

C1149

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

2



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

“MODELACION MATEMATICA DE LA
DEPOSITACION DE ORGANICOS PESADOS (CERAS
Y ASFALTENOS) EN TUBERIAS DE PRODUCCION
Y TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERIA DE MATERIALES
DOCTOR EN CIENCIA E

P R E S E N T A :

EDGAR RAMIREZ JARAMILLO

DIRECTOR DE TESIS. DR OCTAVIO MANERO BRITO (I.I M.-U.N A.M)

CO-DIRECTOR DE TESIS: DR CARLOS LIRA GALEANA (I M P.)

MEXICO, D. F.,

NOVIEMBRE DEL 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

QUIERO DEDICAR ESTE TRABAJO A:

MI ESPOSA GABRIELA

POR TU APOYO INCONDICIONAL, COMPRENSIÓN Y PROFUNDO AMOR QUE ME HA MOTIVADO Y ALENTADO A LO LARGO DE ESTOS AÑOS. GRACIAS POR ESOS MOMENTOS TAN MARAVILLOSOS QUE ME HAN HECHO FELIZ Y TAMBIÉN POR AQUELLOS MOMENTOS DIFÍCILES QUE CON TU SABIDURÍA HEMOS LOGRADO SUPERAR. GRACIAS POR COMPARTIR CONMIGO TU VIDA.

A MIS HIJAS MELINA Y BIANCA

POR QUE LLEGARON EN EL MOMENTO JUSTO A MI VIDA Y POR ESOS MOMENTOS INOLVIDABLES QUE SIEMPRE LLEVARE EN MI MENTE Y MI CORAZÓN.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer profundamente a mi madre Luz María y a mi hermana Luz Angelica por su gran apoyo, cariño y amor que me han brindado a lo largo de mi vida. No tengo con que agradecerles todo lo que han hecho por mi, muchas gracias.

A mis asesores Dr. Octavio Manero Brito y Dr. Carlos Lira Galeana por su gran apoyo, amistad, paciencia, dedicación y confianza brindada durante este tiempo. Por haber forjado en mi ese espíritu de trabajo y dedicación que ha impactado profundamente en mi. Sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

A mis suegros Juan y Guadalupe por su apoyo, cariño y comprensión. Muchas gracias por todo.

A mis hermanos José Ricardo, José Edmundo, José Alberto y José Manuel por su apoyo y amistad en todo momento.

A mis amigos Omar Barrientos, José Luis Mendoza, Alfredo Ríos, Claudia Ortiz, Simón López, Eduardo Buenrostro, Eduardo Pérez, Alfredo Solana y Carlos Benítez por todo el apoyo brindado, por su amistad y por esos momentos de diversión.

A mis abuelos Hiram y Juanita,..... desde donde estén.

A mis sinodales Dr. Fernando Samaniego, Dr. Rodolfo Camacho, Dr. Enrique Chávez, Dr. Salvador Cruz, Dr. César Treviño, Dr. Federico Méndez por sus acertados comentarios a este trabajo. Muchas gracias

Al Programa de Ingeniería Molecular (y a las compañeras del piso 12 de la torre) del Instituto Mexicano del Petróleo por todo el apoyo brindado para la elaboración de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado durante mis estudios de Posgrado.

.....y a todos aquellos que no menciono pero que tengo en mi mente

!!!! MUCHAS GRACIAS !!!!

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el fenómeno de depositación de ceras (i.e. hidrocarburos nopolares de alto peso molecular) en tuberías, para diferentes geometrías de un pozo ideal productor de petróleo, como función del tiempo y de los gradientes de temperatura y presión a lo largo de la tubería. Así mismo, se ha desarrollado un programa de cómputo para simular el fenómeno de la depositación en sistemas sólido-líquido. Los perfiles de presión y temperatura a lo largo de la tubería se han obtenido a partir de gradientes dinámicos estimados de información de pozos productores mexicanos, ubicados en la Región Sur de PEMEX-Exploración y Producción. Con estos datos de presión, temperatura y composición, se han calculado los perfiles de depositación de cera axial y radial en aceites modelo como función del tiempo y la posición a lo largo de la tubería.

La bondad del modelo se prueba reproduciendo perfiles de depositación y el comportamiento de flujo de un sistema multicomponente teórico, así como la dinámica del obturamiento de un pozo que transporta una mezcla multicomponente.

SUMMARY

In the present work the wax deposition phenomenon (ie.. high molecular weight non-polar hydrocarbons) in pipelines, and for an oil well model as a function of time, temperature, and pressure gradient along the tube has been analysed.

Therefore, a computational algorithm for deposition phenomenon simulation in solid-liquid systems has been developed. The pressure and temperature profiles along the pipe have been determined from dynamic gradients which were measured *in situ* from Mexican oil wells (South Region). With these pressure, temperature and compositional data, in addition to axial and radial profiles as a function of time and axial position along the pipe. wax deposition profiles have been obtained for different oils models.

The model kindness has been proved to reproduce the deposition profiles, flow behaviour of a theoretical multicomponent system, and plugging dynamic of a well that transports a multicomponent mixture.

CONTENIDO

Resumen.....	ii
Summary.....	iii
Contenido.....	iv
Lista de figuras.....	v
Lista de tablas.....	vi
Nomenclatura.....	vii
Capítulo I Introducción	
1.1 Objetivos del proyecto de investigación.....	1
1.2 El petróleo.....	1
1.3 Depositación de sólidos orgánicos (ceras y/o asfaltenos) ..	3
1.4 Envoltentes de precipitación de ceras y asfaltenos.....	9
1.5 El problema de la depositación orgánica en pozos petroleros de México.	14
Capítulo II Revisión Bibliográfica	
2.1 Modelos mecánicos de flujo en tuberías verticales.....	19
2.2 Correlaciones de flujo multifásico en tuberías verticales.....	23
2.3 Termodinámica de la precipitación de sólidos.....	26
2.3.1 Precipitación de ceras.....	26
2.4 Modelos hidrodinámicos de depositación de sólidos	37
Capítulo III Modelo de Flujo Propuesto	
3.1 Modelo de depositación de parafinas	73
Capítulo IV	
4.1 Resultados y Discusión.....	107
Conclusiones.....	153
Bibliografía.....	160
Anexo I	
Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo.....	I.1
Anexo II	
Estabilidad del método numérico empleado.....	II.1
Anexo III	
Aplicación a la depositación de asfaltenos.....	III.1
Anexo IV	
Teoría de capa límite térmica.....	IV.1

Lista de Figuras

- Fig. I.1 Pozo productor de petróleo.
Fig. I.2 Fenómeno de depositación de sólidos.
Fig. I.3. Envoltente de precipitación de ceras (EPC) en coordenadas presión-temperatura.
Fig. I.4 Distribución de la depositación como función de su presión de saturación.
Fig. I.5a Región Sur PEP
Fig. I.5b Región Marina Suroeste PEP
Fig. I.5c Región Marina Noreste PEP
Fig. II.1 Diagrama que relaciona $\mu_{purel}^S(P;T)$ con $\mu_{purel}^L(P;T)$.
Fig. II.2 Modelo de solución sólida para la precipitación de ceras
Fig. II.3 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras.
Fig. II.4 Distribución de temperatura calculada en pozos productores suponiendo flujo de calor constante en la pared.
Fig. II.5 Depósito inmóvil de ceras en una tubería.
Fig. II.6 Simulación de la depositación de ceras en un sistema cerrado.
Fig. II.7 Comparación cualitativa de la distribución de velocidades para flujo laminar y turbulento.
Fig. II.8 Resultado obtenido por el modelo de Elphingstone et al. (1999)
Fig. II.9 Resultado obtenido por el modelo de Lindeloff (1999).
- Fig. III.1 Aceite fluyendo a través de una tubería.
Fig. III.2 Fluido con temperatura T_s circulando por una tubería ($T_s > T_o$). Se muestra el cambio de la temperatura en (a) película laminar, (b) zona de transición y (c) núcleo turbulento.
Fig. III.3 Comportamiento de fluidos newtonianos y nonewtonianos
Fig. III.4 Viscosidad medida como función del porcentaje peso de cera. Aceite 1.
Fig. III.5 Viscosidad medida como función del porcentaje peso de cera. Aceite 2.
Fig. III. 6 Viscosidades medidas para el aceite 1.
Fig. III. 6 Viscosidades medidas para el aceite 2.
Fig. III.7 Aplicación del método numérico para la solución de la ecuación de energía.
- Fig. IV.1 Comparación de los perfiles de temperatura radial.
Fig. IV. 2 L_x como función de la temperatura.
Fig. IV. 3 $\frac{\partial L_x}{\partial T}$ como función de la temperatura.
Fig. IV. 4 Masa depositada como función del tiempo.
Fig. IV. 5 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería.

- Fig. IV.6 Perfil de temperatura calculado.
- Fig. IV.7 Perfil de presión supuesto y calculado.
- Fig. IV.8a Perfil y gradiente de temperatura calculado en $z = 7364.7 \text{ m}$
- Fig. IV.8b Perfil y gradiente de temperatura calculado en $z = 7364.7 \text{ m}$
- Fig. IV. 9a Flux de masa radial en $z = 3682.3 \text{ m}$ para flujo parabólico.
 J_1 y J_2 son los flux de masa para los componentes ligero y pesado, respectivamente.
- Fig. IV. 9b Flux de masa radial en $z = 3682.3 \text{ m}$ para flujo tapón.
 J_1 y J_2 son los flux de masa para los componentes ligero y pesado, respectivamente.
- Fig. IV.10 Masa depositada total como función del tiempo en la posición $z = 7364.7 \text{ m}$, se muestra el resultado para ambos flujos.
 m_{w1} no aparece pues se no deposita bajo estas condiciones.
- Fig. IV.11a Cera depositada por m^2 de tubería limpia después de 111 hr de flujo. Perfil de velocidad tipo parabólico.
- Fig. IV.11b Cera depositada por m^2 de tubería limpia después de 111 hr de flujo. Perfil de velocidad tipo tapón.
- Fig. IV.12a Grosor de la capa de deposito como función de la profundidad para ambos flujos.
- Fig. IV.12b Grosor de la capa de deposito como función del tiempo en la posición $z = 3682.3 \text{ m}$ para ambos flujos.
- Fig. IV.13 Perfil de temperatura calculado del sistema C.
- Fig. IV.14 Perfil de presión medido y calculado del sistema C.
- Fig. IV.15 Perfil radial de temperatura en dos posiciones axiales diferentes.
- Fig. IV.16 Perfil radial de velocidades en dos posiciones axiales diferentes.
- Fig. IV.17 Variación de la fracción de sólidos suspendidos en la mezcla después de 156 días de simular el flujo del fluido a través de la tubería.
- Fig. IV.18 Flujo volumétrico y viscosidad de la mezcla como función de la posición axial, después de 156 días de flujo.
- Fig. IV. 19 Comportamiento de la densidad de la mezcla como función de la posición axial.
- Fig. IV.20a Viscosidad de la mezcla como función de la velocidad de corte condiciones de superficie.
- Fig. IV.20b Tensor de esfuerzos contra velocidad de corte a condiciones de superficie.
- Fig. IV.21a Variación del perfil radial de la viscosidad con la posición axial. Viscosidad de la mezcla en $z = 2365 \text{ m}$
- Fig. IV.21b Variación del perfil radial de la viscosidad con la posición axial. Viscosidad de la mezcla en $z = 1098 \text{ m}$
- Fig.IV. 22 Masa depositada total de sólidos (Kg) contra número de Reynolds después de 156 días de flujo para dos valores diferentes de C_1 .
- Fig. IV.23 Componentes del flux de masa como función de la posición axial, después de 156 días de simular el flujo.

- Fig. IV.24a Grosor de la capa de depósito como función de z para el valor de $C_I = 2.4 \times 10^{-12} N$
- Fig. IV.24b Grosor de la capa de depósito como función de z para el valor de $C_I = 1.0 \times 10^{-10} N$.
- Fig. IV.25a Crecimiento de la capa depositada a lo largo de la tubería para diferentes tiempos de flujo y con $C_I = 2.4 \times 10^{-12} N$
- Fig. IV.25b Crecimiento de la capa depositada a lo largo de la tubería para diferentes tiempos de flujo y con $C_I = 1.0 \times 10^{-10} N$
- Fig. IV.26a Variación de la masa depositada por cada componente como función de la distancia axial para $C_I = 2.4 \times 10^{-12} N$.
- Fig. IV.26b Variación de la masa depositada total como función de la distancia axial para $C_I = 1.0 \times 10^{-10} N$.
- Fig. IV.27a Masa depositada por cada componente por unidad de superficie a lo largo de la tubería ($C_I = 2.4 \times 10^{-12} N$)
- Fig. IV.27b Masa depositada por cada componente por unidad de superficie a lo largo de la tubería ($C_I = 1.0 \times 10^{-10} N$).
- Fig. IV.28 Variación de la capa depositada como función de la constante de difusión a lo largo de la tubería.
- Fig. IV.29 Cambio de la masa depositada como función del radio de la tubería.
- Fig. IV.30 Variación de la fracción de sólidos suspendidos en la mezcla después de 156 días de simular el flujo. Sistema D.
- Fig. IV.31 Grosor de la capa de depósito como función de la posición. En este caso se tienen los valores de $Re = 57,970$ y $C_I = 2.4 \times 10^{-12} N$.
- Fig. IV.32 Tasa de depositación como función de la distancia axial para dos valores diferentes de la constante C_I .

Anexos.

- Fig. 1.I Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo.
- Fig. 1.II Comparación entre la solución numérica y analítica de la ecuación de calor para diferentes valores del parámetro n . Flujo tapón.
- Fig. 2.II Comparación entre la solución numérica y analítica de la ecuación de calor para diferentes valores del parámetro n . Flujo parabólico.
- Fig. 1.a.III Estructura molecular del asfalteno antes de la minimización. Modelo propuesto por Zajac et al., 1994
- Fig. 1.a.III Estructura molecular del asfalteno después de la minimización. Modelo propuesto por Zajac et al., 1994
- Fig. 1.c.III Estructura molecular de la resina. Modelo propuesto por Murgich et al., 1996
- Fig. 2.III Ilustración gráfica de los términos que aparecen en la ecuación 20.II

-
- Fig. 3.III Potencial de interacción para el sistema resina-resina.
Fig. 4.III Potencial de interacción para el sistema asfáltico-asfáltico.
Fig. 5.III Potencial de interacción para el sistema asfáltico-resina.
- Fig. 1.IV Producción de la capa límite térmica sobre una placa delgada a una temperatura T_s diferente a T_∞ .
Fig. 2.IV Representación esquemática de la transferencia de calor de una cuña semi-infinita con temperatura en la superficie T_o y temperatura ambiente T_∞ .
Fig. 3.IV Estructura de las dos capas, la térmica y de momento para Pe grandes, con $Re \gg 1$ y $Pr \gg 1$.
Fig. 4.IV Comparación de las formas asintóticas para el número de Nusselt local para los casos $Pr \ll 1$ y $Pr \gg 1$.

Lista de Tablas

- Tabla I.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad
Tabla I.2 Clasificación de las mezclas de aceite.
Tabla I.3 Efecto del solvente sobre el CPT (Cloud Point Temperature) para un aceite típico.
Tabla I.4 Resultados del estudio de mercado realizado en PEP
Tabla IV.1 Datos de entrada para el sistema A de Svendsen (1993).
Tabla IV.2 Datos de entrada para el sistema B bajo estudio.
Tabla IV.3a Parámetros del pozo modelo para ambos sistemas.
Tabla IV.3b Propiedades termodinámicas y composición de las mezclas.
Tabla IV.4 Resultados obtenidos para la masa depositada total como función del radio de la tubería.

Anexos.

- Tabla 1.III Composición elemental de diferentes asfaltenos (% peso)

Nomenclatura

- V_{max} = velocidad axial máxima (m/s)
 k = conductividad térmica de la mezcla (W/m.K)
 ρ_{ma} = densidad promedio de la mezcla (Kg/m³)
 C_p = capacidad calorífica de la mezcla (J/Kg.K)
 R_o = radio interior del tubo limpio (m)
 z = distancia desde la entrada del tubo (m)
 T_o = temperatura de entrada (K)
 T_a = temperatura ambiental (K)
 T_r = temperatura de referencia (K)
 u = coeficiente de transferencia de calor (W/m².K)
 q_h = fuente de calor (J/s.m³)
 D_m = coeficiente de difusión (cm²/s)
 ω = función de peso adimensional
 C_i = parámetro en el modelo de difusión (N)
 μ = viscosidad (N.s/m²)
 w_i = fracción peso
 $\psi = L_y/L_x$
 α_t = coeficiente de expansión térmica = $-(1/\rho_m)[\partial\rho_m/\partial T]$ (K⁻¹)
 ΔH_f = calor de fusión (J/mol)
 L_x = número de moles en fase líquida por mol de mezcla
 L_s = número de moles en fase sólida por mol de mezcla
 R = constante del gas ideal = 8.3143 (J/mol.K)
 P = presión (bar)
 T = temperatura (K)
 Z = composición
 J_i = flux de masa de cera (Kg/s.m²)
 t = tiempo (h)
 L = longitud del tubo (m)
 Q = flujo volumétrico (m³/s)
 M = parámetro en el modelo de la ley de potencias
 MW_i = peso molecular del componente i (Kg/Kmol)
 Re = número de Reynolds
 R_w = radio interior del tubo dependiente del tiempo (m)
 f_i^s = fugacidad del componente i en fase sólida
 f_i^l = fugacidad del componente i en fase líquida
 $\mu_{puro}^s(P;T)$ = potencial químico del componente sólido puro i @ P y T
 $\mu_{puro}^l(P;T)$ = potencial químico del componente i en fase líquida @ P y T
 $H_{puro}^s(P,T)$ = entalpía molar en fase sólido
 $H_{puro}^l(P,T)$ = entalpía molar en fase líquido
 Δs_i = diferencia de entropías molares.

