

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSION	1	VIGENCIA	2014	PAGINA	1 de 1

Neiva, 22 de mayo de 2015

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

_____ María Angélica García Giraldo _____, con C.C. No. _____ 1075269315 _____,

_____ Álvaro Andrés Rodríguez Montoya _____, con C.C. No. _____ 1075264953 _____,

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado titulado Modelo y predicción de depositación de parafinas en líneas de flujo presentado y aprobado en el año 2015 como requisito para optar al título de Ingeniero(a) de petróleos; autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE: María Angélica García

EL AUTOR/ESTUDIANTE: Álvaro Andrés Rodríguez

Firma: _____ 1075269315 _____

Firma: _____ _____

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 3

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Modelo y predicción de deposición de parafinas en líneas de flujo.

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
García Giraldo	María Angélica
Rodríguez Montoya	Álvaro Andrés

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Sepúlveda Gaona	Jairo Antonio

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero(a) de petróleos.

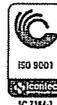
FACULTAD: Ingeniería.

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería de petróleos.

CIUDAD: Neiva **AÑO DE PRESENTACIÓN:** 2015 **NÚMERO DE PÁGINAS:** 92

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías ___ Grabaciones en discos ___ Ilustraciones en general ___ Grabados ___
 Láminas ___ Litografías ___ Mapas ___ Música impresa ___ Planos ___ Retratos ___ Sin ilustraciones ___ Tablas
 o Cuadros

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CODIGO	AP-BIB-FO-07	VERSION	1	VIGENCIA	2014	PAGINA	2 de 3

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: Ninguno.

MATERIAL ANEXO: Documento en Excel con el programa "AMWAX".

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. <u>Residuos orgánicos</u>	<u>Organic Waste</u>	6. <u>Difusión molecular</u>	<u>Molecular diffusion</u>
2. <u>Depositación</u>	<u>Deposition</u>	7. <u>Daño</u>	<u>Skin</u>
3. <u>Taponamiento</u>	<u>Plugging</u>	8. <u>WAT</u>	<u>WAT</u>
4. <u>Tratamiento</u>	<u>Treatment</u>	9. <u>Ceras</u>	<u>Waxes</u>
5. <u>Modelo</u>	<u>Model</u>	10. <u>Tuberías</u>	<u>Pipelines</u>

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

Cuando se comienza a extraer el crudo del subsuelo y éste pasa por diferentes líneas de flujo, es común, que deje residuos orgánicos a su paso, tales como las parafinas. Estos depósitos ocasionan diferentes problemas en la industria, obligando a que periódicamente se realicen tratamientos preventivos, predictivos y correctivos. En la actualidad, este problema es manejado mediante raspados y tratamientos químicos, entre los cuales, se encuentran disponibles solventes, modificadores, dispersantes y surfactantes. Todo lo anterior reúne costos operacionales elevados, más aún, cuando no se conoce con exactitud la ubicación y severidad del daño de éstos depósitos orgánicos. Es así, que la falta de predicción efectiva ante el taponamiento de líneas de flujo por depositación de parafinas se convierte en un problema económico y operacional para su tratamiento y regulación de la producción.

En este trabajo se desarrolló un modelo cuantitativo dinámico, que integra los diferentes mecanismos que gobiernan la depositación de parafinas, con el fin de pronosticar la ubicación aproximada del taponamiento en tiempo real, y su espesor después de que la temperatura esté por debajo del WAT (temperatura de aparición de depósitos de parafinas). Para esto se verificó, y actualizó un modelo matemático propuesto por diferentes autores, basado en la difusión molecular como mecanismo primario de depositación, y así, se realizaron las modificaciones pertinentes a partir de los resultados simulados con un programa demo producto de otras investigaciones.

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS					  	
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3

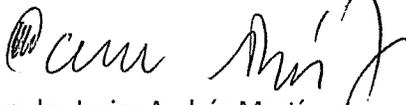
ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

Once you start to pull out the crude from the reservoir and when these goes through different flow lines, it is common to leave some organic remains to its path, such as waxes. Those depositions causes different problems to the industry, which there are some obligatory preventive, predictive and corrective procedures to follow. In the industry, those problems are managed by pigging and chemical treatments, some of them are solvents, modifiers, dispersants and surfactants. All those previous procedures gather highly operational expenses, even more, when the location and the damage of those organic depositions are unknown. So as the lack of effective prediction facing the plugging of the flow lines through depositions of wax becomes an economical and operational problem for this treatment and regulation of production.

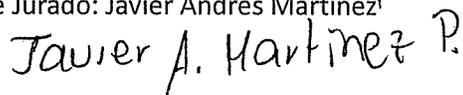
In this work, it was developed a quantitative model that fit in with the different mechanism which rules the wax deposition, with the purpose of foretell the approximate location of the plugging in real time and his thickness after the temperature is below of WAT (temperature which appears the wax depositions). For this, it was verified, improved and updated a mathematical model propose for several authors, based in the diffusion molecular as primary mechanism of deposition, in order to do relevant modifications through the simulated results from others research, giving an improved functional software in the field that make easier the preventive procedure of those problems.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado: Carmen Pinzón Torres

Firma: 

Nombre Jurado: Javier Andrés Martínez

Firma: 

Nombre Jurado: Carmen Pinzón Torres

Firma: 

**MODELO Y PREDICCIÓN DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN LÍNEAS DE
FLUJO**

**ÁLVARO ANDRÉS RODRÍGUEZ MONTOYA
MARÍA ANGÉLICA GARCÍA GIRALDO**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2015**

**MODELO Y PREDICCIÓN DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN LÍNEAS DE
FLUJO**

ÁLVARO ANDRÉS RODRÍGUEZ MONTOYA

MARÍA ANGÉLICA GARCÍA GIRALDO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
ingeniero de Petróleos**

Director

Msc. Jairo Antonio Sepúlveda Gaona

Ingeniero de petróleos

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA

2015

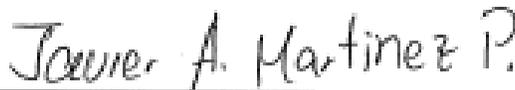
Nota de Aceptación



JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA
Director del proyecto



Firma del jurado
CARMEN PINZÓN TORRES.



Firma del jurado
JAVIER ANDRÉS MARTINEZ PEREZ.

Neiva, Mayo de 2015

Quiero dedicar este logro profesional a mi familia, todos fueron muy importantes en el cumplimiento de este sueño. A mi abuelo Pedro (QEPD), quien anhelaba verme recibiendo el título de ingeniera, y fue un apoyo incondicional en sus últimos años de vida. A mi tío Juan Carlos, quien fue como un segundo padre, siempre dispuesto a luchar por todo lo que necesite durante estos cinco años. A mis padres Alba Luz y José Orlando quienes me brindaron un amor incondicional. A mi abuela Miryam, mi segunda madre y mejor amiga. A mi compañero de tesis, Álvaro Andrés, por su paciencia, apoyo, comprensión, y trabajo en equipo en este proyecto.

María Angélica García Giraldo

Con todo mi cariño y mi amor para las personas que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento, Heidi y Lucio. Como un padre siempre te he visto y como una madre también, gracias a sus sabiduría influyeron en mí la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, es para ustedes esta tesis en agradecimiento por todo su amor, Hernán y Ramona. A mi compañera de tesis María Angélica, por su constancia, responsabilidad e inteligencia que hicieron de esta tesis una realidad. A mi hermano Diego, a todos mis tíos y a todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis. ¡Gracias a ustedes!

Álvaro Andrés Rodríguez Montoya

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a todas las personas que ayudaron a desarrollar esta investigación y proyecto. A nuestro profesor y director de Msc. JAIRO ANTONIO SEPULVEDA GAONA, por su apoyo y confianza en nuestro trabajo, su capacidad para guiar nuestras ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en la formación como investigadores.

Al Phd. KOSTA JHON LEONTARITIS, quien gentilmente nos brindó la herramienta con la cual pudimos culminar esta investigación y trabajo de grado.

Al grupo de investigación "COFA" por disponer para nosotros proyectos realizados anteriormente para su mejoramiento y optimización del nuestro.

La Universidad Surcolombiana por ser nuestra alma mater.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. PARAFINAS.....	18
1.1. DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS	20
1.1.1 Factores que controlan la precipitación de parafinas:.....	22
1.2. MECANISMOS DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS	24
1.2.1. Difusión molecular.....	25
1.2.2. Dispersión de corte	26
1.2.3. Difusión browniana.....	26
1.2.4. Asentamiento por gravedad.....	27
1.2.5. Desprendimiento de las parafinas	28
2. SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PERFILES TÉRMICOS	29
2.1. DIFERENCIAS FINITAS.....	30
.....	30
2.2. PRINCIPIOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	34
3. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO	39
3.1. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	39
3.2. EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	45
4. DESARROLLO DEL MODELO	48
4.1. CÁLCULO DE LA FRACCIÓN EN PESO DE CERA DEPOSITADA A LO LARGO DE LA TUBERÍA.....	56
5. VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	60
6. CONCLUSIONES.....	75
7. RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFIA.....	78
APÉNDICE I.....	80
APÉNDICE II.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS

ALFABETO LATINO

- a_m : Parámetro en el modelo de densidad del crudo $\left(\frac{Kg}{m^3 K}\right)$
- a_w : Parámetro en el modelo de densidad de la cera $\left(\frac{Kg}{m^3 K}\right)$
- Cp_i^L : Capacidad calorífica a presión constante del componente i en la fase líquida $\left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$
- Cp_i^S : Capacidad calorífica a presión constante del componente i en la fase sólida $\left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$
- ΔCp_i : Diferencia de la capacidad calorífica del componente i entre la fase líquida y sólida $\left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$
- D_m : Constante de difusión $\left(\frac{m}{s^2}\right)$ o $\left(\frac{cm}{s^2}\right)$
- f_i^L : Fugacidad del componente i en fase líquida
- f_i^S : Fugacidad del componente i en la fase sólida
- f_i^o : Fugacidad del componente i en el estado estándar
- h : Espesor de la cera depositada (m)
- ΔH_f : Calor de fusión $\left(\frac{J}{mol}\right)$
- ΔH_v : Calor de Vaporización $\left(\frac{Cal}{mol}\right)$
- J : Flujo másico de cera depositada $\left(\frac{Kg}{s \cdot m^2}\right)$
- k_b : Conductividad térmica de la mezcla $\left(\frac{w}{m \cdot K}\right)$
- k_{cas} : Conductividad térmica de la tubería de revestimiento $\left(\frac{w}{m \cdot K}\right)$

- k_{wall} : Conductividad térmica de la tubería de producción $\left(\frac{w}{m \cdot K}\right)$
- k_s : Conductividad térmica del gel depositado $\left(\frac{w}{m \cdot K}\right)$
- k_{cem} : Conductividad térmica del cemento $\left(\frac{w}{m \cdot K}\right)$
- K : Índice de consistencia
- K_i^{LV} : Constante de equilibrio de las fases líquido-vapor
- K_i^{SL} : Constante de equilibrio de las fases líquido – sólido
- K_{ij} : Parámetro de interacción binaria
- L : Longitud de la tubería (m)
- L_x : Número de moles en la fase líquida por moles de la mezcla
- L_s : Número de moles en la fase sólida por moles de la mezcla
- m_w : Cantidad de cera depositada por m^2 de pared limpio en un tiempo de medida determinado $\left(Kg / m^2\right)$
- MW_i : Peso molecular del componente i $\left(\frac{Kg}{Kmol}\right)$
- n_L : Número de moles en la fase líquida de toda la mezcla.
- n_v : Número de moles en la fase vapor de toda la mezcla.
- n : Número de moles totales de la mezcla.
- P_c : Presión crítica (*Pascal*)
- P : Presión del sistema (*Pascal*)
- q : Flujo de calor por unidad de área $\left(\frac{watt}{m^2}\right)$
- R : Constante universal de los gases $\left(10.7318 \frac{ft^3 psi}{lbmol \cdot R}\right)$ y $\left(1.9872 \frac{Cal}{K \cdot gmol}\right)$

R_o	:	Radio interior de la tubería limpia (m)
Re	:	Número de Reynolds
R_w	:	Radio efectivo de flujo después de empezar la depositación (m)
s_i	:	Fracción molar del componente i en la fase sólida
SG	:	Gravedad específica del componente i
t	:	Tiempo (seg)
T	:	Temperatura del sistema (K)
TB	:	Temperatura de ebullición (K)
T_c	:	Temperatura crítica (K)
T_i^f	:	Temperatura de fusión del componente i (K)
T_o	:	Temperatura de entrada a la tubería (K)
T_r	:	Temperatura reducida
T_i^{tr}	:	Temperatura de transición del componente (K)
U	:	Coeficiente de transferencia de calor (W/m^2K)
v	:	Velocidad promedio axial (m/hr)
v_{max}	:	Máxima velocidad axial (m/s)
V_i	:	Volumen molar del componente i ($\frac{cm^3}{mol}$)
V_c	:	Volumen crítico ($\frac{cm^3}{mol}$)
WAT	:	Temperatura de aparición de cristales parafínicos (K)
x_i	:	Fracción molar del componente i en la fase líquida

y_i	:	Fracción molar del componente i en la fase gaseosa
z_i	:	Fracción molar del componente i en la mezcla
z	:	Distancia desde la entrada del tubo (m)
Z	:	Factor de compresibilidad
Z_c	:	Factor de compresibilidad crítico

ALFABETO GRIEGO

α	:	Difusividad térmica (m^2 / seg)
α_t	:	Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})
θ	:	L_s / L_x
β	:	Temperatura adimensional.
ϕ	:	Distancia adimensional
γ	:	Radio adimensional
μ	:	Viscosidad dinámica ($Pascal * seg$)
ρ_m	:	Densidad de la mezcla (Kg / m^3)
ρ_w	:	Densidad de la parafina sólida depositada (Kg / m^3)
δ_i^L	:	Parámetro de solubilidad del componente i en la fase líquida $\left(\frac{J}{m^3}\right)^{0.5}$
δ_i^S	:	Parámetro de solubilidad del componente i en la fase sólida $\left(\frac{J}{m^3}\right)^{0.5}$
$\bar{\delta}^L$:	Parámetro de solubilidad promedio de la fase líquida $\left(\frac{J}{m^3}\right)^{0.5}$
$\bar{\delta}^S$:	Parámetro de solubilidad promedio de la fase sólida $\left(\frac{J}{m^3}\right)^{0.5}$

σ	:	Función adimensional de peso
Φ_L	:	Fracción en volumen de la fase líquida
Φ_S	:	Fracción en volumen de la fase sólida
ϕ_i	:	Coeficiente de fugacidad del componente i
ω	:	Factor acéntrico / función adimensional de peso
γ_i^L	:	Coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida
γ_i^S	:	Coeficiente de actividad del componente i en la fase sólida

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. – Envolverte de Presión-temperatura para la precipitación de parafinas.	19
Figura 2. – Gráficas de Presión y temperatura vs solubilidad.....	23
Figura 3. – Porcentaje de depositación de la fase sólida en función de la temperatura.....	25
Figura 4. – Ratas de depositación de cristales sólidos de parafinas debido al asentamiento por gravedad.	28
Figura 5. – Dominio computacional para el modelo	29
Figura 6. - Diagrama diferencia finita progresiva, regresiva y central	30
Figura 7. - Patron de flujo según los perfiles de velocidad.....	31
Figura 8. - Esquema divisiones concéntricas para el modelo (a) cuando el fluido pasa por una tubería de producción antes de cabeza de pozo. (b) cuando el fluido es transportado por líneas de flujo en superficie.....	35
Figura 9. – Representación análoga del sistema térmico a analizar.....	36
Figura 10. - . Vista frontal de una tubería con un depósito de cera.....	58
Figura 11. - . Diagrama de flujo del procedimiento a seguir para el desarrollo de los cálculos del modelo	60
Figura 12. – a. Perfil de temperatura generado por el programa "AMWAX". b. Perfil de temperatura generado por el programa demo de Kosta Leontaritis.....	63
Figura 13. – a. Relación del porcentaje molar de cada fase a lo largo de la tubería calculado por el programa "AMWAX". b. Relación del porcentaje molar de cada fase a lo largo de la tubería calculado por el programa demo de Kosta Leontaritis.	65
Figura 14. – a. Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería obtenido por el programa "AMWAX" a diferentes tiempos. b. Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería obtenido por el programa demo de Kosta Leontaritis a diferentes tiempos.	66
Figura 15. – . Perfil de densidad de la parafina depositada vs longitud, 920 hr.	67
Figura 16. – . Perfil de la cantidad de parafina depositada a lo largo del tiempo...	68

Figura 17. – . Perfil del radio de flujo neto a lo largo de la tubería, 920 hr.....	68
Figura 18. – . Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería.	69
Figura 19. – . Porcentaje molar fase solida a lo largo de la tubería para un tiempo de 920 hr.....	70
Figura 20. – . Porcentaje molar fase sólida a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.....	72
Figura 21. – . Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.	72
Figura 22. – . Porcentaje molar fase vapor a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.....	73
Figura 23. – . Porcentaje molar fase Líquida a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.....	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Soluciones por diferencias finitas.....	31
Tabla 2. Correlaciones para convección forzada, flujo interno cilindro circular	36
Tabla 3. Métodos para estimar la difusividad.....	53
Tabla 4. Composición y propiedades críticas aceite 1	61
Tabla 5. Datos de entrada al programa	62
Tabla 6. Condiciones validación 2	69
Tabla 7. Composición de los aceites para la validación 3.....	70

TÍTULO: MODELO Y PREDICCIÓN DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN LÍNEAS DE FLUJO.

AUTORES: ÁLVARO ANDRÉS RODRÍGUEZ MONTOYA

MARÍA ANGÉLICA GARCÍA GIRALDO

PALABRAS CLAVES: Precipitación de parafinas, modelos matemáticos, difusión molecular, WAT, mecanismos de depositación

RESUMEN

Cuando se comienza a extraer el crudo del subsuelo (proceso conocido como producción) y éste pasa por diferentes líneas de flujo, es común, que deje residuos orgánicos a su paso, tales como las parafinas. Estos depósitos causan diferentes problemas en la industria, obligando a que periódicamente se realicen tratamientos preventivos, predictivos y correctivos. En la industria, este problema es manejado mediante raspados y tratamientos químicos, entre los cuales, se encuentran disponibles solventes, modificadores, dispersantes y surfactantes. Todo lo anterior reúne costos operacionales elevados, más aún, cuando no se conoce con exactitud la ubicación y severidad del daño de éstos depósitos orgánicos. Es así, que la falta de predicción efectiva ante el taponamiento de líneas de flujo por depositación de parafinas se convierte en un problema económico y operacional para su tratamiento y regulación de la producción.

En este proyecto de grado se desarrolló un modelo cuantitativo dinámico, que integra los diferentes mecanismos que gobiernan la depositación de parafinas, con el fin de pronosticar la ubicación aproximada del taponamiento en tiempo real, y su espesor después de que la temperatura esté por debajo del WAT (temperatura de aparición de depósitos de parafinas). Para esto se verificó, y actualizó un modelo matemático propuesto por diferentes autores, basado en la difusión molecular como mecanismo primario de depositación, y así, se realizaron las modificaciones pertinentes a partir de los resultados simulados con un programa demo producto de otras investigaciones.

Diferentes montajes experimentales se han diseñado para simular el comportamiento en campo de la depositación de sólidos orgánicos, esto lo realizan bombeando crudo parafínico con un gradiente de temperatura alto a diferentes tasas de flujo, con el fin de inducir el taponamiento de la tubería por parafinas. A partir de estos resultados documentados científicamente, se evaluaron diferentes propiedades del crudo, y se llegó a un conjunto de datos que permitieron cuantificar el flujo másico y espesor de los depósitos a lo largo de la tubería, quienes fueron comparados con los resultados obtenidos con el modelo matemático.

TITLE: MODEL AND PREDICTION OF WAX DEPOSITION IN FLOW LINES.

AUTHORS: ÁLVARO ANDRÉS RODRÍGUEZ MONTOYA

MARÍA ANGÉLICA GARCÍA GIRALDO

KEY WORDS: Wax deposition, mathematical models, molecular diffusion, WAT, deposition mechanism

ABSTRACT

Once you start to pull out the crude from the reservoir (process known as Production) and when these goes through different flow lines, it is common to leave some organic remains to its path, such as waxes. Those depositions causes different problems to the industry, which there are some obligatory preventive, predictive and corrective procedures to follow. In the industry, those problems are managed by pigging and chemical treatments, some of them are solvents, modifiers, dispersants and surfactants. All those previous procedures gather highly operational expenses, even more, when the location and the damage of those organic depositions are unknown. So as the lack of effective prediction facing the plugging of the flow lines through depositions of wax becomes an economical and operational problem for this treatment and regulation of production.

In this academic design, it was developed a quantitative model that fit in with the different mechanism which rules the wax deposition, with the purpose of foretell the approximate location of the plugging in real time and his thickness after the temperature is below of WAT (temperature which appears the wax depositions). For this, it was verified, improved and updated a mathematical model propose for several authors, based in the diffusion molecular as primary mechanism of deposition, in order to do relevant modifications through the simulated results from others research, giving an improved functional software in the field that make easier the preventive procedure of those problems.

Different experimental assemblies were designed to simulate situations of trap in fields. These experimental assemblies will be made by pumping waxy crudes with a high gradient of temperature in different flow rates, in order to induce the plugging of organic deposits through the pipes.

According to this, it was evaluated the different properties of the crude, in order to gather some data that allowed quantify the mass flow and the thickness of the depositions of the pipes that would be compare to the data results giving by the mathematical model.

INTRODUCCIÓN

El taponamiento de tuberías por depósitos de parafinas, origina una serie de complicaciones que al no ser manejadas generan gastos innecesarios de mitigación y costos elevados de producción. En la facultad de Ingeniería se ha estudiado el comportamiento de diferentes residuos orgánicos que afectan considerablemente la producción de hidrocarburos. Dichos estudios permitieron conocer parámetros importantes en esta área y ayudaron a establecer modelos que determinan el daño a la formación o que calculan variables termodinámicas a partir de ecuaciones de estado y correlaciones. Sin embargo, los estudios anteriores atacan condiciones ideales en donde los parámetros o variables se mantienen constantes con el tiempo. Así, se hace indispensable retomar ésta búsqueda, de tal forma que se aporte científicamente con un modelo que se retroalimente y simule el comportamiento de dichos sólidos orgánicos a medida que las condiciones del pozo varíen.

