las cuales encajan en las tapas de plexiglás, sellándose las uniones con silicón. El capilar (3) se inserta en la parte central de la celda y se fija a la misma con conexiones de bronce (4).

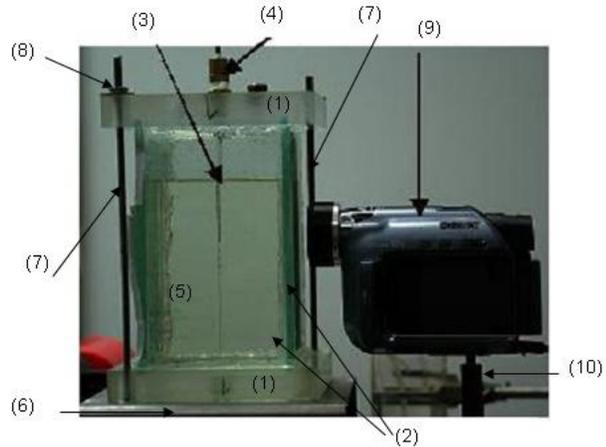


Figura 5. Celda de visualización

Entre el capilar y la pared de vidrio se coloca glicerina (5) (*Didacta*, 99,5%), la cual tiene el mismo índice de refracción del vidrio, para evitar la difracción de la luz. En el extremo inferior del capilar, se colocó una membrana entre el tubo y el conector de bronce para sellar este lado durante la prueba. La celda se une a una base metálica (6) con, al menos, dos largos vástagos (7) pasados a través de orificios alineados en ambas tapas de plexiglás. Los vástagos se sostienen a la celda mediante arandelas y tuercas (8). La videocámara (9) se coloca sobre un soporte (10) en frente de la celda.

MODELO MATEMÁTICO

El proceso de inyección de CO₂ en hidrocarburos líquidos dentro de tubos capilares, mostrado en la Figura 4, se puede describir con el sistema de ecuaciones 2 y 3, el cual representa la ecuación de continuidad del componente *i* (CO₂) sin reacción química dentro de las fases líquida y gaseosa, respectivamente.

$$\frac{\partial \rho_{i,L}}{\partial t} + \frac{\partial n_{i,L}}{\partial z} = 0 \quad , \quad 0 \leq z \leq s(t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_{i,G}}{\partial t} + \frac{\partial n_{i,G}}{\partial z} = 0 \quad , \quad s(t) < z \leq L \quad (3)$$

El flujo total *n* de una especie "i" puede relacionarse con el flujo difusivo *j*, a través de la ecuación 4, la cual utiliza una velocidad de referencia para relacionar ambas cantidades. Si la velocidad de referencia utilizada es la velocidad promedio másica, Ec.5, la ecuación 4 se transforma en la ecuación 6, donde además se expresa el flujo difusivo a

través de la ley de Fick. La variable ρ (sólo con subíndices L o G) representa la densidad total de la mezcla. La variable ρ_i representa la concentración másica de la especie “ i ”, los subíndices L y G corresponden a la fase líquida y gaseosa, respectivamente.

$$n_i = j_i + \rho_i U^{ref} \quad (4)$$

$$U^m = \frac{\sum \rho_n U_n}{\rho} = \frac{n_i + n_j}{\rho} = \frac{n}{\rho} \quad (5)$$

$$n_i = D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{\rho_i}{\rho} (n_i + n_j) \quad (6)$$

Si se define la relación de flujos másicos de los componentes (α) en la mezcla binaria $\text{CO}_2(i)$ -hidrocarburo(j) con la ecuación 7, la ecuación 6 se transforma en la ecuación 8 (Zabala, 2012).

$$\alpha = \frac{n_j}{n_i} \quad (7)$$

$$n_i = j_i + \frac{\rho_i}{\rho} (1 + \alpha) n_i = \frac{-D_i}{1 - \rho_i (1 + \alpha) / \rho} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \quad (8)$$

La ecuación 8 se reemplaza en las ecuaciones 2 y 3. Para la fase líquida, se considera la densidad de la fase variable con el tiempo, el coeficiente de difusión dependiente de la concentración y la presencia de efectos convectivos a través de la relación de flujos α y se obtiene la ecuación 9. En la fase gaseosa, se considera que no hay efectos convectivos ($\alpha = -1$) y, además, el coeficiente de difusión y la densidad de la fase son constantes, por lo cual la ecuación de continuidad, Ec.10, se expresa en términos de la fracción másica de CO_2 en la fase gaseosa y_c .

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{D_L}{1 - \rho_c (1 + \alpha) / \rho} \frac{\partial \rho_c}{\partial z} \right), 0 \leq z \leq s(t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial y_c}{\partial t} = D_G \frac{\partial^2 y_c}{\partial z^2}, s(t) \leq z \leq L \quad (10)$$

Si se expresa la concentración másica de CO_2 en la fase líquida en términos de la fracción másica de CO_2 , Ec.11, se define el parámetro β , ec.12, y se agrega el balance de masa global para la fase líquida, Ec.13, la ecuación 9 se transforma en la ecuación 14. Además, el balance de masa a través de la interfase líquido-gas, se representa a través de la ecuación 15. El subíndice “ c ” representa al CO_2 . El superíndice “sat” significa a condiciones de saturación.

$$\rho_c(z, t) = w_c(z, t) \rho_L(t) \quad (11)$$

$$\beta(w_c) = 1 - w_c(1 + \alpha) \quad (12)$$

$$\frac{d(\rho_L V)}{dt} = -\rho_L U_s A_T \quad (13)$$

$$\frac{\partial(w_c \rho_L)}{\partial t} = \rho_L \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{D_L}{1 - w_c(1 + \alpha)} \frac{\partial w_c}{\partial z} \right), 0 \leq z < s(t) \quad (14)$$

$$\rho_G D_G \frac{\partial y_c}{\partial z} \Big|_{z=s(t)^+} - \rho_L D_L \frac{\partial w_c}{\partial z} \Big|_{z=s(t)^-} = (y_c^{sat} \rho_G - w_c^{sat} \rho_L) \frac{ds(t)}{dt}, z = s(t) \quad (15)$$

Las condiciones de borde para el sistema de ecuaciones 10 y 14 se muestran en la Tabla 1 y en el esquema del proceso en la Figura 6 se puede observar que la frontera entre las dos fases se mueve, por lo cual la condición de borde asociada a la interfase es móvil.