Δv_i = diferencia en los volúmenes molares
 γ_i^l = coeficientes de actividad en fase líquida
 γ_i^s = coeficientes de actividad en fase sólida
 $\Delta g(x)$ = energía libre de Gibbs molar
 ΔG = energía libre de Gibbs

CAPÍTULO I

1.1 OBJETIVOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

- Desarrollar un modelo matemático en 2 dimensiones, utilizando principios básicos de fenómenos de transporte en sistemas sólido-líquido, mecánica de fluidos y termodinámica, para sistemas multicomponentes, con el cual se pueda predecir como función del tiempo, la depositación de ceras en sistemas sólido-líquido, bajo condiciones dinámicas en ductos que transportan hidrocarburos.
- A partir del modelo matemático, desarrollar un simulador numérico computacional con el que se describa el comportamiento de fluidos de hidrocarburos que son transportados en tuberías.

1.2 El Petróleo

El petróleo es una mezcla que se encuentra en el subsuelo (a diferentes profundidades, dependiendo de la ubicación geográfica), generalmente en forma sólida, líquida o gaseosa. El bitumen natural (porción del petróleo en fase sólida o semi-sólida), el aceite crudo y el gas natural son ejemplos de estas acumulaciones, respectivamente, las cuales son denominadas yacimientos, y pueden ser de bitumen, de aceite y gas disuelto o de gas, dependiendo de la fase en que se encuentran (Informe interno STDP-PEP, 1999). En la tabla I.1 se muestra una clasificación de acuerdo a la densidad del aceite.

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	> 1.0	<10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla I.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad

Desde el punto de vista molecular, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y de compuestos orgánicos de bióxido de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como compuestos que contienen metales, particularmente vanadio, níquel, hierro y cobre. Estos componentes químicos del petróleo están clasificados principalmente como ceras (o parafinas), naftenos, aromáticos, y resinas asfálticas. Dependiendo de la clase de petróleo, la composición de las ceras puede variar desde predominantemente n-alcanos con bajo peso molecular (C₂₀ - C₄₀) hasta altas proporciones de isoalcanos y alcanos cíclicos de alto peso molecular (Ronningsen y Bjornadal, 1991; Speight 1999). También existen hidrocarburos aromáticos y nafténicos en las ceras (Fagin, 1945; Goldman y Nathan, 1957; Katz y Bew, 1945). En la tabla I.2 se presenta la clasificación para el caso de los hidrocarburos mexicanos. La anterior se utiliza para propósitos comerciales, pues en general, los aceites crudos vendidos tanto nacional como internacionalmente, son mezclas de aceites de diferentes densidades.

Tipo de aceite	Clasificación	Densidad grados API
Maya	Pesado	22
Istmo	Ligero	32
Olmeca	Superligero	39

Tabla I.2 Clasificación de las mezclas de aceite.

1.3 Depositación de sólidos orgánicos (ceras y/o asfaltenos)

La deposición de ceras y asfaltenos representa un problema muy serio en la producción de petróleo en algunos yacimientos alrededor del mundo. Las ceras son las fracciones nopolares más pesadas del petróleo, que pueden precipitar tanto en el pozo, como en instalaciones superficiales de producción y transporte de hidrocarburos. La deposición de ceras puede ocurrir en la producción o transporte de gases y condensados, aceites ligeros o aceites pesados a temperaturas tan altas como 66 °C aproximadamente (Firoozabadi, 1999).

La deposición de asfaltenos, sin embargo, puede ocurrir en la formación productora (yacimiento), tubería de producción (pozo) e instalaciones superficiales. Los asfaltenos pueden depositarse en algunos aceites ligeros, pero probablemente no se depositen en aceites pesados. No se tiene una razón teórica precisa sobre este comportamiento, pero se ha observado en laboratorio que los aceites pesados tienen mayor cantidad de gas disuelto que los ligeros, pudiendo ocasionar que las fracciones pesadas sean menos propensas a depositarse en estos aceites. No existen reportes de deposición de asfaltenos en yacimientos productores de gas y condensados. En la figura 1.1 se representa un pozo productor de petróleo, desde el yacimiento hasta las instalaciones superficiales.

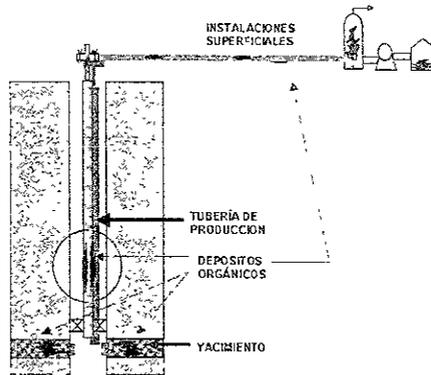


Fig. I.1 Pozo productor de petróleo.

La modelación de la deposición de ceras y asfaltenos requiere de diferentes aproximaciones debido a que son fundamentalmente diferentes. El efecto de la presión, temperatura y composición sobre la deposición, es también fundamentalmente diferente. La temperatura tiene un efecto dominante sobre la deposición de ceras en yacimientos de gas y condensado y aceite.

En general, cuando la presión aumenta en forma isotérmica, la cera se depositará en el aceite crudo, pero también bajo estas condiciones, las ceras pueden disolverse en sistemas de gases naturales y así prevenir la deposición. En el caso de los asfaltenos, la deposición es menos sensible a cambios en la temperatura. Se ha observado que cuando la presión disminuye, eventualmente ocurrirá la deposición. El efecto de la composición es también diferente en ambos fenómenos (Firoozabadi, 1999).

Un ejemplo claro donde se muestra el efecto que tiene la composición se muestra a continuación. En la tabla I.3 se presentan los resultados de mediciones para determinar la temperatura de formación de ceras (CPT, Cloud Point Temperature) realizadas en una muestra de aceite con composición conocida (Pan et al., 1997).

Solvente, %mol	Presión [bar]	CPT [K]
0	38.2	318.9
C ₁ , 30	106.2	316.8
C ₃ , 30	73.5	316.8
nC ₅ , 30	37.2	314.4
nC ₇ , 30	37.6	314.2
nC ₁₀ , 30	36.2	316.0
nC ₁₂ , 30	35.5	322.0
nC ₁₅ , 30	35.5	323.0

Tabla I.3 Efecto del solvente sobre el CPT (Cloud Point Temperature) para un aceite típico.

El CPT a 38.2 bar es 318.9 K. Cuando el 30 % mol de C₁ se disuelve en este aceite, como un resultado del incremento de la presión, el CPT cambia a 316.8 K. Este cambio es el resultado de dos efectos: (1) presión, y (2) composición. El efecto neto del cambio de composición sobre el CPT es de 2.1 K. El efecto de nC₅ y nC₇ resulta ser más pronunciado que el efecto de C₁; 30 % mol de nC₇ disminuye el CPT a 314.2 K, el cual es 4.7 K menor que el CPT del aceite original. Para el caso de los alcanos normales nC₁₂ y nC₁₅, el efecto se invierte, provocando un aumento en el valor del CPT (Firoozabadi, 1999).

Madsen y Boistelle (1976, 1979) midieron las solubilidades de nC₂₈, nC₃₂ y nC₃₆ en solventes de alcanos normales desde nC₅ hasta nC₁₂ a condiciones atmosféricas. Sus resultados revelaron que la solubilidad de un hidrocarburo pesado en el primer solvente se incrementa con el número de carbonos y posteriormente disminuye. Por ejemplo, a 298 K, la solubilidad del nC₃₆ se incrementa desde nC₅ hasta nC₇, y posteriormente disminuye a medida que el solvente utilizado tenga un número de carbonos mayor (Huaunquan et al., 1996; Firoozabadi, 1999).

Las implicaciones económicas del problema de la depositación en pozos es enorme, considerando el hecho de que las pérdidas por la subexplotación (debido

a la obstrucción de los equipos de producción, almacenamiento y procesamiento) de los pozos problemáticos pueden representar cientos de miles o hasta millones de dólares, dependiendo de la capacidad de producción del pozo y el tiempo que tarde en restablecerse la producción normal (Firoozabadi, 1999). En la figura 1.2 se esquematiza dicho fenómeno.

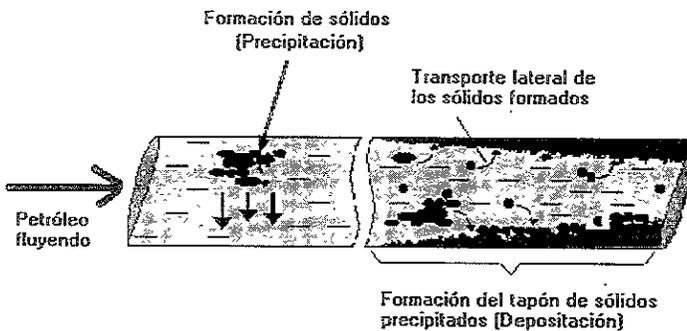


Fig. 1.2 Fenómeno de deposición de sólidos.

En general, el fenómeno de la deposición de sólidos se puede entender a partir de dos mecanismos básicos, relacionados fuertemente entre sí, y que a su vez dependen principalmente de las condiciones de presión, temperatura y composición existentes en la tubería.

El primer mecanismo es la precipitación de la fase sólida (ceras y/o asfaltenos). Ocurre cuando en el pozo se alcanzan ciertas condiciones de presión y temperatura (propias de cada aceite), las cuales provocan una transición de fase de las fracciones más pesadas del líquido a la fase sólida (efecto termodinámico). Esto crea un gradiente de concentración local de sólidos precipitados, los cuales son transportados dentro del fluido por la misma inercia del flujo.

El segundo mecanismo es el transporte lateral (o radial) de la fase sólida desde el interior del líquido hacia la pared interna de la tubería. Para este segundo

mecanismo se han identificado tres procesos diferentes que contribuyen al transporte lateral, estos mecanismos son: (1) difusión molecular, (2) difusión browniana, y (3) dispersión de corte, aunque recientemente, algunos investigadores han propuesto que el principal mecanismo que contribuye al transporte lateral de la fase sólida es la difusión molecular (por ejemplo Ribeiro et al., 1997, Lindeloff, 1999). En la revisión bibliográfica (capítulo 2) se describen dichos procesos.

Algunos autores (Burger et al., 1981) consideran que la deposición de los sólidos en la pared y su posterior crecimiento con el tiempo, se debe principalmente a una estructura porosa cuyos poros se van llenando con el aceite y las ceras disueltas. En la actualidad continua el debate respecto al mecanismo que gobierna el crecimiento de esta capa.

En muchos casos, la deposición de ceras y/o asfaltenos, se presenta en las etapas de la llamada recuperación mejorada, debido a la inyección de gases miscibles como bióxido de carbono o nitrógeno (Hansen, 1977; Tuttle, 1983). Por otra parte, las instalaciones superficiales de producción, como los árboles de válvulas, tuberías, bombas, separadores, tanques, etc. también se ven afectadas frecuentemente por la formación de depósitos (Katz y Bew, 1945).

Hace algunos años, la prevención y/o remediación a los problemas de la deposición se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas: a) aislamiento y calentamiento periódico de la tubería (Simkin et al., 1967; Hunt, 1962), b) agregando polímeros y otros disolventes a la corriente de aceite producida (Holder y Winkler, 1965; Mieulet y Peinado, 1966; García-Hernández, 1989), y c) revistiendo el interior de las tuberías con materiales sofisticados como películas aislantes hechas a partir de ciertas clases de polímeros (Lichaa y Herrera, 1975). En la actualidad las técnicas utilizadas para la remediación y/o prevención de la deposición, van desde la inyección de productos químicos inhibidores de (Lira-Galeana et al., 1998c, 1998d, 1998e, 1999a, 1999b), hasta la colocación de

dispositivos magnéticos en la tubería de producción (Reyes-Reza y Méndez-López, 1999).

Si bien existen métodos de remediación con los cuales es posible mitigar el problema a nivel de campo, aún no ha sido posible conjuntar una metodología general y confiable con la cual se pueda predecir o diagnosticar el comportamiento de la aparición de depósitos en el yacimiento, pozo o instalaciones superficiales, bajo esquemas de producción variable.

Recientemente, en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), se desarrolló una metodología de carácter general para estudiar esta problemática de la depositación en pozos. La metodología combina información sobre el comportamiento termodinámico experimental de la depositación de sólidos de muestras de aceite preservadas en presión, así como la simulación del comportamiento del pozo bajo diferentes esquemas de producción y geometrías de la tubería utilizando flujo multifásico.

En dicho trabajo se presenta una descripción sobre el comportamiento de fases de crudos cerosos o asfálticos mediante su envolvente de depositación orgánica (EDO, descrita posteriormente, puede ser de ceras o asfaltenos, dependiendo del pozo bajo estudio). Posteriormente se presenta la interrelación de la EDO con el comportamiento de flujo multifásico en el pozo (perfiles de presión y temperatura) donde se involucran datos de producción, geometrías de aparejo y el estudio termodinámico experimental del aceite. Dicha metodología se le conoce como "Estudio Integral para la Predicción y control de la Depositación de Ceras y/o Asfaltenos en Pozos" (Zapata-González et al., 1999).

Los retrasos en la producción, los costos de rehabilitación, mantenimiento, y la amenaza del taponamiento definitivo de los pozos, son factores que inciden directamente en la viabilidad económica de la explotación de yacimientos con problemas de depositación. Tomando en cuenta que las tendencias de la industria

petrolera son la explotación de yacimientos cada vez mas profundos, extraer crudos más pesados, y la aplicación de metodologías de inyección de gases miscibles para recuperación de petróleo, el problema de la depositación y las estrategias para su prevención y tratamiento, tendrán un impacto crucial y definitivo en la perspectiva económica de dichas tendencias.

1.4 Envoltentes de Precipitación de Ceras y Asfaltenos

Una de las mejores técnicas experimentales con las que se cuenta en la actualidad para predecir las condiciones bajo las cuales se podrán presentar problemas de obstrucción en las tuberías de producción debido la depositación de ceras y/o asfaltenos, son las llamadas envoltentes de precipitación.

El comportamiento de fases de las ceras y asfaltenos es un tanto diferente al comportamiento de fases convencional PVT. Los asfaltenos exhiben un comportamiento en algún estado termodinámico llamado *floculación*. Esto es, las partículas de asfaltenos o micelas, se agregan o floculan en agregados más grandes o flóculos. El lugar geométrico de todos los puntos termodinámicos en un diagrama de fases P-T-x en el cual la floculación tiene lugar se le conoce como "envolvente de precipitación de asfaltenos (EPA)". Las ceras, por otro lado en el mismo estado termodinámico, exhiben un fenómeno de *cristalización*. El lugar geométrico de todos los puntos termodinámicos en un diagrama de fases P-T-x en el cual la cristalización tiene lugar, se le conoce como "envolvente de precipitación de ceras (EPC)". La floculación de los asfaltenos puede ser tanto reversible como irreversible (debido a su naturaleza coloidal).

La cristalización de las ceras es generalmente un proceso reversible. Sin embargo, en algunas ocasiones puede suceder que las ceras se precipiten junto con resinas y asfaltenos al mismo tiempo, por lo que en estas ocasiones se reporta el fenómeno como irreversible.

La precipitación de ceras en fluidos de petróleo es considerada como un fenómeno de saturación termodinámica. Las moléculas de cera están inicialmente disueltas en el fluido. En equilibrio termodinámico el fluido se satura con moléculas de cera, lo cual da por resultado el inicio de la precipitación. Este estado termodinámico se le conoce como el "*onset*" (*umbral*) *de precipitación de cera o solidificación*. Esto es análogo al punto de rocío o al fenómeno de condensación, excepto que en el caso de la precipitación de cera, un sólido es el que se precipita a partir del líquido (Kawanaka et al., 1987).

En la precipitación de ceras, las resinas y las micelas de asfaltenos se comportan como moléculas pesadas. Cuando su energía cinética es suficientemente reducida debido al enfriamiento, éstas se precipitan fuera de la solución, pero sin sufrir destrucción. Si se proporciona energía cinética en forma de calor a la solución, estas micelas podrán desagregarse y regresar a su estado natural en la solución.