El uso de un modelo matemático en la búsqueda de métodos preventivos de tratamientos para la depositación de parafinas, conlleva a la constante creación y actualización de nuevas herramientas que optimicen los resultados obtenidos. En este trabajo de grado se desarrollará un modelo matemático que integre los diferentes mecanismos de depositación de ceras, basado en la investigación de diversos autores, con el fin de pronosticar la ubicación y espesor de los cristales precipitados, así como los perfiles de todas las propiedades que dependan de la temperatura a lo largo de las líneas de flujo.

1. PARAFINAS

Las parafinas son hidrocarburos con fórmulas $C_{18}H_{38}$ a $C_{71}H_{144}$, usualmente de cadenas lineales (normales) aunque también de cadena ramificada separables de la matriz del crudo por enfriamiento. Sus depósitos están usualmente asociados a asfaltenos, arena, óxidos, sulfuros e incrustaciones.

La localización de los depósitos depende del punto de nube (cloudpoint) del crudo, la superficie de adherencia y la magnitud de la pérdida de livianos por caída de presión. Cuando el petróleo del reservorio fluye hacia la cara del pozo, su presión cae y, si el petróleo está saturado con gas, esta caída de presión causa la liberación del gas. Debido a que el gas en solución actúa como solvente de las ceras (parafinas), la pérdida de aquel hace la precipitación de las parafinas más factible.

La razón por la que precipitación de parafinas no necesariamente conducen a la depositación es que los cristales de cera individuales tienden a dispersarse en el fluido en lugar de depositarlo en una superficie. Si el número de cristales de cera se vuelve lo suficientemente grande o si están presentes otros materiales de nucleación tales como asfaltenos, finos de formación, arcilla, o productos de corrosión, los cristales pueden aglomerarse en partículas más grandes. Estas partículas más grandes pueden entonces separarse del fluido y formar depósitos sólidos.

La viscosidad de un crudo aumenta sustancialmente por la presencia de parafinas por debajo del punto o temperatura de nube, y ese aumento se hace más significativo en el entorno de la temperatura de fluidez o "pourpoint". En esa región, la pendiente viscosidad - temperatura, usualmente presenta, en un crudo parafínico uno o dos quiebres. Reológicamente el comportamiento pasa de newtoniano a no newtoniano - usualmente pseudoplástico. ARIZA LEON, Emiliano (19).

La viscosidad de un crudo parafínico depende de la viscosidad de la fase (parafinas inferiores a C12- y otras series) y del estado de agregación de los cristales de parafinas disueltos en la fase continua del crudo. El estado de agregación de los cristales de parafinas depende del gas presente, la historia térmica del crudo, y, el efecto mecánico del flujo al que son expuestos. La velocidad con que se enfría un crudo parafínico entre el CP (cloudpoint) y el PP (pourpoint) afecta el tamaño y orientación de los agregados de parafina insolubles cuya constitución es lo que altera la viscosidad.

En la figura 1 se ilustrará cómo se comportan las fases de un crudo parafínico en un diagrama de presión vs temperatura, para entender su comportamiento a lo largo de su recorrido en el yacimiento y en las líneas de flujo.

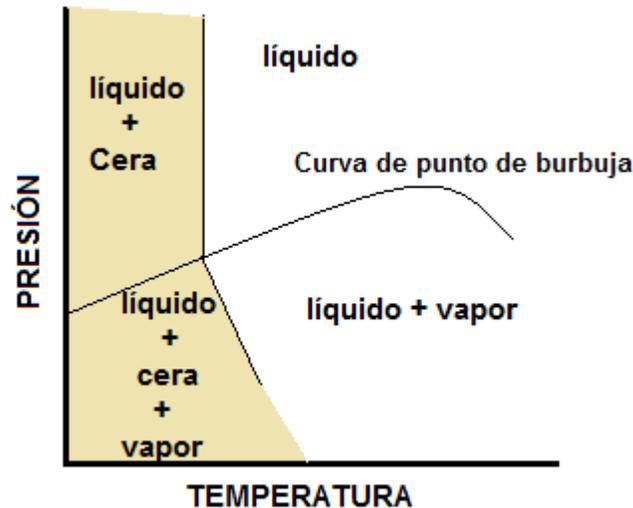


Figura 1. – Envoltente de Presión-temperatura para la precipitación de parafinas.

Como se puede observar la formación de depósitos parafínicos es influenciado en gran manera por la temperatura más que por la presión, lo que difiere con los asfaltenos. Aunque durante el recorrido del crudo desde el yacimiento hasta superficie, la caída de temperatura no decrece abruptamente, es necesario determinar las variaciones térmicas que se desarrollan. A partir de esto es necesario destacar algunos conceptos básicos concernientes a la temperatura:

- Cloud point: El punto de nube es la temperatura a la cual comienza la separación de parafinas; a temperaturas muy bajas la solubilidad de los cristales disminuye favoreciendo su precipitación. Estudios de crudos parafínicos, permiten determinar la temperatura en descenso la WAT (Wax Aparition Temperature) y con la temperatura en ascenso la WDT (Wax Dissolution Temperature) en la transición sólido - líquido y líquido - sólido respectivamente.
- Pourpoint: El punto de fluidez de un crudo es la temperatura más baja a la cual el petróleo fluirá, bajo determinadas condiciones. La falla a fluir puede ser atribuida a la formación de parafina sólida en la masa de petróleo pero también puede ser debida al efecto de la viscosidad en crudos muy viscosos. Los "pourpoints" pueden ser influenciados por la historia térmica

de la muestra. La formación de parafina sólida se debe al carácter cristizable de algunos grupos predominantes en la composición del crudo. La temperatura más alta de cristalización se observa para los hidrocarburos con estructuras moleculares simétricas (parafinas normales), compuestos predominantes en la mayoría de los crudos. Otros compuestos como los cicloalcanos y los alcanos fuertemente ramificados y los homólogos del naftalenos no cristalizan, se hacen amorfos aunque obviamente solidifican pero a menor temperatura (temperatura vítrea).

El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse, depende de la velocidad de la formación de los centros de cristalización y del crecimiento de los cristales. Cuanto más baja sea la temperatura, tanto mayor será la velocidad de formación de los centros de cristalización pero menor la velocidad de crecimiento de los cristales. Esta es la razón por la cual a temperaturas relativamente altas se forma un pequeño número de cristales grandes y a baja temperatura gran cantidad de pequeños.

1.1. DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS

La reducción de temperatura es la causa más común de depositación de parafinas debido a que la solubilidad en el crudo decrece conforme la temperatura disminuye. Algunas de las causas más comunes dentro de los sistemas de producción son:

- El gas disuelto es liberado por la despresurización, dejando de actuar como solvente de la cera en el crudo facilitando su precipitación.
- Transferencia del fluido hacia facilidades de superficie con bajas temperaturas.
- La inyección de agua o de otros fluidos a temperaturas por debajo de la temperatura de yacimiento.
- El uso de Sistemas de levantamiento como gas lift que a pesar de inyectar gas a la línea de producción favoreciendo la solubilidad, éste se inyecta a muy bajas temperaturas provocando un enfriamiento del fluido.

Los cambios de presión usualmente tienen poco efecto en la temperatura de precipitación de parafinas; sin embargo, cambios en la composición del fluido original en equilibrio ocasiona una reducción de la solubilidad. Una clara tendencia muestra que fracciones ligeras de hidrocarburos actúan como solventes para las

parafinas. La liberación del gas en solución del crudo cuando la presión está por debajo de la P_b (presión de burbujeo) causa un incremento en el punto de nube (cloudpoint). Este efecto puede ser observado en mezclas sintéticas de metano, decano y n-alcanos pesados con carbonos entre 18 y 30 y para mezclas en tanques con metano y dióxido de carbono. Esta tendencia se mostró en un estudio de dos (2) fluidos de gas condensado en donde la temperatura de nube decrece mientras la presión esté por debajo del límite de equilibrio líquido vapor, y aumenta solo a presiones muy bajas.

Tan pronto la temperatura del crudo caiga debajo de un nivel crítico o los hidrocarburos volátiles se vaporizan, las parafinas disueltas empiezan a convertirse en cristales insolubles. El proceso de depositación envuelve dos etapas distintas: nucleación y crecimiento. Nucleación es la formación de "clusters" parafínicos de un tamaño crítico que son estables en el fluido. Esta cera insoluble tiende a dispersarse en el crudo.

La depositación de parafinas dentro del sistema de producción generalmente requiere un agente nucleante como asfaltenos y sólidos inorgánicos. Los depósitos parafínicos varían en consistencia desde una papilla suave hasta un material duro y quebradizo. Éstos generalmente pueden contener:

- Asfaltenos
- Resinas
- Gomas
- Arena fina
- Arcillas
- Limos
- Sal
- Agua

Para que la depositación ocurra en líneas de flujo, es necesario una de las siguientes condiciones:

- La temperatura de las paredes de la tubería debe ser menor que la temperatura de aparición de parafinas (WAT).
- Un gradiente de temperatura a lo largo del radio de la tubería negativo. Un gradiente igual a cero implica que la depositación no ocurrirá.
- La fricción de las paredes debe ser grande para que los cristales puedan adherirse a la tubería.

1.1.1 Factores que controlan la precipitación de parafinas:

Según D'Amico and Walter⁽¹⁾, los factores que tienen incidencia en la precipitación de sólidos parafínicos en las tuberías son:

- Efecto de la temperatura: Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura es directamente proporcional a la solubilidad de la parafina en el crudo. Desde el yacimiento hasta líneas de transporte en superficie, las tuberías presentan un gradiente de temperatura alto, favoreciendo la nucleación de depósitos. Inicialmente, es mayor la masa de sólidos precipitados, pero al pasar el tiempo esta tasa de depositación se hace menor debido a que la capa que se adhiere a las líneas de flujo actúa como una especie de aislante térmico manteniendo la temperatura.
- Efecto de la proporción relativa del solvente-soluto: Cuando se habla de solvente se alude a los hidrocarburos que no se cristalizan, como los gases, en cambio el soluto representa los depósitos que se precipitan de la matriz del crudo. Cuando la relación de gas en solución es alta, las moléculas de gas se ubican entre las partículas de parafina evitando su unión y posterior precipitación, favoreciendo un mayor equilibrio, resultando en una WAT baja. En cambio, cuando es mayor la proporción de soluto, su solubilidad disminuye abruptamente en especial en crudos parafínicos con C25+, pues ya no hay la cantidad de gas suficiente para evitar la atracción entre moléculas durante la etapa de solidificación de las parafinas.
- Efecto de la solubilidad: Para que la depositación se desarrolle, es necesario que las parafinas que se encuentran disueltas en el crudo, salgan de la solución y se cristalicen para así adherirse a la superficie. La principal causa de la disminución de la solubilidad es la caída de la temperatura; al disminuir ésta, la parafina que satura el crudo aparece como una nubosidad que en determinadas circunstancias puede acumularse en las líneas de flujo.

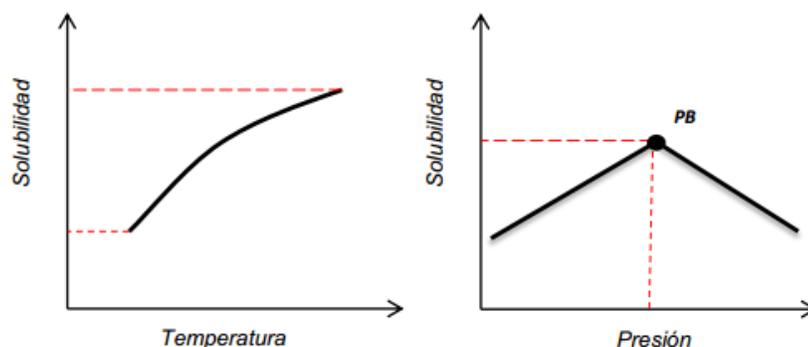


Figura 2. – Gráficas de presión y temperatura vs solubilidad.

Para muchos hidrocarburos, la solubilidad de las parafinas es máxima cuando llega a la presión de punto de burbuja. Debajo del punto de burbuja, se produce un decremento en la solubilidad, debido a la evolución de las fracciones ligeras que ayudan a disolver la cera. Arriba de la presión de burbujeo, las mayores densidades en la cadena molecular del hidrocarburo y las fuerzas de atracción, causarán la precipitación de parafinas.

- Efecto de la tasa de flujo: Para el flujo en tuberías de diámetro constante se considera flujo laminar cuando $Re < 4000$, específicamente cuando el mismo es menor a 2300. Para este régimen de flujo, la depositación de la parafina se incrementa con el aumento de la tasa de flujo. Ésto puede ser explicado por la disponibilidad de mayor cantidad de partículas para la depositación en la superficie. A tasas pequeñas de producción, donde el flujo es viscoso, la depositación es pequeña debido a que el fluido es transportado como laminas que no se entremezclan, de modo que aunque exista cera cristalizada, ésta no se adhiere a las paredes debido a que no se ponen en contacto con ellas.

La depositación de la parafina llega a un máximo previo a la transición a flujo turbulento. Cuando llega a este régimen, ésta decrece debido a la dispersión de corte causada por la elevada velocidad. Es por esto que la depositación decrece gradualmente con el incremento de la turbulencia y la tasa de flujo.

- Efecto del gradiente de temperatura radial: Cuando se habla del gradiente de temperatura radial se alude al diferencial de temperatura entre el centro del tubo y la superficie de la pared de la tubería. Para que haya depositación, este gradiente debe ser menor que cero, y varía de acuerdo al tiempo, pues al comienzo la tasa de depositación es alta pero va disminuyendo a medida que más parafina se deposita en la superficie del

tubo. El espesor de la capa de cera crece, y ésta actúa como un aislante reduciendo el diferencial de temperatura efectivo.

- **Propiedades de la superficie:** Cuando la pared de la tubería o superficie es rugosa, favorece a la acumulación de los cristales que se van precipitando, pues tienen mayor área para adherirse. Aunque directamente no se ha encontrado una influencia clara de la rugosidad para la depositación de parafinas, experimentalmente se ha encontrado que es mayor la preferencia de depositación en tuberías con mayor fricción.
- **Composición física de la solución:** La composición física indica la presencia y cantidad de materiales como: agua, arena, resinas, material asfáltico coloidal y arcilla entre otros, que actúan como centro de nucleación de parafinas. Se ha encontrado que cuando hay presencia de asfaltenos, éstos actúan como modificadores naturales evitando la depositación de parafinas, es decir, actúan como dispersantes. Es por esto que en un crudo con alta concentración de parafinas y asfaltenos se presenten problemas por taponamiento de líneas de flujo por cristales parafínicos.

1.2. MECANISMOS DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS

Hasta el momento diversos investigadores han trabajado diversas teorías sobre los mecanismos de depositación de parafina, para esto, se han realizado un gran número de experimentos con el fin de modelar este fenómeno. El propósito de llevar a cabo esta investigación es predecir la cantidad de cera depositada, así como las propiedades del depósito.

Se ha encontrado que la modificación de ciertos parámetros de funcionamiento puede ayudar a minimizar la depositación de cera en una tubería. Estos resultados, también son útiles para determinar si la depositación de parafinas puede ser evitada sin necesidad de utilizar tratamientos.

Los mecanismos de depositación nombrados por dichos autores se resumen en los siguientes:

- Difusión molecular.
- Dispersión de corte.
- Difusión browniana.
- Asentamiento por gravedad.
- Desprendimiento de la parafina.

1.2.1. Difusión molecular

Considerando en primer lugar el transporte de constituyentes parafínicos disueltos, para todas las condiciones de flujo, el aceite estará en flujo laminar, ya sea a lo largo de la tubería o al menos en una subcapa laminar delgada adyacente a la pared del tubo. Cuando se enfría el crudo, habrá un gradiente de temperatura a través de la subcapa laminar; si las temperaturas están por debajo del WAT, depósitos de parafinas pueden precipitarse, a continuación, el flujo de crudo contendrá partículas sólidas precipitadas y la fase líquida estará en equilibrio con la fase sólida - es decir, el líquido se satura con cristales de parafina disueltos.

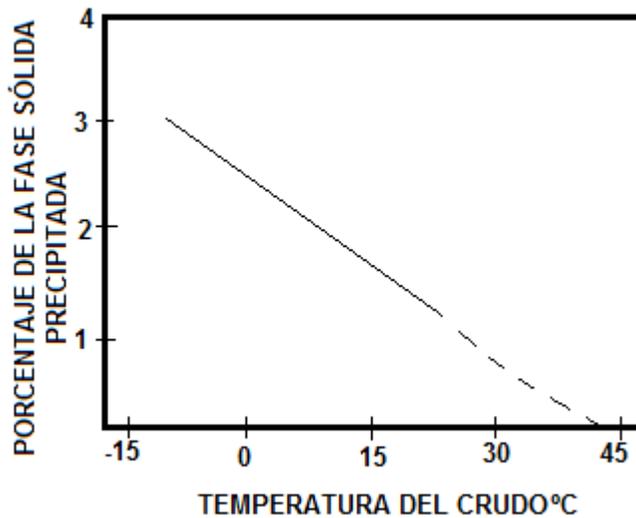


Figura 3. – Porcentaje de depositación de la fase sólida en función de la temperatura

La figura 3 muestra que la cantidad de parafina que se puede disolver decrece a medida que la temperatura disminuye. El perfil de temperatura cerca a la pared, dará lugar a un gradiente de concentración de parafina disuelta, y este material disuelto será transportado hacia la pared por difusión molecular. Cuando este material de difusión alcanza la interface sólido / líquido, saldrá precipitado fuera de la solución. Los estudios experimentales de Burger and Perkins⁽²⁾, indican que se convertirán en las partículas inmóviles que se depositan. La tasa másica que se transporta a la pared del tubo está dada por la ecuación de difusión de Fick:

$$W_m = \rho_r A D_m \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dy}$$

1.1

Donde ρ_r es la densidad promedio de la mezcla en ese punto, A es el área de depositación, D_m es el coeficiente de difusión molecular, dC/dT es el coeficiente de solubilidad de los cristales de parafina en el crudo, y dT/dy es el gradiente de temperatura radial en la tubería. Burger, Perkins y Striegler⁽²⁾

1.2.2. Dispersión de corte

Ocurre cuando las partículas de parafina se mueven a lo largo de las corrientes de flujo, debido a las diferencias en la velocidad de corte impartidas por otras partículas fluyendo. Las partículas en solución rotan mientras fluyen, y debido a la viscosidad del fluido su rotación genera fuerzas de corte. Ésto puede llevar a un transporte de parafina precipitada del centro turbulento a la pared del tubo donde este puede formar por si solo un deposito o unirse con la parafina ya depositada por la difusión molecular.

La dispersión de corte transporta partículas sólidas de parafinas, no genera tendencia de nucleación en la superficie del tubo. Sin embargo, este mecanismo es considerado uno de los más influyentes en la depositación de parafinas y juega un rol importante a bajas temperaturas. Es importante resaltar que la tasa de depositación se incrementa con el aumento de la tasa de corte mientras el flujo es laminar, pero este decrece con el incremento de la tasa de corte a medida que el flujo se hace turbulento D'Amico and C. Walter⁽¹⁾. La depositación de parafinas por dispersión de corte puede ser descrita por:

$$\frac{dW_s}{dt} = k^* \gamma A$$

1.2

En donde K^* es una constante empírica, γ es la rata de corte, y A es el área de depositación.

1.2.3. Difusión browniana

Considerando el transporte lateral de las partículas parafínicas precipitadas, se evidencia que los pequeños cristales sólidos de parafinas, cuando son suspendidos en el crudo, son bombardeados continuamente por unas moléculas termalmente agitadas. Estas colisiones darán lugar a pequeños movimientos Brownianos aleatorios de las partículas suspendidas. Si hay un gradiente de concentración de esas partículas, movimientos brownianos ocurrirán en el transporte neto, en donde, en naturaleza y descripción, es similar a la difusión

molecular. Burger, Perkins and Striegler⁽²⁾. El coeficiente de difusión browniana para partículas esféricas que no interactúan entre sí está dado por:

$$\frac{dM_B}{dt} = \rho_w D_B A_w \frac{dC}{dr} \quad 1.3$$

Donde m_B es la masa depositada debido a la difusión browniana, D_B el coeficiente de difusión browniana, dado por la siguiente ecuación:

$$D_b = \frac{RT_a}{6\pi\mu aN} \quad 1.4$$

R es la constante universal de los gases, T_a es la temperatura absoluta, a es el diámetro de la partícula browniana, N es el número de Avogadro, y μ es viscosidad.

1.2.4. Asentamiento por gravedad

Los cristales parafínicos precipitados son más densos que la fase líquida que los rodean. Por lo tanto, si dichas partículas interactúan, caerán en un campo de gravedad y se depositarán en la parte inferior de la tubería o tanques de almacenamiento. Para una mezcla inicialmente uniforme en un recipiente, habrá una tasa inicial de sedimentación seguido por una tasa de disminución de depositación que asintóticamente se acercará a cero si el asentamiento se completa. Para tuberías de gran diámetro y pequeños tamaños de sus partículas de interés, esencialmente todo el asentamiento ocurrirá en la tasa inicial.

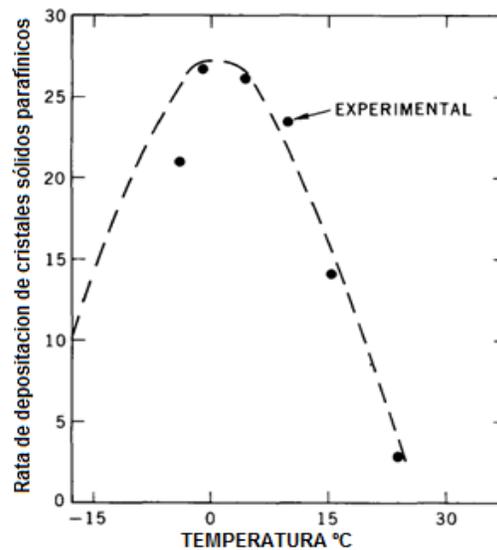


Figura 4. – Ratas de deposición de cristales sólidos de parafinas debido al asentamiento por gravedad.