Tabla 1. Condiciones de borde e inicial

Fase gaseosa		Fase líquida	
$t = 0,$	$y_c = y_c^{ini}$	$t = 0,$	$w_c = w_c^{ini}$
$z = s(t),$	$y_c = y_c^{sat}$	$z = s(t),$	$w_c = w_c^{sat}$
$z = L,$	$y_c = y_c^{ini}$	$z = 0,$	$\frac{\partial w_c}{\partial z} = 0$

Illingworth & Golosnoy (2005) presentaron un esquema de solución numérica, para un sistema de ecuaciones con frontera móvil en un proceso de difusión en sólidos, transformando primero los límites móviles (z) en fijos y resolviendo luego el sistema por diferencias finitas. La transformación de límites móviles a fijos se realiza definiendo nuevas variables espaciales u y v , para las fases líquida y gaseosa, respectivamente. En la ecuación 16, por ejemplo, cuando se está en la parte inferior del menisco $z=s(t)$ y por lo tanto, sin importar donde esté ese punto en cualquier tiempo, el valor de la nueva variable espacial (u) en la fase líquida, siempre será 1. En la ecuación 16, “ L ” representa la longitud del capilar, por lo que $L-s(t)$ sería la longitud que tendrá la fase gaseosa, en cualquier tiempo. Las concentraciones se definen mediante nuevas variables dependientes p y q , (Ec.17).

$$u = \frac{z}{s(t)}, \quad v = \frac{z - s(t)}{L - s(t)} \quad (16)$$

$$p(u, t) = w_c(z, t), \quad q(v, t) = y_c(z, t) \quad (17)$$

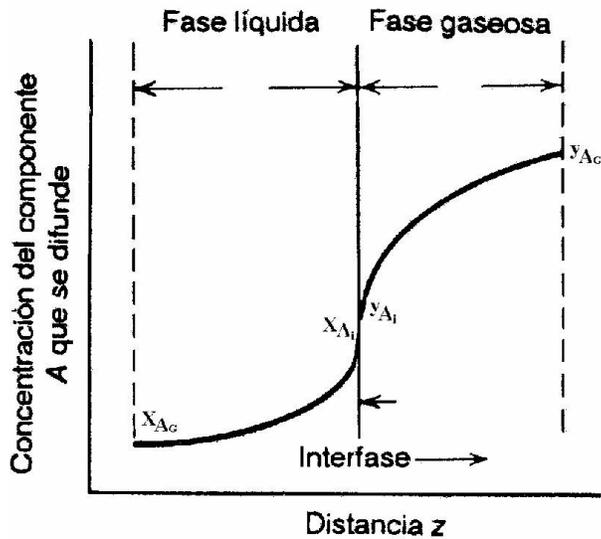


Figura 6. Ilustración del proceso de transferencia de masa, con frontera móvil (Welty et al. 2002)

De esta forma se obtiene un grupo de ecuaciones transformadas, Ecs.18, 19, 20 y 21, donde U_s es la velocidad de la interfase, $s=s(t)$ es la posición de la interfase y A_T es el área de transferencia de la interfase. Este nuevo sistema de ecuaciones tiene la ventaja de que la frontera es fija, aunque las ecuaciones tienen una estructura más complicada. Se puede resolver siguiendo la técnica de integración desarrollada por Illingworth & Golosnoy (2005) y realizando su posterior discretización, resolviendo bajo un esquema de diferencias finitas totalmente implícito. Las condiciones de borde transformadas, se muestran en la Tabla 2.

$$\frac{\partial(p\rho_L)}{\partial t} - U_s \frac{u\rho_L}{s} \frac{\partial p}{\partial u} = \rho_L \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{D_L}{s^2 \beta} \frac{\partial p}{\partial u} \right) \quad (18)$$

$$, 0 \leq u < 1$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} - U_s \frac{1-v}{L-s} \frac{\partial q}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{D_G}{(L-s)^2} \frac{\partial q}{\partial v} \right) \quad (19)$$

$$, 0 \leq v \leq 1$$

$$\rho_G \frac{D_G}{L-s} \frac{\partial q}{\partial v} \Big|_{v=0} - \rho_L \frac{D_L}{s} \frac{\partial p}{\partial u} \Big|_{u=1} =$$

$$(q^{sat} \rho_G - p^{sat} \rho_L) \frac{ds(t)}{dt}, \quad u = 1, \quad v = 0 \quad (20)$$

$$\frac{d(\rho_L A_T s)}{dt} = -\rho_L U_s A_T \quad (21)$$

Las propiedades que se necesitan para la fase gaseosa en el modelo son la densidad (ρ_G) y el coeficiente de difusión (DG). El coeficiente de difusión DG se calculó mediante la correlación de Wilke & Lee (1955), ya que con ella se pueden obtener buenos estimados del coeficiente de difusión binario en gases poliatómicos y mezclas de gases, hasta 1000K y 70 atm (Perry & Green, 2008). La densidad

de la fase gaseosa se consideró igual a la densidad del CO₂ puro, a las condiciones de temperatura y presión de la prueba y se calculó con la ecuación de estado de Pitzer & Sterner (1994).