Como en el caso de los asfaltenos, el hecho de que la precipitación de ceras se presente en algún estado termodinámico y no en otro, para un fluido dado, es indicativo de que hay una porción del espacio termodinámico que se encuentra encerrado por una frontera dentro de la cual la cera precipita. A este espacio termodinámico acotado se le conoce como envolvente de precipitación de ceras (Leontaritis y Mansoori, 1987; Leontaritis, 1996). En la figura 1.3 se esquematiza una envolvente hipotética.

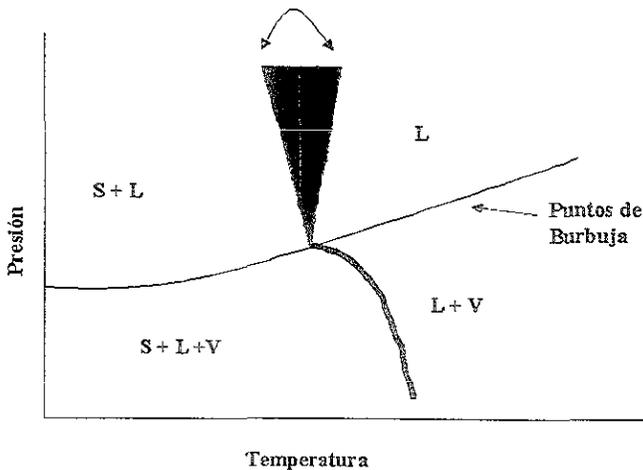


Fig. I.3. Envolvente de precipitación de ceras (EPC) en coordenadas presión-temperatura.

Esta clase de diagramas proporciona información que permite estimar, con muy buena aproximación, las condiciones de P y T a las cuales se pueden esperar problemas por depositación durante la producción de un pozo (Zapata-Gonzalez et al., 1999) y es la fuente de los datos de equilibrio de fases, necesarios para el desarrollo y prueba de modelos de precipitación.

Se sabe que los pozos con problemas de depositación presentan el taponamiento (u obstrucción) principalmente en las secciones de la tubería de producción cuya presión se encuentra alrededor de la presión de burbuja, o también conocida como presión de saturación (en esta condición de presión se inicia la formación de la primera burbuja), mientras que abajo ($P < P_{\text{sat}}$) o arriba ($P > P_{\text{sat}}$) de este punto, generalmente ya no se detectan depósitos; en consecuencia se ha observado que los problemas de depositación disminuyen cuando la presión del yacimiento se reduce por abajo de la presión de burbuja. Dicho fenómeno se esquematiza en la figura I.4.

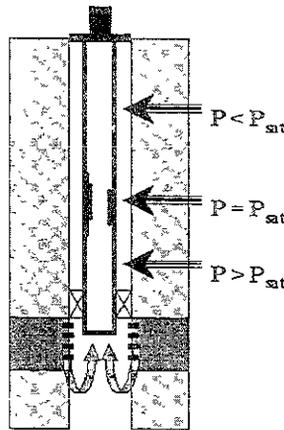


Fig. 1.4 Distribución de la deposición de orgánicos en un pozo petrolero como función su presión de saturación.

Hasta hace algunos años, las pruebas de laboratorio utilizadas para caracterizar el comportamiento del petróleo, eran las llamadas pruebas "PVT" convencionales. Este tipo de estudios se hacían, en la mayoría de las veces, con muestras de petróleo recombinadas, es decir muestras de aceite y gas tomadas en la superficie por separado. Estas muestras se recombinaban en el laboratorio agregando gas al aceite hasta alcanzar el valor de la presión de burbuja o igualando la relación gas-aceite (RGA) a condiciones de yacimiento del pozo bajo estudio (es decir, la presión y temperatura a la cual produce el yacimiento en un momento determinado).

Con estas pruebas básicamente se podían determinar las composiciones de la fase líquida y la fase vapor para presiones por arriba de la presión de burbuja y para presiones por debajo de ésta. También era posible determinar algunas propiedades físicas del aceite como por ejemplo densidad, viscosidad, composición, factor de encogimiento (Relación entre el volumen del fluido de petróleo y el volumen de gas liberado), etc. Este tipo de estudios no proporcionaba información sobre el comportamiento de las fracciones pesadas (ceras y

asfaltenos) presentes en el petróleo. Tampoco describía el comportamiento termodinámico del mismo.

Debido a la naturaleza del fenómeno de la depositación, esta clase de estudios no aportaba la información necesaria ni suficiente para desarrollar estrategias de tipo predictivo con las cuales fuera posible atacar sus consecuencias. Las metodologías utilizadas para enfrentar esta problemática eran un tanto empíricas, por lo que el problema no desaparecía por completo, dando por resultado los taponamientos continuos de los pozos productores y generando grandes pérdidas económicas.

Con el desarrollo de las tecnologías para la obtención de muestras de petróleo preservadas a alta presión (muestras cuya presión es casi la misma que la presión encontrada en el yacimiento). Los modernos equipos de muestreo pueden bajar esta clase de tecnología hasta zonas cercanas al yacimiento (comúnmente conocida como zona de disparos) es decir, la zona de la tubería donde penetra el petróleo y comienza su camino hacia la superficie. Esto junto con mejores equipos de laboratorio con avanzados sistemas de detección del umbral de precipitación, ha hecho posible obtener las envoltentes de precipitación de ceras y asfaltenos con mayor precisión para el caso de las muestras preservadas bajo presión (Hammami, et al., 1995; Ferworn, et al., 1997; Lira-Galeana, et al., 1997, 1998a, 1998b).

Desafortunadamente debido a su naturaleza, los estudios arriba mencionados se realizan bajo condiciones estáticas, es decir en equipos de laboratorio, por lo que no es posible predecir de forma más aproximada el comportamiento del aceite bajo condiciones dinámicas, tal como sucede en el pozo.

Por otro lado, en los últimos años se han desarrollado simuladores de flujo multifásico (por ejemplo PIPESIM, PIPEPHASE, entre otros). Estos son paquetes de cómputo comerciales que simulan el comportamiento del aceite en tuberías de

producción. Más adelante se mencionarán algunos modelos matemáticos en los que se basan esta clase de simuladores. Una desventaja que presentan estos simuladores es que no consideran la formación y evolución de la fase sólida.

1.5 El problema de la deposición orgánica en pozos petroleros de México

La deposición de sólidos en aceites mexicanos fue investigada primero por Glazerbrook, Higgins y Pannell en 1915 cuando analizaron el incremento de viscosidad en crudos pesados almacenados. Supusieron una asociación molecular la cual daba por resultado la formación de nuevas moléculas. De estas investigaciones concluyeron que era debido al incremento en la viscosidad durante el almacenamiento. Observaron que la viscosidad inicial podía ser parcialmente restituida por agitación y que podría ser completamente restituida mediante agitación térmica.

En 1985, Guzmán et al., presentaron un trabajo referente a un análisis termogravimétrico de asfaltenos derivados de un aceite crudo pesado mexicano. Posteriormente, se han publicado un gran número de reportes sobre la problemática de la deposición de sólidos en aceites crudos mexicanos (Escobedo et al., 1992).

En los últimos diez años, el problema de la precipitación y deposición de sólidos en los yacimientos, las tuberías de producción y las instalaciones en superficie, se ha convertido en uno de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico que enfrentan algunos de los mejores campos de producción de nuestro país (García-Hernández, 1989; Chávez-Alcaraz y Lory-Mendoza, 1991; Escobedo y Mansoori, 1992; Pacheco-Sánchez y Mansoori, 1997; Zapata-González et al., 1999; Cosultchi et al., 1997).

Existen una gran cantidad de pozos productores de petróleo, donde se han invertido gran cantidad de recursos económicos para controlar este problema con objeto de mantener los niveles de producción. Ejemplos de estos pozos se encuentran en los campos Jujo-Tecominoacan (Lira-Galeana, et al. 1998e), Bellota-Chinchorro (Lira-Galeana et al. 1999a, 1999b) en el estado de Tabasco; el campo Artesa en el estado de Chiapas (Lira-Galeana, et al. 1998d) y el campo Abkatún de la región marina suroeste (Chávez-Alcaraz y Lory-Mendoza, 1991; Lira-Galeana, et al. 1997). Recientemente, durante estudios de recuperación mejorada, se encontró que los mecanismos de inyección de gases miscibles como gas natural, bióxido de carbono y nitrógeno, provocan la precipitación de asfaltenos en varios de los aceites crudos del activo Jujo-Tecominoacan, (Lira-Galeana, et al., 1998e) lo que ha obligado a las autoridades correspondientes a replantear sus estrategias para la recuperación mejorada del hidrocarburo.

Por ejemplo, en el caso particular de un pozo productor ubicado en el campo Abkatún, en la sonda de Campeche, se detectaron problemas de depositación muy severos. Los costos por intervención para remover los depósitos ascendieron a mas de \$4,300,000 USD por pura producción diferida. Posteriormente fue necesario realizarle intervenciones continuas mediante inyección de químicos para remover depósitos. El costo de estas operaciones fue alrededor de \$20,000,000 USD (Reyes-Reza y Méndez-López, 1999).

Recientemente el Instituto Mexicano del Petróleo realizó un estudio de mercado en diferentes campos productores de petróleo de PEMEX-Exploración y Producción (PEP) en la Región Sur de México con el fin de conocer la problemática que tiene PEMEX en sus pozos productores (Lira-Galeana et al., 2000). El estudio proporcionó los siguientes resultados: de una muestra de aproximadamente 636 pozos productores en operación actualmente en las regiones Sur, Marina Suroeste y Marina Noreste (en las figuras 1.5a, 1.5b y 1.5c, se presenta la ubicación geográfica de estas regiones) de Pemex Exploración y Producción, el 18% (es decir, 116 pozos) presentan problemas de depositación de sólidos en sus

diferentes etapas de producción. La distribución de pozos problemáticos por región es la siguiente: Región Marina Suroeste 7% (8 pozos); Región Marina Noreste 3% (3 pozos) y Región Sur 90% (105 pozos). En la tabla I.4 se resumen los datos de este estudio de mercado.

ACTIVOS	YACIMIENTOS EN OPERACIÓN	POZOS EN OPERACIÓN	POZOS CON PROBLEMAS	ASFALTENOS	PARAFINAS
Bellota-Chinchorro	14	112	77	14	63
Jujo-Teco	7	83	21	21	0
Luna	N.D.	N.D.	1	0	1
Muspac Giralidas Agave	7	39	5	5	0
Muspac Catedral	8	59	0	0	0
T.R.S.	36	293	104	40	64
Abkatún	4	65	5	4	1
Litoral de Tabasco	3	12	2	2	0
Pol-Chuc	3	44	1	1	0
T.R.M.S.	10	121	8	7	1
Cantarell	4	144	0	0	0
Ek-Balam	5	37	1	1	0
Ku-Maloob-Zaap	6	41	3	3	0
T.R.M.N.	15	222	4	4	0
Total	61	636	116	51	65

Tabla I.4 Resultados del estudio de mercado realizado en PEP

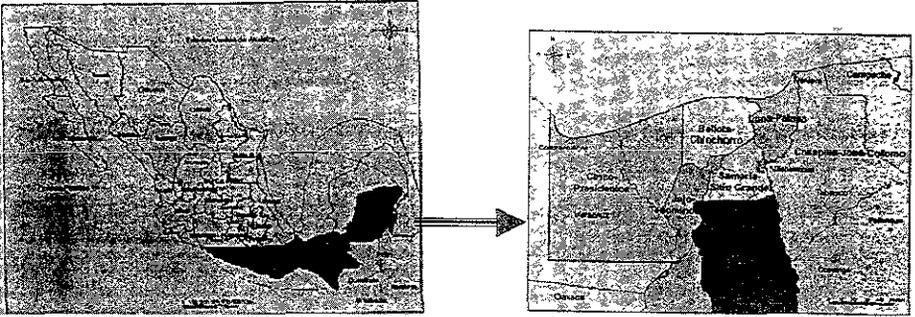


Fig. I.5a Región Sur, PEP

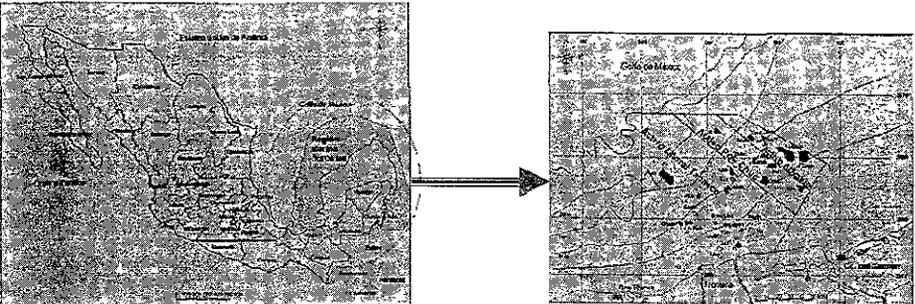


Fig. I.5b Región Marina Suroeste, PEP

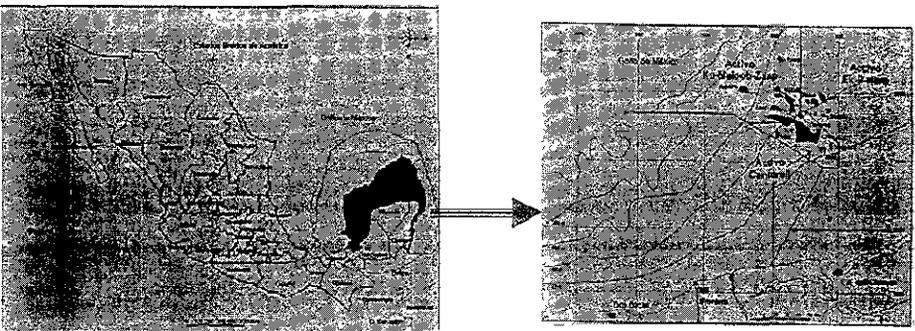


Fig. I.5c Región Marina Noreste, PEP

En un intento por encontrar soluciones viables a esta problemática (desde principios de los años noventa) las administraciones de varios Activos de PEMEX- Exploración y Producción han impulsado el desarrollo de proyectos de investigación y desarrollo tecnológico en el Instituto Mexicano del Petróleo, encaminados a la búsqueda de métodos de solución y estrategias para prevenir este problema (Zapata-González, et al. 1999; Lira-Galeana, et al. 1997, 1998c, 1998d, 1999b). Sin embargo, dada su complejidad, el problema está lejos de tener una solución definitiva, prevaleciendo una gran incertidumbre en la efectividad de los métodos de remediación y prevención, mientras que los modelos predictivos están lejos de satisfacer los requerimientos de precisión y flexibilidad que impone su aplicación en la industria petrolera.

Así, la investigación de la depositación de ceras y/o asfaltenos bajo condiciones dinámicas en ductos que transportan petróleo en México se encuentra aún en etapa de desarrollo, con algunas tecnologías que han probado su eficacia. Debido a que el problema de la depositación afecta de forma considerable a la industria petrolera nacional, es necesario encontrar un modelo de predicción (bajo condiciones reales de producción de un pozo) que se convierta en una herramienta fundamental para el ingeniero de campo en la definición de estrategias más eficientes y seguras para la explotación y administración de los yacimientos productores de petróleo.

Ante esta situación, en la presente tesis se ha trabajado en un modelo matemático que ayude a predecir, en forma cuantitativa, las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se espera la formación de depósitos en las tuberías de los pozos, así como estimar las zonas con riesgo de ser afectadas, además del momento y la cantidad en función del tiempo de flujo en que podrían aparecer, entre otras posibilidades más.

CAPÍTULO II

2.1 Modelos Mecanísticos de Flujo en Tuberías Verticales

En esta revisión bibliográfica se analizarán y discutirán los trabajos relacionados con el transporte de fluidos en tuberías cilíndricas. Además, se discutirá el desarrollo de los modelos de flujo publicados en la literatura respecto a la depositación de sólidos. Cabe señalar que dicho análisis se centrará en los modelos para predecir la depositación de ceras.

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento de hidrocarburos en tuberías se pueden dividir en dos categorías. Aquellos llamados modelos mecanísticos (es decir, modelos que se deducen a partir de mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en el sistema), los cuales se basan principalmente en el estudio de flujo multifásico en tuberías usando formulaciones de "aceite negro" (En estos modelos se trata al hidrocarburo como un sólo componente líquido y un sólo componente gas, ambos relacionados a condiciones de almacenamiento. En general, esta formulación se aplica a aceites pesados con densidad API menor a 20) y los modelos matemáticos que introducen aspectos termodinámicos, considerando la composición de las especies químicas presentes, así como ecuaciones de estado para predecir el equilibrio de fases de la mezcla. Estos son conocidos como modelos composicionales.

El desarrollo de los modelos mecanísticos para predecir el comportamiento de mezclas de líquidos y gases en tuberías, abarca tres períodos principales: el período empírico, la introducción de las computadoras personales y el período de la modelación

El período empírico. La tecnología de flujo multifásico en tuberías surgió en la industria petrolera alrededor de 1950. Los primeros investigadores en esta área utilizaron datos experimentales obtenidos de diversas pruebas de laboratorio,

2.1 Modelos Mecanísticos de Flujo en Tuberías Verticales

En esta revisión bibliográfica se analizarán y discutirán los trabajos relacionados con el transporte de fluidos en tuberías cilíndricas. Además, se discutirá el desarrollo de los modelos de flujo publicados en la literatura respecto a la depositación de sólidos. Cabe señalar que dicho análisis se centrará en los modelos para predecir la depositación de ceras.