Burger and Perkins⁽²⁾, además de determinar las tasas de sedimentación por centrifugación (Figura 4), midieron directamente las tasas de sedimentación durante largos periodos de tiempo bajo la fuerza de la gravedad y con el crudo en reposo. En estas condiciones, la sedimentación desarrolló una ligera resistencia de gel, que impidió significativamente la deposición de las partículas sólidas. En otros experimentos, los resultados indicaron que no había efecto significativo de la sedimentación por gravedad sobre la deposición total. Estudios matemáticos sugieren que la dispersión de corte podría re dispersar sólidos sedimentados en la tubería; Por lo tanto, cualquier efecto de gravedad en la deposición de cera sería eliminado.

1.2.5. Desprendimiento de las parafinas

Cuando se evidencia un desprendimiento de parafinas en la tubería, el espesor de las capas de cera decrece. Esto surge por la tensión de corte sentida por el depósito en la pared. Cuando la tensión de corte aumenta más allá del límite elástico del depósito, el depósito se desprende. Este mecanismo no se estudia en esta tesis, pero juega un papel vital para el reinicio de las tuberías tapadas.

2. SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PERFILES TÉRMICOS

A medida que el crudo parafínico se desplaza por la tubería de producción, éste experimenta cambios no solo en su composición, sino también en sus condiciones de flujo, propiedades extensivas, entre otras propiedades dependientes de la temperatura. Para aproximar estas variaciones, diversos autores han planteado modelos matemáticos capaces de describir el proceso físico que se evidencia en el sistema. Dichas expresiones matemáticas se representan por ecuaciones diferenciales no lineales que hacen compleja la solución a los modelos planteados.

Sepúlveda, J.A. y Escobar, F.H. ⁽³⁾, exponen la manera de dar solución numérica a estos modelos matemáticos mediante la discretización. Es decir, se determinarán los parámetros dependientes (temperatura, velocidad, presión, viscosidad, entre otros) en puntos discretos en espacio y tiempo. La discretización del espacio se hace al dividir la tubería en un número determinado de celdas (figura 5). La discretización del tiempo se realiza al tomar intervalos del mismo para cada uno de los cuales el problema es resuelto.

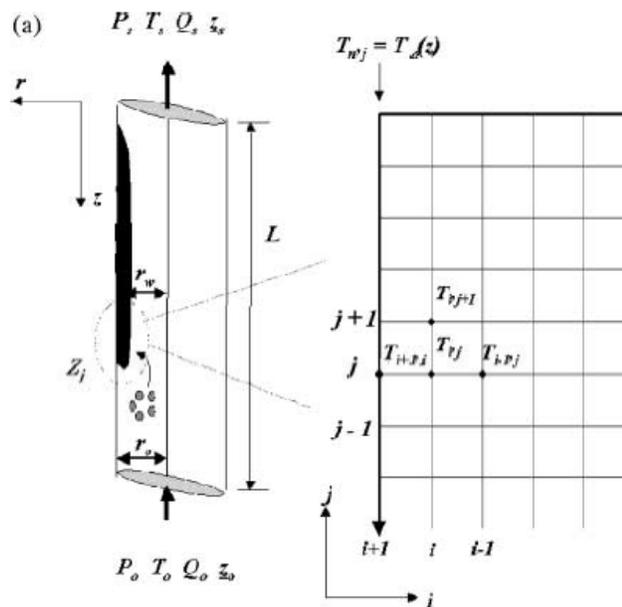


Figura 5. – Dominio computacional para el modelo

2.1. DIFERENCIAS FINITAS

Cuando se busca obtener la solución numérica de una ecuación diferencial parcial no lineal por medio de diferencias finitas, se reemplazan las derivadas por expresiones algebraicas con los valores de la variable dependiente en un número limitado de puntos seleccionado (discretización). Las expresiones algebraicas se pueden aproximar a partir de las series de Taylor de la siguiente manera:

$$f(x) = f(x_i) + \frac{(x-x_i)}{1!} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_i} + \frac{(x-x_i)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_i} + \frac{(x-x_i)^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_{x_i} + \dots + \frac{(x-x_i)^n}{n!} \left. \frac{\partial^n f}{\partial x^n} \right|_{x_i} \quad 2.1$$

Ahora bien, para resolver las ecuaciones mediante diferencias finitas, se tiene en cuenta la ubicación de los puntos a evaluar, es decir, si la diferenciación se hace hacia adelante, hacia atrás, o hacia los dos lados. Lo anterior se denomina, diferencia progresiva, regresiva, y central (Figura 6).

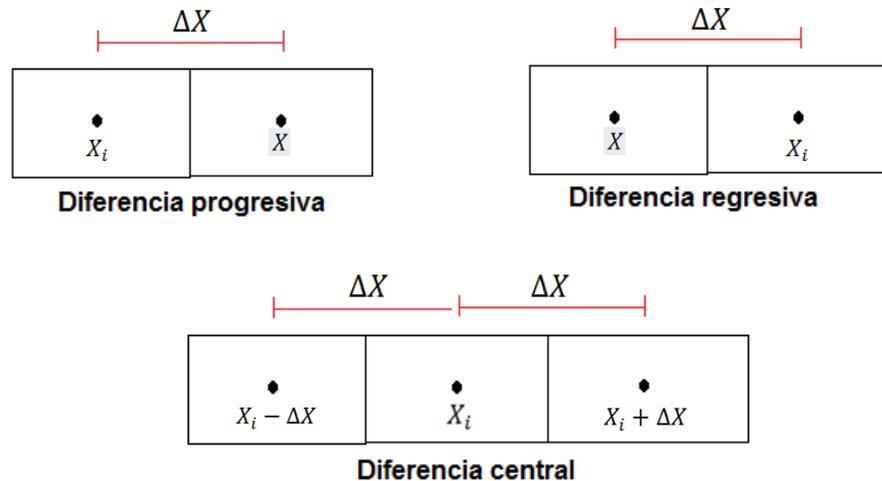


Figura 6. - Diagrama diferencia finita progresiva, regresiva y central

A partir de la figura 6 y la expansión de la serie de Taylor se han llegado a expresiones numéricas que aproximan el resultado de una primera y segunda derivada. En la tabla 1. Se relacionan estas soluciones de acuerdo al tipo de diferencial.

Diferencia	Aproximación primera derivada	Aproximación segunda derivada
PROGRESIVA	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x}$	$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right _i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2}$
REGRESIVA	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x}$	
CENTRAL	$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right _i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x}$	

Tabla 1: Soluciones por diferencias finitas.

En un sistema dinámico los perfiles de temperatura dependen de diversas condiciones, para ésto Ramirez Jaramillo y Lira Galeana ⁽⁵⁾, evalúan el gradiente de temperatura a lo largo de la tubería, en términos de variables adimensionales, para dar solución a la ecuación 4.20. Estos autores consideran dos situaciones de flujo: una en donde los vectores de velocidad son paralelos entre si y de igual magnitud, entonces, el fluido se desplaza como un tapon (figura 7), y la otra en donde los vectores tienen mayor magnitud hacia el centro del tubo, y disminuye a medida que se acerca hacia las paredes (figura 7).

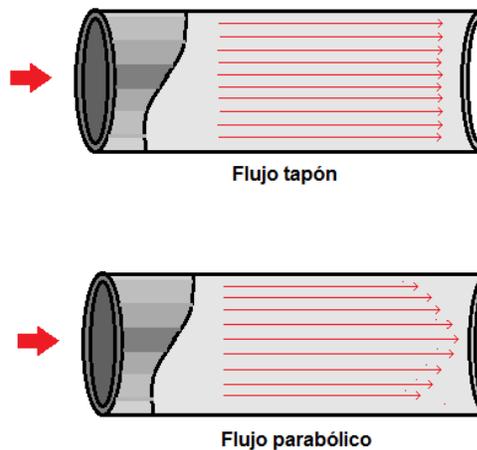


Figura 7. - Patron de flujo según los perfiles de velocidad

Finalmente las ecuaciones que describen éstas dos situaciones de flujo son:

$$\text{Flujo tapón } \frac{\partial \beta}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \beta}{\partial \gamma} \right) \quad 2.2$$

$$\text{Flujo parabólico } (1-\gamma^2) \frac{\partial \beta}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \beta}{\partial \gamma} \right) \quad 2.3$$

En donde

$$\beta = \frac{T - T_0}{q_1(z)(R/k)} \quad 2.4$$

$$\gamma = \frac{r}{R} \quad 2.5$$

$$\phi = \frac{zk}{\rho C_p v_{\max} R^2} \quad 2.6$$

β es la temperatura adimensional, γ es el radio adimensional, y ϕ es la longitud adimensional. Para los autores, T es la temperatura a calcular en el punto o celda de ubicación (K), T_0 es la temperatura de entrada a la celda de estudio (K), q_1 es el valor de transferencia de calor ($watt/m^2$), z es la longitud (mts), R es el radio de la tubería (m), k es la conductividad térmica del crudo ($watt/mK$), r es el radio efectivo de flujo (mts), ρ es la densidad del crudo (kg/m^3), C_p es el calor específico (J/kgK), v_{\max} es la velocidad del fluido (m/s).

Ramírez Jaramillo y Lira Galeana ⁽⁵⁾, utilizaron diferencias finitas progresivas para dar solución numérica a las ecuaciones no lineales 2.2 y 2.3, las aplicaciones para la primera y segunda derivada son las siguientes:

$$\frac{\partial \beta}{\partial \phi} = \frac{\beta_{i,j+1} - \beta_{i,j}}{\Delta \phi} \quad 2.7$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \gamma} = \frac{\beta_{i+1,j} - \beta_{i,j}}{\Delta \gamma} \quad 2.8$$

$$\frac{\partial^2 \beta}{\partial \gamma^2} = \frac{\beta_{i+1,j} - 2\beta_{i,j} + \beta_{i-1,j}}{\Delta \gamma} \quad 2.9$$

Reemplazando las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9 en la ecuación 2.2 para flujo tapón y reorganizando términos se obtiene:

$$\frac{\beta_{i,j+1} - \beta_{i,j}}{\Delta \phi} = \frac{\beta_{i+1,j} - 2\beta_{i,j} + \beta_{i-1,j}}{\Delta \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\beta_{i+1,j} - \beta_{i,j}}{\Delta \gamma} \quad 2.10$$

$$\beta_{i,j+1} - \beta_{i,j} = \frac{\Delta \phi}{\Delta \gamma^2} \left[\beta_{i+1,j} - 2\beta_{i,j} + \beta_{i-1,j} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} (\beta_{i+1,j} - \beta_{i,j}) \right] \quad 2.11$$

Con el fin de despejar $\beta_{i,j+1}$ que es la temperatura desconocida, y reemplazando los términos de las ecuaciones 2.12 y 2.13 se tiene:

$$\lambda = \frac{\Delta \phi}{\Delta \gamma} \quad 2.12$$

$$L = \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \quad 2.13$$

$$\beta_{i,j+1} = \beta_{i,j} + \lambda \left[\beta_{i+1,j} (1+L) - \beta_{i,j} (2+L) + \beta_{i-1,j} \right] \quad 2.14$$

Con la nueva temperatura adimensional determinada, se calcula T con la ecuación 2.7. Ahora bien, con un procedimiento parecido se desarrolla la ecuación 2.3 para flujo parabólico:

$$(1-\gamma^2) \frac{\beta_{i,j+1} - \beta_{i,j}}{\Delta \phi} = \frac{\beta_{i+1,j} - 2\beta_{i,j} + \beta_{i-1,j}}{\Delta \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\beta_{i+1,j} - \beta_{i,j}}{\Delta \gamma} \quad 2.15$$

$$\beta_{i,j+1} - \beta_{i,j} = \frac{\Delta \phi}{\Delta \gamma^2 (1-\gamma^2)} \left[\beta_{i+1,j} - 2\beta_{i,j} + \beta_{i-1,j} + \frac{\Delta \gamma}{\gamma} (\beta_{i+1,j} - \beta_{i,j}) \right] \quad 2.16$$

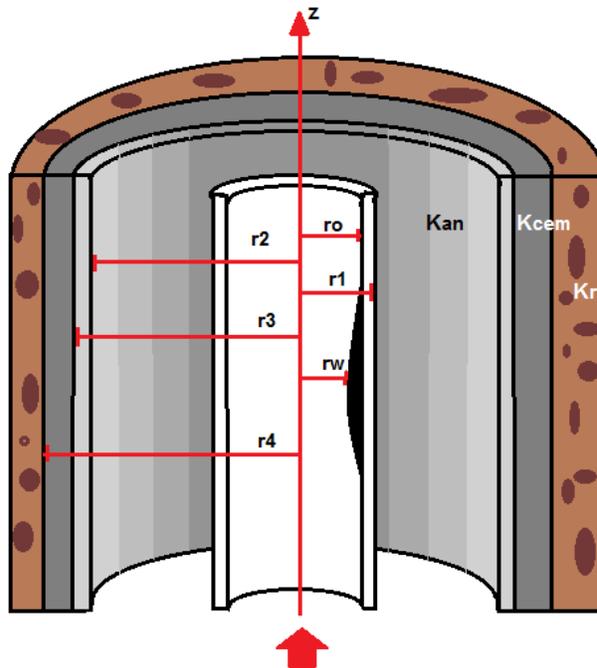
$$\beta_{i,j+1} = \beta_{i,j} + \frac{\lambda}{1-\gamma^2} \left[\beta_{i+1,j} (1+L) - \beta_{i,j} (2+L) + \beta_{i-1,j} \right] \quad 2.17$$

Para aplicar las expresiones algebraicas obtenidas a partir del modelo de diferencias finitas es importante tener en cuenta las siguientes ecuaciones de frontera:

$$\begin{aligned}
 \phi = 0 &\rightarrow \beta = 0 \\
 \gamma = 0 &\rightarrow \beta = \text{finito} \\
 \gamma = 1 &\rightarrow \frac{\partial \beta}{\partial \gamma} = -1
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

2.2. PRINCIPIOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Considerando el sistema planteado en la figura 8, a medida que el crudo es transportado a lo largo de la tubería de producción, éste experimenta un enfriamiento gradual debido a la transferencia de calor de dicho fluido al ambiente, y hacia los demás sistemas que lo rodean. Es por esto, que los principios básicos de transferencia de calor pueden utilizarse como herramienta en la búsqueda de un modelo óptimo para gradientes o perfiles de temperatura en la línea de flujo.



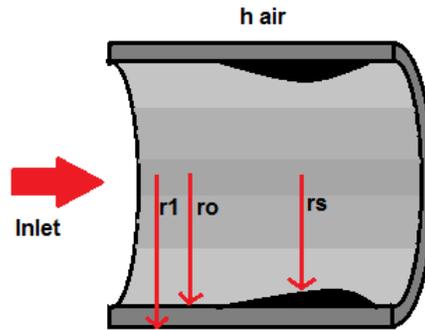


Figura 8. - Esquema divisiones concéntricas para el modelo (a) cuando el fluido pasa por una tubería de producción antes de cabeza de pozo. (b) cuando el fluido es transportado por líneas de flujo en superficie.

En la figura 8 se muestran los radios $r_s, r_0, r_1, r_2, r_3, r_4$ respectivamente. k_s es la conductividad térmica de la cera depositada; este coeficiente se considera constante a lo largo del sistema para disminuir variables dentro del modelo dinámico, mostrando resultados similares.

Aplicando cualquiera de los dos esquemas, el sistema se ve influenciado por un proceso de conducción en paralelo de la convección. Kreith, F.⁽²⁰⁾, expresa el caudal de transferencia de calor por conducción a través de un cilindro de longitud L como:

$$Q = 2\pi LK \frac{T_0 - T_1}{\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)} \quad 2.19$$

Y el caudal de transferencia de calor por convección :

$$Q = Ah_i (T_0 - T_1) \quad 2.20$$

A partir de las ecuaciones 2.19 y 2.20 se puede plantear el análogo eléctrico para el sistema que compone la línea de flujo:

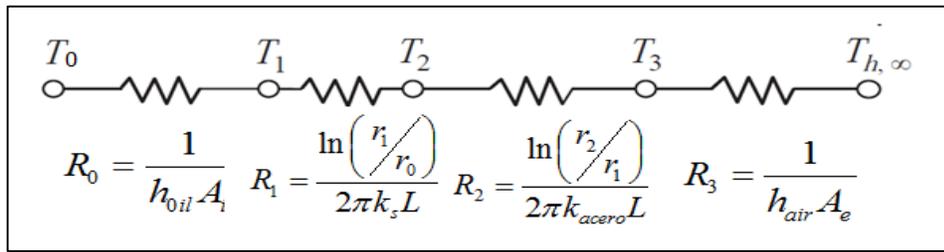


Figura 9. – Representación análoga del sistema térmico a analizar.

En donde h_{oil} es el coeficiente de película del petróleo, A_i es el área interior perpendicular al flujo, k_{acero} es la conductividad térmica del acero, h_{air} es el coeficiente de película del aire, L es la longitud de la tubería, y A_e es el área externa de la tubería perpendicular al flujo.

La conductividad térmica del acero, de la cera depositada y el coeficiente de película del aire, se pueden considerar constantes dentro del planteamiento del modelo numérico, sin embargo, el coeficiente de película del crudo se debe calcular conforme cambien los parámetros de flujo, pues dicho coeficiente puede tomar valores entre los 3 y 1000 W/m^2K .

Generalmente el crudo es obtenido en superficie por algún tipo de levantamiento artificial o bombeo, presentándose un fenómeno de convección forzada en el interior de la tubería. Es por esto, que para calcular el coeficiente de película del petróleo se utilizarán correlaciones específicas de este tipo de fenómeno:

$$h_{oil} = \frac{Nu * k_f}{L} \quad 2.21$$

En donde Nu es el número de Nusselt, k_f es la conductividad térmica del fluido, y L es la longitud de la tubería.

Correlación	Condiciones de aplicación	Nombre
$Nu_D = 3.66$	Laminar, T_s constante, $Pr > 0.6$	
$Nu_D = 4.36$	Laminar, q_s constante, $Pr > 0.6$	
$\overline{Nu_D} = 3.66 + \frac{0.0668(D/L)Re_D Pr}{1 + 0.04[(D/L)Re_D Pr]^{2/3}}$	Laminar, entrada térmica con perfil de velocidad completamente desarrollado, T_s constante, $Pr \gg 1$	Hausen

$\overline{Nu}_D = 1.86 \left(\frac{Re_D Pr}{L/D} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.14}$	Laminar, entrada térmica e hidrodinámica, Ts constante, $0.48 < Pr < 16700$, $0.0044 < \mu / \mu_s < 9.75$	Sieder y Tate
$Nu_D = 0.023 Re_D^{4/5} Pr^n$	Turbulento, $Re > 10000$, $0.6 < Pr < 160$, $(L/D) > 10$, $n = 0.4$ para $T_s > T_m$, $n = 0.3$ para $T_s < T_m$	Dittus-Boelter
$Nu_D = 0.027 Re_D^{4/5} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.14}$	Turbulento, $Re > 10000$, $0.7 < Pr < 16700$, $(L/D) > 10$	Sieder y Tate
$Nu_D = \frac{(f/8)(Re_D - 1000)Pr}{1 + 12.7(f/8)^{1/2}(Pr^{2/3} - 1)}$	Turbulento, $3000 < Re < 5E+06$, $0.5 < Pr < 2000$, $(L/D) > 10$.	Gnielinski
$Nu_D = 4.82 + 0.0185(Re_D Pr)^{0.827}$	Turbulento, metales líquidos, $3600 < Re < 9.05 E+05$	Skupinski
$Nu_D = 5.0 + 0.025 Pe_D^{0.8}$	Turbulento, metales líquidos, Ts uniforme, $Pe_D > 100$	Seban y Shimazaki

Tabla 2: Correlaciones para convección forzada, flujo interno cilindro circular, tomada de Coronel, Toro, J.F. (21)

Las ecuaciones obtenidas para cada balance de energía son:

$$Q = \frac{T_0 - T_1}{R_0} = \frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \frac{T_3 - T_{amb}}{R_3} \quad 2.22$$

Para dar solución al dT/dr es necesario plantear el sistema de ecuaciones a partir de la igualdad anterior, para determinar el valor de las temperaturas T1, T2 y T3.

Para simular numéricamente la variación de la temperatura a lo largo del eje axial y radial a partir de la ecuación 2.22. , se pueden seguir los siguientes pasos:

1. Dividir la tubería en n número de celdas a lo largo del eje z.
2. Con la temperatura de entrada y salida del fluido determinar la temperatura promedio del centro de cada celda (T_0), así:

$$T_0 = T_{in} - \frac{(T_{in} - T_{out})}{n} * c$$

En donde c es el número correspondiente de la celda en donde se ha ubicado.

3. Si hay parafina depositada ingresar el valor de la conductividad térmica, de lo contrario esa resistencia sería igual a 0.
4. Resolver el sistema de ecuaciones determinando los valores de temperatura incógnitos.
5. Asumir gradiente radial lineal y con cada temperatura determinar dT/dr .
6. Repetir el procedimiento para cada celda.

3. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Para aplicar los criterios de equilibrio de fases, el fluido parafínico se asumirá como una solución homogénea, en donde existe un equilibrio entre la solución líquida, sólida y gaseosa. Es por esto, que se debe cumplir que:

$$f_i^S = f_i^L \quad 3.1$$

$$f_i^L = f_i^G \quad 3.2$$

En este trabajo de grado es vital caracterizar el equilibrio entre las tres fases, pues a medida que el fluido pasa a lo largo de la línea, las condiciones de flujo, composición, y propiedades cambian. En el modelo dinámico se retoman las investigaciones desarrolladas en la Universidad Surcolombiana acerca del modelamiento termodinámico. En dicha fase del programa, las constantes de equilibrio de fases ayudan a determinar si estáticamente se ha formado una fase sólida dentro del fluido. Así, una primera visión de precipitación ingresa al conjunto en estudio, en donde el modelo dinámico de difusión molecular empieza a ser el principal protagonista.