Tabla 2. Condiciones de borde e inicial, transformadas

Fase gaseosa		Fase líquida	
$t = 0,$	$q = y_c^{ini}$	$t = 0,$	$p = w_c^{ini}$
$v = 0,$	$q = y_c^{sat}$	$u = 1,$	$p = w_c^{sat}$
$v = 1,$	$q = y_c^{ini}$	$u = 0,$	$\frac{\partial p}{\partial u} = 0$

Las propiedades que se necesitan para la fase líquida en el modelo son la densidad (ρ_L) y el coeficiente de difusión (DL). La densidad del hidrocarburo puro se calcula con la ecuación de estado de Polishuk et al. (2003), como valor inicial de la densidad en la ecuación diferencial. Para el coeficiente de difusión en la fase líquida variable con la composición del soluto, existen dos alternativas:

1. Utilizar los resultados de la simulación molecular, obtenida con la metodología desarrollada por Zabala et al. (2008). Esto se hizo para el sistema CO₂/nC10 a 23,5°C y 1480 kPa.
2. Utilizar la correlación de Caldwell & Babb (1956) modificada para usar sólo el coeficiente de solución diluida del CO₂ en el hidrocarburo, D_{CH}^{dil} , ec.22. El factor termodinámico Q, se determina con el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_c^L$. El coeficiente D_{CH}^{dil} se calcula con la correlación de Kowert et al. (2003), si no se dispone del valor experimental.

$$D_L = [(1-x_c)D_{CH}^{dil}]Q =$$

$$[(1-x_c)D_{CH}^{dil}] \left[1 + x_c \frac{\partial \ln \hat{\phi}_c^L}{\partial x_c} \right] \quad (22)$$

RESULTADOS

Sistema CO₂/nC10 a 1480 kPa y 23,5 °C

Para el coeficiente de difusión en fase líquida, se utilizó la correlación determinada por simulación molecular. En la ecuación 23, DL se obtiene en m²/s, a partir de la fracción másica de CO₂ en la mezcla. Los datos de entrada para el modelo se muestran en la Tabla 3.

$$D_L = (-234,25w_c^2 + 1,038w_c + 4,8667) \cdot 10^{-9} \quad (23)$$

Los resultados se muestran en las Figuras 7 a 9. En la Figura 7 se muestran los valores experimentales del

ascenso de la interfase, para ambos capilares, siendo mayor el desplazamiento en el capilar cuadrado. En este capilar el modelo tiene una desviación de 5,1% respecto a los datos experimentales. En el capilar cilíndrico (Figura 7) se encontró una desviación de 4,5% respecto a los datos experimentales.

Tabla 3. Datos CO₂/nC10, P=1480 kPa, T=23,5 °C

y_c^{sat}	w_c^{sat}	$D_G [m^2/s]$	$\rho_G [kg/m^3]$	$\rho_L^{ini} (nC10 \text{ puro}) [kg/m^3]$
0,998	0,067	5,9.10 ⁻⁷	28,7	702,864
a)	a)	b)	c)	d)

a) Experimental (Reamer & Sage, 1963). b) Calculado (Wilke & Lee, 1955). c) Calculado (Pitzer & Sterner, 1994). d) Calculado (Polishuk *et al.* 2003).

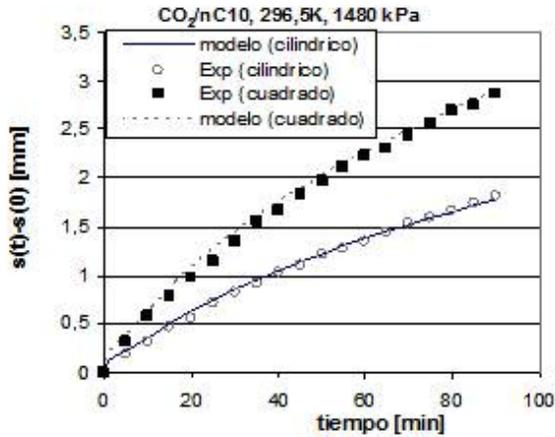


Figura 7. Ascenso de la interfase vs tiempo, CO₂/nC10, T= 23,5 °C, P=1480 kPa

Las desviaciones en la posición de la interfase son producto del ajuste del parámetro α , el cual cambia con el tiempo como se muestra en la Figura 8, para ambas geometrías. También en la Figura 8, se observa que para el capilar cuadrado, este parámetro siempre es menor o igual al del caso de capilar cilíndrico, aunque en ambos casos los valores de α son positivos, lo que significa que el hidrocarburo dentro de la fase líquida, se desplaza en el mismo sentido que el CO₂, siendo el flujo neto de este último descendente. La esquina puede representarse como una parte de este desplazamiento convectivo, definiendo su contribución a través de un parámetro α_{esq} , según se muestra en la ecuación 24.

$$\alpha_{cuad} = \alpha_{cil} + \alpha_{esq} \quad (24)$$

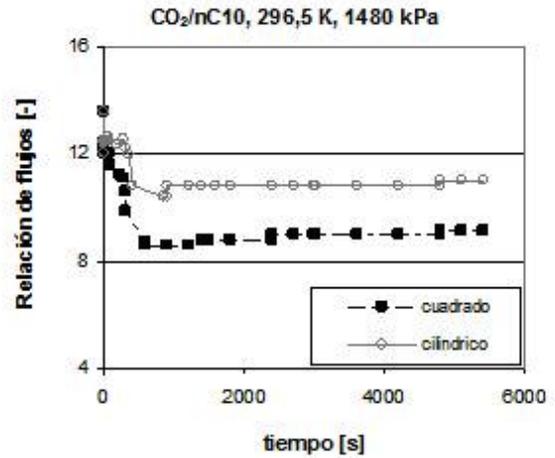


Figura 8. Relación de flujos (α) vs tiempo, CO₂/nC10, T=23,5°C, P=1480 kPa

Para los capilares cuadrados, el parámetro α_{esq} siempre será negativo o cero en el peor de los casos. Al hacer la analogía del capilar con un poro donde hay crudo atrapado, sería deseable llegar a obtener un desplazamiento ascendente del seno de la fase de hidrocarburo, lo que significaría que el CO₂, no sólo se diluye e hincha el hidrocarburo, sino que puede desplazarlo fuera del poro. Si bien no se logró tal desplazamiento en esta mezcla, en las condiciones estudiadas, se probará el modelo con otros hidrocarburos en otras condiciones.

Adicionalmente, en la Figura 9 se muestra la variación de la densidad de la fase líquida obtenida con el modelo. Así como el ascenso de la interfase es más rápido en el capilar cuadrado también es más fuerte el cambio en la densidad, sin embargo, la variación no excede el 5% del valor inicial, por lo que se podría trabajar el modelo con densidad constante. Esto se hizo, y las desviaciones encontradas para la posición de la interfase no se modifican en más de un 2%.