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento de hidrocarburos en tuberías se pueden dividir en dos categorías. Aquellos llamados modelos mecanísticos (es decir, modelos que se deducen a partir de mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en el sistema), los cuales se basan principalmente en el estudio de flujo multifásico en tuberías usando formulaciones de "aceite negro" (En estos modelos se trata al hidrocarburo como un sólo componente líquido y un sólo componente gas, ambos relacionados a condiciones de almacenamiento. En general, esta formulación se aplica a aceites pesados con densidad API menor a 20) y los modelos matemáticos que introducen aspectos termodinámicos, considerando la composición de las especies químicas presentes, así como ecuaciones de estado para predecir el equilibrio de fases de la mezcla. Estos son conocidos como modelos composicionales.

El desarrollo de los modelos mecanísticos para predecir el comportamiento de mezclas de líquidos y gases en tuberías, abarca tres períodos principales: el período empírico, la introducción de las computadoras personales y el período de la modelación.

El período empírico. La tecnología de flujo multifásico en tuberías surgió en la industria petrolera alrededor de 1950. Los primeros investigadores en esta área utilizaron datos experimentales obtenidos de diversas pruebas de laboratorio,

aunque algunos otros utilizaron datos de campo. Estos datos usualmente incluían relaciones de flujo volumétrico de líquido y gas, propiedades físicas de cada fase, diámetro de la tubería y ángulo de inclinación, así como la presión en la entrada y salida de la tubería. En algunas pruebas de laboratorio se pudieron observar diferentes patrones de flujo, como por ejemplo flujo anular, de burbujas dispersas, flujo tapón, entre otros. Los fluidos fueron tratados como mezclas homogéneas. Sin embargo, las fases líquido y gas se consideraban con diferentes velocidades de desplazamiento.

Los mapas de patrones de flujo determinados en aquella época eran de tipo empírico, algunas veces consideraban métodos de grupos adimensionales. Las ecuaciones del gradiente de presión en estado estacionario se desarrollaban a partir de principios de conservación de momento y masa aplicados a mezclas homogéneas. Las pérdidas de presión debido a la fricción eran consideradas en ecuaciones de flujo en una sola fase y eran calculadas a partir de considerar diferentes números de Reynolds. Algunos investigadores también utilizaron un factor multiplicativo totalmente empírico para representar la fricción debido a la presencia de una segunda fase.

En los años setenta, la industria petrolera comenzó a adoptar algunos principios físicos básicos utilizados en otros campos, con el fin de predecir los patrones de flujo y las velocidades de burbujas que ascendían por columnas de líquidos. Dos trabajos clásicos sobre flujo multifásico (Dukler, A.E., y M.G. Hubbard, 1975; Taitel, Y. y A.E. Dukler, 1976) en tuberías horizontales, claramente muestran que los modelos mecánicos para flujo tapón y la predicción de patrones de flujo eran ya una realidad.

La introducción de las computadoras personales. Las correlaciones empíricas para calcular el gradiente de presión desarrolladas con la ayuda de las PC, a principios de los años ochenta, mejoró considerablemente las herramientas de predicción disponibles para los ingenieros petroleros. Las técnicas para integrar

numéricamente el gradiente de presión de un extremo a otro de la tubería fueron consideradas, y virtualmente cada compañía petrolera tenía un programa de cómputo con el cual predecían la caída de presión o las relaciones de flujo para pozos y tuberías. Se desarrollaron muchos procedimientos para conectar el comportamiento del pozo con el yacimiento a través de relaciones simples de afluencia. A través de estos procedimientos nació el concepto real de análisis nodal o análisis de sistemas de producción.

Desafortunadamente, se detectaron rápidamente muchos problemas con los métodos disponibles. Los mapas de patrones de flujo eran inadecuados. Se pensaba que las transiciones en los patrones de flujo dependían principalmente de las razones de flujo (o velocidades superficiales), pero se encontró que eran muy sensibles a otros parámetros, especialmente al ángulo de inclinación, y la suposición de considerar una mezcla homogénea resultaba errónea también. Por lo tanto la introducción de principios físicos básicos es más importante que una buena colección de datos.

El período de la modelación. Este período comenzó a desarrollarse a mediados de la década de 1980, cuando la industria petrolera se enfrentaba a desafíos que requerían una mayor comprensión de la tecnología de flujo multifásico. El incremento en los costos de exploración y desarrollo en zonas árticas y zonas marinas (offshore), justificaron los gastos elevados, y muchos recursos fueron invertidos en la investigación de flujo multifásico a través de consorcios en Estados Unidos, Noruega, Francia e Inglaterra.

Se reconoció que las investigaciones sobre flujo multifásico en tuberías requerían de un desarrollo más avanzado de la técnicas experimentales, y de los modelos teóricos. Ante esta situación se diseñaron y construyeron sofisticados equipos de laboratorio, con nueva instrumentación, capaces de medir importantes variables físicas. Por otro lado se mejoró la forma de adquisición y almacenamiento de

datos a través de computadoras personales con programas y equipos más especializado, (Brill, J.P., y S.J. Arirachakaran, 1992).

Al mismo tiempo, se realizaban importantes esfuerzos para implantar mejoras en los desarrollos teóricos. La modelación de flujos de dos fluidos, fue adoptada por los ingenieros petroleros para desarrollar códigos computacionales llamados "Transitorios" para aplicarlos a problemas propios de la industria petrolera (Taitel, Y., Shoam, O., y J.P. Brill, 1980; Bendisken et al., 1991). Esta aproximación involucraba escribir las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía para cada fase por separado. Los códigos resultantes eran capaces de simular una gran variedad de flujos dependientes del tiempo. Estos consideraban cambios en la entrada o salida de las razones de flujo, presión, temperatura, etc. Desafortunadamente, los simuladores transitorios resultaron ser más difíciles de usar y entender, además que requerían una mejor calidad en los datos disponibles, en comparación a los simuladores desarrollados bajo el régimen de estado estacionario. Las inestabilidades numéricas eran comunes y los simuladores podían requerir largos periodos de cómputo. En resumen, estos resultaban ser más complicados en su interpretación.

Así, el estado del arte actual en flujo multifásico en tuberías se basa en el desarrollo de los simuladores de flujos transitorios y en estado estacionario, a partir de modelos mecanísticos, los cuales son más apropiados para describir los fenómenos físicos que tienen lugar en el transporte de hidrocarburos a través de tuberías (Brill y Arirachakaran, 1992). Muchos de estos simuladores han sido comercializados en paquetes de cómputo, los cuales analizan y simulan el comportamiento del fluido desde el yacimiento productor de petróleo hasta las instalaciones superficiales (aún no se han podido desarrollar programas de cómputo que simulen el fenómeno de la deposición de ceras y/o asfaltenos con exactitud). Muchos de los simuladores comerciales que existen en la actualidad tienen un elevado precio (arriba de \$30,000.00 USD por licencia), por lo que en algunas ocasiones no es posible el acceso a esta clase de herramientas.

2.2 Correlaciones de Flujo Multifásico en Tuberías Verticales

Al transportar hidrocarburos por tuberías se tienen pérdidas de presión y disminución en la temperatura (que origina el aumento de la viscosidad y la densidad, pudiendo provocar la deposición de las ceras) en el trayecto yacimiento-tuberías de producción-línea de descarga. La zona en la que se tienen mayores pérdidas de presión es en la tubería de producción (Duns y Ros, 1963).

Ante esto, surgió la necesidad de desarrollar ecuaciones (en su mayoría empíricas) con el fin de conocer la forma en que varían la presión y la temperatura a lo largo de la tubería y poder hacer un diseño óptimo de éstas, escogiendo aquéllas que permitan la mayor producción de hidrocarburos (Ramírez-Díaz, 1984).

Como en la tubería de producción se tienen pérdidas de presión que van del 57 al 82% del total disponible en el yacimiento (Duns y Ros, 1963), es necesario analizar un número grande de posibles soluciones con el fin de escoger el mejor sistema de producción. Esto se hace utilizando correlaciones empíricas. Existen muchas correlaciones para predecir las caídas de presión y temperatura en tuberías verticales. Éstas se pueden agrupar en tres grupos generales:

Grupo I.

1. No consideran el movimiento relativo entre las dos fases.
2. La densidad de la mezcla se obtiene en función de las propiedades de los fluidos, corregidas por presión y temperatura.
3. Las pérdidas por fricción y los efectos del área efectiva (también conocida como "holdup" y la cual se define como la fracción del área transversal de la tubería ocupada por el líquido) se expresan por medio de un factor de fricción, correlacionado empíricamente.
4. No se distinguen apropiadamente patrones de flujo.

Dentro de este grupo de correlaciones se encuentran los métodos de Poettmann y Carpenter (1952), Fancher y Brown (1963) y Baxendell y Thomas (1961).

Grupo II.

1. Se toma en cuenta el movimiento relativo entre las fases.
2. En el cálculo de la densidad de la mezcla se utiliza el concepto de área efectiva.
3. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades del gas y líquido combinadas.
4. No se distinguen regímenes de flujo.

A este grupo de correlaciones pertenecen el método de Hagerdon y Brown (1965).

Grupo III.

1. Se considera el movimiento relativo entre las fases.
2. La densidad de la mezcla se determina mediante el área efectiva.
3. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades del fluido en la fase continua.
4. Se distinguen diferentes patrones de flujo.

Las principales correlaciones que caen dentro de este grupo son las de Duns y Ros (1963); Orkiszewski (1967); Beggs y Brill (1957); Chierici, Ciucci y Sclocchi (1973); Gould, Tek y Katz (1974) y Asís, Govier y Fogarasi (1972).

Existen dos situaciones en donde las correlaciones de flujo multifásico dan resultados dudosos:

1. Para hidrocarburos pesados, donde la viscosidad es muy grande. En este caso se observa que para todas las correlaciones, la caída de presión se incrementa al aumentar la viscosidad, y que para un intervalo de valores de viscosidad de 5 a 10 cp, se originan cambios bruscos en las caídas de presión. La correlación más sensible a la variación de la viscosidad es la de

Hagerdon y Brown (1965), mientras que la menos sensible es la de Orkiszewski (1967). Las correlaciones de Beggs y Brill (1957) y Duns y Ros (1963), dan resultados muy semejantes para valores de viscosidad mayores de 100 cp, e intermedios entre las dos correlaciones anteriores.

2. Para gastos volumétricos bajos, en los cuales predominan los efectos del área efectiva. Otra situación donde las correlaciones tienden a diferir considerablemente, es en el caso de las condiciones de flujo donde el área efectiva es considerable. Se ha demostrado que en muchos casos la producción de aceite puede incrementarse al cambiar la tubería por otra de diámetro más pequeño (Nind, 1964). Cuando existen bajas velocidades de los fluidos en la tubería de producción, se origina un incremento en el área efectiva de los líquidos y por lo tanto una mayor pérdida de presión. La velocidad de flujo se incrementa al reducir el diámetro de la tubería y con ello se reduce el área efectiva y aumenta la presión.

Se observa una fuerte discordancia entre las correlaciones de flujo multifásico que se tienen en la actualidad con respecto a la predicción del valor del área efectiva. En las correlaciones de Hagerdon y Brown (1965), Orkiszewski (1967), Beggs y Brill (1957) y Duns y Ros (1963), se observa la reducción de la presión esperada a partir de un punto, donde al aumentar los gastos, también se incrementa la presión de fondo fluyendo (valor de la presión en el fondo cuando se tiene fluyendo el pozo) por efectos de la fricción; para gastos menores, la presión de fondo (valor de la presión en el fondo cuando se tiene el pozo cerrado y estabilizado) también aumenta (debido al cambio en el área efectiva). Al gasto correspondiente a este punto se le conoce como gasto límite (Brown, 1984). Algunas de las diferencias que se encuentran al comparar las diferentes correlaciones son las siguientes:

1. Para un diámetro de tubería, el gasto límite es diferente para cada una de las correlaciones.
2. La correlación de Orkiszewski (1967) muestra que la presión de fondo fluyendo, para el gasto límite, decrece con la reducción del diámetro. Este

resultado concuerda con los observado en los pozos productores reales. Todas las demás correlaciones muestran la tendencia opuesta.

3. Las correlaciones de Hagerdon y Brown (1965), y Beggs y Brill (1957), muestran un rápido incremento de la presión de fondo fluyendo a partir del gasto límite. Las correlaciones de Orkiszewski (1967) y Duns y Ros (1963) muestran un aumento más gradual.

2.3 Modelos Termodinámicos de Precipitación de Sólidos

La parte termodinámica del fenómeno de la depositación de sólidos es uno de los problemas más importantes.

Como es bien conocido, los cálculos de equilibrio termodinámico están basados en el criterio de la isofugacidad, el cual dice que cada componente en una fase dada m debe tener la misma fugacidad en cualquiera otra fase n con el fin de que el sistema se encuentre en equilibrio:

$$f_i^m = f_i^n \quad (1)$$

donde el subíndice i identifica al componente, y los superíndices n y m identifican las fases. Las fugacidades para las diferentes fases pueden ser calculadas a partir de algún modelo termodinámico disponible y apropiado para tal fin (Hansen et al., 1977, 1988; Won, 1989; Pedersen y Skovborg, 1991).

2.3.1 Termodinámica de la precipitación de ceras

Los componentes de un fluido de gas y condensado son hidrocarburos como el metano (C_1), etano (C_2), y otros hidrocarburos pesados como C_{40} o C_{50+} . Los

aceites crudos de yacimiento pueden contener hidrocarburos tan pesados como C_{100} .

A condiciones atmosféricas en presión y temperatura ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm), C_1 , C_2 , C_3 , y C_4 , se encuentran en estado gaseoso. Del nC_5 al nC_{15} , se encuentran en estado líquido, y los alcanos normales más pesados que el nC_{20-25} se encuentran en estado sólido. El amplio intervalo de valores para la volatilidad y el punto de fusión de estos hidrocarburos presentes en fluidos de petróleo causa la formación de las fases gas, líquida y sólida en respuesta a cambios de presión, temperatura o composición.

Consideremos, por ejemplo una mezcla de dos hidrocarburos, nC_5 y nC_{28} . La temperatura del punto de fusión del componente nC_{28} es 57°C a presión atmosférica. La solubilidad del nC_{28} en nC_5 a presión atmosférica es 0.5% mol a una temperatura de $14\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica, la solubilidad del nC_{28} en nC_5 se incrementa hasta 12% mol. Resulta entonces natural el hecho de que cuando la temperatura decae, los hidrocarburos más pesados en un aceite crudo o aún en fluidos de gas y condensado pueden precipitar como cristales de cera.

Actualmente no existe una ecuación de estado que pueda describir el comportamiento volumétrico de la fase sólida. Sin embargo, se puede relacionar el potencial químico del sólido al potencial químico de la fase líquida en función de ciertas propiedades de fusión.