3.1. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

En soluciones reales, el equilibrio líquido-vapor depende de la presión, temperatura, y adicionalmente de la composición de la mezcla de fluido. TarekAmhed⁽⁶⁾. Es decir:

$$K_i = K(P, T, z)_i \quad 3.3$$

Diversos autores han desarrollado correlaciones que permiten determinar la constante de equilibrio entre la fase líquida y gaseosa en donde inicialmente no se necesite la composición de la mezcla.

Wilson, A. ⁽⁷⁾ propuso una expresión termodinámica para estimar los valores de K_i :

$$K_i^{LV} = \frac{Pc_i}{P} \exp \left[5.37(1 + w_i) \left(1 - \frac{Tc_i}{T} \right) \right] \quad 3.4$$

En donde P_{c_i} es la presión crítica de cada componente en psi, T_{c_i} es la temperatura crítica de componente en R , y ω_i es el factor acéntrico de cada componente.

Para los cálculos instantáneos del equilibrio líquido-vapor, se utiliza el siguiente balance de materia:

$$z_i n = n_v y_i + n_L x_i \quad 3.5$$

Para continuar con el desarrollo del modelo termodinámico se hace conveniente usar como base de cálculo 1 mol de mezcla. Esto reduce la ecuación 3.5 a lo siguiente:

$$x_i n_L + y_i n_v = z_i \quad 3.6$$

Recordando el concepto de equilibrio de fases en donde es igual a la relación entre la fracción líquida y gaseosa:

$$y_i = x_i K_i \quad 3.7$$

Combinando la ecuación 3.6 y 3.7

$$z_i = x_i n_L + (x_i K_i) n_v \quad 3.8$$

TarekAmhed⁽⁶⁾ utiliza la relación anterior para el cálculo del cambio de composición del fluido a medida de fluye a lo largo de la tubería.

$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_v K_i} \quad 3.9$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{n_L + n_v K_i} \quad 3.10$$

Para lo anterior se tiene que cumplir que

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i}{n_L + n_v K_i} = 1 \quad 3.11$$

$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{z_i K_i}{n_L + n_V K_i} = 1 \quad 3.12$$

Entonces

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0 \quad 3.13$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{n_L + n_V K_i} - \sum_i \frac{z_i}{n_L + n_V K_i} = 0 \quad 3.14$$

Realizando la suma de fracciones y dejando todo en términos de n_V , (ecuación de Rachford-Rice)

$$f(n_V) = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{n_V (K_i - 1) + 1} = 0 \quad 3.15$$

Finalmente retomando los cálculos flash propuestos en el libro de Tarek Amhed⁽⁶⁾ enunciados en el proyecto de grado de Patio, Y.I. and Gutierrez, M.F. ⁽⁸⁾, se tiene que:

1. Calcular un K_i^{LV} estimado, a una presión y temperatura específicas, utilizando la correlación de Wilson A. ^[7] de la ecuación 3.4.
2. Asumir un valor de n_V . Un buen camino para asumirlo puede utilizar la siguiente relación:

$$n_V = \frac{A}{A - B} \quad 3.16$$

En donde

$$\begin{aligned} A &= \sum_i \left[z_i (K_i^{LV} - 1) \right] \\ B &= \sum_i \left[z_i (K_i^{LV} - 1) / K_i \right] \end{aligned} \quad 3.17$$

3. Evaluar $f(n_V)$ en la ecuación 3.15 con el valor de n_V supuesto.

4. Si el valor absoluto de $f(n_v)$ calculado es menor que 10^{-10} , se asume que el valor supuesto de n_v es el correcto.
5. Si el valor absoluto de $f(n_v)$ es mayor que 10^{-10} , se calcula un nuevo valor de n_v con la siguiente expresión, y se vuelve al paso 3:

$$(n_v)_n = n_v - \frac{f(n_v)}{f'(n_v)} \quad 3.18$$

Donde

$$f'(n_v) = -\sum_i \left[\frac{z_i (K_i^{LV} - 1)^2}{[n_v (K_i^{LV} - 1) + 1]^2} \right] \quad 3.19$$

6. Como se enunciaba anteriormente, el equilibrio líquido-vapor, depende no solo de la presión y temperatura, sino además de la composición de la mezcla. Es por esto, que se calculan los parámetros de la ecuación de estado modificada de Peng-Robinson propuesta por Ding-YuPeng y Donald B. Robinson⁽⁹⁾ para calcular una relación de equilibrio de fases real.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad 3.20$$

Dónde $a\alpha$ es un parámetro adimensional igual a 1 cuando la temperatura del sistema es igual a la temperatura crítica. A diferentes temperaturas los parámetros se calculan así:

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad 3.21$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad 3.22$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad 3.23$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad 3.24$$

La ecuación 3.20 se puede modificar para quedar así:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad 3.25$$

7. Los coeficientes de interacción binaria se hallan con la ecuación modificada de Chueh, P.L. y Prausnitz⁽¹⁰⁾ de la siguiente manera:

$$K_{ij} = 0.1 \left(1 - \left[\frac{2(Vc_i * Vc_j)^{\frac{1}{6}}}{Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}} \right]^6 \right) \quad 3.26$$

8. Se determina x_i y y_i mediante las ecuaciones 3.9 y 3.10 respectivamente, ya con ellos se utiliza una solución propuesta por Van der Walls para la regla de mezclas:

$$(a\alpha)_{mezcla} = \sum_i \sum_j \left[x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \right] \quad 3.27$$

$$b_{mezcla} = \sum_i [x_i b] \quad 3.28$$

Donde a y b son calculados con las ecuaciones 3.23 y 3.24 respectivamente. Los parámetros A y B de la ecuación cúbica expuesta en la ecuación 3.25 se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{(a\alpha)_{mezcla} * P}{(RT)^2} \quad 3.29$$

$$B = \frac{b_{mezcla} * P}{RT} \quad 3.30$$

Al desarrollar la ecuación 3.25, se pueden determinar tres raíces, la mayor raíz real positiva, corresponde al factor de compresibilidad del vapor mientras que la menor será la del líquido.

9. Con el factor de compresibilidad, se pueden determinar los coeficientes de fugacidad y la fugacidad de cada uno de los componentes en las fases líquida y vapor mediante:

$$\phi = e^{\left[\frac{b(Z-1)}{b_{mezcla}} - \ln(Z-B) - \left(\frac{A}{(8^{0.5} B)} \right) \right] \left[2 \left(\frac{\sum_j x_j a_{ij}}{(a\alpha)_{mezcla}} - \frac{b}{b_{mezcla}} \right) \right] \ln \left[\frac{Z+(2^{0.5}+1)B}{Z-(2^{0.5}-1)B} \right]} \quad 3.31$$

Donde a_{ij} es:

$$a_{ij} = (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad 3.32$$

La fugacidad se define de la siguiente manera.

$$f_i^V = y_i * \phi_i^V * P f_i^L = x_i * \phi_i^L * P \quad 3.33$$

Ahora bien, expresando la constante de equilibrio líquido-vapor en términos de fugacidad.

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad 3.34$$

Entonces

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad 3.35$$

10. Se evalúan los K_i^{LV} a partir de los coeficientes de fugacidad mediante la siguiente ecuación:

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad 3.36$$

11. Finalmente se comparan los K_i^{LV} calculados con la ecuación de Wilson con los calculados con la ecuación de estado de Peng Robinson ⁽⁹⁾. Si no hay convergencia, se hacen los K_i^{LV} iniciales igual a los calculados con la ecuación de estado cúbica y se repite el cálculo hasta alcanzar la convergencia.

Con la constante de equilibrio líquido-vapor determinada, se calculan las composiciones correspondientes de cada fase, posteriormente con base en la composición líquida, se hace un procedimiento similar pero con el objetivo de calcular si existen componentes sólidos; de ser así, a esas condiciones empieza la precipitación de cristales parafínicos.

3.2. EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Las constantes de equilibrio sólido-líquido para una mezcla de n hidrocarburos son determinadas a partir de la ecuación propuesta por Won, K.W. ⁽¹¹⁾. En este modelo se asume una solución sólida ideal (coeficiente de actividad es igual a 1; no ocurre cambio en el volumen del soluto y del solvente cuando sucede la mezcla, sino que los volúmenes son aditivos), entonces, la constante de equilibrio sólido/líquido, K_i , a la temperatura T podrá ser expresada como:

$$K_i = \frac{S_i}{X_i} = \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left[\left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] + \frac{V_i}{RT} \left[(\bar{\delta} - \delta_i)_l^2 - (\bar{\delta} - \delta_i)_s^2 \right] \right\} \quad 3.37$$

En donde ΔH_i^f es la entalpía de fusión, T_i^f es la temperatura de fusión, $\bar{\delta}$, el parámetro de solubilidad promedio para cada fase, V_i , el volumen molar de cada componente, y R, la constante universal. Generalmente la entalpía de fusión es un valor muy grande, por lo tanto el primer término de la suma es determinante en la depositación de sólidos. Es decir, componentes con una entalpía de fusión alta, son los primeros en depositarse. La contribución del primer término también depende de la temperatura, componentes con una temperatura de fusión alta tienen más tendencia a depositarse. El segundo término de la suma está relacionado con la composición de la solución..Chung, T.H. ⁽¹²⁾.

Para el cálculo del volumen molar, Won, K.W. ⁽¹¹⁾, propuso en el año 1985 una correlación para parafinas normales:

$$d_{25}^L = 0.8155 + 0.6272 * 10^{-4} Mwi - \frac{13.06}{Mwi} \quad 3.38$$

$$V = \frac{Mwi}{d_{25}^L} \quad 3.39$$

En el caso de fracciones más pesadas como el C7+, se planteó la siguiente correlación:

$$V_i^L = 3.8(Mwi)^{0.786} \quad 3.40$$

Para el cálculo de la entalpía de fusión y vaporización de cada componente, se utilizará la siguiente relación:

$$\Delta H_{fi} = 10.1426 Mwi * T_{fi} \quad 3.41$$

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} \quad 3.42$$

En donde ω es el factor acéntrico, y T_r es la temperatura reducida de cada componente. Para el cálculo de la temperatura de fusión para parafinas normales se utiliza la siguiente relación:

$$T_{if} = 374.5 + 0.02617Mwi - \frac{20172}{Mwi} \quad 3.43$$

El parámetro de solubilidad del componente i en la solución líquida es definida por diferentes autores desde 1969 bajo la siguiente expresión:

$$\delta_i^l = \left(\frac{\Delta H^V - RT}{V} \right)_i^{1/2} \quad 3.44$$

Para componentes $c7+$ es recomendable trabajar en estado líquido:

$$\delta_i^l = 6.743 + 0.938\beta - 0.0395\beta^2 - 13.039\beta \quad 3.45$$

$$\beta = \ln(Mwi) \quad 3.46$$

Este trabajo utiliza un parámetro de solubilidad sólido, basado en la energía cohesiva modificada del componente i en la solución sólida:

$$\delta_i^s = \left(\frac{\Delta H^V + \Delta H^f - RT}{V} \right)_i^{1/2} \quad 3.47$$

Como en la relación de equilibrio sólido-líquido, se utiliza el parámetro de solubilidad promedio de cada fase, para ésto es necesario determinar las fracciones molares de cada componente, pues según el modelo, el parámetro de solubilidad promedio se define como la sumatoria de cada componente por su respectivo parámetro de solubilidad:

$$\bar{\delta} = \sum \phi_i \delta_i \quad 3.48$$

$$\phi_i^l = \frac{x_i V_i}{\sum x_i V_i}$$

y

$$\phi_i^s = \frac{s_i V_i}{\sum s_i V_i} \quad 3.49$$

Finalmente para el cálculo de la fracción de sólidos depositados, se utiliza en método de RachfordRice aplicando los pasos enunciados en el numeral anterior. Teniendo en cuenta que:

$$f(n_s) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{1 + n_s (K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad 3.50$$

$$s_i = \frac{z_i K_i^{SL}}{1 + n_s (K_i^{SL} - 1)} \quad 3.51$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_s (K_i^{SL} - 1)} \quad 3.52$$

4. DESARROLLO DEL MODELO

Para desarrollar el modelo de depositación de parafinas, se utilizó como base el propuesto por Svendsen, Jhon A.⁽⁴⁾ (1993), en donde la depositación en función del tiempo ha sido obtenida mediante la solución de ecuaciones diferenciales, derivadas de los principios de conservación de la masa y energía, además, utilizando la termodinámica de la fase de transición.

En este proyecto, se dividió la tubería en n celdas orientadas en las direcciones i - j , en las cuales se simularon perfiles de velocidad, temperatura y propiedades que dependen de ella como la densidad y viscosidad, propiedades termodinámicas, y demás parámetros indispensables para determinar la tasa de depositación en cada celda. Todo lo anterior se verificó mediante un balance de materia en donde la masa que entra es igual a la masa que sale más la cera depositada, (cuando la temperatura está por debajo del WAT). Dicha tasa de depositación, es calculada en el modelo considerando el equilibrio termodinámico del sistema y el mecanismo de difusión molecular para cada componente del crudo. La integración de las tasas de depositación a través de ambos tiempos y la longitud de la tubería calculará la masa total que se deposita a lo largo de la línea de flujo.

Para el planteamiento del modelo, Svendsen hace necesarias las siguientes suposiciones:

- El crudo parafínico es un fluido no-newtoniano a temperaturas por debajo del WAT, y es un fluido newtoniano a temperaturas por encima del WAT.
- Siempre que la viscosidad y el espesor de cera varíen considerablemente a través de la tubería, cualquier transición de flujo laminar a turbulento o viceversa es posible.
- El calor asociado al calentamiento por fricción, por difusión térmica axial y transiciones de fase, es despreciable en comparación con el flujo de calor por convección.

Para empezar a desarrollar el modelo es necesario caracterizar la mezcla de acuerdo a sus fracciones y componentes. Un crudo generalmente tiene componentes en fase sólida, líquida, y gaseosa, en equilibrio. Después de aplicar el modelo termodinámico, se plantearán las ecuaciones para equilibrio sólido-líquido.

Svendsen⁽⁴⁾ plantea que el número de moles en la fase líquida y sólida por mol de la mezcla que ingresa se escriben bajo las siglas L_x y L_s respectivamente, que varían entre cero y uno. Es así, que la fracción molar del componente i en la mezcla está dada por:

$$z_i = L_x x_i + L_s s_i \quad 4.1$$

En donde

$$L_x + L_s = 1 \quad 4.2$$

s_i y x_i son las fracciones molares del componente i en las fases sólidas y líquidas respectivamente, cumpliéndose que

$$\sum_i^n x_i = \sum_i^n s_i = 1 \quad 4.3$$

En términos de fracción en peso la ecuación 4.1 puede escribirse como:

$$MW_i z_i = MW_i L_x x_i + MW_i L_s s_i$$

La fracción en peso del componente i en la fase sólida de la mezcla estaría dada por:

$$w_{si} = \frac{L_s s_i MW_i}{z_i MW_i} \quad 4.4$$

En otros términos

$$w_{si} = \frac{L_s s_i}{z_i} = \frac{L_s s_i}{L_s s_i + L_x x_i} = \frac{L_s \frac{s_i}{x_i}}{L_s \frac{s_i}{x_i} + L_x} = \frac{L_s K_i}{L_s K_i + L_x} = \frac{\frac{L_s}{L_x} K_i}{\frac{L_s}{L_x} K_i + 1} = \frac{\theta K_i}{\theta K_i + K_i} \quad 4.5$$

En donde

$$\theta = \frac{L_s}{L_x} = \frac{(1-L_x)}{L_x} \quad 4.6$$

Si w_{si} es grande, entonces el componente i es muy parafínico a una presión y temperatura determinada. Es por eso que esta propiedad depende directamente de P y T . El cambio de w_{si} con respecto a la temperatura es expresada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial w_{si}}{\partial T} = \frac{K_i \frac{\partial \theta}{\partial T} + \theta \frac{\partial K_i}{\partial T}}{(\theta K_i + 1)^2} = \frac{-\left[(\theta + 1)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_{fi}}{RT^2} \right] K_i}{(\theta K_i + 1)^2} \quad 4.7$$

Si V es el volumen ocupado por un mol de la mezcla sólido/líquido, w_s puede ser calculada como:

$$w_s = \frac{\left(\sum_{i=1}^n L_{s,i} MW_i \right) / V}{\left(\sum_{i=1}^n z_i MW_i \right) / V} = \frac{\rho_s}{\rho_m} \quad 4.8$$

Donde ρ_s y ρ_m son las densidades de la fase sólida y de la mezcla, respectivamente.

Ramírez Jaramillo y Lira Galeana⁽¹³⁾ proponen que al usar la densidad de la mezcla y un balance de masa, se puede expresar la ecuación de conservación para la mezcla de fluidos de la siguiente manera:

$$\text{Masa} \quad \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_m \underline{v} = 0 \quad 4.9$$

$$\text{Momento} \quad \rho_m \left(\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\tau} + \rho_m \underline{g} \quad 4.10$$

$$\text{Energía} \quad \rho_m C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla T \right) = k \nabla^2 T \quad 4.11$$

Donde \underline{v} es la velocidad macroscópica promedio de la mezcla definida como:

$$\underline{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \underline{v}_i}{\rho_m} \quad 4.12$$

La ecuación de continuidad para la fase líquida en ausencia de fuente o sumidero está dada por:

$$\left(\frac{\partial \rho_L}{\partial t} \right) = -\nabla \cdot (\rho_L \underline{v} + \underline{JL}) \quad 4.13$$

Donde ρ_L y J_L son la densidad de la fase líquida y el flujo másico de la fase líquida respectivamente. Por motivos de simplificación se asume que la mezcla en estudio es un fluido incompresible, entonces:

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad 4.14$$

Además, se considera que el fluido se encuentra en un estado semiestable para todos los procesos de flujo concernientes a las ecuaciones de masa, momento y energía. Es decir:

$$\nabla \cdot \rho_m \underline{v} = 0 \quad 4.15$$

En cuanto al tensor τ , la ecuación constitutiva para el fluido está dada por el modelo de la ley de la potencia:

$$\tau = K \gamma^n \quad 4.16$$

Donde K es el índice de consistencia, γ es la tasa de corte y n es el índice de la ley de la potencia.

La solución de las ecuaciones 4.9, 4.10, y 4.16 para un fluido que ingresa a la tubería proporciona el siguiente perfil de velocidad:

$$v_z(r) = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_W} \right)^{1+(1/n)} \right] \quad 4.17$$

En donde

$$v_{\max} = \frac{n\pi R_w}{1+3n} \left(\frac{R_w \Delta P}{2\eta L} \right)^{1/n} \quad 4.18$$

En la anterior ecuación, R_w es el radio efectivo de la tubería ($R_o - h$), η la viscosidad, $\Delta P / L$ es el gradiente de presión que dirige el flujo. El flujo volumétrico correspondiente a la ecuación es:

$$Q = \frac{n\pi R_w^3}{1+3n} \left(\frac{R_w \Delta P}{2\eta L} \right)^{1/n} \quad 4.19$$

Para el sistema en consideración la ecuación de energía 4.9 se convierte en:

$$v_z(r) \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{qh}{k} \right) \quad 4.20$$

k es la conductividad térmica del fluido, α es la difusividad térmica, qh es el término fuente asociado a la fase de transición desde el estado líquido al sólido. La anterior ecuación diferencial se resuelve utilizando el método numérico desarrollado en el capítulo 2.

Las condiciones de frontera son:

$$T(r, 0) = T_0 \quad 0 \leq r \leq R_0 \quad 4.21$$

$$T(0, z) = \text{finito} \quad z > 0 \quad 4.22$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_w} = U [T(R_w, z) - T_\alpha(z)] \quad 4.23$$

Las anteriores ecuaciones son las condiciones de frontera, correspondientes al enfriamiento del líquido debido al gradiente de temperatura existente entre la temperatura ambiente, que se encuentra en contacto con el exterior de la tubería $T_\alpha(z)$ y la temperatura del líquido en contacto con la lámina depositada $T(R_w, z)$. El desarrollo y solución a la ecuación 4.20 y 4.23 se detallan en el capítulo 2.

Con el modelo termodinámico que describe el comportamiento de las fases desarrollado, se continúa con el modelo de difusión molecular SolamainyNazar⁽¹⁵⁾. En consecuencia, el flujo másico radial de una mezcla de hidrocarburos usando la

ley de Fick y considerando equilibrio de fases sólido/liquido, puede ser expresado como:

$$J = \sum_{i=1}^n j_i = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \left[\sum_{i=1}^n (\sigma_i - \zeta_i) \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad 4.24$$

Donde σ_i y ζ_i son variables adimensionales que se generan a partir de las ecuaciones 4.6 y 4.7, D_m es el coeficiente promedio de difusión el cual se define como la diferencia entre el número de moles que llegan por unidad de área y tiempo en una dirección y en otra. Wilke, C.R., and Chang, Ping ⁽¹⁶⁾ realizaron una aproximación para el cálculo del coeficiente tal como se enuncia:

$$D_m = 7.4 \times 10^{-8} \frac{M_o^{0.5} T}{\mu_o V_w^{0.6}} \quad 4.25$$

Sin embargo, Fei, W.Y. ⁽¹⁸⁾ presenta un recuento de diferentes correlaciones para determinar los coeficientes de difusividad, tabla 3. Puesto que la viscosidad del crudo es dependiente de la temperatura y ésta varía a lo largo de la tubería es necesario calcularla para cada tramo. Para esto se utilizarán los modelos para fluidos no newtonianos (cuando su temperatura está por debajo del WAT), y newtonianos (para temperaturas superiores al WAT).