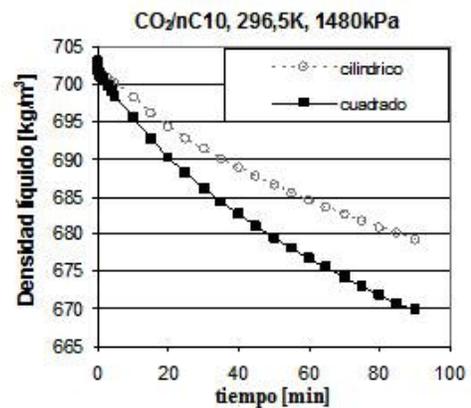


Figura 9. Densidad fase líquida vs tiempo, CO₂/nC10, T=23,5°C, P=1480 kPa

Sistema CO₂/nC7 a 1000 kPa y 25 °C

Los valores experimentales de desplazamiento de la interfase se tomaron de los ensayos realizados por De Freitas (2005). El coeficiente de difusión se determina con la ecuación 25. Los datos de entrada para el modelo se muestran en la Tabla 4.

$$D_L = [(1 - x_c)D_{Cn}^{dil}][1 + x_c(-2(0,368x_c) - 0,0642)] \quad (25)$$

Tabla 4. Datos CO₂/nC7, P=1000 kPa, T=25 °C

y_c^{sat}	w_c^{sat}	D_G/D_{CH}^{dil} [m ² /s]	ρ_G [kg/m ³]	ρ_L^{ini} (nC7 puro) [kg/m ³]
0,992	0,079	7,009.10 ⁻⁷	18,717	687,877
a)	a)	b) / 6,03.10 ⁻⁹ d)	c)	a)

a) Calculado (Polishuk *et al.* 2003). b) Calculado (Wilke & Lee, 1955). c) Calculado (Pitzer & Sterner, 1994). d) Hines & Maddox, 1987.

Los resultados se muestran en las Figuras 10 y 11. En la Figura 10 se muestran los valores experimentales del ascenso de la interfase, para ambos capilares, y se mantiene el comportamiento observado anteriormente de que el mayor desplazamiento ocurre en el capilar cuadrado. Para este capilar el modelo tiene una desviación de 8,3% respecto a los datos experimentales.

En la predicción del ascenso de la interfase en el capilar cilíndrico (Figura 10) se encontró una desviación de 6,9% respecto a los datos experimentales. En la Figura 11, se observa que para el capilar cuadrado se mantiene la tendencia de que el parámetro α siempre es menor o igual al del caso del capilar cilíndrico, aunque ahora si se obtienen valores de α negativos en ambos ensayos, lo que significa que el seno de la fase líquida de hidrocarburo en algún momento se desplaza en el sentido opuesto al CO₂, el cual tiene un flujo neto descendente. Para el caso del capilar cilíndrico esto ocurre con menor intensidad ($\alpha = -3$) que en el caso de capilar cuadrado ($\alpha = -4,3$).

Este comportamiento en el n-heptano puede explicarse con lo reportado por Garrido (2005) en un experimento de visualización, donde observó que los patrones de mezclado para n-heptano son similares tanto para el capilar cilíndrico como para el cuadrado (Figura 12), con la diferencia de que en el capilar cuadrado, las partículas se mueven mucho más rápido. Esta autora además observó que lejos de la interfase, en el capilar cilíndrico existían espacios con fluido estancado y que cerca de la interfase las partículas se movían con un impulso repentino.

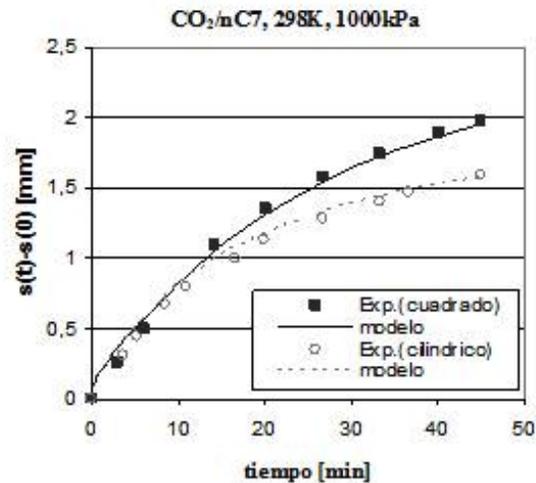


Figura 10. Ascenso interfase vs tiempo, CO₂/nC7, T=25°C, =1000kPa. (Datos experimentales de De Freitas, 2005)

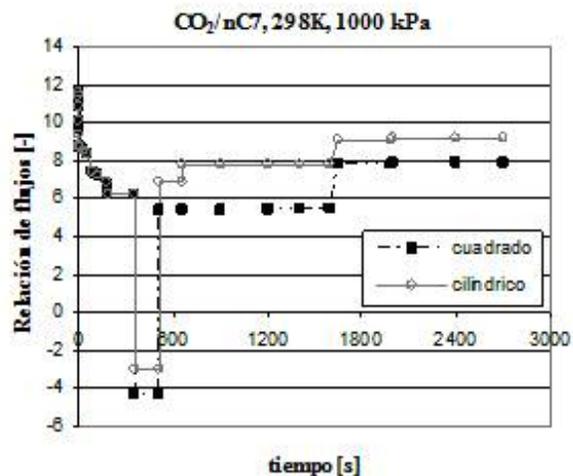


Figura 11. α vs tiempo, CO₂/nC7, T=25°C, P=1000 kPa

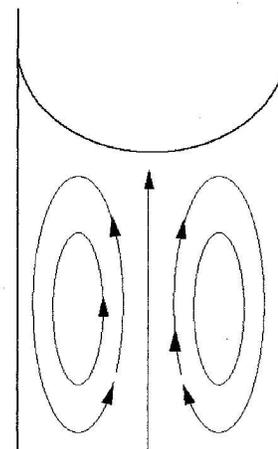


Figura 12. Patrones de flujo visualizados en difusión de CO₂/nC7, capilar cuadrado y cilíndrico, (Garrido, 2005)

Este resultado contrasta con el caso del n-decano a 1480 kPa, ya que los patrones de flujo para este hidrocarburo difieren según el capilar donde se encuentre, según López de Ramos (1993) y Aguilera (1999) (Figura13).