Sea $\mu_{i\text{puro}}^S(P;T)$ el potencial químico del componente sólido puro i a la presión P y temperatura T , y $\mu_{i\text{puro}}^L(P;T)$ el potencial químico del componente i en fase líquida a la misma presión y temperatura. Estamos interesados en encontrar una expresión para $\Delta\mu_i = \mu_{i\text{puro}}^L(P;T) - \mu_{i\text{puro}}^S(P;T)$. Para esto, examinemos primero la figura II.1

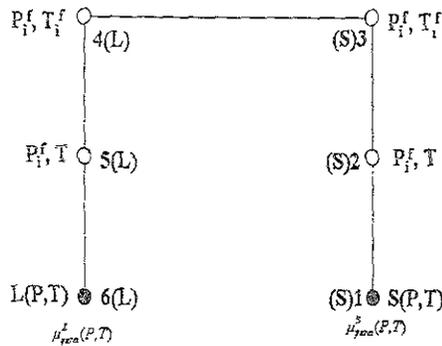


Fig. II.1 Diagrama que relaciona $\mu_{ipuro}^S(P;T)$ con $\mu_{ipuro}^L(P;T)$

En este diagrama, $\Delta\mu_i$ representa la diferencia de potencial químico del componente puro i del punto 1 al 6. Ya que la temperatura es constante de 1 a 6, entonces:

$$\Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta s_i \quad (2)$$

donde Δh_i , al igual que $\Delta\mu_i$, representa $\Delta h_i = h_{ipuro}^L(P, T) - h_{ipuro}^S(P, T)$, es decir la diferencia de las entalpías molares en fase líquido y sólido. Lo mismo se aplica para Δs_i , es decir, la diferencia de entropías molares. El siguiente paso es el cálculo de Δh_i y Δs_i donde seguiremos la trayectoria de 1 a 2 a 3, ..., a 6. Para el trayecto de 1 a 2, y de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (3)$$

donde dh es la entalpía molar, C_p es la capacidad calorífica molar a presión constante y v es el volumen molar, la variación en la entalpía molar del estado 1 al 2 se puede escribir en la siguiente forma:

$$\Delta h_i^{2 \rightarrow 1} = \int_p^{P_i^f} \left[v_i^l - T \left(\frac{\partial v_i^s}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (4)$$

donde P_i^f es la presión en la temperatura del punto de fusión T_i^f . De los puntos 2 a 3, utilizando la ecuación (3), se obtiene:

$$\Delta h_i^{3 \rightarrow 2} = \int_T^{T_i^f} c_{p_i}^s dT \quad (5)$$

Para la trayectoria 3 a 4, Δh_i representa el calor de fusión a las condiciones de P_i^f y T_i^f lo cual se muestra de acuerdo a Δh_i^f , es decir $\Delta h_i^{4 \rightarrow 3} = \Delta h_i^f$. De los puntos 4 al 6, el componente puro i se encuentra en fase líquida (estado sub-enfriado). Similar a los pasos anteriores, uno puede escribir:

$$\Delta h_i^{5 \rightarrow 4} = \int_{T_i^f}^T c_{p_i}^l dT \quad (6)$$

$$\Delta h_i^{6 \rightarrow 5} = \int_p^{P_i^f} \left[v_i^l - T \left(\frac{\partial v_i^l}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (7)$$

Por lo tanto, se obtiene la relación:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^{2 \rightarrow 1} + \Delta h_i^{3 \rightarrow 2} + \Delta h_i^{4 \rightarrow 3} + \Delta h_i^{5 \rightarrow 4} + \Delta h_i^{6 \rightarrow 5} \quad (8)$$

Por otro lado, sean $\Delta c_{p_i} = c_{p_i}^l - c_{p_i}^s$, y $\Delta v_i = v_i^l - v_i^s$, las diferencias en capacidad calorífica molar y el volumen molar en cada fase. Utilizando las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f - \int_i^{T_i^f} \Delta c_{p,i} dT + \int_p^{P_i^f} \left[-v_i + T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (9)$$

Suponiendo que el efecto debido a la temperatura sobre el término $\Delta c_{p,i}$ es despreciable, entonces:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f + \Delta c_{p,i} (T - T_i^f) - \int_p^{P_i^f} \Delta v_i dP + T \int_p^{P_i^f} \left[\left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (10)$$

De forma similar, es posible derivar la expresión correspondiente para Δs_i , en la forma:

$$\Delta s_i = \frac{\Delta h_i^f}{T_i^f} + \Delta c_{p,i} \ln \left(\frac{T}{T_i^f} \right) + \int_p^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta v_i}{\partial T} \right)_p dP \quad (11)$$

sustituyendo las ecuaciones (10) y (11) en la ecuación (2), se tiene:

$$\mu_{ipuro}^L(P, T) - \mu_{ipuro}^S(P, T) = \Delta h_i^f \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \Delta c_{p,i} \left[(T - T_i^f) - T \ln \left(\frac{T}{T_i^f} \right) \right] - \int_p^{P_i^f} \Delta v_i dP \quad (12)$$

La ecuación (12) se puede escribir en forma adimensional dividiendo por RT :

$$\frac{\mu_{ipuro}^L(P, T) - \mu_{ipuro}^S(P, T)}{RT} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) + \frac{1}{RT} \int_p^{P_i^f} \Delta v_i dP \quad (13)$$

La ecuación (13) permite calcular el potencial químico de un sólido puro en términos del potencial químico de un componente líquido puro (subenfriado). Los datos necesarios para calcular $\mu_{ipuro}^S(P, T)$ son: Δh_i^f , la entalpía en el punto de

fusión, T_i^f temperatura en el punto de fusión, $\Delta C_{p,i}$ capacidad calorífica de fusión, y Δv_i , estos últimos pueden ser despreciables.

Suponiendo ahora que, en una mezcla multicomponente, la solución sólida y la solución líquida se encuentran en equilibrio. Entonces se puede escribir

$$\mu_i^L(P, T, x^L) = \mu_i^S(P, T, x^S) \quad (14)$$

Por otro lado, de la relación $(d\mu_i = RT d \ln f_i)_i$, se obtiene:

$$\mu_i^L(P, T, x^L) = \mu_{i,puro}^L(P, T) + RT \ln \left(\frac{f_i^L(P, T, x^L)}{f_{i,puro}^L(P, T)} \right) \quad (15)$$

y

$$\mu_i^S(P, T, x^S) = \mu_{i,puro}^S(P, T) + RT \ln \left(\frac{f_i^S(P, T, x^S)}{f_{i,puro}^S(P, T)} \right) \quad (16)$$

Combinando las ecuaciones (14) a la (16) se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad:

$$f_{i,puro}^S(P, T) = f_{i,puro}^L(P, T) \exp \left[- \frac{\mu_{i,puro}^L(P, T) - \mu_{i,puro}^S(P, T)}{RT} \right] \quad (17)$$

Se puede observar que $f_i^L(P, T, x^L) = f_i^S(P, T, x^S)$ pero el componente líquido puro (subenfriado) puede no estar en equilibrio con el componente en fase sólida a la temperatura T y a la presión P .

Si despreciamos el término de corrección de Poynting (esto se puede hacer ya que en el estado de saturación de la mezcla $\Delta v_i \approx 0$, es decir, el volumen molar del componente i en la fase sólida es igual al volumen molar del mismo componente

en la fase líquida. En rigor esta diferencia no es cero, pero si es muy pequeña, por lo tanto el valor de esa integral es casi cero) a que, es decir el último término del lado derecho en la ecuación (13) y sustituyendo la expresión restante en la ecuación (17), se obtiene la expresión para la fugacidad del componente sólido puro:

$$f_{ipuro}^S(P,T) = f_{ipuro}^L(P,T) \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (18)$$

Es posible utilizar una ecuación de estado para calcular $f_{ipuro}^L(P,T)$. Un ejemplo de estas ecuaciones de estado es la ecuación de Peng-Robinson (1976). Por lo tanto, de las siguientes cantidades Δh_i^f , T_i^f y ΔC_{pi} , se puede calcular $f_{ipuro}^S(P,T)$. Con el fin de continuar con los cálculos de la precipitación de cera, se debe proponer un modelo para la fase sólida. Actualmente existen dos clases de modelo de sólidos, uno es el modelo de la "solución sólida", y el otro es el de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996).

Modelo de solución sólida. Si uno supone que la precipitación forma una solución sólida, entonces:

$$f_i^S(P,T,x^S) = \gamma_i^S(P,T,x^S) x_i^S f_{ipuro}^S(P,T) \quad (19)$$

En dicha expresión se requiere determinar $\gamma_i^S(P,T,x^S)$. En la figura II.2 se esquematiza dicho modelo. Para una solución sólida ideal, $\gamma_i^S(P,T,x^S) = 1$ y por lo tanto:

$$f_i^S(P,T,x^S) = x_i^S f_{ipuro}^S(P,T) \text{ solución sólida ideal} \quad (20)$$

Las fugacidades en las fases vapor y líquido se pueden obtener a partir de una ecuación de estado. Alternativamente, se puede utilizar un modelo de coeficientes de actividad para describir la fase líquida y determinar γ_i^L . Sin embargo, se sabe que los modelos de coeficientes de actividad, en general, no son adecuados para fluidos de yacimientos, debido a que estos modelos están basados en la suposición de que el volumen no cambia debido al mezclado. En el equilibrio, cuando las fases líquido y sólido se encuentran presentes:

$$f_i^L(P, T, x^L) = f_{i, \text{puro}}^S(P, T, x^S) \quad (21)$$

Con el modelo de coeficientes de actividad para las fases líquido:

$$f_i^L(P, T, x^L) = \gamma_i^L(P, T, x) x_i^L f_i^L(P, T) \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones (19) a (22), la constante de equilibrio sólido a líquido para el componente i está dada por:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{f_i^L(P, T) \gamma_i^L(P, T, x^L)}{f_i^S(P, T) \gamma_i^S(P, T, x^S)} \quad (23)$$

Con la ecuación (18) se pueden calcular las expresiones para $\frac{f_i^L(P, T)}{f_i^S(P, T)}$.

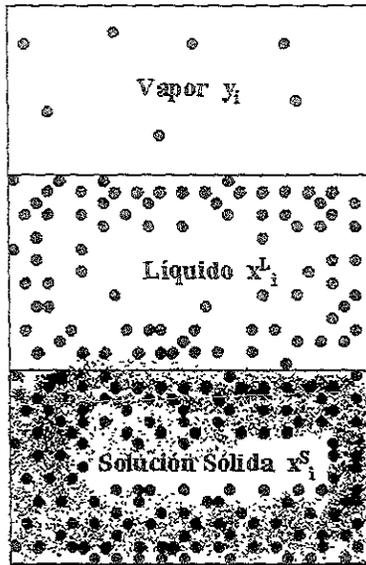


Fig. II.2 Modelo de solución sólida para la precipitación de ceras

Modelo de múltiples fases sólidas. Existen estudios que muestran que cuando mezclas binarias de alcanos normales se enfrían, la precipitación es inducida, segregándose en dos fases sólidas siempre que la longitud de la cadena entre los dos alcanos exceda un cierto valor. Como ejemplo, se puede mencionar el trabajo de Dorset (1990), donde se reporta que las fases sólidas segregadas de mezclas binarias de n-alcanos consisten predominantemente de componentes puros. Snyder et al. (1992, 1993 y 1994) estudiaron también la cinética de la segregación de mezclas binarias de n-alcanos usando espectroscopia, calorimetría y difracción de electrones. Observaron que la razón de segregación es muy sensible a la diferencia de la longitud de la cadena. Hansen et al. (1988) observaron las transiciones de fase de ceras precipitadas de aceites crudos del Mar del Norte. Con base en estas observaciones, Lira-Galeana, Firoozabadi y Prausnitz (1996) desarrollaron un modelo termodinámico de múltiples fases sólidas. En la figura II.3 se muestra en forma esquemática este modelo.

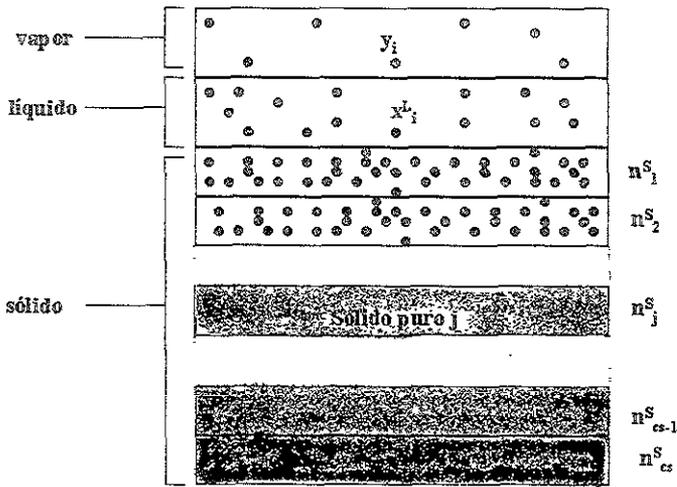


Fig. II.3 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras.

En este modelo, cada fase sólida está descrita como un componente puro el cual no se mezcla con otras fases sólidas. Los cálculos para las fases líquido-multisólidos se hacen muy sencillos una vez que se aplica el siguiente análisis de estabilidad (Firoozabadi, 1999),

$$\Delta g(x) = \frac{\Delta G}{n} = \sum_{i=1}^c x_i [\mu_i(x) - \mu_i(z)] \quad (24)$$

donde $\Delta g(x)$ es la energía libre de Gibbs molar, ΔG es la energía libre de Gibbs, n el número total de moles en la nueva fase, x_i la composición y μ_i el potencial químico. Cuando $\Delta g(x) > 0$, implica que el sistema es estable y para $\Delta g(x) < 0$ el sistema es inestable. Por lo tanto, del análisis de estabilidad (ecuación 24), un componente puede existir como un sólido puro si:

$$f_i(P, T, z) - f_{puro}(P, T) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (25)$$

donde $f_i(P, T, \underline{z})$ es la fugacidad del componente i con una alimentación cuya composición es \underline{z} . La mezcla de componentes que cumplen la expresión anterior podrán precipitarse.

Hasta aquí, se han propuesto las ecuaciones de equilibrio para realizar cálculos de depositación de ceras para el caso del equilibrio sólido-líquido. A presión y temperatura fijas, para cada componente i , el modelo de múltiples fases sólidas debe satisfacer:

$$f_i^L(P, T, x_i^L) = f_{i\text{puro}}^S(P, T) \quad i = (c - c_s + 1), \dots, c \quad (26)$$

donde c_s es el número de fases sólidas determinado por la ecuación (25). Los balances de materia para los componentes no-precipitantes son:

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=(c-c_s+1)}^c \frac{n_j^S}{F} \right] = 0 \quad i = 1, \dots, (c - c_s) \quad (27)$$

donde n_j^S es el número de moles en fase sólida j y F es el número de moles de la alimentación. Para los componentes precipitantes donde todas las fases son puras, los balances de materia son:

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=(c-c_s+1)}^c \frac{n_j^S}{F} \right] - \frac{n_i^S}{F} = 0 \quad i = (c - c_s + 1), \dots, c-1, c_s > 1 \quad (28)$$

La ecuación de constricción para el componente i en la fase líquida es:

$$\sum_{i=1}^c x_i^L = 1 \quad (29)$$

Por lo tanto, existen $(c + c_s)$ ecuaciones y $(c + c_s)$ incógnitas. Las incógnitas son \underline{x}^L y n_j^S ($j = 1, 2, \dots, c_s$).

Cuando se encuentra presente una fase vapor, algunas de las ecuaciones anteriores deben ser modificadas. Se puede utilizar la minimización directa de la energía libre de Gibbs para resolver el problema general del equilibrio de fases vapor-líquido-múltiples fases sólidas. Otra técnica de minimización que podría ser muy útil es el "recocido simulado" ("simulated annealing"), la cual puede ser empleada para obtener la minimización global de la energía libre de Gibbs (Pan y Firoozabadi, 1998; Monroy-Loperena y Lira-Galeana, 2001).

2.4 Modelos Hidrodinámicos de Deposición de Sólidos

A continuación se presenta una revisión bibliográfica de los principales modelos matemáticos que describen el problema de la deposición de ceras bajo condiciones dinámicas. La mayoría de estos modelos incorporan criterios de equilibrio de fases para predecir el punto de precipitación (o cristalización) de ceras acoplados a modelos hidrodinámicos de transporte de fluidos en tuberías.

En 1962, Hunt propuso un modelo de enfriamiento hidrodinámico para predecir la deposición de ceras a partir de datos experimentales y principios básicos de difusión. Dicho modelo propone que los depósitos de ceras en las paredes internas de la tubería se inician debido a la precipitación de las ceras sobre o muy cerca a la pared, y crecen por la difusión de las ceras que se encuentran en el líquido hacia el depósito. Este mecanismo es consistente con los resultados obtenidos en el laboratorio y datos de campo.

De acuerdo a sus observaciones, Hunt concluyó que la temperatura media del aceite que proviene del pozo es un poco más alta que la temperatura de la roca que rodea a la tubería. Por tal motivo, el aceite continúa enfriándose en su trayectoria a través de las tuberías superficiales, dando por resultado la formación de depósitos de cera.

Hunt utilizó la ecuación de difusión-convección de calor para describir la temperatura en estado estacionario de un líquido en flujo laminar en tuberías cilíndricas. En forma adimensional se puede expresar como:

$$(1 - y^2) \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (30)$$

donde y y z representan las coordenadas radial y axial adimensionales, definidas en la siguiente forma:

$$y = \frac{r}{R}$$

$$z = \frac{x}{RN_{Re}N_{Pr}}$$

donde R es el radio de la tubería, N_{Re} y N_{Pr} son los números de Reynolds ($= \frac{DV_{av}}{\mu}$)

y Prandtl ($= \frac{C_p \mu}{k}$) respectivamente. En las expresiones anteriores, D es el diámetro interno de la tubería, C_p es la capacidad calorífica a presión constante, V_{av} es la velocidad promedio del fluido, μ es la viscosidad del fluido y k representa la conductividad térmica del aceite. T es la temperatura adimensional y esta dada por:

$$T = \frac{(t - t_{so})}{(t_o - t_{so})}$$

t_o la temperatura del aceite a la entrada de la tubería y t_{so} la temperatura de la tubería en la entrada del fluido.

Para este caso, se utilizaron las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned}
 a) T &= 1 & 0 \leq y \leq 1 & \quad -\infty \leq z \leq 0 \\
 b) T &= \frac{mzN_{Re}N_{Pr}}{b} & y = 1 & \quad 0 < z < +\infty \\
 c) \frac{\partial T}{\partial y} &= 0 & y = 0 & \quad -\infty \leq z \leq +\infty \\
 d) -k \frac{\partial T}{\partial y} &= h_i RT & y = 1 & \quad -\infty \leq z \leq +\infty
 \end{aligned}$$

donde $b = t_o - t_{so}$ y $m = \frac{dt_i}{d\left(\frac{x}{R}\right)}$, t_s representa la temperatura en la pared interna de

la tubería, m es el gradiente de temperatura relativo a la pared, h_i es el coeficiente de transferencia de calor y T representa la temperatura adimensional $(= \frac{(t - t_o)}{b})$.