Wilke–Chang	$D_{AB}^0 = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}}$
Tyn–Calus	$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \frac{V_B^{0.267} T}{V_A^{0.433} \eta_B} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0.15}$
Hayduk–Minhas	$D_{AB}^0 = 1.55 \times 10^{-8} \frac{V_B^{0.27} T^{1.29} \sigma_B^{0.125}}{V_A^{0.42} \eta_B^{0.92} \sigma_A^{0.105}}$
Scheibel	$D_{AB}^0 = 8.2$
	$\times 10^{-8} \left(1 + \left(\frac{3 V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right) \frac{T}{\eta_B V_A^{1/3}}$
Reddy	$D_{AB}^0 = \frac{KM_B^{1/2} T}{\eta_B (V_A V_B)^{1/3}} K$

$$\begin{aligned}
&= \begin{cases} 10 \times 10^{-8} & \frac{V_B}{V_A} \leq 1.5 \\ 8.5 \times 10^{-8} & \frac{V_B}{V_A} \geq 1.5 \end{cases} \\
\text{Luisis} \quad D_{AB}^0 &= \frac{(8.52 \times 10^{-8})T}{\eta_B V_B^{1/3}} \left(1.40 \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/3} + \frac{V_B}{V_A} \right)
\end{aligned}$$

Tabla 3: Métodos para estimar la difusividad, tomado de “Predicting diffusivities in liquids by the group contribution method” Fei, W.Y.

ρ_x y ρ_m hacen referencia a la densidad del líquido y la densidad de la mezcla respectivamente. Para el aceite ρ_m es aproximadamente una función lineal de la temperatura y también se puede asumir que la densidad de la cera depositada ρ_w sigue la misma función como sigue:

$$\begin{aligned}
\rho_m &= a_m (T - T_r) + \rho_{ma} \\
\rho_w &= a_w (T - T_r) + \rho_{wa}
\end{aligned} \quad 4.26$$

Donde a_m (parámetro en el modelo de la densidad del aceite), a_w (parámetro en el modelo de la densidad de la cera), ρ_{ma} (densidad de referencia para la mezcla) y ρ_{wa} (densidad de referencia para la cera) son determinados experimentalmente para cada aceite. T_r es la temperatura de referencia. Para trabajar la anterior ecuación, se toma una densidad a una temperatura de referencia, lo cual sería ρ_{ma} a T_r . Luego, se determina la densidad a otra temperatura T .

Continuando con la ecuación del flujo másico radial, es necesario calcular las funciones adimensionales σ_i, ζ_i . En donde esta última se produce por el cambio en la ρ_m con la temperatura, tal y como lo plantea Svendsen:

$$\sigma_i = \frac{w_i \left[T(1+\theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_i^f}{RT} \right] K_i^{SL}}{(1+\theta K_i)^2} \quad 4.27$$

$$\zeta_i = \frac{w_i T \alpha_i}{1+\theta K_i}$$

En donde α_i es el coeficiente de expansión térmico de la mezcla a presión constante definido como:

$$\alpha_i = -\frac{a_m}{\rho_m} \quad 4.28$$

w_i es la fracción en peso del componente i en la alimentación, L_x es el número de moles de la fase líquida por mol de la mezcla y θ se plantea en la ecuación 4.6. Sí $\sigma_i < \zeta_i$, no se presenta el fenómeno de depositación. Es por ésto que Svendsen, J.A. ⁽⁴⁾ utilizando límites, expresa la diferencia $(\sigma_i - \zeta_i)$ de la siguiente manera:

$$(\sigma_i - \zeta_i) \approx \frac{w_i T}{K_i^{SL}} \frac{\partial L_x}{\partial T}, \quad (si, \theta \rightarrow \infty) \quad 4.29$$

$$(\sigma_i - \zeta_i) \approx w_i T \left(K_i^{SL} \frac{\partial L_x}{\partial T} - \alpha_i \right) + \theta K_i^{SL} w_i T \left[2(1 - K_i^{SL}) \frac{\partial L_x}{\partial T} + \frac{\Delta H_{fi}}{RT^2} + \alpha_i \right] (si, \theta \rightarrow 0) \quad 4.30$$

$$(\sigma_i - \zeta_i) \approx \frac{w_i}{1 + \theta K_i^{SL}} \left[\frac{\theta K_i^{SL}}{(1 + \theta K_i^{SL})} \frac{\Delta H_{fi}}{RT^2} - \alpha_i \right], \quad \left(si, \frac{\partial L_x}{\partial T} \approx 0 \right) \quad 4.31$$

$$(\sigma_i - \zeta_i) \approx \frac{w_i}{\theta K_i^{SL}} \left(\frac{\Delta H_{fi}}{RT^2} - \alpha_i \right), \quad \left(si, \frac{\partial L_x}{\partial T} \approx 0 \text{ \& } \theta K_i^{SL} \gg 1 \right) \quad 4.32$$

$$(\sigma_i - \zeta_i) \approx w_i T \left(\frac{\theta K_i^{SL} \Delta H_{fi}}{RT^2} - \alpha_i \right), \quad \left(si, \frac{\partial L_x}{\partial T} \approx 0 \text{ \& } \theta K_i^{SL} \ll 1 \right) \quad 4.33$$

Las relaciones anteriores demuestran la importancia de estas funciones adimensionales en la determinación de la precipitación y posterior depositación de parafinas solidas en líneas de flujo.

El término $\frac{\partial T}{\partial r}$ se conoce como el gradiente de temperatura radial el cual se determinó mediante un análisis de la transferencia de calor del sistema fluido-depósito-tubería-ambiente con el cual se estableció que

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{U(T - T_{amb})}{-k} \quad 4.34$$

Donde k es la conductividad térmica del fluido, T_{amb} es la temperatura del ambiente que rodea la tubería y U es el coeficiente global de transferencia de calor.

4.1. CÁLCULO DE LA FRACCIÓN EN PESO DE CERA DEPOSITADA A LO LARGO DE LA TUBERÍA

La fracción en peso w_i en función de la distancia, z , puede ser determinada a partir de un balance de masa sobre un segmento de la tubería entre z y $z + \Delta z$. La rata de flujo másico de cada componente i en la posición z a un tiempo t es $\rho_i(z + \Delta z, t)q$, en donde q es el caudal de flujo, y se asume aproximadamente constante.

$$\rho_i(z + \Delta z, t)q - \rho_i(z, t)q = -2\pi R_w j_i \Delta z \quad 4.35$$

En donde R_w y j_i son funciones de z y t . Dividiendo la ecuación 4.35 por Δz y sacando límites se tiene:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = \frac{-2\pi R_w j_i}{q} \quad 4.36$$

Entonces, la densidad de la mezcla en cualquier posición de la tubería es:

$$\rho_m(z + \Delta z, t) = \rho_m(z, t) - \sum_{i=1}^n \frac{2\pi R_w j_i \Delta z}{q} \quad 4.37$$

$$w_i(z + \Delta z, t) = \frac{\rho_i(z + \Delta z, t)}{\rho_m(z + \Delta z, t)} = \frac{\rho_i(z, t) - \frac{2\pi R_w j_i \Delta z}{q}}{\rho_m(z, t) - \sum_{p=1}^n \frac{2\pi R_w j_p \Delta z}{q}} = \frac{w_i(z, t) - \frac{2\pi R_w j_i \Delta z}{q}}{1 - \sum_{p=1}^n \frac{2\pi R_w j_p \Delta z}{q}} \quad 4.38$$

Ahora bien, partiendo de la definición de la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad 4.39$$

La cantidad de masa depositada a lo largo de la tubería se puede enunciar como:

$$M_w = V_{Dep} \rho_{wa} \quad 4.40$$

En donde V_{Dep} es el volumen total de la cera depositada en la tubería y ρ_{wa} es la densidad promedio de la parafina. Si se lleva todo en función de la longitud de la tubería entonces se tendría:

$$\frac{M_w}{z} = \frac{V_{Dep}}{z} \rho_{wa} \quad 4.41$$

Sabiendo que el volumen sobre la distancia es igual al área, la ecuación tomaría la forma de:

$$\frac{M_w}{z} = A_{Dep} \rho_{wa} \quad 4.42$$

Teniendo en cuenta la vista frontal de una tubería la cual tiene un depósito de cera (*figura 10*) se puede llegar a la siguiente conclusión:

$$\frac{M_w}{z} = \pi h^2 \rho_{wa} \quad 4.43$$

Definiendo el espesor de la tubería se tiene:

$$h = R_0 - R_w \quad 4.44$$

Finalmente quedaría la ecuación expresada como:

$$\frac{M_w}{z} = \pi(R_0^2 - R_w^2)\rho_{wa} \quad 4.45$$

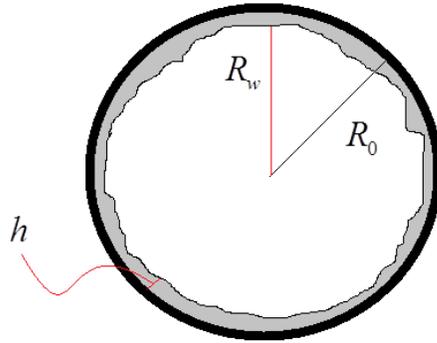


Figura 10. - . Vista frontal de una tubería con un depósito de cera.

El radio interno de la tubería, R_w es dependiente del tiempo, por lo cual variará en cada lapso de tiempo. Con base en la anterior deducción éste quedaría denotado como:

$$R_w = \left(R_0^2 - \frac{1}{\pi\rho_{wa}} \frac{\partial M_w}{\partial z} \right)^{1/2} \quad 4.46$$

Este R_w calculado, se compara con el supuesto al principio del modelo; si los valores no coinciden, el calculado será ahora el supuesto, y se sigue iterando hasta una tolerancia determinada. Para dicho cálculo, se necesita determinar la variación de la masa de cera depositada a un tiempo dado:

$$\frac{\partial M_{wi}(t+\Delta t, z)}{\partial z} = \frac{\partial M_{wi}(t, z)}{\partial z} + 2\pi \int_t^{t+\Delta t} R_w(z, t) j_i(z, t) dt \quad 4.47$$

La cantidad total de masa depositada a un tiempo t y en la distancia desde la entrada $z=0$ a $z=z$, $M_w(t, z)$ también se expresa según lo establecido por Svendsen como:

$$M_w(t, z) = \sum_{i=1}^n M_{wi}(t, z) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t \int_0^z R_w j_i dz dt \quad 4.48$$

O de la siguiente manera:

$$M_{wi}(t + \Delta t, z) = M_{wi}(t, z) + \int_0^L \frac{\partial M_{wi}(t + \Delta t, z)}{dz} dt \quad 4.49$$

Para ajustar el modelo, como se enunció al principio del capítulo, es de vital importancia realizar un balance de materia local, en donde la masa que entra, es igual a la masa que sale más lo depositado en la tubería. Si el balance de materia no se cumple, itera nuevamente con un nuevo valor de presión, así:

$$P_{calc} = P(r, z) + \left\{ \frac{[(\rho_m)_i Q_i - \frac{M_{wi}}{dt}](1+3n)}{(\rho_m)_{i+1} n \pi R_w^3} \right\}^n \frac{2\mu L}{R_w} = P_{salida} \quad 4.50$$

En el apéndice 1, se detallan los pasos a seguir en la ejecución del modelo matemático.

5. VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

De acuerdo con el desarrollo matemático planteado en el capítulo 4, se definió la estructura principal o pasos a seguir para el modelo dinámico dentro de la tubería. (Figura 11).

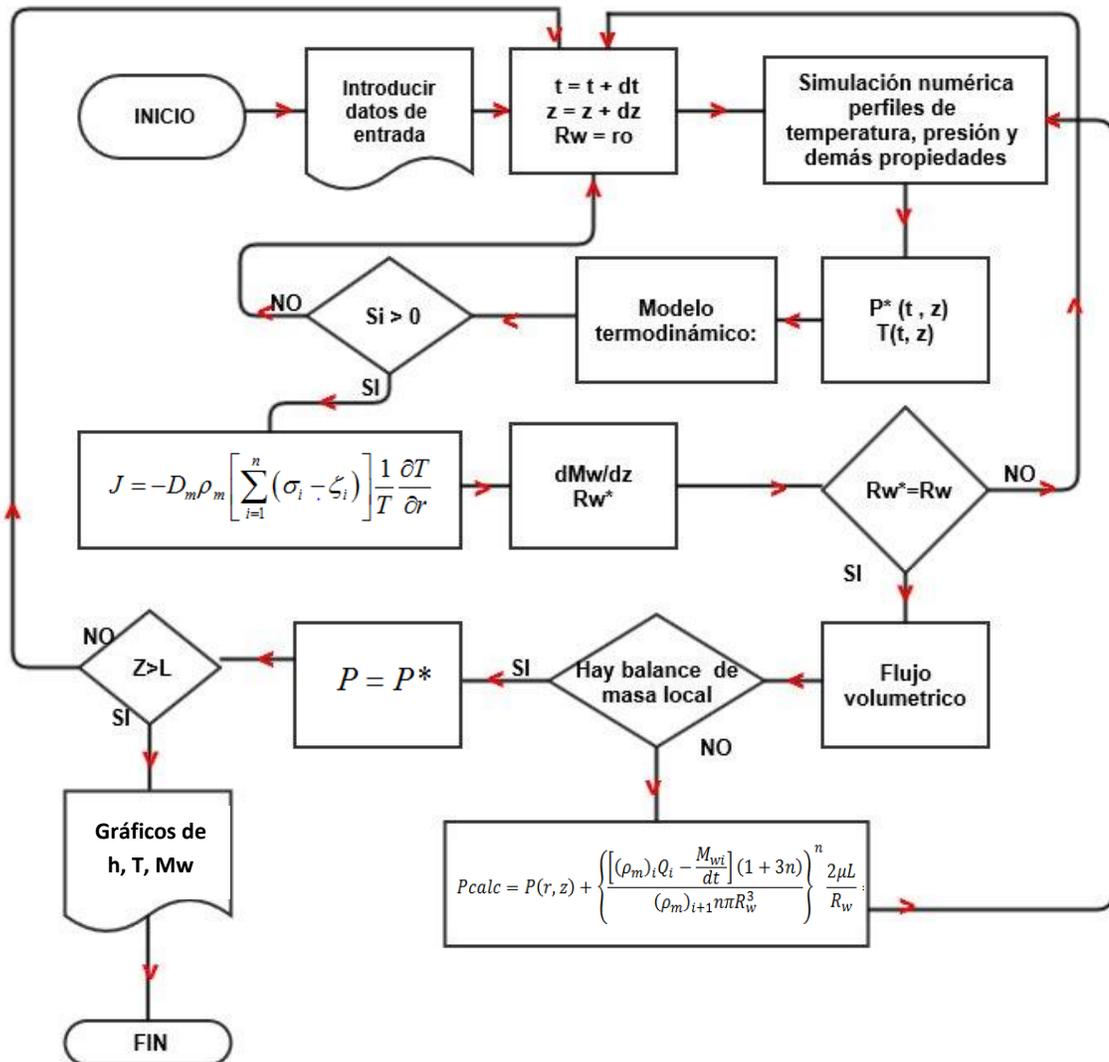


Figura 11. - Diagrama de flujo del procedimiento a seguir para el desarrollo de los cálculos del modelo

Como se puede observar es indispensable definir que variables debo ingresar al modelo para que éste pueda ejecutarse de manera efectiva. Los datos mínimos requeridos para correr el programa son:

- Tubería: Diámetro interno, diámetro externo, conductividad térmica, longitud.
- Fluido: Propiedades termodinámicas, composiciones iniciales.
- Condiciones de flujo: Caudal, presión de entrada y salida, temperatura de entrada y salida.
- Condiciones del modelo: Numero de secciones o celdas, intervalos de tiempo, tipo de fluido al cual se encuentra expuesta la tubería, gradiente de temperatura exterior.

Antes de mostrar ejemplos de aplicación se estableció AsphWaxPIPEMODEL^R como el software base para comparar los resultados, desarrollado por KostaLeontaritis.

El PIPEModel^R es la tecnología del estado del arte para simulación de la depositación de partículas de parafina cristalizadas en conductos cilíndricos. Este modelo es capaz de simular la depositación de parafinas de sistemas multifasicos bajo diferentes condiciones operaciones, como producción “onshore” u “offshore”, flujo vertical u horizontal, entre otros.

- **Validación 1.**

El aceite utilizado para realizar la comparación se obtuvo del ejemplo obtenido del demo del software de KostaLeontaritis.

Componente	Mwi	zi	Tc(R)	w	Vc (ft3/lbm)	Pc (psia)
N2	28.01	0.000863	227.2	0.04	0.0516	492.45
CO2	44.01	0.000364	547.6	0.225	0.0342	1072.34
C1	16.04	0.685757	343.0	0.011	0.0988	676.05
C2	30.07	0.012193	549.6	0.099	0.0783	716.04
C3	44.10	0.018569	665.7	0.152	0.0727	624.31
i-C4	58.12	0.003756	735.0	0.185	0.0714	529.46
n-C4	58.12	0.011829	765.5	0.199	0.0703	557.42
i-C5	72.15	0.004733	829.1	0.222	0.0679	490.73

n-C5	72.15	0.006074	845.6	0.251	0.0675	496.13
C6	84.40	0.005998	913.1	0.296	0.0740	444.06
C7	96.00	0.004127	972.1	0.348	0.0754	403.06
C8	106.20	0.003156	1023.6	0.397	0.0770	366.22
C9-C12	139.41	0.071348	1148.3	0.551	0.0802	333.45
C13-C17	200.99	0.080913	1329.5	0.736	0.0824	283.31
OC18-C29	296.93	0.018731	1485.0	0.938	0.0837	200.51
NC18-C29	286.31	0.023541	1505.4	0.984	0.0828	192.13
Aromáticos	450.00	0.002335	1522.4	1.155	0.0560	174.58
OC30-C49	475.14	0.004541	1641.0	1.177	0.0854	170.30
NC30-C49	466.27	0.020186	1641.6	1.271	0.0845	168.17
C50+	684.25	0.005024	1648.6	1.354	0.0873	152.66
Resinas	925.00	0.014511	1649.2	1.410	0.0909	120.60
Asfaltenos	975.00	0.001451	1709.8	1.412	0.0916	103.68

Tabla 4: composición y propiedades críticas aceite 1

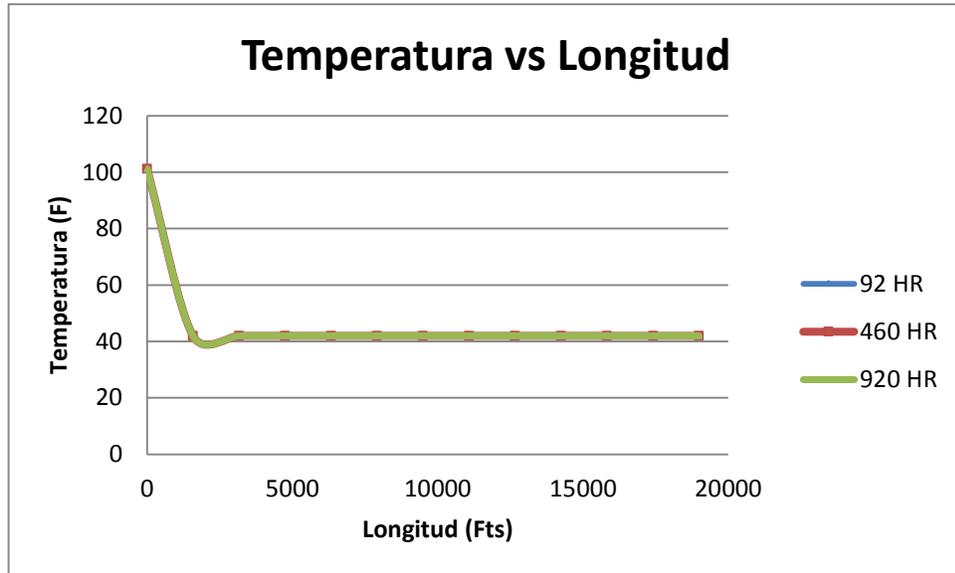
Las demás condiciones de entrada requeridas para el programa son:

Datos de entrada	
Radio interior tubería (in)	2.3915
Radio exterior tubería (in)	2.7815
Longitud tubería (fts)	18992
K acero (W/m*K)	44.9982
Caudal de flujo (Bpd)	9295.6
Tiempo de medición (hr)	920
Presión de entrada (psia)	5065
Presión de Salida (psia)	4767
Temperatura entrada (°F)	101.21
Temperatura de Salida (°F)	42.106
Temperatura ambiente (°F)	42
K Petróleo (W/m*K)	0.14884
K parafina (W/m*K)	0.123
Coef. Película air (W/m ² *K)	2500
Gradiente temperatura amb.	0
Número de celdas	200

Tabla 5: Datos de entrada requeridos para el programa

A partir de la información anterior se ejecutó el programa "AMWAX", obteniendo los siguientes resultados en comparación con el PIPEModel[®].

a.



b.