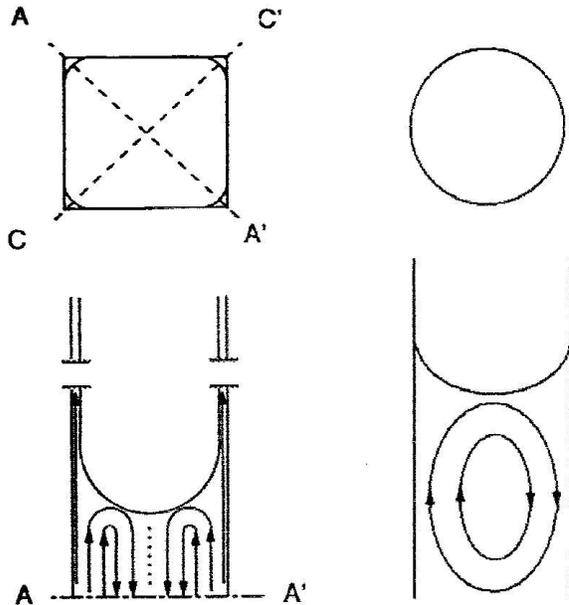


Figura 13. Líneas de corriente propuestas para capilar cuadrado (López de Ramos, 1993) y para capilar cilíndrico (Aguilera, 1999)

Si bien la geometría del capilar cuadrado favorece el mezclado por la presencia de los filamentos en las esquinas, bajo las mismas condiciones de prueba, el tamaño de la molécula también debe tener influencia en la magnitud del desplazamiento obtenido. Por ello se evalúan los sistemas de CO₂ con n-octano y n-decano, a las mismas condiciones que con n-heptano para comparar los desplazamientos de la interfase y las relaciones de flujo que se obtienen del modelo.

Sistema CO₂/nC8 a 1000 kPa y 25 °C

Los valores experimentales de desplazamiento de la interfase se tomaron de los ensayos realizados por De Freitas (2005). El coeficiente de difusión en la fase líquida se determina con la ecuación 26. Los datos de entrada para el modelo se muestran en la Tabla 5.

$$D_L = [(1 - x_c)D_{CH}^{dl}] [1 + x_c (-2(0,3527x_c) + 0,0066)] \quad (26)$$

Tabla 5. Datos CO₂/nC8, P=1000 kPa, T=25 °C

y_c^{sat}	w_c^{sat}	D_G/D_{CH}^{dl} [m ² /s]	ρ_G [kg/m ³]	ρ_L^{ini} (nC7 puro) [kg/m ³]
0,977	0,047	6,024.10 ⁻⁷	18,717	684,47
a)	a)	b) / 5,36. 10 ⁻⁹ e)	c)	d)

a) Experimental (Yun *et al.* 1995). b) Calculado (Wilke & Lee, 1955). c) Calculado (Pitzer & Sterner, 1994). d) Calculado (Polishuk *et al.* 2003). e) Calculado (Kowert *et al.* 2003)

Los resultados se muestran en las Figuras 14 y 15. En la Figura 14 se muestran los valores experimentales del ascenso de la interfase, para ambos capilares, y se observa de nuevo que el mayor desplazamiento ocurre en el capilar cuadrado. Para este capilar, el modelo tiene una desviación de 10,8% respecto a los datos experimentales. En la predicción del ascenso de la interfase en el capilar cilíndrico (Figura14) se encontró una desviación de 3% respecto a los datos experimentales.

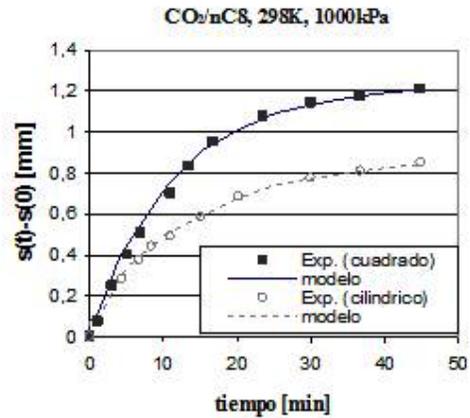


Figura 14. Ascenso interfase vs tiempo, CO₂/nC8, T=25°C, P=1000kPa. (Datos experimentales de De Freitas, 2005)

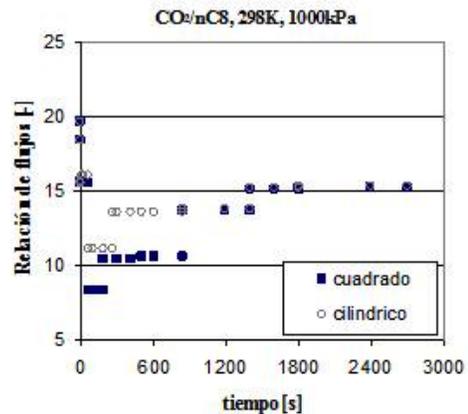


Figura 15. α vs tiempo, CO₂/nC8, T=25°C, P=1000 kPa

En la Figura 15, se observa que para el capilar cuadrado se mantiene la tendencia de que el parámetro α siempre es menor o igual al del caso del capilar cilíndrico, aunque ahora no se obtienen valores de α negativos.

Sistema CO₂/nC10 a 1000 kPa y 25 °C

Los valores experimentales de desplazamiento de la interfase se tomaron de los ensayos realizados por De Freitas (2005). El coeficiente de difusión en la fase líquida se determina con la ecuación 27. Los datos de entrada para el modelo se muestran en la tabla 6.

$$D_L = [(1 - x_c)D_{CH}^{dil}][1 + x_c(-2(0,3988x_c) + 0,1518)] \quad (27)$$

Tabla 6. Datos CO₂/nC10, P=1000 kPa, T=25 °C

y_c^{sat}	w_c^{sat}	D_G/D_{CH}^{dil} [m ² /s]	ρ_G [kg/m ³]	ρ_L^{ini} (nC7 puro) [kg/m ³]
0,997 a)	0,042 a)	8,82.10 ⁻⁷ b) / 4,13.10 ⁻⁹ e)	18,717 c)	701,726 d)

a) Experimental (Reamer & Sage, 1963). b) Calculado (Wilke & Lee, 1955). c) Calculado (Pitzer & Sterner, 1994). d) Calculado (Polishuk *et al.* 2003). e) Calculado (Kowert *et al.* 2003).