Aquí se consideró el problema de un fluido circulando con flujo laminar en un tubo con radio R . Para $z < 0$ la temperatura del fluido es constante e igual a 1 (condición a), y para $z > 0$ la temperatura de la pared interna de la tubería cambia a lo largo del eje z , de acuerdo a la expresión $T = \frac{mzN_{Re}N_{Pr}}{b}$ (condición b). La condición (d) implica flujo de calor constante a lo largo de toda la tubería.

La solución a la ecuación (30) proporciona la distribución de la temperatura a lo largo del tubo y se representa en la ecuación (31).

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} C_n Y_n \exp(-\lambda_n^2 z) \tag{31}$$

donde Y_n son las soluciones al problema de Sturm-Liouville, λ_n son los valores propios de las funciones propias involucradas en la solución y C_n son los coeficientes determinados por las condiciones de frontera.

El comportamiento de dicha solución se muestra en la figura II.4. Cabe mencionar en esta parte, que los resultados que a continuación se presentan, se obtuvieron para tuberías cuya geometría se esquematiza en la figura I.1, es decir se consideran pozos productores reales y los perfiles de temperatura se calcularon desde el fondo del pozo hasta la superficie del mismo, es decir 0 Ft. indicaría la cabeza del pozo en tierra y 600 Ft. el fondo del mismo.

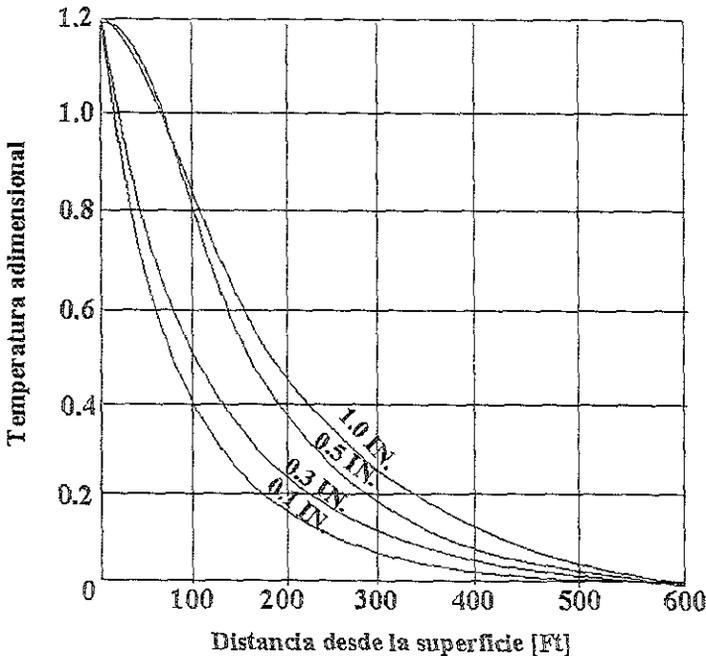


Fig. II.4 Distribución de temperatura calculada en pozos productores suponiendo flujo de calor constante en la pared.

De acuerdo a la figura anterior, la mayor parte del proceso de enfriamiento se da en los primeros 500 ft, a partir de la cabeza del pozo. Además el gradiente de temperatura radial cercano a la pared decrece rápidamente con la distancia, y se hace muy pequeño después de unos cuantos cientos de pies. Por tanto, es posible esperar que el crecimiento de un depósito de ceras disminuya rápidamente con la distancia que se encuentra a partir de la cabeza del pozo (es decir, la sección del pozo que se encuentra en la superficie) y se hace despreciable después de unos cuantos cientos de pies, ya que el crecimiento depende fuertemente del gradiente de concentración.

Hunt propuso el siguiente mecanismo de precipitación de ceras. Consideró que el aceite contiene partículas de cera disueltas en solución, es decir un gradiente de concentración dado. A medida que el aceite asciende por la tubería, este se enfría. Después de unos cuantos cientos de pies de viaje, el aceite alcanza una condición de temperatura de estado estacionario. En algún punto a lo largo de la tubería, la temperatura de la pared interna de esta es igual a la temperatura de saturación de ceras del aceite. De este punto en adelante, la precipitación de las mismas podrá ocurrir.

Los mecanismos de precipitación y difusión de ceras a la cera ya depositada, son ambos función del gradiente de temperatura y de la tasa de enfriamiento del aceite. La tasa de enfriamiento de interés para este caso es la que se localiza más cerca de la pared. Como se observa en la figura 11.4, el aceite cercano a la pared se enfría rápidamente en los primeros metros de su trayectoria, pero después de esta zona, su tasa de enfriamiento se hace muy pequeña. Por consiguiente, es dudoso suponer que la tasa de enfriamiento después de unos cientos de metros de viaje sea suficiente para establecer el necesario subenfriamiento, que causaría la precipitación o crecimiento del depósito a una tasa apreciable.

Estas consideraciones indican que el depósito debe comenzar a formarse y crecer más rápidamente cerca de la cabeza del pozo. Sin embargo, como el depósito

crece, se reduce la tasa de transferencia de calor. Esto da como resultado un ensanchamiento de la zona sobre la cual el aceite se enfría. Sin embargo, las observaciones de campo indican que los depósitos de cera frecuentemente se extienden sólo unos cuantos cientos de pies a través de las tuberías (Wright, 1951).

Con el fin de validar dicho modelo, Hunt realizó una serie de experimentos de laboratorio mediante un aparato de flujo en el que se simuló las condiciones de un pozo productor de petróleo, obteniendo buena aproximación a los resultados teóricos. Sin embargo, en dicho trabajo no se incorpora un modelo termodinámico de equilibrio de fases para determinar el inicio de la precipitación en forma cuantitativa y cualitativa. Considera la formación de la fase sólida como una formación "espontánea" de partículas de cera debido al gradiente de concentración de ceras disueltas en el aceite y la cual es promovida por el cambio de temperatura que sufre el aceite a lo largo de la tubería. Se puede considerar como un modelo de enfriamiento de fluidos a través de una tubería.

Utilizando principios más fundamentales de la teoría de transporte de fluidos en tuberías, Burger et al. (1981) propusieron una descripción del fenómeno de la depositación de ceras como función de tres mecanismos básicos diferentes. Se concluyó que la depositación ocurre como un resultado del transporte lateral de las partículas de cera debido a los mecanismos de difusión molecular, difusión browniana y dispersión por corte. Así mismo, determinaron el grosor de la capa de depósitos en la tubería como función del tiempo y la distancia, desde el yacimiento hasta la superficie. Un resultado interesante que se obtuvo en esta investigación fue el hecho de que la depositación de ceras en las paredes internas de las tuberías tiene una composición equivalente del 14 al 17% de fase sólida junto con 86 al 83% de petróleo (fase líquida).

El estudio de los mecanismos responsables del transporte lateral y la depositación sobre las paredes internas de las tuberías incluyeron análisis teóricos y

matemáticos así como pruebas de laboratorio. A continuación se describen cada uno de los mecanismos propuestos en dicho trabajo.

En el caso de la difusión molecular (la cual se puede definir como el movimiento de una especie de una región de concentración elevada hacia otra región de menor concentración, y es descrita por la ley de Fick), consideraron primero el caso del transporte de ceras disueltas en el fluido. Para todas las condiciones de flujo, el aceite se encontrará bajo el régimen de flujo laminar al menos en la capa límite cercana a la pared, esto basado en más de 60 mediciones realizadas a diferentes pozos productores de petróleo pertenecientes al sistemas de tuberías Trans Alaska (TAPS), donde se obtuvieron valores de 0.1 a 24 Pa para el esfuerzo cortante en la pared, 7 a 170 s⁻¹ para la velocidad de corte en la pared, números de Reynolds de 90 hasta 5,000 y flujos de calor de 0.03 a 0.8 kW/m².

El aceite comienza a enfriarse debido al gradiente de temperatura a través de la capa límite. Si la temperatura alcanza un valor inferior a la temperatura de formación de ceras, entonces dentro del aceite se encontrarán partículas sólidas en equilibrio, es decir, el líquido comenzará a saturarse con partículas de cera disueltas en el líquido. Por tanto en la capa límite se tendrá un gradiente de concentración de partículas de cera, y estas partículas disueltas serán transportadas hacia la pared por difusión molecular. Cuando estas partículas alcanzan la interfase sólido-líquido, entonces se precipitarán fuera del líquido y pasarán a formar parte del depósito de ceras. La tasa de transporte lateral hacia las paredes internas la describieron mediante la ecuación de difusión de Fick, la cual se define como:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_m A \frac{\partial C}{\partial y} \quad (32)$$

Donde G representa la depositación sólida total por difusión molecular, $\frac{\partial G}{\partial t}$ es la tasa de transporte hacia la pared de la tubería, D_m es el coeficiente de difusión molecular, A es el área superficial disponible para la depositación; C representa la concentración de la fracción de volumen de cera en solución y $\frac{\partial C}{\partial y}$ es el gradiente de concentración normal a la pared. Esta definición es incorrecta, pues la forma correcta de la ecuación de difusión de Fick es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

De acuerdo a Burger et al., 1991, la ecuación (32) para el problema de interés se puede reescribir en términos de cantidades medidas directamente de los experimentos (Notter y Sleichter, 1975), obteniéndose la ecuación empírica:

$$W_m = \rho_r A D_m \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dy} \quad (33)$$

donde W_m es la tasa de depositación de ceras debido a la difusión molecular; $\frac{dC}{dT}$ representa el coeficiente de solubilidad de las ceras en el petróleo; $\frac{dT}{dy}$ es el gradiente de temperatura radial en la pared; ρ_r es la densidad de las ceras presentes en el líquido.

El segundo mecanismo propuesto fue el de la difusión browniana. Para este mecanismo consideraron el transporte lateral de ceras precipitadas. Cuando pequeñas partículas de cera se encuentran suspendidas en el aceite, estas serán agitadas continuamente por fluctuaciones térmicas del mismo líquido. Estas colisiones proporcionaran un movimiento browniano a las partículas suspendidas. Si existe un gradiente de concentración de estas partículas en el líquido, el

movimiento browniano podría ser considerado como un transporte neto similar a la difusión. Utilizaron el siguiente coeficiente de difusión browniano para partículas no interactuantes, esféricas, mediante la ecuación de Einstein:

$$D_b = \frac{RT_a}{6\pi\mu aN} \quad (34)$$

Donde D_b es el coeficiente de difusión Browniana; R la constante del gas; T_a la temperatura; N el número de Avogadro, a es el diámetro de la partícula y μ representa la viscosidad.

El tercer mecanismo propuesto para describir la depositación de ceras es la dispersión por corte. Ésta se basa en el hecho de que, cuando pequeñas partículas están suspendidas en un fluido bajo movimiento laminar, las partículas tienden a moverse a la velocidad media y en la dirección del fluido que las rodea (es decir, se tendrá un flujo radial inducido por interacciones de tipo polar, browniana, etc). Los campos de velocidad no homogéneos inducidos por el flujo, provocan un movimiento de las partículas en la dirección normal al flujo. Debido al movimiento macroscópico, las partículas de cera giran dentro de un movimiento circulatorio a la capa de fluido adyacente a la partícula. Esta región del fluido en rotación podría ejercer una fuerza de arrastre sobre las partículas vecinas. Por lo tanto, si la concentración de partículas es alta, se podría tener un número importante de interacciones entre muchas partículas. Estas colisiones darían por resultado un transporte neto y una dispersión de partículas hacia las paredes internas. Para fracciones volumétricas bajas de sólidos precipitados, los datos obtenidos por Eckstein, (1975) y Bailey, (1975) sugieren que el coeficiente de dispersión de corte está dado en forma semiempírica como:

$$D_s = \frac{a^2 \gamma C_w^*}{10} \quad (35)$$

Donde a es el diámetro de la partícula; γ es la velocidad de corte (shear rate); C_w^* es la concentración de la fracción de volumen de cera de solución en la pared.

Debido al transporte lateral y la incorporación de ceras, se dedujo que la formación de los depósitos pueden ser estructuras porosas, con los poros llenos de petróleo, según se muestra en la figura II.5.

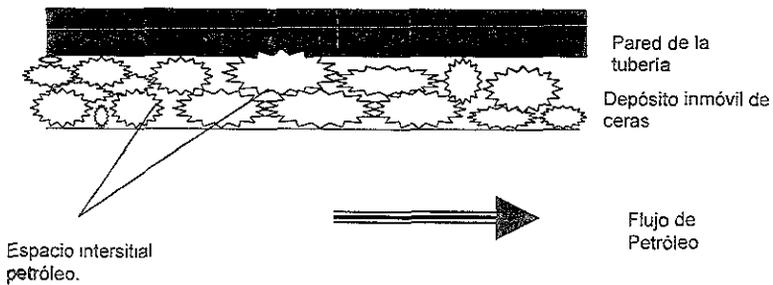


Fig. II.5 Depósito inmóvil de ceras en una tubería.

En dicho trabajo se demostró que todas las partículas que son transportadas a las paredes por difusión, se depositan posteriormente en un substrato inmóvil. El mecanismo que controla esta depositación es la difusión molecular (ecuación 32). Por otro lado, para calcular la tasa de transporte lateral de partículas sólidas a la pared interna de la tubería (es decir, el flujo de masa), se utilizó la ecuación:

$$flux = \rho_r (D_h + D_s) \left. \frac{dC^*}{dy} \right|_{pared} \quad (36)$$

donde $\left. \frac{dC^*}{dy} \right|_{pared}$ es el gradiente de concentración radial de ceras y ρ_r es la densidad de las mismas.

La tasa de incorporación de partículas sólidas en el depósito debe ser igual a la tasa de transporte de estas partículas a la pared (ecuación 36) Burger et al., 1981 proponen un modelo para describir el mecanismo por el cual se incorporan las partículas al depósito inmóvil. La tasa de depositación debe ser proporcional al área superficial disponible. Si la concentración volumétrica de sólidos es baja, las partículas no interactúan y la tasa de depositación debe ser directamente proporcional a la concentración de partículas en la interfase sólido-líquido. Para partículas que se encuentran suspendidas en un fluido en equilibrio, se sabe que las trayectorias cercanas a la pared son independientes de la velocidad. Si la razón de inmovilización depende de la interacción de las partículas sólidas con el sitio específico en la interfase, se sigue que la tasa de depositación será directamente proporcional a la velocidad de corte en la pared. Por lo tanto, propusieron la siguiente ecuación para la incorporación de las partículas sólidas en el depósito inmóvil:

$$w_{,s} = K^* C_w \gamma_w A \quad (37)$$

Donde K^* es la tasa de incorporación de partículas sólidas en el depósito inmóvil, A es el área superficial disponible y γ_w es la velocidad de corte en la pared.

Por otro lado, el flujo de calor en la pared de la tubería lo obtuvieron a partir de la relación siguiente:

$$\phi = K \frac{dT}{dy} \quad (38)$$

Donde K es la conductividad térmica del petróleo. Escribiendo el balance de calor a través de la pared interna con el cambio en la temperatura del fluido en movimiento, se obtiene la relación:

$$\phi\pi D dL = Q\rho_o C_p \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right) dL \quad (39)$$

En la ecuación anterior, D representa el diámetro de la tubería, dL es la diferencial de la longitud de la tubería; Q la razón de flujo volumétrico del petróleo; ρ_o la densidad del petróleo; C_p capacidad calorífica del petróleo y $\frac{\partial T}{\partial L}$ es el gradiente de temperatura.

Así, el gradiente de temperatura radial que propusieron para la pared, se puede obtener a partir de cantidades medibles experimentalmente de acuerdo a la relación:

$$\frac{dT}{dy} = - \frac{Q\rho_o C_p}{K\pi D} \frac{\partial T}{\partial L} \quad (40)$$

Los términos que aparecen en esta ecuación se describen en la ecuación (39). El modelo propuesto aquí fue confirmado con una serie de experimentos realizados en laboratorio, como en el campo (es decir, directamente midiendo en un pozo petrolero). Por ejemplo, al comparar el valor promedio de la de la cera presente en el deposito inmóvil (figura II.5), se obtiene 16.9% peso comparado con 14% peso medido en experimentos desarrollados en el laboratorio.

La desventaja que presenta este modelo es que tampoco incorpora el equilibrio de fases para predecir la precipitación de ceras. Considera a los cristales de ceras como partículas ya disueltas en el aceite y que se ven afectados por la presencia del gradiente radial de temperatura. También considera que el crecimiento de la capa de depósito se debe en gran medida a la estructura porosa que se va formando con el tiempo. También depende de parámetros difíciles de medir como lo es el tamaño de la partícula de cera.

Majeed et al. (1990), propusieron un modelo para calcular la formación y deposición de ceras en las tuberías que transportan petróleo. Este fue uno de los primeros trabajos donde se incorpora un modelo termodinámico (Won, 1989) para predecir el equilibrio de fases sólido-líquido en el aceite. Propusieron que los mecanismos que dan lugar al fenómeno de la deposición son principalmente la difusión molecular y la dispersión de corte. Así mismo, supusieron que la difusión molecular, a través de subcapas laminares del flujo de petróleo, era el mecanismo dominante a altas temperaturas y bajo condiciones de flujo laminar. También encontraron que las bajas o nulas concentraciones de deposición de ceras ocurren bajo condiciones de flujo de calor cero o negativo. Otro aspecto que supusieron fue el hecho de que la presencia de ceras cambia el comportamiento del flujo del aceite de newtoniano a no newtoniano, debido a que las ceras usualmente aumentan la viscosidad del aceite.