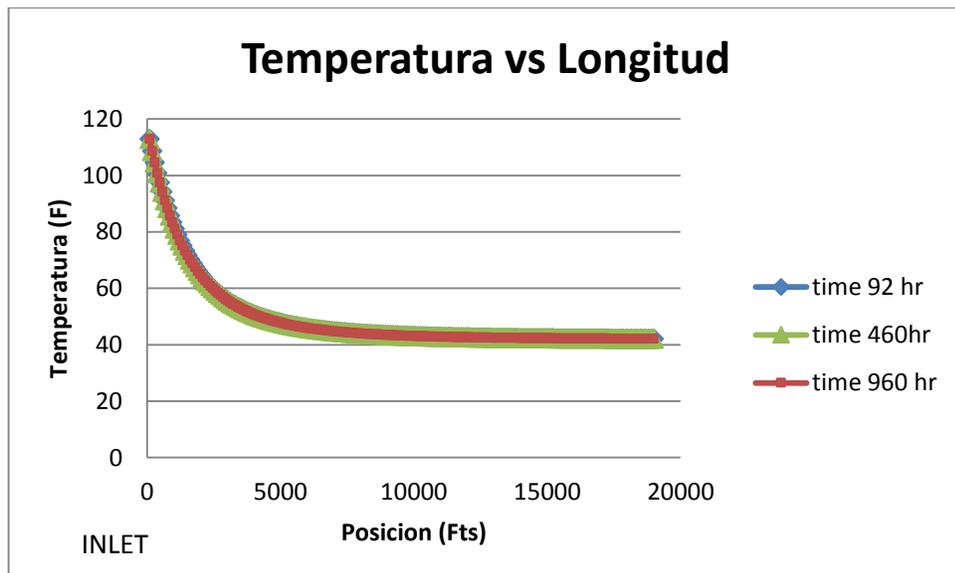
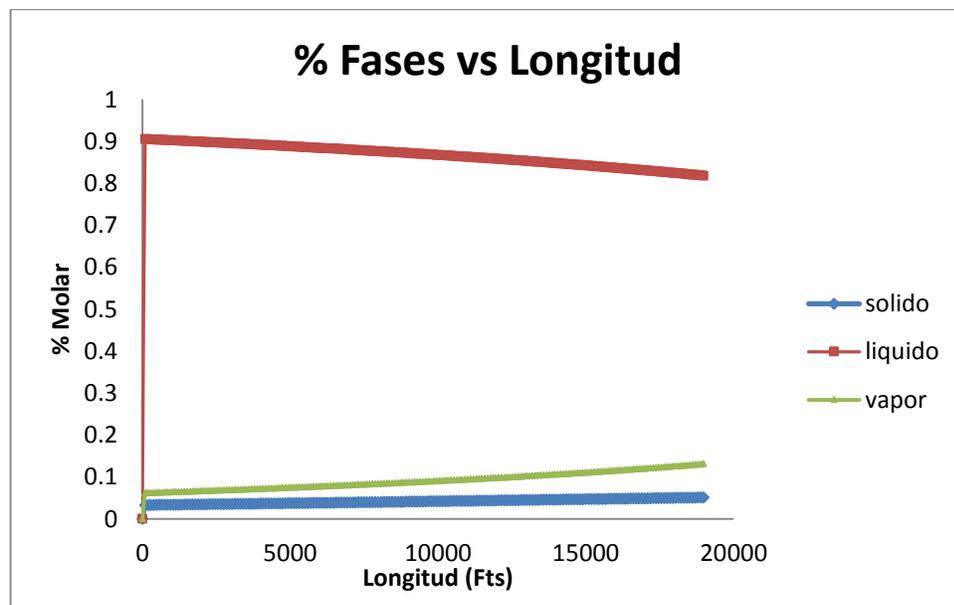


Figura 12. – a. Perfil de temperatura generado por el programa "AMWAX". b. Perfil de temperatura generado por el programa demo de KostaLeontaritis.

Como se puede observar el comportamiento del perfil de temperatura simulado por el programa "AMWAX" tiene la misma tendencia que el presentado por el PIPEModel^R, es decir una caída abrupta de temperatura hasta casi los 42 °F. Esto es por el corto diámetro de la tubería de transporte y las bajas temperaturas a la que estuvo expuesta a lo largo de su flujo. Sin embargo, la disminución de temperatura según el pronóstico hecho por el programa desarrollado en este proyecto de grado, ocurre a una menor distancia que la del modelo de KostaLeontaritis, esto es debido a que dicho programa maneja un coeficiente de transferencia de calor global constante, y debe ser ingresado por el usuario, lo cual puede arrojar a errores o diferencias en los dos programas, puesto que la depositación de parafinas es sensible a la temperatura y es necesario simularla teniendo en cuenta todas las variaciones de los factores que influyen en ella. Con lo anterior, se expone una optimización del perfil de temperatura a lo largo de la tubería, por un modelo dinámico en donde todas las variables cambian en cada sección.

El modelamiento termodinámico del sistema juega un papel fundamental en la predicción de la precipitación de sólidos orgánicos en la tubería. Es por esto que se realizaron cálculos flash en cada sección de la tubería, exponiendo así el siguiente perfil:

a.



b.

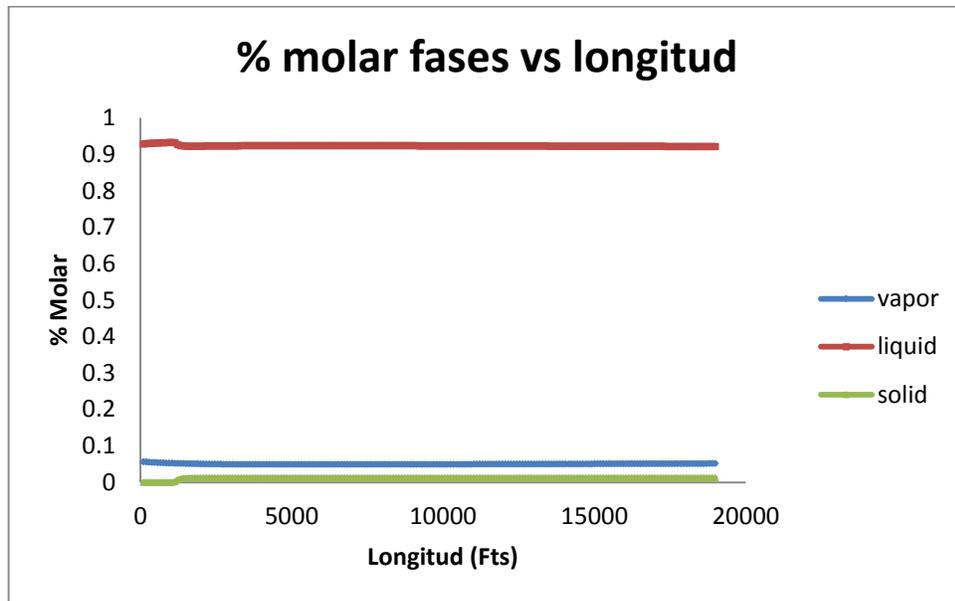
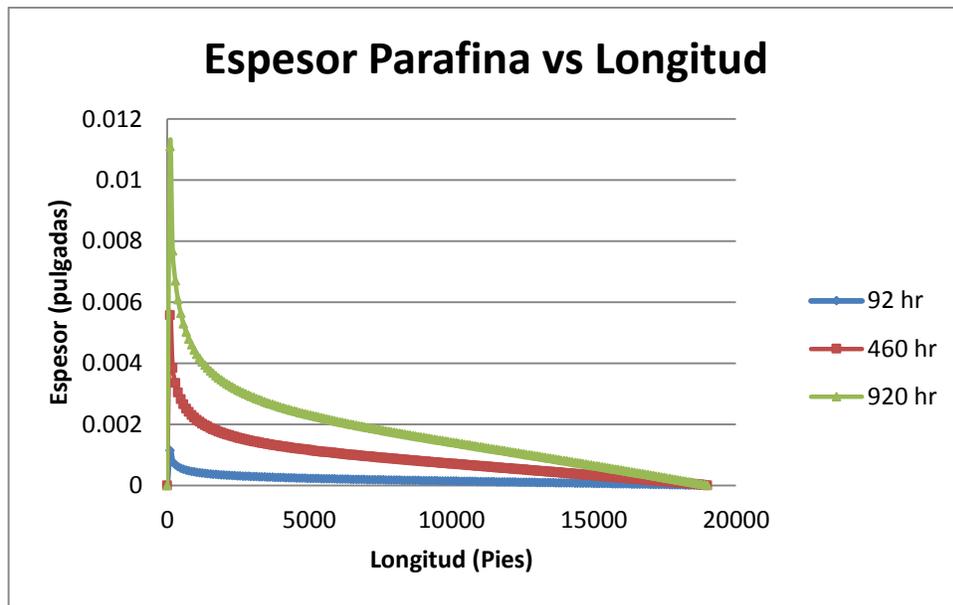


Figura 13. – a. Relación del porcentaje molar de cada fase a lo largo de la tubería calculado por el programa "AMWAX". b. Relación del porcentaje molar de cada fase a lo largo de la tubería calculado por el programa demo de KostaLeontaritis.

De las gráficas anteriores comprueba que en ambos programas el porcentaje molar de las fases líquida, vapor y sólida tienen valores y comportamiento similares, a excepción de una leve disminución de las moles de la fase líquida a lo largo de la tubería del programa "AMWAX", puesto que al descender la temperatura permitiendo que aparezcan fracciones sólidas es de esperar que se hayan desprendido de la fase líquida, y por ende ésta disminuya.

Los resultados de los dos programas en cuanto al espesor de la capa de parafina depositada en la tubería fueron los siguientes:

a.



b.

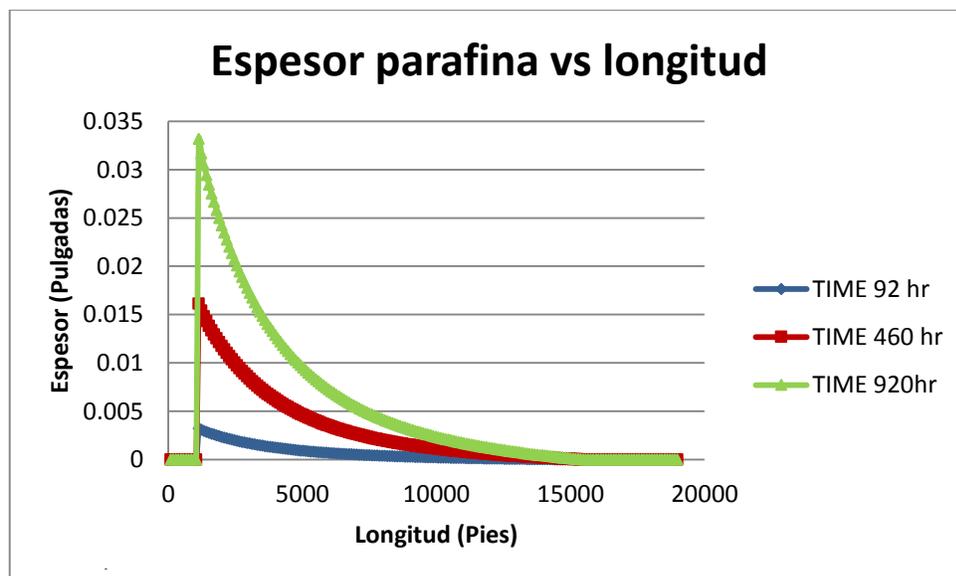


Figura 14. – a. Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería obtenido por el programa "AMWAX" a diferentes tiempos. b. Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería obtenido por el programa demo de KostaLeontaritis a diferentes tiempos.

Como se puede apreciar, el comportamiento del espesor de cera depositada de ambos programas es similar, es decir, inicialmente se presenta un pico máximo de

deposición, y posteriormente su tendencia es a disminuir. Ésto es debido a que el gradiente de temperatura después de las primeras secciones es muy bajo, y por ende su gradiente de concentración de cristales parafínicos.

Es de recordar, que la base fundamental del modelo de difusión molecular es el cambio abrupto de temperatura radial, apenas se alcance el WAT. Sin embargo, existe una diferencia entre el valor y ubicación del espesor de cera en ambos programas, la cual pudo desarrollarse por la desigualdad entre los dos perfiles térmicos, es decir, para la primera celda del "AMWAX" ya se ha alcanzado el WAT (temperatura de aparición de parafinas), lo cual hace que la precipitación y deposición sea instantánea desde la primera celda. Por el contrario, en el programa de PIPEModel^R, dicha temperatura se alcanza después de los 1000 pies.

El programa desarrollado en este proyecto de grado, también permite obtener los siguientes perfiles:

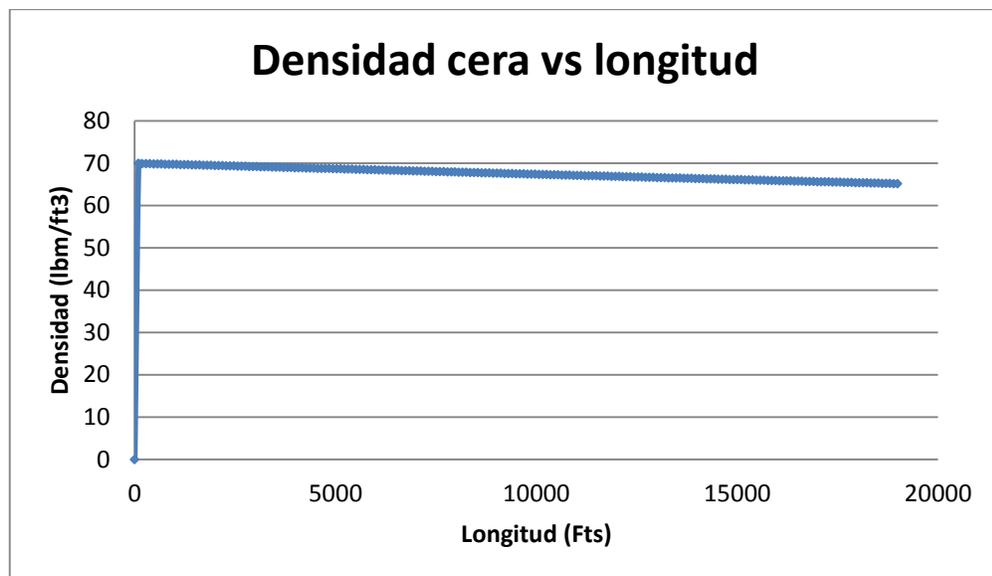


Figura 15. – . Perfil de densidad de la parafina depositada vs longitud, 920 hr.

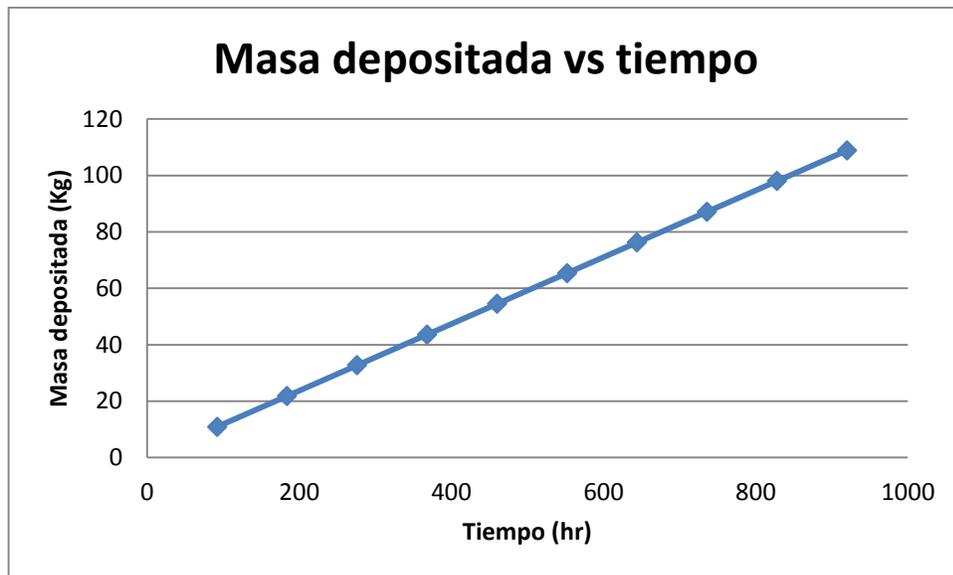


Figura 16. – . Perfil de la cantidad de parafina depositada a lo largo del tiempo.

La tabla de resultados arrojados por el PIPEModel^R se presenta en el Apéndice II.

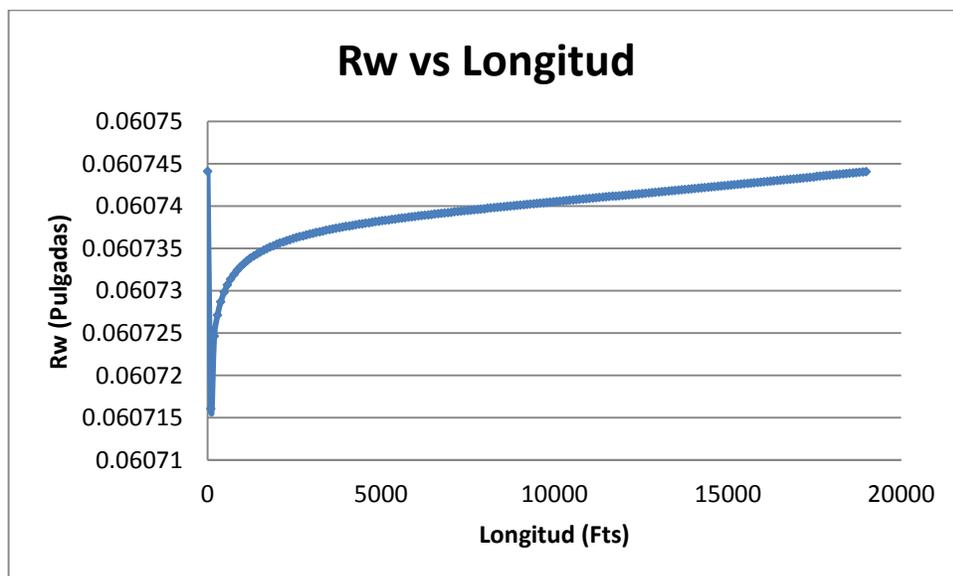


Figura 17. – . Perfil del radio de flujo neto a lo largo de la tubería, 920 hr.

- **Validación 2:**

Con el fin de determinar si el programa era capaz de modelar una situación en donde la depositación de parafinas no se evidencie en las primeras secciones, conservando la misma composición de la validación 1, se modificaron las presiones y temperaturas del sistema, para hacer que el crudo empiece el recorrido a una temperatura por encima del WAT (Temperatura de aparición de parafinas). Las nuevas presiones y temperaturas son:

Presión de entrada (psia)	7500
Presión de Salida (psia)	7266
Temperatura entrada (°f)	250
Temperatura Salida (°F)	42

Tabla 6: Condiciones validación 2

Con estas nuevas condiciones, y la misma composición de la validación 1, se obtuvo lo siguiente:

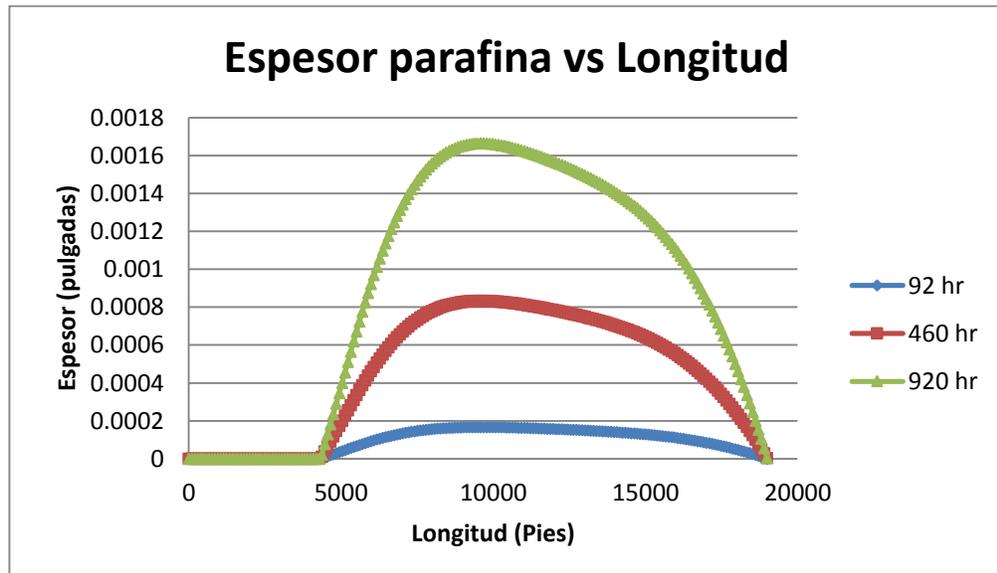


Figura 18. – . Espeor de la parafina depositada a lo largo de la tubería.

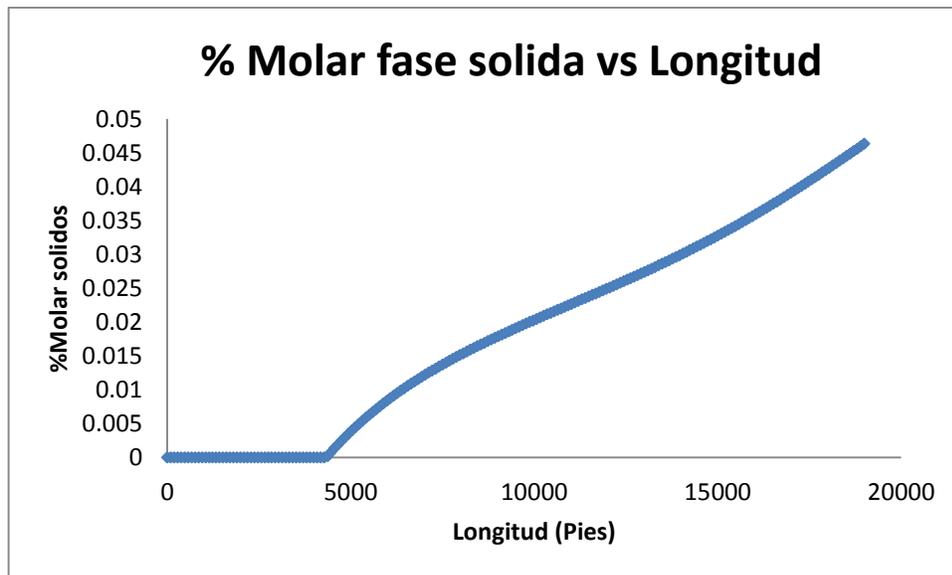


Figura 19. – . Porcentaje molar fase solida a lo largo de la tubería para un tiempo de 920 hr.

Como se evidencia en la Figura 18 y 19 hay congruencia entre la ubicación en donde se empiezan a formar cristales sólidos, y en donde se empiezan a precipitar. A medida que el fluido hace su recorrido por la línea de flujo su porcentaje de la fase sólida aumenta, debido a las bajas temperaturas a las que se encuentra en esta sección de la tubería. Sin embargo, se observa que si aumentan los sólidos, no necesariamente aumenta la depositación. Es por esto que se realizó una tercera validación.