Los resultados se muestran en las Figuras 16 y 17. En la Figura 16 se muestran los valores experimentales del ascenso de la interfase, para ambos capilares, y se sigue observando que el mayor desplazamiento ocurre en el capilar cuadrado, para el cual, el modelo presenta una desviación de 3,6% respecto a los datos experimentales. En la predicción del ascenso de la interfase en el capilar cilíndrico (Figura 16) se encontró una desviación de 4,9% respecto a los datos experimentales.

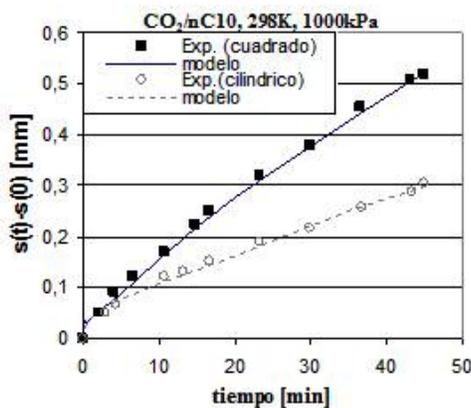


Figura 16. Ascenso interfase vs tiempo, CO₂/nC10, T=25°C, P=1000kPa. (Datos experimentales de De Freitas, 2005).

En la Figura 17, se observa que para el capilar cuadrado se mantiene la tendencia de que el parámetro α siempre es menor o igual al del caso del capilar cilíndrico, aunque ahora no se obtienen valores de α negativos y las variaciones son considerablemente menores que para las otras mezclas a la misma presión y temperatura.

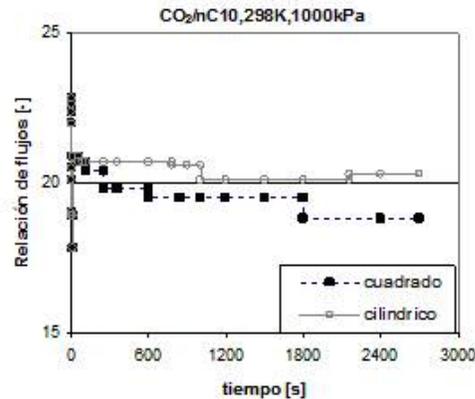


Figura 17. α vs tiempo, CO₂/nC10, T=25°C, P=1000 kPa

Se comparan los valores de α para los tres sistemas a 25°C y 1000kPa, en el capilar cuadrado (Figura 18). Para la mezcla CO₂/nC7, donde se observa más la presencia de efectos convectivos (α menores), el valor inicial de α también es menor. Esto ocurre porque lo que restringe este valor inicial de α es la concentración de saturación en la interfase, para evitar que se anule β en el denominador de la ecuación de continuidad en la fase líquida (Ec.18). En la Tabla 7 se muestra que para las mezclas a 1000 kPa, el aumento en la concentración de saturación produce valores iniciales de α menores.

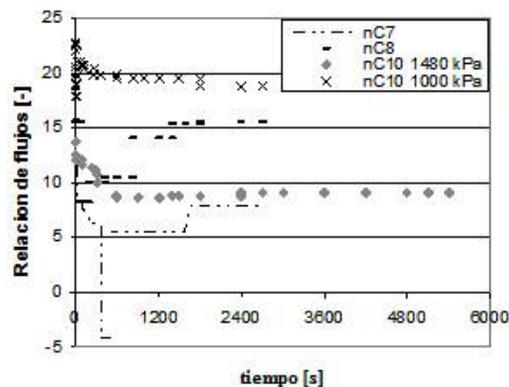


Figura 18. α vs tiempo para capilar cuadrado

Tabla 7. Límite inicial del parámetro α

Mezcla CO ₂ /	T [°C]	P [kPa]	w_C^{sat}	$\alpha_{lim} = \frac{1}{w_C^{sat}} - 1$
nC7	25	1000	0,079	11,66
nC8	25	1000	0,047	20,28
nC10	25	1000	0,042	22,81
nC10	23,5	1480	0,067	13,93

En la Tabla 7 además, se tiene la concentración de saturación para el sistema a CO₂/nC10 a 1480 kPa. Como este valor es intermedio entre los de las mezclas CO₂/nC7 y CO₂/nC8, al igual que el valor límite de α , se podría pensar que el comportamiento en el tiempo de la curva de α en el sistema a 1480 kPa debe ser intermedio también. En la Figura 18 se muestra esta comparación. Si bien las curvas tienen puntos de partida intermedios, es notorio que inicialmente el proceso es más rápido en los hidrocarburos más livianos. En el sistema CO₂/nC10 (a mayor presión) eventualmente las relaciones de flujo son menores que para el CO₂/nC8, pero se requiere mayor tiempo para que esto pase y con una mayor cantidad de CO₂ inyectado. Este comportamiento sugiere que tanto el tamaño de la molécula como la concentración de saturación son importantes en el proceso de difusión, por lo cual se requiere una adecuada representación de las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases de la mezcla estudiada.

Además, se evalúa el comportamiento del parámetro α_{esq} para cada sistema y se define la contribución de la esquina al movimiento global del hidrocarburo, a través de la relación $|\alpha_{esq}/\alpha_{cuad}|$, la cual se muestra en la figura 19. Puede observarse que en el sistema CO₂/nC7 el transporte del hidrocarburo debido a la esquina puede llegar a ser casi la mitad del hidrocarburo total desplazado, contribución que es menor en la mezcla nC8 ($|\alpha_{esq}/\alpha_{cuad}| = 0,35$) y luego en el nC10 a 1000 kPa ($|\alpha_{esq}/\alpha_{cuad}| = 0,08$). Esto ratifica que el tamaño de la molécula de hidrocarburo influye en la difusión del dióxido de carbono.