Éste modelo supone que todas las moléculas de cera que se difunden hacia el depósito en la pared, no son removidas por las fuerzas de corte desde el fluido. La concentración de ceras disueltas como función de la temperatura, y por lo tanto dx/dT , se calculan a partir de datos de equilibrio. El gradiente de temperatura se calcula con datos de la temperatura del fluido a la entrada y salida de la tubería. La difusividad, como primera aproximación, la consideran igual para todos los diferentes componentes de la mezcla. En cuanto al perfil de velocidad, suponen un flujo completamente desarrollado, pero no consideran un perfil de temperatura completamente desarrollado debido al enfriamiento del aceite, por lo que toman en cuenta efectos de borde en la capa límite laminar.

El modelo de deposición propuesto por Majeed et al., se basó en los trabajos reportados por Bern et al., 1980 y Burger et al., 1981. Estos suponen que el mecanismo preponderante de deposición es la difusión molecular. La concentración de ceras disueltas en la solución en equilibrio decrece cuando decrece la temperatura. En este caso, el gradiente de la temperatura establece un gradiente radial de concentración de cera disuelta, con decrementos en la

concentración al acercarse hacia las paredes internas de la tubería. Propusieron que el flujo de cera disuelta hacia la pared de la tubería está dado por la siguiente ecuación:

$$flux = \rho D \frac{dx}{dr} \quad (41)$$

donde:

$$\frac{dx}{dr} = \left(\frac{dx}{dT} \right) \frac{dT}{dr}$$

Aquí, $\frac{dx}{dr}$ es el gradiente de concentración radial; $\frac{dT}{dr}$ es el gradiente de temperatura radial y $\frac{dx}{dT}$ es el cambio de la concentración respecto a cambios en la temperatura, ρ es la densidad de la componente que se difunde, y D es el coeficiente de difusión. En este modelo se desprecia la difusión de partículas de cera, por lo que los cálculos dan valores muy altos para las tasa de depositación de ceras en la pared interna de la tubería. El coeficiente de transferencia de calor se calcula con la ecuación:

$$U = \frac{1}{\Sigma \ln \left(\frac{R_{r+1}}{R_r} \right)} \quad (42)$$

donde

$$R_r = \left[\frac{1}{R_{cerca} h_i} + \frac{1}{k_r} + \frac{1}{R_o h_o} \right]$$

Aquí U representa el coeficiente de calor transferido; R_i es el radio interno de la tubería; $R_{i\text{ cera}}$ representa el radio interior con la capa de cera; R_o es el radio exterior de la tubería (incluyendo concreto); h_i coeficiente de convección de calor interno; h_o coeficiente de transferencia de calor externo referido a la área interior (se supone constante); k_i es la conductividad térmica de los diferentes materiales sobre la pared interna de la tubería, como por ejemplo la cera depositada, metal, etc.

En cuanto al modelo de equilibrio de fases, se utiliza el modelo desarrollado por Won (1989). Los cálculos se realizan al imponer restricciones a los valores de las constantes de equilibrio K . El balance de masa global debe ser satisfecho de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$F = V + L \quad (43)$$

Donde F es el número total de moles en el aceite a la entrada de la tubería, V y L representan el número total de moles en fase sólida y líquida, respectivamente. La fracción mol en la alimentación fue obtenida experimentalmente de análisis de diferentes aceites. La constante de equilibrio para cada componente en la alimentación describe la relación entre la fracción mol del sólido y la fracción mol del líquido y esta dada por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (44)$$

Algunas de las desventajas que presenta este modelo es que supone un perfil de velocidades completamente desarrollado, pero no un perfil de temperaturas completamente desarrollado debido al enfriamiento que sufre el aceite a lo largo de la tubería. Este modelo proporciona resultados inexactos, pues entre otras razones, consideran que la conductividad térmica del depósito de sólidos y la del aceite es la misma, situación que en la realidad no es cierta. Otra desventaja es

que no predice el comportamiento asintótico con el tiempo sobre el crecimiento de la capa de depósito.

Otro trabajo donde se incorpora un modelo de equilibrio de fases para predecir la formación de ceras fue el desarrollado por Brown et al. (1993). Ellos propusieron un modelo matemático y desarrollaron una serie de programas computacionales, basados en mediciones experimentales de laboratorio para predecir la cinética de la depositación de ceras en tuberías que conducen petróleo.

Estos programas computacionales se basaron principalmente en modelos termodinámicos desarrollados anteriormente (Won, 1989), los cuales utilizaban la tasa de depositación de ceras (calculada a partir de consideraciones cinéticas) para calcular el equilibrio en la fase sólido-líquido-vapor. Este desarrollo se basó en datos publicados en la literatura sobre depositación de ceras en experimentos de simulación de flujos de petróleo en tuberías.

Este trabajo fue dividido en dos partes, la primera donde se describe el comportamiento del aceite en las tuberías y la otra donde se considera el fenómeno de precipitación de ceras. En el primero, las tuberías fueron divididas en secciones de diferentes longitudes, sobre las que se calcularon la transferencia de calor y la caída de presión. Las longitudes cortas se utilizaron cuando la temperatura cambiaba muy rápido. Se consideró tanto flujo laminar como flujo turbulento. Con este modelo se logró calcular el coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la pared interna de la tubería.

Como en los trabajos desarrollados anteriormente, se propusieron como posible mecanismo causante de la depositación a la difusión molecular, pues por evidencias experimentales, demostraron que la dispersión de corte y la difusión browniana no son relevantes en el fenómeno. Por lo tanto, proponen la siguiente ecuación para describir la tasa de depositación sobre la pared interna de la tubería:

$$r = \sum_i DC_i \frac{dx_i}{dr} = \sum_i DC_i \frac{dx_i}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (45)$$

donde D es la constante de difusión, C_i es la concentración molar de la componente i en la fase líquida $\frac{dx_i}{dT}$ es el cambio de la fracción molar de la componente i en fase líquida con respecto a la temperatura; $\frac{dT}{dr}$ representa el gradiente radial de temperatura. La suma se extiende sobre todos los componentes de la cera para los cuales la cantidad $\frac{dx_i}{dT}$ es cero. En este caso, el gradiente de temperatura es calculado a partir de un análisis de la transferencia de calor desde la tubería con sus alrededores. La constante de difusión la calculan en la forma (Burger et al., 1981):

$$D = \frac{C_1}{\mu} \quad (46)$$

donde C_1 es una constante y μ es la viscosidad del petróleo.

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, concluyen que la dispersión de corte no es importante durante la depositación (contradiendo a los resultados obtenidos por Burger et al., 1981). Tampoco observaron depositación bajo condiciones de flujo de calor cero. Al incrementar la tasa de corte, decrece la tasa total de depositación (cera más petróleo), resultando depósitos con grandes fracciones de sólidos presentes.

Finalmente, concluyen que la depositación de ceras en flujos multifásicos no está lo suficientemente comprendida. El modelo que proponen contiene muchas aproximaciones para las condiciones de flujo multifásico, pero para escalas

mayores son necesarios datos experimentales obtenidos directamente de los pozos.

En 1993, Svendsen propuso un modelo matemático para predecir la depositación de ceras en sistemas de tuberías que transportan petróleo. Este modelo predice que la depositación de ceras se puede reducir aún cuando la temperatura dentro de la tubería se encuentre por debajo del punto de aparición de las ceras, donde se lleva a cabo la transición de fase líquida-sólida (PAC, punto de aparición de las ceras). Dicho modelo matemático combina la teoría de la termodinámica de equilibrio de fases y mecánica de fluidos.

Este modelo es consistente con las siguientes observaciones experimentales. La depositación de ceras podrá ocurrir si la temperatura en el interior de la tubería está por debajo de la temperatura necesaria para que ocurra la precipitación. También se ha podido probar que la cantidad de cera depositada, depende de los componentes del petróleo.

El desarrollo de este modelo se basa en las siguientes suposiciones, las cuales se deben cumplir de forma simultánea:

- 1) La medición de la depositación de cera se podrá realizar si la temperatura del interior de la tubería T_i , es inferior a la temperatura de precipitación T_p del petróleo en estudio.
- 2) Debe existir un gradiente de temperatura negativo en el flujo de petróleo. Un gradiente cero implicaría que no ocurriría el fenómeno de la depositación. Un gradiente mayor a cero implicaría que las ceras se redisolvieran en el petróleo nuevamente.
- 3) La fricción con la pared interna de la tubería debe ser muy grande, de tal forma que los cristales de la cera puedan adherirse a la pared.

En este modelo, se hacen las siguientes suposiciones sobre el fluido bajo estudio. Considerando el punto de aparición de las ceras (PAC), el petróleo ceroso se comporta como un fluido no newtoniano (es decir, su viscosidad se hace dependiente del tiempo) cuando su temperatura está por debajo del PAC y se comporta como newtoniano cuando su temperatura está por encima de PAC. Es posible que el fluido cambie de régimen, es decir que pase de flujo turbulento a flujo laminar y viceversa. Se supone que la frontera cera-petróleo se mueve lentamente tal que se pueda aplicar un modelo cuasi-estático para todos los procesos que involucren masa y energía. El calor asociado a la fricción, difusión térmica axial y transiciones de fase, se supone despreciable comparado al calor de convección.

En dicho trabajo se estudiaron dos sistemas diferentes, abierto y cerrado. El sistema cerrado se muestra a continuación en la figura II.6.

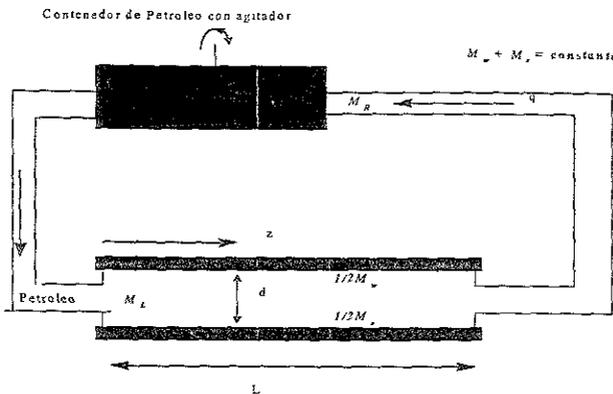


Fig. II.6 Simulación de la deposición de ceras en un sistema cerrado.

Este sistema consiste de un tubo de prueba con longitud L con radio interior R_o . El volumen del contenedor es V_f . El aceite es recirculado en el sistema mediante una bomba. Para que se pueda dar la deposición de cera, las paredes del tubo de prueba deben estar a una temperatura inferior a la temperatura a la cual aparecen

las ceras para el aceite en particular. Por lo tanto se considera que la temperatura del tubo de prueba se encuentra muy por debajo de dicha temperatura (PAC) del aceite. Se supone también que la depositación de ceras tendrá lugar en la sección de prueba.

A continuación se analiza detalladamente este modelo, presentando primero el modelo termodinámico de equilibrio de fases y posteriormente el modelo hidrodinámico.

Para el cálculo de la constante de equilibrio líquido-sólido K_i , Svendsen parte de los trabajos desarrollados por Won (1989) y posteriormente Hansen (1988), proponiendo la siguiente expresión:

$$K_i = \frac{S_i}{X_i} = \frac{\gamma_{si}}{\gamma_{li}} \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (47)$$

La ecuación (47), se basa en una regla de mezclado homogénea para ceras en solución sólida. En la ecuación anterior $i = 1, 2, 3, \dots, n$. S_i y x_i representan las fracciones mol en la fase sólida y líquida, con coeficientes de actividad γ_{si} y γ_{li} respectivamente. ΔH_i^f es el calor de fusión de cada componente, R es la constante de los gases y T_i^f es la temperatura del punto de fusión de cada componente.

Una forma que se propone para caracterizar la mezcla, involucra el cálculo de la fracción de peso de cada componente w_i en la muestra de petróleo:

$$w_i = \frac{z_i M_i}{\sum_{p=1}^n z_p M_p} \quad (48)$$

donde z_i es la fracción de moles en la mezcla, la cual está dada por $z_i = L_i y_i + L_i x_i + L_i s_i$, y M_i es el peso molecular de la componente i . La fracción de

peso del componente i , que se encuentra en la fase sólida es w_{is} , y se expresa como:

$$w_{is} = \frac{L_s s_i M_i}{z_r M_i} = \frac{\frac{L_s}{L_x} \cdot K_i}{1 + \frac{L_v}{L_x} \cdot G_i + \frac{L_s}{L_x} \cdot K_i} \quad (49)$$

donde L_x , L_v y L_s representan el número de moles en fase líquida, sólida y vapor; K_i es la constante de equilibrio líquido-sólido para el componente i ; G_i es la constante de equilibrio líquido-vapor y está dada por $G_i = \frac{y_i}{x_i}$.

Se propone una misma expresión para la fracción peso del componente i en fase sólida dada por:

$$w_{is} = \frac{L_s s_i M_i}{\sum_{p=1}^n z_p M_p} = \frac{w_i L_s s_i M_i}{z_i M_i} = w_i w_{is} \quad (50)$$

Como en este modelo no consideran fase vapor, la ecuación 49 se puede escribir en la forma siguiente:

$$w_{is} = \frac{L_s s_i M_i}{z_r M_i} = \frac{\theta K_i}{1 + \theta K_i} \quad (51)$$

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

Por lo tanto, la fracción peso total de cristales de cera y del líquido en la mezcla, w_s y w_x , se pueden expresar en función de las constantes de equilibrio K en la forma:

$$w_s = \sum_{i=1}^n w_{si} = \sum_{i=1}^n w_i \frac{\theta K_i}{1 + \theta K_i} \quad (52)$$

y

$$w_r = \sum_{i=1}^n w_{ri} = \sum_{i=1}^n (w_i - w_{si}) = \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{1 + \theta K_i} = 1 - w_s \quad (53)$$

En cuanto a la densidad, se supone que está sólo depende de la temperatura linealmente:

$$\begin{aligned} \rho_m &= a_m(T - T_r) + \rho_{ma} \\ \rho_w &= a_w(T - T_r) + \rho_{wa} \end{aligned} \quad (54)$$

ρ_m es la densidad de la mezcla, ρ_w es la densidad de la cera, ρ_{ma} , ρ_{wa} , a_m y a_w son constantes a determinar dependiendo del aceite bajo estudio. T_r es una temperatura de referencia.

Por otro lado, para determinar el flujo de masa radial, se emplea la ecuación de Fick:

$$j = -D_m \frac{\partial \rho_s}{\partial r} = -D_m \rho_m \left[-T \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (55)$$

En la ecuación anterior, D_m es la constante de difusión promedio; ρ_s es la densidad de fluido; r es la distancia radial; w_s fracción de peso de la fase sólida; T es la temperatura. Esta expresión, se puede reducir a la forma siguiente:

$$j = \sum_{i=1}^n j_i = -D_m \rho_m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} = -D_m \rho_m \omega \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (56)$$

donde

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i = \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \varepsilon_i) = \sigma - \varepsilon \quad (57)$$

σ y ε son funciones de peso adimensionales. En este caso, la función de peso adimensional ε_i la cual aparece debido a cambios en ρ_m con la temperatura, se expresa en la forma:

$$\varepsilon_i = - (w_i - w_{si}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} = (w_i - w_{si}) T \alpha_i = \frac{w_i T \alpha_i}{1 + \theta K_i} \quad (58)$$

α_i es el coeficiente de expansión térmica para la mezcla a presión constante y el cual se puede calcular si se conoce el parámetro a_m de la densidad del petróleo y la densidad de la mezcla de fluido ρ_m ; w_i es la fracción de peso del petróleo. En este caso:

$$\theta = \frac{1 - L_x}{L_x} \quad (59)$$

donde L_x número de moles en fase líquida por mol de mezcla. Se encuentra también que la depositación de ceras del componente i se puede inhibir si se cumple la relación $\sigma_i \leq \varepsilon_i$, o en forma equivalente:

$$\frac{\partial w_{si}}{\partial T} \geq - (w_i - w_{si}) \alpha_i \quad \text{o} \quad \alpha_i \geq \frac{\left[(1 + \theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_f}{RT^2} \right] K_i}{(1 + \theta K_i)} \quad (60)$$

ΔH_f^i es el calor de difusión y K_i es la constante de equilibrio líquido-sólido para la componente i de la mezcla. La ecuación (60) es consistente con la conclusión de que no hay depositación cuando existe un flujo cero de calor, como se mencionó en la suposición (2).