- **Validación 3.**

Para una tercera validación, se manipuló la composición original (oil 1) con el fin de aumentar la presencia de fracciones pesadas, para determinar si la relación entre precipitación y depositación es directamente proporcional. Es importante tener en cuenta que las 3 muestras se trabajaron a las mismas condiciones de flujo, presión, temperatura, entre otros. Es decir, no hay factores externos que alteren el análisis de la relación a validar. A continuación se muestran las dos composiciones con las cuales se confrontará el crudo original:

Componente	OIL 1	OIL 2	OIL 3
N2	0.000863	0.000677388	0.000781729
CO2	0.000364	0.000285712	0.000329721
C1	0.685757	0.5382659	0.621177361
C2	0.012193	0.009570557	0.011044751
C3	0.018569	0.014575221	0.016820306
i-C4	0.003756	0.002948168	0.003402287
n-C4	0.011829	0.009284845	0.01071503
i-C5	0.004733	0.003715037	0.00428728
n-C5	0.006074	0.004767618	0.005501995
C6	0.005998	0.004707963	0.005433152
C7	0.004127	0.003239374	0.003738349
C8	0.003156	0.004954429	0.002858791
C9-C12	0.071348	0.11200526	0.092327087
C13-C17	0.080913	0.127020821	0.104704569
OC18-C29	0.018731	0.029404756	0.024238643
NC18-C29	0.023541	0.036955707	0.03046297
Aromáticos	0.002335	0.00549838	0.003021581
OC30-C49	0.004541	0.010692995	0.005876231
NC30-C49	0.020186	0.041195543	0.026121469
C50+	0.005024	0.007886898	0.006501251
Resinas	0.014511	0.029614016	0.018777798
Asfaltenos	0.001451	0.002733413	0.00187765
Agua	0	0	0
Criterio cambio	Original	Livianos*0.5	Livianos*0.7

Tabla 7: Composición de los aceites para la validación 3

Con las composiciones anteriores, se encontraron los siguientes resultados con el programa "AMWAX":

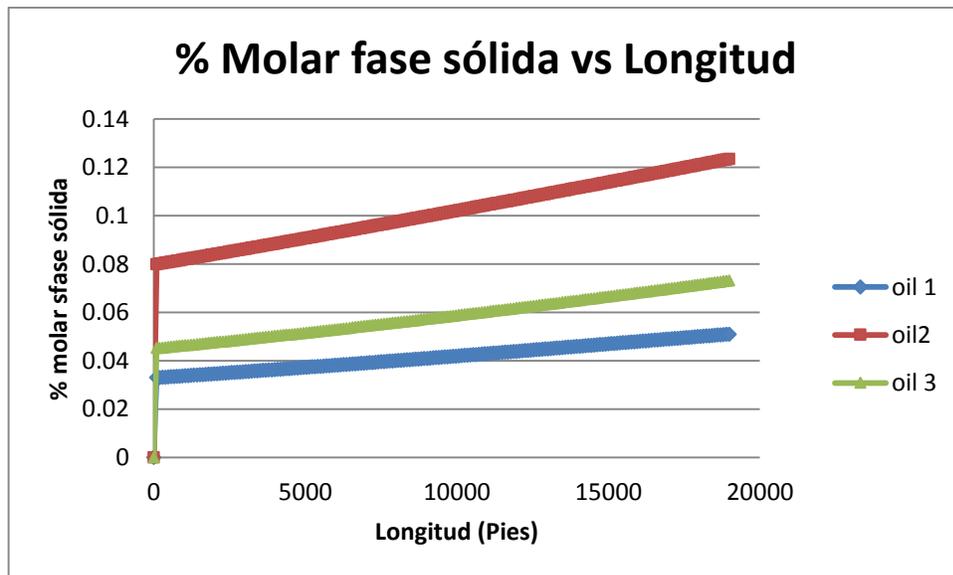


Figura 20. – . Porcentaje molar fase sólida a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.

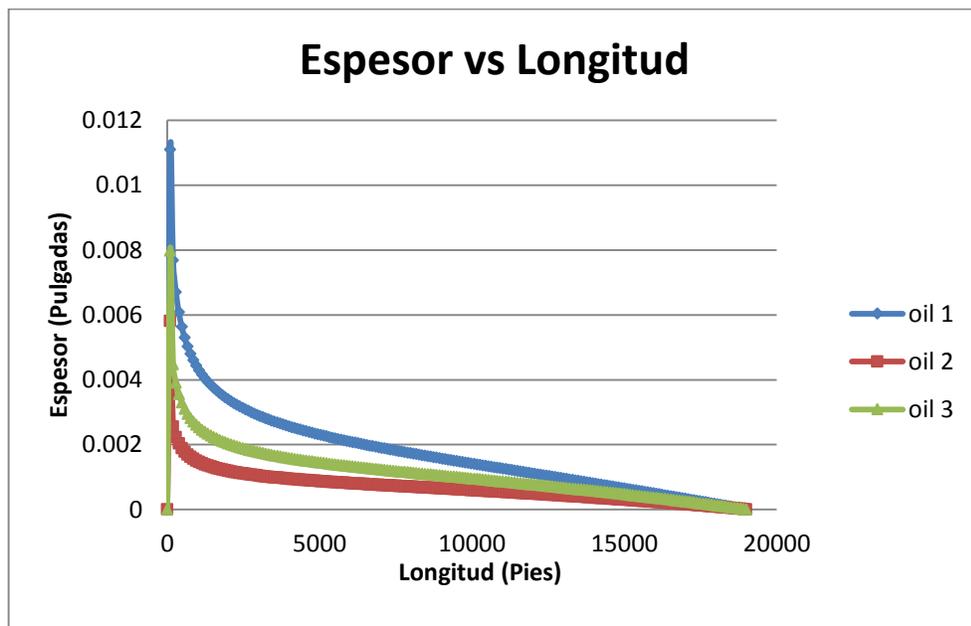


Figura 21. – . Espesor de la parafina depositada a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.

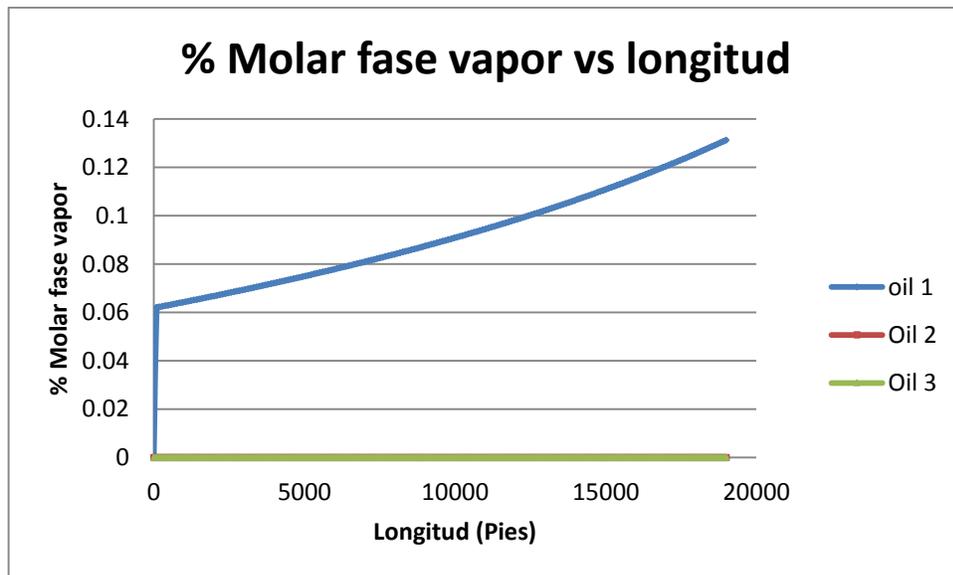


Figura 22. – . Porcentaje molar fase vapor a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.

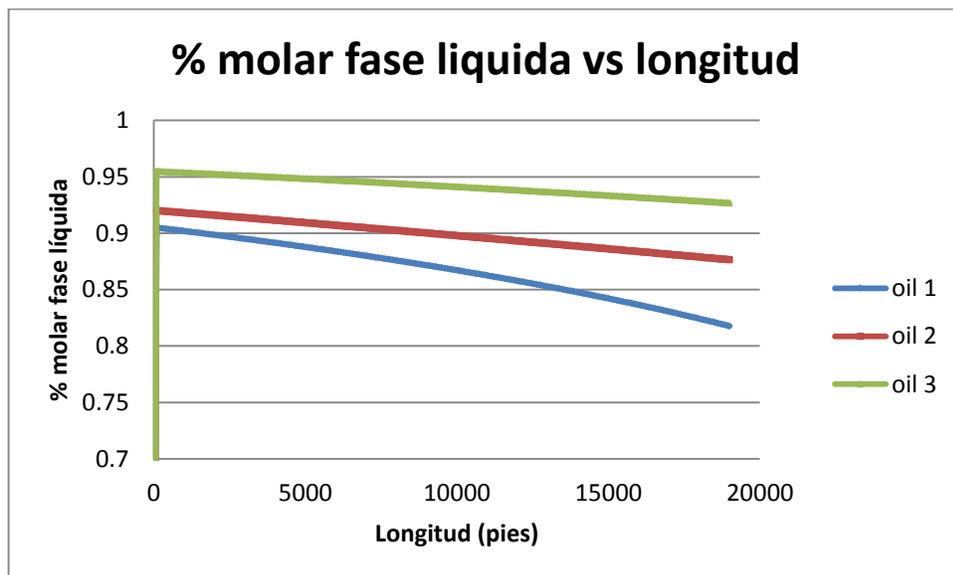


Figura 23. – . Porcentaje molar fase Líquida a lo largo de la tubería, t= 920 hr, oil: 1,2,3.

En la ejecución del programa "AMWAX" se evidencia (Figura 20) que al realizar los cálculos flash en cada sección de tubería, en el crudo 2 se forma la mayor cantidad de fase sólida con respecto a las otras dos muestras. Lo cual es congruente con la composición inicial de los 3 crudos. Sin embargo, el espesor de

cera depositada a lo largo de la tubería (Figura 21) revela que siendo el "oil 2" el que contiene más sólidos en la mezcla, presenta menos depositación con respecto a las otras dos muestras, tal y como se evidenció en la validación 2. Es decir, si aumenta progresivamente el contenido de sólidos en el fluido, no necesariamente aumenta la depositación de dichos cristales en la tubería.

Analizando nuevamente la figura 21, se evidencia que la muestra original, aunque tuvo la menor formación de fase sólida a lo largo del sistema, fue la que mayor depositación de cristales parafínicos presentó en la predicción. Observando la figura 22, se revela que la única muestra que presentó composición en fase vapor a las mismas condiciones que las otras 2, fue efectivamente el crudo denominado "oil 1". A partir de lo anterior se puede enunciar una posible hipótesis, y es la influencia de fracciones gaseosas en la depositación.

6. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un modelo dinámico a partir del planteamiento matemático propuesto por diferentes autores mediante un programa denominado "AMWAX" utilizando el lenguaje de programación visual basic del paquete de Microsoft, permitiendo ingresar datos de manera fácil, y rápida en tablas de Excel.
- Con el programa "AMWAX" se retoman las investigaciones de modelos termodinámicos para crudos parafinicos, permitiendo realizar cálculos flash dentro del sistema de flujo, describiendo el comportamiento de cada fase a lo largo de la tubería en estudio, optimizando el modelo matemático.
- Al obtener datos de caracterización y cálculos de equilibrio líquido-vapor, líquido-sólido reportados por el "AMWAX" y compararlos con un software comercial desarrollado por uno de los investigadores más destacados en materia de parafinas y asfaltenos, se pudo observar una buena aproximación de los resultados.
- La investigación realizada para cálculos térmicos evidencia que aún existe gran incertidumbre en el modelamiento de perfiles térmicos del crudo a lo largo de una tubería. En el programa "AMWAX", no se realizaron cálculos para el modelo numérico propuesto por Ramírez Jaramillo and Lira galeana ⁽⁵⁾ puesto que las incógnitas para el sistema de ecuaciones a plantear terminaban en una matriz no cuadrada, cuya solución representaba un reto matemático, el cual no estaba en el alcance de este proyecto de grado.
- El programa "AMWAX" permite al usuario realizar cálculos de: Equilibrio líquido-vapor, equilibrio líquido-sólido, cálculos flash para sistemas multicomponentes, coeficientes de transferencia de calor del crudo para cualquier condición, perfiles térmicos a lo largo de la tubería, masa de parafina depositada en la línea de flujo, espesor de la cera en la tubería, perfiles de densidad, viscosidad, densidad de la cera depositada, densidad del crudo, conforme cambia la temperatura, entre otros.
- El pronóstico del espesor de parafina depositada en la línea de flujo, tuvo un comportamiento muy similar a los perfiles obtenidos en el programa PIPEModel^(R), lo que demuestra una buena representación numérica del

modelo matemático planteado para depositación de parafinas por difusión molecular.

- A pesar de que el programa maneja una buena aplicación para el modelamiento termodinámico, no se expuso en este documento, puesto que ya ha sido trabajado en otras investigaciones dentro de la universidad, y solo fue necesario referenciarlas para no hacer repetitivo el desarrollo del proyecto.
- A partir de las validaciones realizadas, se pudo encontrar una relación entre las fracciones ligeras de la composición del crudo y el aumento de la tendencia a la depositación de cristales precipitados.
- Alcanzándose el WAT en el sistema rápidamente los cristales parafinicos se depositan en la línea de flujo, tal y como se representa en las diferentes gráficas. En el demo, la temperatura de aparición de parafinas es 88°F, y en la corrida del programa de este proyecto, dicha temperatura (88°F) ya se presenta desde la segunda celda. Es por esto que desde un principio el programa "AMWAX" realizo el perfil de solidos depositados.
- El programa "AMWAX" fue la unión de diferentes modelos, correlaciones, ecuaciones, de diversos ámbitos y autores, con el fin de integrar las mejores herramientas de cálculos dinámicos en un solo programa.
- El programa, no presenta una interfaz ejecutable por cualquier usuario, puesto que diseñar un software comercial, al estilo de los que ya existen en la industria, aparte de complejo, no pertenece al alcance de ésta investigación, ni a la profundización de la carrera. Es por esto que solo se manejó el lenguaje de visual basic ofrecido por el paquete Microsoft de Excel.

7. RECOMENDACIONES

- Para futuras investigaciones acerca de los modelos de predicción de precipitación y depositación de parafinas en líneas de flujo es necesario contar con un montaje experimental que permita validar los resultados no solo con software comercial, o modelos de otros autores, sino con evidencias reales.
- Profundizar el estudio de la influencia del gas en la deposición de las parafinas de tal forma que se pueda anexar correcciones o nuevos parámetros que involucren la influencia de la fase vapor del crudo.
- El cambio de la temperatura radial y lineal en una tubería se ve afectado por diferentes condiciones de la misma. Siendo así, se convierte fundamental indagar con mayor grado de profundización el estudio del modelo de temperatura, para poder crear un perfil térmico similar al real.
- Se dejó para futuras investigaciones la aplicación de los otros mecanismos de deposición como dispersión de corte, difusión browniana, asentamiento por gravedad, entre otros, para éste modelo trabajado.
- Una de las falencias del software anterior es su lentitud al momento de realizar los cálculos e iteraciones necesarias, llegando a tardar 15 minutos aproximadamente para 200 secciones de tubería. Por este motivo se recomienda mejorar el tiempo de cálculos con nuevos algoritmos de programación.
- Si se encuentran nuevos modelos o se modifican los ya propuestos, anexarlos al software para mantenerlo actualizado.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D'AMICO C. Walter F. "*Desarrollo de un algoritmo computacional para determinar el efecto de la depositación de parafina sobre el gradiente de presión de flujo multifasico en tuberías*". Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. 2001. 2-23 p.
- 2) BURGER, E.D. PERKINS, T.K. STRIEGLER, J.H. "*Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline*". ARCO oil and gas Co. 1981.
- 3) SEPÚLVEDA, Jairo Antonio. ESCOBAR, Freddy Humberto. "*Simulación de yacimientos: Principios, conceptos y construcción de mallas*". Neiva. 137 p.
- 4) SVENDSEN, Jhon A. "*Mathematical modeling of wax deposition in oil pipeline systems*". AIChE journal. Agosto, 1993. Vol 39, No. 8.
- 5) RAMÍREZ JARAMILLO, Edgar. LIRA GALEANA, Carlos. MANERO, Octavio. "*Numerical model for wax deposition in oil wells*". New York. (2001). Petroleum Science and Technology, 19:5-6, 587-608.
- 6) AMHED, Tarek. "*Hydrocarbon phase behavior*". Houston, Texas. 1987. 244 p. Vol 7.
- 7) WILSON, G. "*A Modified Redlich-Kwong EOS, Application to General Physical Data Calculations*". Paper 15C, Presented at the AIChE 65th National Meeting, May 1968.
- 8) PATIO, Yuseth y GUTIERREZ, Manuel. "*Desarrollo de un software para el modelamiento de precipitación de asfaltenos y parafinas incorporando daño de formación de depositación de asfaltenos en yacimiento de petróleo*". Neiva: Universidad Surcolombiana. Facultad de Ingeniería. 2013.
- 9) PENG, D.-Y. and ROBINSON, D.B. "A New Two Constant Equation of State". Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1), 59-64. 1976.
- 10) CHUEH, P.L. and PRAUSNITZ, J.M. "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar-Volume in Non-Polar Liquid Mixtures". AIChE J: 1967b, 13, 6, 199-1113.

- 11) WON, K.W. *“Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures”*. California. Fluid phase equilibria, 30. 1986. 265-279 p.
- 12) CHUNG, T.H. “Thermodynamic modeling for organic solid precipitation”. EN. 67th annual technical conference and exhibition of the society of petroleum engineers. Washington, D.C. Octubre 4-7, 1992. SPE 24851.
- 13) RAMÍREZ JARAMILLO, E. , LIRA GALEANA, C., and MANERO, O. *“Modeling wax deposition in pipelines”*. Petroleum science and technology. 2004. 821-861 p. Vol 22.
- 14) SINGH, P., FOGLER, H.S., NAGARAJAN, N. *“Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels”*. 2000. Aiche Journal, 46(5): 1059-1074 p.
- 15) SOLAIMANY NAZAR, A.R. *“Measurement and modeling of wax deposition in crude oil pipelines”*. EN: the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Buenos Aires, Argentina, 25–28, 2001.
- 16) WILKE, C.R., and CHANG, Ping. “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions”. California: University of California. AicheJournal, 264-270 p. Junio, 1955.
- 17) HAMOUDA, A.A., DAVINSEN, S., “An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics with a Reference to Teesside Oil Pipeline,” SPE28966. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry in San Antonio, TX, February 14-17 (1995).
- 18) FEI, W.Y. and BART, H.J. *“Predicting diffusivities in liquids by the group contribution method “*. Chemical Engineering and processing 40 (2001) 531-535 p.
- 19) ARIZA LEÓN, Emiliano. “Determinación del umbral de cristalización de parafinas en el crudo del Campo Colorado”. Bucaramanga: Universidad industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2008.
- 20) KREITH, F. , MANGLIK, R., and BOHN, N. “Principles of heat transfer”. University of Colorado at Boulder. Seventh edition. 2009.
- 21) CORONEL TORO, J.F. “Colección de tablas, gráficas y ecuaciones de transmisión de calor”. Universidad de Sevilla. Grupo de termotécnica. Versión 3.5. Septiembre, 2014.

APÉNDICE I

PASO A PASO DE LOS CÁLCULOS

1. Introducir datos de entrada, eligiendo un Δt y un Δz
2. Incrementar en un paso el tiempo $t = t + \Delta t$.
3. Incrementar posición $z = z + \Delta z$
4. Calcular viscosidad de entrada.
5. Suponer R_w , para el principio del ciclo suponer $R_w = R_0$
6. Suponer valores de presión en primera medida de forma lineal:

$$Aumento = \frac{(P_{entrada} - P_{salida})}{secciones}$$

7. Calcular el gradiente de presión.

$$\Delta P = P_{entrada} - P_{salida}$$
$$\nabla P = \frac{\Delta P}{Long.tub.}$$

8. Calcular velocidad macroscópica máxima

$$v_{max} = \frac{n\pi R_w}{1+3n} \left(\frac{R_w \Delta P}{2\eta L} \right)^{1/n}$$

9. Con la temperatura de entrada y salida del fluido determinar la temperatura promedio del centro de cada celda (T_0), así:

$$T_0 = T_{in} - \frac{(T_{in} - T_{out})}{n} * c$$

En donde c es el número correspondiente de la celda en donde se ha ubicado.

10. Plantear el diagrama análogo de resistencias y resolver el sistema de ecuaciones para calcular la temperatura en la superficie de la tubería.

11. Asumir gradiente radial lineal y con cada temperatura determinar dT/dr .

12. Calcular K_i^{LV} , K_i^{SL} , $n_V, n_L, n_S, y_i, x_i, S_i$, y demás propiedades termodinámicas con el paso a paso expuesto en el capítulo 3.

13. Verificar si $S_i > 0$, si no es así volver al **paso 3**. Si se cumple la afirmación, continuar con el modelo de difusión molecular.