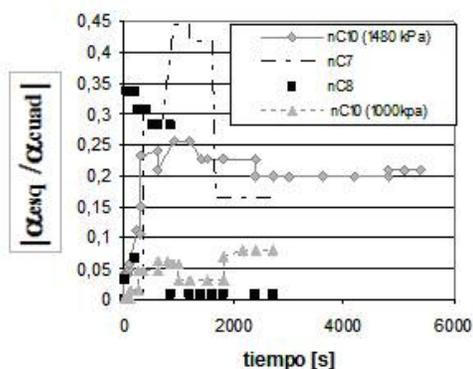


Figura 19. $|\alpha_{esq}/\alpha_{cuad}|$ vs tiempo

Además, en la Figura 19 se puede observar que en la mezcla CO₂/nC10 a mayor presión (1480 kPa), el valor de $|\alpha_{esq}/\alpha_{cuad}|$ aumenta, siendo casi el triple de lo que es para el mismo sistema a 1000 kPa, con lo que se evidencia el efecto de la composición del soluto en la mezcla (y por ende de la presión) sobre el proceso de difusión.

CONCLUSIONES

El efecto convectivo inducido por la esquina se incrementa para las cadenas de hidrocarburo más pequeñas y para las condiciones de presión y temperatura que aumenten la concentración de saturación del soluto, lo cual reduce el ángulo de contacto e incrementa la mojabilidad en el sólido. Las máximas desviaciones encontradas en la posición de la interfase en capilar cuadrado fue 10,8%, para CO₂/n-octano y de 8,3% para CO₂/n-heptano, ambas a 25°C y 1000 kPa; esta última contrasta con la desviación (33%) reportada por De Freitas (2005) para el mismo experimento, con un modelo sólo para la fase líquida, con solución analítica y sin frontera móvil.

En sistemas binarios CO₂/n-alcano con similares concentraciones de equilibrio, la mezcla con el alcano de cadena más larga tendrá relaciones de flujo (α) mayores durante el proceso de difusión y con menor variación entre el inicio y el final del proceso. Para la cadena más corta, las variaciones en la relación de flujo serán más pronunciadas y alcanzarán valores menores a los de cadena más larga. La presencia de la esquina, y su comportamiento como superficie capilar activa, se puede representar con una relación de flujos negativa ($\alpha_{esq} < 0$), lo cual significa que por la esquina se desplaza el hidrocarburo líquido en sentido opuesto al del CO₂ inyectado. Debido a esto, la relación de flujo α para el proceso de difusión en los capilares cuadrados son siempre menores que en los capilares cilíndricos.

La relación de flujos límite (α_{lim}) se determina a partir de la concentración de equilibrio de CO₂ a las condiciones de la prueba. Además, las condiciones de borde en la interfase son las concentraciones de equilibrio de CO₂. Esto hace extremadamente importante tener ecuaciones de estado apropiadas para la representación del equilibrio de fases de la mezcla.

REFERENCIAS

AGUILERA, M.E. (1999). Estudio de la transferencia de masa en regiones capilares. Tesis de Maestría no publicada, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.

- AGUILERA, M. E., CERRO, R. L., LÓPEZ DE RAMOS, A. (2002). Enhanced CO₂ diffusion in wedges. *Chem. Eng. J.* 87; pp. 31-40.
- ALLEN, J. (2003). Capillary-Driven Flow in Liquid Filaments connecting Orthogonal Channels. *Computational Fuel Cell Dynamics Workshop*, realizado en Banff, Canadá, 19-25 abril.
- BLUNT, M. & SCHER, H. (1995). Pore-level modeling of wetting. *Physical Review E*, 52 (6); pp. 6387-6403.
- CALDWELL, C. S. & BABB, A. L. (1956). Diffusion in ideal binary liquid mixtures. *J. Phys. Chem.*, 60; pp. 51-56.
- CONCUS P. & FINN, R. (1969). On the behavior of a capillary surface in a wedge. *Proceeding of the National Academy of Science*, 63; p. 262.
- DE FREITAS, A. (2005). Estudio del efecto de las esquinas en la transferencia de masa en medios porosos. Tesis de Maestría no publicada, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- DONG, M. & CHATZIS, I. (1995). The imbibition and flow of a wetting liquid along the corners of a square capillary tube. *J. of Colloid and Interface Science*, 172; pp. 278-288.
- FIRINCIOLU, T., BLUNT, M., ZHOU, D. (1999). Three-phase flow and wettability effects in triangular capillaries. *Colloids and Surfaces A*, 155; pp. 259-276.
- FUENTES, J. (1998). Estudio hidrodinámico de los filamentos: Formación y avance de los mismos. Tesis de Maestría no publicada, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- GARRIDO, A. (2005). Estudio teórico experimental de la transferencia de masa en líquidos confinados en regiones con angularidades. Tesis de Maestría no publicada, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- GROGAN, A.T., PINCZEWSKI, V.W., RUSKAUFF, G., ORR JR, F.M. (1988). Diffusion of CO₂ at reservoir conditions: models and measurements. *SPE Reservoir Engineering*. (Paper SPE 14897), pp.93-102.
- GUTIERREZ, B. (2009). Estudio teórico-experimental de flujos bifásicos gas-líquido en medios porosos. Tesis Doctoral, Universidad Simón Bolívar.
- HINES, A. & MADDOX, R. (1987). *Transferencia de Masa: Fundamentos y Aplicaciones*. Prentice Hall.
- ILLINGWORTH, T. C. & GOLOSNOY, I. O. (2005). Numerical solutions of diffusion-controlled moving boundary problems which conserve solute. *Journal of Computational Physics*. 209 (1); pp. 207-225.
- ISKANDAR, R., PELLEGRINO, G., MEZA, G. (1997). Determinación experimental del coeficiente de difusividad de líquido para el sistema n-decano-CO₂ mediante la visualización de interfases móviles. Tesis de Grado, Universidad Simón Bolívar.
- KOWERT, B., SOBUSH, K., FUQUA, C., MAPES, C., JONES, J., ZAHM, J. (2003). Size-Dependent diffusion in the n-alkanes. *J. Phys. Chem. A*. 107 (24); pp. 4790-4795.
- LAKE, L. (1989). *Enhanced Oil Recovery*. New Jersey, Prentice Hall.
- LENORMAND, R. & ZARCONE, C. (1984). Role of roughness and edges during imbibition in square capillaries. Paper SPE 13264, presented at the 59th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Houston, Texas, Sept. pp. 16-19.
- LIAO, Q. & ZHAO, T.S. (2003). Modeling of Taylor bubble rising in a vertical mini noncircular channel filled with a stagnant liquid. *International Journal of Multiphase Flow*, 29; pp. 411-434.
- LÓPEZ DE RAMOS, A. (1993). Capillary enhanced diffusion of CO₂ in porous media. Ph.D. Dissertation, University of Tulsa.
- MANRIQUE, E., RANSON, A., ALVARADO, V. (2003). Perspectives of CO₂ injection in Venezuela. 24th Annual Workshop & Symposium, IEA Collaborative Project on EOR, Regina, Saskatchewan, Canadá, Sept. 7-10.
- MORITIS, G. (2010). CO₂ miscible, steam dominate enhanced oil recovery processes. *Oil and Gas Journal*, Apr. 19; pp. 36-41.
- NGUYEN, V. H., SHEPPARD, A.P., KNACKSTEDT, M.A., PINCZEWSKI, W.V. (2004). A Dynamic Network Model for film flow and snap-off in imbibition displacements. 8th International Symposium on Reservoir Wettability, Rice University, Houston, TX USA, 16-18 mayo.

- PARK, C-S., BAEK, S-Y., LEE, K-J., WOO KIM, S. (2003). Two-phase flow in a gas-injected capillary tube. *Advances in Polymer Technology*, 22; pp. 320-328.
- PATRICK, R. JR., KLINDERA, T., CRYNES, L.L., CERRO, R.L., ABRAHAM, M.A. (2004). Residence time distribution in three-phase monolith reactor. *AIChE Journal*, 41; pp. 649-657.
- PATZEK, T.W. & KRISTENSEN, J.G. (2001a). Shape factor and hydraulic conductance in noncircular capillaries I: One-Phase creeping flow. *J. of Colloid and Interface Science*, 236; pp. 295-304.
- PATZEK, T.W. & KRISTENSEN, J.G. (2001b). Shape factor and hydraulic conductance in noncircular capillaries II: Two-Phase creeping flow. *J. of Colloid and Interface Science*, 236; pp. 305-317.
- PÉREZ-CASTILLA, B, TOVAR, J., DE FREITAS, A., LOPEZ DE RAMOS, A. (2004). Liquid bridge rupture high speed visualization. 16th International Congress of Chemical and Process Engineering: CHISA 2004. Praga, República Checa, Agosto.
- PERRY, R. & GREEN, D. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 8th edition.
- PITZER, K. S. & STERNER, S.M. (1994). Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *J.Chem.Phys.*, 101 (4); pp. 3111-3116.
- POLISHUK, I., WISNIAK, J., SEGURA, H. (2003). Estimation of liquid-liquid-vapor equilibria using predictive EOS models. 1. Carbon Dioxide-n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, 107; pp. 1864-1874.
- PRAT, M. (2007). On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50, pp. 1455- 1468.
- RANSOHOFF, T.C. & RADKE, C.J. (1988). Laminar flow of a wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore. *J. of Colloid and Interface Science*, 121 (2); pp. 392-402.
- REAMER, H. & SAGE, B. (1963). Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-decane-CO₂ system. *J. Chem. Eng. Data*, 8, pp. 508-513.
- SIMMONS, M., WONG, D., TRAVERS, P., ROTHWELL, J. (2003). Bubble behaviour in three phase capillary microreactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1; A30.
- SOHRABI, M., DANESH, A., TEHRANI, D., JAMIOLAHMADY, M. (2008). Microscopic mechanisms of oil recovery by near-miscible gas injection. *Transp. Porous Med.*, 72; pp. 351-367.
- SU, S-K. & LAI, C-L. (2004). Interfacial shear-stress effects on transient capillary wedge flow. *Physics of Fluids*, vol.16 (6), pp. 2033-2043.
- TULLER, M. & OR, D. (2002). Unsaturated hydraulic conductivity of structured porous media: A review of liquid configuration-based models. *Vadose Zone Journal*, 1; pp. 14-37.
- WELTY, J., WICKS, C., WILSON, R. (2002). *Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*. Limusa-Wiley, 2ª edición.
- WILKE, C.R. & LEE, C.Y. (1955). Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Ind.Eng.Chem.*, 47 (6); pp. 1253-1257.
- YADALI, J. B., AHMADLOO, F., KHARRAT, R. (2010a). The effect of pore throat size and injection flowrate on the determination and sensitivity of different capillary number values at high-capillary-number flow in porous media. *Fluid Dyn. Res.*, 42; 055505.
- YADALI J. B., KHARRAT, R., ASGHARI, K. (2010b). Pore-scale events in drainage process through porous media under high-and-low interfacial tension flow conditions. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 75; pp. 223-233.
- YELLING, W. & METCALF, R. (1979). Determination and Prediction of CO₂ Minimum Miscibility Pressure. Paper SPE p.7477.
- YUN, Z., SHI, M., SHI. J. (1995). High pressure vapor-liquid phase equilibria for carbon dioxide- n-octane and carbon dioxide- n-nonane. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 9; pp. 396-399.
- ZABALA, D., NIETO-DRAGHI, C., DE HEMPTINNE, J-C, LÓPEZ DE RAMOS, A. L. (2008). Diffusion coefficients in CO₂/n-Alkane binary liquid mixtures by molecular simulation. *J. Phys.Chem.B*. 112 (51); pp. 16610-16618.

ZABALA, D. (2012). Modelo de difusión de CO₂ en hidrocarburos confinados en tubos capilares cuadrados. Tesis Doctoral, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.

ZHOU, D., BLUNT, M., ORR, F.JR. (1997). Hydrocarbon drainage along corners of noncircular capillaries. J. of Colloid and Interface Science, 187; pp. 11-21.