14. Calcular constante de difusión promedio.

$$D_m = 7.4 \times 10^{-12} \frac{M_o^{0.5} T}{\mu_o V_w^{0.6}}$$

15. Calcular parámetro teta.

$$\theta = \frac{(1 - L_x)}{L_x}$$

16. Calcular funciones adimensionales, teniendo en cuenta los criterios enunciados en el capítulo 4.

$$\sigma_i = \frac{w_i \left[T(1 + \theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_i^f}{RT} \right] K_i^{SL}}{(1 + \theta K_i)^2}$$

$$\zeta_i = \frac{w_i T \alpha_i}{1 + \theta K_i}$$

17. Calcular J_i de cada componente.

$$J = \sum_{i=1}^n j_i = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \left[\sum_{i=1}^n (\sigma_i - \zeta_i) \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r}$$

18. Calcular $\partial M_w / \partial z$ para cada componente

$$\frac{\partial M_{wi}(t + \Delta t, z)}{\partial z} = \frac{\partial M_{wi}(t, z)}{\partial z} + 2\pi \int_t^{t+\Delta t} R_w(z, t) j_i(z, t) dt$$

19. Calcular la fracción en peso de cada componente en la fase sólida. (w_{ii})

$$w_{ii} = \frac{\theta K_i}{\theta K_i + K_i}$$

20. Calcular la composición en peso de sólido. (w_{si})

$$w_{si}(z, t) = w_i(z, t) w_{ti}(z, t)$$

21. Calcular R_w

$$R_w = \left(R_0^2 - \frac{1}{\pi \rho_{wa}} \frac{\partial M_w}{\partial z} \right)^{1/2}$$

22. Verificar si R_w calculado es igual al supuesto al principio del ciclo, si no es así volver al **paso 6**.

23. Calcular espesor h.

$$h = R_0 - R_w$$

24. Calcular la masa de cera depositada para cada componente para el tramo z en el tiempo $t + \Delta t$

$$M_{wi}(t + \Delta t, z) = M_{wi}(t, z) + \int_0^L \frac{\partial M_{wi}(t + \Delta t, z)}{\partial z} dz$$

25. Calcular la cantidad total de cera en la pared de la tubería en el tiempo $t + \Delta t$

$$M_w(t + \Delta t) = \sum_{i=1}^n t + \Delta t$$

26. Calcular flujo volumétrico.

$$Q = \frac{n\pi R_w^3}{1 + 3n} \left(\frac{R_w \Delta P}{2\eta L} \right)^{1/n}$$

27. Comprobar si el balance de masa local es correcto; si es así pasar a **paso 31**, si no es correcta ir a **paso 30**.

$$(\rho_m)_i Q_i = (\rho_m)_{i+1} Q_{i+1} + \text{masadep.}$$

28. Calcular P_{cal} así:

$$P_{calc} = P(r, z) + \left\{ \frac{\left[(\rho_m)_i Q_i - \frac{M_{wi}}{dt} \right] (1 + 3n)}{(\rho_m)_{i+1} n\pi R_w^3} \right\}^n \frac{2\mu L}{R_w} = P_{salida}$$

Ir a **paso 8** haciendo LongTub = dz

29. Si $z < L$ entonces ir a **paso 3**.

30. Calcular la cantidad de deposición por metro cuadrado de superficie de pared de tubería limpia.

$$m_w(t + \Delta t) = M_w(t + \Delta t) / A_0 \text{ en donde } A_0 = 2\pi R_0 L$$

31. Si $t < t_s$ entonces ir a **paso 2** si no **FIN**.

APÉNDICE II

Posición	Temperatura promedio	Presión	% molar vapor	% molar líquido	% Molar sólido	Depósito	LIQ.HOL DUP
(Ft)	(°F)	(PSIA)	(Lv)	(Lx)	(Ls)	(Inches)	(Ft3)
94.96	112.937	5063.641	0.056545	0.929126	0	0	9.9129
189.92	108.628	5062.213	0.056007	0.929664	0	0	9.934
284.88	104.625	5060.786	0.055505	0.930166	0	0	9.9537
379.84	100.903	5059.359	0.055037	0.930634	0	0	9.9719
474.8	97.442	5057.933	0.054601	0.931071	0	0	9.9889
569.76	94.221	5056.506	0.054194	0.931477	0	0	10.0046
664.72	91.22	5055.079	0.053816	0.931855	0	0	10.0192
759.68	88.423	5053.652	0.053464	0.932208	0	0	10.0328
854.64	85.814	5052.225	0.053136	0.932535	0	0	10.0454
949.6	83.378	5050.796	0.052831	0.93284	0	0	10.0571
1044.56	81.104	5049.367	0.052547	0.933124	0	0	10.068
1139.52	78.978	5047.856	0.052283	0.932069	0.00131953	0.0331671	9.7556
1234.48	76.992	5046.352	0.052039	0.926815	0.0068172	0.03167667	9.7538
1329.44	75.133	5044.85	0.051812	0.924452	0.00940682	0.03047651	9.7617
1424.4	73.392	5043.349	0.051602	0.923377	0.01069318	0.02941912	9.7736
1519.36	71.76	5041.849	0.051405	0.922906	0.01136018	0.0284439	9.7871
1614.32	70.23	5040.349	0.051223	0.922729	0.01171916	0.02752383	9.8009
1709.28	68.794	5038.848	0.051053	0.922699	0.01191896	0.02664599	9.8146
1804.24	67.445	5037.348	0.050895	0.922742	0.01203364	0.02580376	9.828
1899.2	66.177	5035.847	0.050748	0.922821	0.01210139	0.02499345	9.8409
1994.16	64.985	5034.346	0.050612	0.922917	0.01214248	0.02421278	9.8532
2089.12	63.863	5032.844	0.050485	0.923018	0.01216805	0.02346013	9.8651
2184.08	62.807	5031.342	0.050367	0.92312	0.01218433	0.02273427	9.8764
2279.04	61.812	5029.84	0.050257	0.92322	0.01219493	0.02203414	9.8872

2374	60.874	5028.337	0.050155	0.923315	0.01220197	0.021358 76	9.8975
2468.96	59.989	5026.834	0.05006	0.923405	0.01220674	0.020707 22	9.9073
2563.92	59.154	5025.331	0.049972	0.92349	0.01221004	0.020078 66	9.9167
2658.88	58.365	5023.827	0.04989	0.923569	0.01221235	0.019472 23	9.9257
2753.84	57.62	5022.322	0.049814	0.923643	0.012214	0.018887 11	9.9343
2848.8	56.915	5020.818	0.049743	0.923713	0.0122152	0.018322 5	9.9424
2943.76	56.248	5019.312	0.049678	0.923777	0.01221608	0.017777 63	9.9502
3038.72	55.617	5017.807	0.049617	0.923837	0.01221673	0.017251 73	9.9577
3133.68	55.02	5016.301	0.049561	0.923893	0.01221723	0.016744 08	9.9648
3228.64	54.454	5014.795	0.04951	0.923944	0.01221761	0.016253 97	9.9716
3323.6	53.918	5013.289	0.049462	0.923992	0.0122179	0.015780 72	9.9781
3418.56	53.409	5011.782	0.049417	0.924036	0.01221813	0.015323 65	9.9844
3513.52	52.926	5010.275	0.049377	0.924076	0.01221831	0.014882 15	9.9903
3608.48	52.468	5008.767	0.049339	0.924113	0.01221845	0.014455 58	9.996
3703.44	52.033	5007.26	0.049305	0.924148	0.01221857	0.014043 37	10.0015
3798.4	51.619	5005.752	0.049274	0.924179	0.01221866	0.013653 06	10.0066
3893.36	51.225	5004.244	0.049245	0.924208	0.01221874	0.013298 36	10.0113
3988.32	50.849	5002.735	0.049218	0.924234	0.0122188	0.012922 76	10.0161
4083.28	50.492	5001.226	0.049194	0.924258	0.01221885	0.012559 81	10.0207
4178.24	50.153	4999.717	0.049173	0.92428	0.0122189	0.012208 76	10.0251
4273.2	49.829	4998.208	0.049153	0.924299	0.01221893	0.011869 14	10.0294
4368.16	49.521	4996.699	0.049136	0.924317	0.01221896	0.011540 5	10.0334
4463.12	49.228	4995.189	0.04912	0.924332	0.01221899	0.011222	10.0373

						41	
4558.08	48.948	4993.68	0.049106	0.924346	0.01221901	0.010914 46	10.041
4653.04	48.682	4992.17	0.049094	0.924358	0.01221903	0.010616 25	10.0446
4748	48.427	4990.66	0.049084	0.924368	0.01221905	0.010327 4	10.048
4842.96	48.184	4989.149	0.049075	0.924377	0.01221907	0.010047 56	10.0513
4937.92	47.953	4987.639	0.049068	0.924385	0.01221908	0.009776 38	10.0544
5032.88	47.731	4986.129	0.049061	0.924391	0.01221909	0.009513 53	10.0575
5127.84	47.52	4984.618	0.049057	0.924396	0.0122191	0.009258 69	10.0604
5222.8	47.318	4983.108	0.049053	0.924399	0.01221911	0.009011 56	10.0631
5317.76	47.125	4981.597	0.049051	0.924402	0.01221912	0.008771 86	10.0658
5412.72	46.94	4980.086	0.049049	0.924403	0.01221912	0.008539 3	10.0683
5507.68	46.763	4978.575	0.049049	0.924403	0.01221913	0.008313 62	10.0708
5602.64	46.594	4977.064	0.04905	0.924402	0.01221914	0.008094 58	10.0731
5697.6	46.432	4975.553	0.049051	0.924401	0.01221914	0.007881 92	10.0754
5792.56	46.277	4974.042	0.049054	0.924398	0.01221915	0.007675 41	10.0776
5887.52	46.128	4972.53	0.049057	0.924395	0.01221915	0.007474 84	10.0796
5982.48	45.986	4971.019	0.049061	0.924391	0.01221916	0.007279 98	10.0816
6077.44	45.849	4969.508	0.049066	0.924386	0.01221916	0.007090 64	10.0835
6172.4	45.718	4967.996	0.049072	0.92438	0.01221916	0.006906 62	10.0854
6267.36	45.593	4966.485	0.049078	0.924374	0.01221917	0.006727 74	10.0871
6362.32	45.472	4964.973	0.049085	0.924367	0.01221917	0.006553 8	10.0888
6457.28	45.357	4963.462	0.049093	0.924359	0.01221917	0.006384 65	10.0904
6552.24	45.246	4961.95	0.049101	0.924351	0.01221917	0.006220 12	10.092

6647.2	45.139	4960.439	0.04911	0.924342	0.01221918	0.006060 04	10.0935
6742.16	45.037	4958.927	0.049119	0.924333	0.01221918	0.005904 27	10.0949
6837.12	44.938	4957.416	0.049129	0.924323	0.01221918	0.005752 66	10.0963
6932.08	44.844	4955.904	0.049139	0.924313	0.01221918	0.005605 07	10.0976
7027.04	44.753	4954.392	0.04915	0.924302	0.01221919	0.005461 36	10.0989
7122	44.665	4952.881	0.049162	0.924291	0.01221919	0.005321 42	10.1001
7216.96	44.581	4951.369	0.049173	0.924279	0.01221919	0.005185 1	10.1012
7311.92	44.5	4949.857	0.049185	0.924267	0.01221919	0.005052 3	10.1023
7406.88	44.422	4948.345	0.049198	0.924254	0.01221919	0.004922 9	10.1034
7501.84	44.347	4946.834	0.049211	0.924242	0.01221919	0.004796 79	10.1044
7596.8	44.275	4945.322	0.049224	0.924228	0.01221919	0.004673 86	10.1054
7691.76	44.205	4943.81	0.049237	0.924215	0.0122192	0.004554 02	10.1063
7786.72	44.138	4942.299	0.049251	0.924201	0.0122192	0.004437 16	10.1072
7881.68	44.074	4940.787	0.049265	0.924187	0.0122192	0.004323 19	10.108
7976.64	44.011	4939.275	0.04928	0.924172	0.0122192	0.004212 02	10.1088
8071.6	43.951	4937.763	0.049295	0.924158	0.0122192	0.004103 56	10.1096
8166.56	43.893	4936.252	0.04931	0.924142	0.0122192	0.003997 73	10.1103
8261.52	43.837	4934.74	0.049325	0.924127	0.0122192	0.003894 44	10.111
8356.48	43.784	4933.228	0.04934	0.924112	0.0122192	0.003793 62	10.1117
8451.44	43.732	4931.717	0.049356	0.924096	0.0122192	0.003695 2	10.1124
8546.4	43.681	4930.205	0.049372	0.92408	0.01221921	0.003599 09	10.113
8641.36	43.633	4928.693	0.049388	0.924064	0.01221921	0.003505 25	10.1135
8736.32	43.586	4927.182	0.049405	0.924047	0.01221921	0.003413	10.1141

						58	
8831.28	43.541	4925.67	0.049422	0.924031	0.01221921	0.003324 03	10.1146
8926.24	43.497	4924.158	0.049438	0.924014	0.01221921	0.003236 54	10.1151
9021.2	43.455	4922.647	0.049455	0.923997	0.01221921	0.003151 04	10.1156
9116.16	43.414	4921.135	0.049473	0.92398	0.01221921	0.003067 49	10.116
9211.12	43.375	4919.623	0.04949	0.923962	0.01221921	0.002985 81	10.1164
9306.08	43.336	4918.112	0.049507	0.923945	0.01221921	0.002905 95	10.1168
9401.04	43.299	4916.6	0.049525	0.923927	0.01221921	0.002827 88	10.1172
9496	43.264	4915.089	0.049543	0.923909	0.01221921	0.002751 52	10.1175
9590.96	43.229	4913.577	0.049561	0.923891	0.01221921	0.002676 84	10.1179
9685.92	43.196	4912.066	0.049579	0.923873	0.01221921	0.002603 79	10.1182
9780.88	43.163	4910.554	0.049597	0.923855	0.01221921	0.002532 32	10.1184
9875.84	43.132	4909.043	0.049616	0.923836	0.01221921	0.002462 38	10.1187
9970.8	43.102	4907.531	0.049634	0.923818	0.01221921	0.002393 94	10.119
10065.76	43.072	4906.019	0.049653	0.923799	0.01221922	0.002326 95	10.1192
10160.72	43.044	4904.508	0.049672	0.92378	0.01221922	0.002261 37	10.1194
10255.68	43.016	4902.997	0.049691	0.923762	0.01221922	0.002197 17	10.1196
10350.64	42.989	4901.485	0.04971	0.923743	0.01221922	0.002134 3	10.1198
10445.6	42.964	4899.974	0.049729	0.923723	0.01221922	0.002072 73	10.1199
10540.56	42.938	4898.462	0.049748	0.923704	0.01221922	0.002012 42	10.12
10635.52	42.914	4896.951	0.049767	0.923685	0.01221922	0.001953 35	10.1202
10730.48	42.89	4895.439	0.049786	0.923666	0.01221922	0.001895 47	10.1203
10825.44	42.868	4893.928	0.049806	0.923646	0.01221922	0.001838 76	10.1204

10920.4	42.845	4892.417	0.049825	0.923627	0.01221922	0.001783 19	10.1205
11015.36	42.824	4890.905	0.049845	0.923607	0.01221922	0.001728 72	10.1205
11110.32	42.803	4889.394	0.049865	0.923587	0.01221922	0.001675 32	10.1206
11205.28	42.782	4887.882	0.049884	0.923568	0.01221922	0.001622 97	10.1206
11300.24	42.763	4886.371	0.049904	0.923548	0.01221922	0.001571 63	10.1206
11395.2	42.744	4884.86	0.049924	0.923528	0.01221922	0.001521 29	10.1207
11490.16	42.725	4883.348	0.049944	0.923508	0.01221922	0.001471 93	10.1207
11585.12	42.707	4881.837	0.049964	0.923488	0.01221922	0.001423 5	10.1206
11680.08	42.689	4880.326	0.049984	0.923468	0.01221922	0.001375 99	10.1206
11775.04	42.672	4878.814	0.050005	0.923448	0.01221922	0.001329 39	10.1206
11870	42.656	4877.303	0.050025	0.923427	0.01221922	0.001283 64	10.1206
11964.96	42.64	4875.792	0.050045	0.923407	0.01221922	0.001238 76	10.1205
12059.92	42.624	4874.281	0.050065	0.923387	0.01221922	0.001194 7	10.1204
12154.88	42.609	4872.769	0.050086	0.923366	0.01221922	0.001151 45	10.1204
12249.84	42.594	4871.258	0.050106	0.923346	0.01221922	0.001108 98	10.1203
12344.8	42.579	4869.747	0.050127	0.923325	0.01221922	0.001067 29	10.1202
12439.76	42.565	4868.235	0.050147	0.923305	0.01221922	0.001026 34	10.1201
12534.72	42.552	4866.724	0.050168	0.923284	0.01221922	0.000986 13	10.12
12629.68	42.539	4865.213	0.050189	0.923263	0.01221922	0.000946 64	10.1198
12724.64	42.526	4863.702	0.050209	0.923243	0.01221922	0.000907 82	10.1197
12819.6	42.513	4862.19	0.05023	0.923222	0.01221922	0.000869 7	10.1196
12914.56	42.501	4860.679	0.050251	0.923201	0.01221923	0.000832 24	10.1194
13009.52	42.489	4859.168	0.050272	0.92318	0.01221923	0.000795	10.1193

						4	
13104.48	42.477	4857.657	0.050292	0.92316	0.01221923	0.000759 21	10.1191
13199.44	42.466	4856.146	0.050313	0.923139	0.01221923	0.000723 61	10.119
13294.4	42.455	4854.634	0.050334	0.923118	0.01221923	0.000688 63	10.1188
13389.36	42.444	4853.123	0.050355	0.923097	0.01221923	0.000654 22	10.1186
13484.32	42.434	4851.612	0.050376	0.923076	0.01221923	0.000620 4	10.1184
13579.28	42.424	4850.101	0.050397	0.923055	0.01221923	0.000587 13	10.1182
13674.24	42.414	4848.589	0.050418	0.923034	0.01221923	0.000554 42	10.118
13769.2	42.404	4847.078	0.050439	0.923013	0.01221923	0.000522 23	10.1178
13864.16	42.395	4845.567	0.050461	0.922992	0.01221923	0.000490 56	10.1176
13959.12	42.385	4844.056	0.050482	0.92297	0.01221923	0.000459 38	10.1174
14054.08	42.376	4842.544	0.050503	0.922949	0.01221923	0.000428 7	10.1171
14149.04	42.368	4841.033	0.050524	0.922928	0.01221923	0.000398 52	10.1169
14244	42.359	4839.522	0.050545	0.922907	0.01221923	0.000368 79	10.1166
14338.96	42.351	4838.011	0.050567	0.922886	0.01221923	0.000339 54	10.1164
14433.92	42.343	4836.5	0.050588	0.922864	0.01221923	0.000310 74	10.1161
14528.88	42.335	4834.988	0.050609	0.922843	0.01221923	0.000282 38	10.1159
14623.84	42.327	4833.477	0.05063	0.922822	0.01221923	0.000254 43	10.1156
14718.8	42.319	4831.966	0.050652	0.9228	0.01221923	0.000226 92	10.1154
14813.76	42.312	4830.455	0.050673	0.922779	0.01221923	0.000199 8	10.1151
14908.72	42.305	4828.943	0.050694	0.922758	0.01221923	0.000173 09	10.1148
15003.68	42.298	4827.432	0.050716	0.922736	0.01221923	0.000146 78	10.1145
15098.64	42.291	4825.921	0.050737	0.922715	0.01221923	0.000120 85	10.1142

15193.6	42.284	4824.41	0.050759	0.922693	0.01221923	9.5288E-05	10.1139
15288.56	42.278	4822.898	0.05078	0.922672	0.01221923	7.0101E-05	10.1137
15383.52	42.271	4821.387	0.050802	0.92265	0.01221923	4.5235E-05	10.1134
15478.48	42.265	4819.876	0.050823	0.922629	0.01221923	2.0724E-05	10.113
15573.44	42.259	4818.364	0.050845	0.922607	0.01221923	0	10.1127
15668.4	42.253	4816.853	0.050866	0.922586	0.01221923	0	10.1122
15763.36	42.247	4815.342	0.050888	0.922564	0.01221923	0	10.1116
15858.32	42.241	4813.83	0.050909	0.922543	0.01221923	0	10.1111
15953.28	42.236	4812.318	0.050931	0.922521	0.01221923	0	10.1105
16048.24	42.23	4810.807	0.050952	0.9225	0.01221923	0	10.11
16143.2	42.225	4809.295	0.050974	0.922478	0.01221923	0	10.1094
16238.16	42.22	4807.783	0.050996	0.922456	0.01221923	0	10.1089
16333.12	42.215	4806.272	0.051017	0.922435	0.01221923	0	10.1083
16428.08	42.21	4804.76	0.051039	0.922413	0.01221923	0	10.1078
16523.04	42.205	4803.248	0.051061	0.922391	0.01221923	0	10.1072
16618	42.2	4801.736	0.051082	0.92237	0.01221923	0	10.1067
16712.96	42.195	4800.224	0.051104	0.922348	0.01221923	0	10.1061
16807.92	42.191	4798.712	0.051126	0.922326	0.01221923	0	10.1056
16902.88	42.186	4797.199	0.051147	0.922305	0.01221923	0	10.105
16997.84	42.182	4795.687	0.051169	0.922283	0.01221923	0	10.1045
17092.8	42.177	4794.175	0.051191	0.922261	0.01221923	0	10.1039
17187.76	42.173	4792.662	0.051213	0.92224	0.01221923	0	10.1034
17282.72	42.169	4791.15	0.051234	0.922218	0.01221923	0	10.1028
17377.68	42.165	4789.638	0.051256	0.922196	0.01221923	0	10.1023
17472.64	42.161	4788.125	0.051278	0.922174	0.01221923	0	10.1017
17567.6	42.157	4786.612	0.0513	0.922153	0.01221923	0	10.1011
17662.56	42.153	4785.1	0.051321	0.922131	0.01221923	0	10.1006
17757.52	42.149	4783.587	0.051343	0.922109	0.01221923	0	10.1
17852.48	42.146	4782.074	0.051365	0.922087	0.01221923	0	10.0995
17947.44	42.142	4780.561	0.051387	0.922065	0.01221923	0	10.0989
18042.4	42.139	4779.048	0.051409	0.922043	0.01221923	0	10.0983
18137.36	42.135	4777.535	0.05143	0.922022	0.01221923	0	10.0978
18232.32	42.132	4776.022	0.051452	0.922	0.01221923	0	10.0972
18327.28	42.128	4774.509	0.051474	0.921978	0.01221923	0	10.0967
18422.24	42.125	4772.996	0.051496	0.921956	0.01221923	0	10.0961
18517.2	42.122	4771.483	0.051518	0.921934	0.01221923	0	10.0955
18612.16	42.119	4769.97	0.05154	0.921912	0.01221923	0	10.095

18707.12	42.115	4768.457	0.051562	0.921891	0.01221923	0	10.0944
18802.08	42.112	4766.943	0.051583	0.921869	0.01221923	0	10.0938
18897.04	42.109	4765.43	0.051605	0.921847	0.01221923	0	10.0933
18992	42.106	4763.916	0.051627	0.921825	0.01221923	0	10.0927