Si se hace $\theta \approx 0$ en la ecuación (60), entonces el flujo de masa j_i se reduce a la expresión siguiente:

$$j_i \approx -D_m \rho_m w_i \left(K_i \frac{\partial L_x}{\partial T} - \alpha_i \right) \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (\text{si } T < T_p \text{ y } \theta \approx 0) \quad (61)$$

es decir, no habrá depositación de ceras del componente i ($j_i \leq 0$) si $\theta \approx 0$ y

$\frac{\partial L_x}{\partial T} < \frac{\alpha_i}{K_i}$. Si θ es exactamente cero, entonces $\frac{\partial L_x}{\partial T} = 0$ y se tendrá:

$$j_i = D_m \rho_m w_i \alpha_i \frac{\partial T}{\partial r} \quad (T \geq T_p, \text{ esto es, si } \theta = 0) \quad (62)$$

Ya que $\alpha_i > 0$ y $\frac{\partial T}{\partial r} \leq 0$, todo flux j_i es negativo en la ecuación (62) y por lo tanto la cera depositada comenzará a redisolverse en el fluido cuando $\theta = 0$, de acuerdo a la condición (1) establecida en este modelo.

Para determinar la fracción de peso w_i como una función de la distancia z , se utiliza un balance de masas sobre algún segmento de la tubería donde fluye el petróleo, entre z y Δz , donde z es una posición arbitraria de la tubería. La razón del flujo de masa de cada componente i en la posición z al tiempo t es $\rho_i(z, t)q$, donde q es la razón de flujo volumétrico de petróleo, el cual se supone constante. Por lo tanto, la fracción de peso de la cera en la posición z , al tiempo t será:

$$w_s(z, t) = \sum_{i=1}^n w_{si}(z, t) = \sum_{i=1}^n w_i(z, t) w_{fi}(z, t) \quad (63)$$

donde w_i es la fracción de peso de entrada; w_{fi} es la fracción de peso de la componente i . Otro parámetro que se determina en este modelo es el grosor de la capa de cera depositada sobre las paredes de la tubería. Se considera en este

caso que $M_w(z, t)$ es la cantidad total de depositación al tiempo t , desde $z = 0$ hasta $z = z_0$. Esta cantidad estará expresada por la relación:

$$M_w(z, t) = \sum_{i=1}^n M_{wi}(z, t) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (64)$$

donde M_{wi} es la masa de la cera depositada en la pared interna de la tubería en un momento dado. R_w es el radio interior de la tubería independiente del tiempo. El incremento en la cantidad de depositación por metro de tubería al tiempo t es $\frac{\partial M_w}{\partial z}$. Esta cantidad es la derivada de la ecuación (64). Derivando se obtiene:

$$\frac{\partial M_w}{\partial z} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial M_{wi}}{\partial z} = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (65)$$

La expresión para $R_w(z, t)$ está dada por:

$$R_w = (R_0^2 - \frac{1}{\pi \rho_{ws}} \frac{\partial M_w}{\partial z})^{1/2} \quad (66)$$

donde ρ_{ws} es la densidad de masa promedio del depósito de cera y la mezcla de petróleo; R_0 es el radio interior de la tubería limpia. El correspondiente grosor del depósito de cera está dado por:

$$h(z, t) = R_0 - R_w \quad (67)$$

La ecuación (65) debe ser resuelta de forma numérica. La razón de depositación total se obtiene derivando la ecuación (64), dando la relación:

$$\frac{dM_w}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dM_{wi}}{dt} = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^L R_w j_i dz dt \quad (68)$$

Para calcular el flujo radial j , se debe conocer el gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial r}$ en las paredes internas de la tubería.

Para resolver el problema del perfil de temperatura radial y axial, se supone un perfil de velocidades de forma de ley de potencias:

$$v_z(r) = \frac{m+3}{m+1} v_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{m+1} \right] = v_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{m+1} \right] \quad (69)$$

donde v_{max} es la velocidad máxima de desplazamiento; m es un parámetro de la ley de la potencia del flujo. Para un fluido newtoniano $m = 1$. Si se desprecian los términos de generación de calor debido a la fricción del petróleo en movimiento con la pared interna de las tuberías y la difusión térmica axial, entonces la ecuación de la energía a resolver será:

$$v_z(r) \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q_h}{k} \right) \quad (70)$$

donde $\alpha = \frac{k}{\rho_{ma} C_p}$ es la constante de difusividad térmica del fluido, con conductividad térmica k y calor específico C_p . q_h es un término que representa una fuente de calor; ρ_{ma} es la densidad de la mezcla del fluido; r es la distancia radial dada en metros.

Resolviendo la ecuación de energía se obtienen las siguientes soluciones analíticas, las cuales dependen de la situación bajo estudio. Para el caso de sistemas cerrados (i.e., para $0 < z < L$) y haciendo $m = 1$ y $L = 1.0$ m (flujo laminar newtoniano), la solución que se obtiene es:

$$T(r, z) = T_o + \frac{T_1 - T_o}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^{1/3}} \int \exp(-\eta^3) d\eta \quad (71)$$

donde:

$$\eta = \frac{R_o - r}{\sqrt[3]{9\beta z}} \qquad \beta = \frac{\alpha R_o}{2v_{max}}$$

El correspondiente gradiente de temperatura esta dado por:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_1 - T_o}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^{2/3}} \frac{1}{9\beta z} \exp(-\eta^3) \quad (72)$$

Si el coeficiente de transferencia de calor u entre la pared interna de la tubería y el medio se conoce, la condición de frontera puede ser expresada como:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{u}{k} [T(R_o, z) - T_o] \quad \text{en } (R_o, z) \quad (73)$$

La solución para el caso $m \rightarrow \infty$ y $L \gg l$ (flujo tapón), se puede obtener en términos de las funciones de Bessel:

$$T(r, z) = T_o + 2(T_o - T_a) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{Bi J_o(\lambda_p r)}{[\lambda_p^2 R_o^2 + Bi^2] J_o(\lambda_p R_o)} \exp\left(-\frac{\alpha \lambda_p^2 z}{v}\right) \quad (74)$$

donde $Bi = \frac{u R_o}{k}$ es el número de Biot y los valores propios $\lambda_p, p = 1, 2, \dots$ son las soluciones a la ecuación:

$$\frac{\lambda_p R_o}{Bi} = \frac{J_o(\lambda_p R_o)}{J_1(\lambda_p R_o)} \quad p = 1, 2, \dots, \infty \quad (75)$$

El correspondiente gradiente de temperaturas en el punto (r, z) está dado por:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -2(T_o - T_a) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\lambda_p Bi J_1(\lambda_p r)}{[\lambda_p^2 R_o^2 + Bi^2] J_o(\lambda_p R_o)} \exp\left(-\frac{\alpha \lambda_p^2 z}{v}\right) \quad (76)$$

Se sabe que para flujo laminar en un tubo circular, la distribución de velocidad y la velocidad media están dadas por:

$$\frac{V_z}{V_{z,\max}} = \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]; \quad \frac{\langle V_z \rangle}{V_{z,\max}} = \frac{1}{2}$$

Se sabe también que la caída de presión es directamente proporcional a la velocidad volumétrica de flujo. En el caso de flujo turbulento, se ha demostrado experimentalmente que las magnitudes de tiempo ajustado \bar{V}_z y $\langle \bar{V}_z \rangle$ están dadas aproximadamente por:

$$\frac{\bar{V}_z}{V_{z,\max}} = \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]^{1/7}; \quad \frac{\langle \bar{V}_z \rangle}{V_{z,\max}} = \frac{4}{5}$$

Estas expresiones son satisfactorias para el intervalo del número de Reynolds de 10^4 a 10^5 . En este intervalo del número de Reynolds la caída de presión es, aproximadamente, proporcional a la potencia 7/4 de la velocidad volumétrica de flujo.

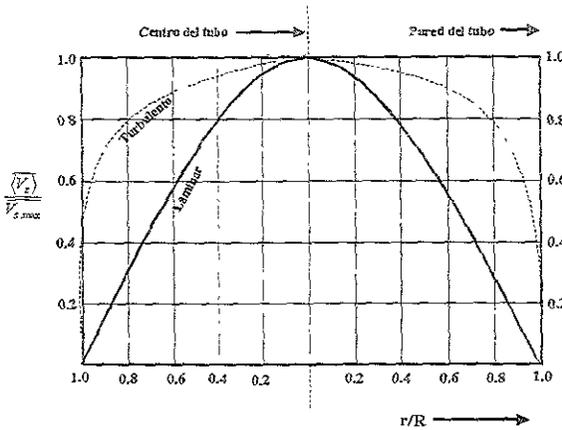


Fig. II.7 Comparación cualitativa de la distribución de velocidades para flujo laminar y turbulento.

En la figura anterior (II.7), se muestra el comportamiento de la distribución de velocidades para flujo laminar y turbulento. Para tubos circulares, el flujo es

laminar cuando $Re = \frac{D\langle V_z \rangle \rho}{\mu}$ es menor que aproximadamente 2.1×10^3 . Por arriba

de este valor del número de Reynolds puede mantenerse temporalmente el movimiento laminar si los tubos son muy lisos y se evitan las vibraciones, pero si se produce una perturbación en el sistema, o existe una rugosidad apreciable en la superficie, el movimiento laminar se transforma en un movimiento al azar que caracteriza al flujo turbulento. Esta afirmación constituye una simplificación, puesto que el movimiento a través del tubo no es completamente al azar, si bien lo son prácticamente las fluctuaciones de la velocidad en el centro del tubo. Sin embargo en las proximidades de la pared, las fluctuaciones en la dirección axial son mayores que en la radial y todas ellas tienden a cero en la pared. Resulta por lo tanto evidente que existe una marcada variación del comportamiento físico con la distancia radial. A pesar de que este cambio es continuo, se acostumbra considerar tres zonas arbitrarias en el interior del tubo: la subcapa laminar, en la que se utiliza la ley de Newton de la viscosidad para describir el flujo; la zona de transición, en la que los efectos laminares y turbulentos son igualmente

importantes; y la región de turbulencia totalmente desarrollada, en la que los efectos estrictamente laminares son despreciables (Bird et al., 1987).

En la mayoría de los pozos productores de petróleo, al menos en México, se sabe que los valores promedio del número de Reynolds se encuentran entre 10^5 y 2.5×10^5 , por lo que de acuerdo a la explicación anterior, simular un fluido de petróleo con una distribución de velocidades de flujo turbulento se puede utilizar como una simplificación al problema real. En el siguiente capítulo se discutirá a mayor detalle este hecho.

El modelo de Svendsen ha probado ser uno de los modelos más completos presentados en la bibliografía hasta ese momento. Sin embargo, ésta teoría requiere de una gran cantidad de datos de entrada, como pueden ser la composición del fluido, datos de equilibrio, propiedades del flujo y datos térmicos. No pudo ser posible comparar la teoría directamente con los experimentos reportados en la literatura, debido a que ésta introduce demasiados parámetros y variables los cuales no se han podido medir simultáneamente. También está el hecho de que sólo se consideran mezclas binarias. No hay distinción entre los diferentes patrones de flujo que aparecen a lo largo de la tubería y se supone un flujo tapón.

En este trabajo, no se considera el efecto de la presión sobre las ceras depositadas. Además, en cuanto a la parte termodinámica, las constantes de equilibrio no predicen el comportamiento de la mezcla a temperaturas superiores a los 80 °C.

En 1999, Elphingstone et al., presentaron un modelo semiempírico para describir el fenómeno de la deposición de ceras. El modelo incorpora los efectos de difusión y dispersión de corte para estudiar la tendencia de la deposición. Los parámetros físicos importantes se calculan a partir de experimentos desarrollados en laboratorio. En este trabajo consideraron que la deposición de ceras es

causada por tres mecanismos diferentes: nucleación homogénea en el fluido seguida por la depositación, nucleación heterogénea sobre las partículas sólidas en el fluido con la subsecuente depositación y nucleación heterogénea con un crecimiento directo en la pared interna de la tubería.

En dicho trabajo, los autores propusieron un parámetro llamado tendencia a la depositación con el cual describieron y combinaron todos los efectos involucrados. Este parámetro lo definieron en la forma siguiente:

$$\Omega = - \frac{\frac{\partial y}{\partial t}}{2v_{z,avg}r_{\delta} \frac{\partial T}{\partial z}} \quad (77)$$

donde Ω es la tendencia a la depositación de cera; y es el grosor del depósito de cera; t es el tiempo; $v_{z,avg}$ es la velocidad radial promedio; r_{δ} es la distancia radial con respecto a la interfase de depósito; T es la temperatura promedio del fluido, y z es la coordenada axial.

De acuerdo a la ecuación (77), la tendencia a la depositación tiene una fuerte dependencia de la temperatura. Los autores proponen que la temperatura del fluido dentro de un segmento en particular debe ser de la forma:

$$T_{\delta}^t = T_a + (T_{\delta}^{t-1} - T_a) \exp\left(-\frac{2\pi r_o L}{mc_p R_{\delta}}\right) \quad (78)$$

donde T_{δ}^{t-1} es la temperatura del fluido en el segmento bajo estudio, T_a es la temperatura ambiente, L es la longitud del segmento, m es el flujo de masa.

También en este trabajo, presentaron el comportamiento del parámetro Ω a través del grosor de la capa de depósito graficando el cambio del radio interno de la tubería a lo largo de la tubería. Dicho comportamiento se muestra en la figura II.7

donde se puede observar que aproximadamente a la mitad de la tubería se tiene un máximo en la depositación. Como se mostrará más adelante, esta clase de comportamiento también se obtiene en otros trabajos de investigación desarrollados posteriormente.

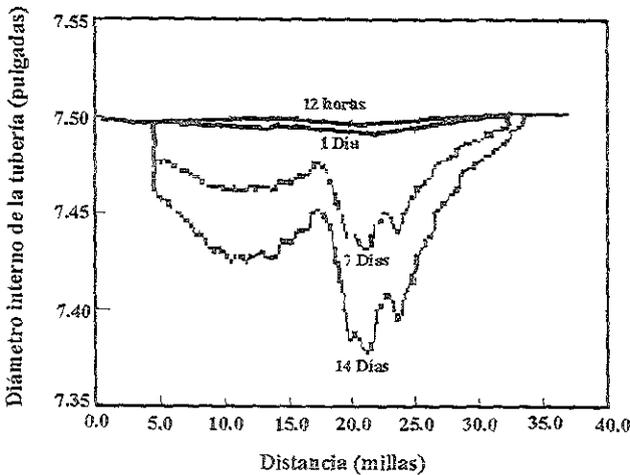


Fig. II.8 Resultado obtenido por el modelo de Elphingstone et al. (1999)

Dicho modelo de deposición fue integrado a un simulador de flujo multifásico comercial. Cada componente del sistema de producción (pozo, tuberías superficiales, etc) lo dividieron en segmentos. En cada uno de ellos, se calcula la depositación de cera y posteriormente se calcula la caída de presión. Luego, el mismo programa calcula la distancia radial a la interfase de sólido depositado utilizando la tendencia a la depositación (ecuación 77), y finalmente se ajusta la temperatura de salida del segmento con la temperatura de entrada del siguiente segmento. Este procedimiento se sigue a lo largo de toda la tubería.

Este desarrollo se ha aplicado para evaluar sistemas de tuberías considerando al petróleo como un "aceite negro", lo cual para el caso de aceites ligeros no funciona adecuadamente. En la actualidad existen otros simuladores de flujo

multifásico comerciales que evalúan sistemas de producción considerando la naturaleza multicomponente del petróleo.

Finalmente, en ese mismo año, 1999, Lindeloff presentó un modelo para predecir la depositación de ceras bajo condiciones dinámicas. En dicho modelo supone un flujo tipo tapón con el cual simplifica en forma considerable el problema, además de que dicho perfil de velocidades no se ve afectado por el crecimiento de la capa de depósito. Otra suposición fuerte que se hace en este modelo es respecto a la viscosidad y densidad de la mezcla, las cuales se consideran independientes tanto de la temperatura como de la concentración de cera depositada. Esta suposición no es cierta en la realidad, pues como se mostrará más adelante, tanto la viscosidad como la densidad, dependen fuertemente de la temperatura, presión y concentración de cera depositada (Werner et al., 1998; Pedersen et al., 2000).

El conjunto de ecuaciones que propone para resolver el problema es el siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial c}{\partial z} &= -\frac{4k_c}{D}(c - c_{solid}) \\ \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial T}{\partial z} &= -h_{tot}(T - T_{\infty}) \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= -\frac{k_c}{\rho_{voks}}(c - c_{solid}) \end{aligned} \quad (79)$$

donde c representa la concentración, T es la temperatura, k_c es el coeficiente de transferencia de masa, D diámetro interior de la tubería, ρ_{voks} es la densidad, h_{tot} representa el coeficiente de transferencia de calor global y \bar{v} es el perfil de velocidades, que para este caso lo consideran como flujo tapón. El cambio del radio de la tubería, depende del gradiente de concentración y el coeficiente de transferencia de masa y esta dada por R . El coeficiente de transferencia de masa, k_c es obtenido a partir de la conocida correlación para tubos en función del número de Reynolds y del número de Schmidt. La expresión es la siguiente:

$$k_c = 0.023 \frac{D_m}{D} \left(\frac{v\rho D}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu}{\rho D_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (80)$$

c_{solid} es la concentración de equilibrio de la cera en la capa límite de líquido en contacto con la capa de cera.

Al igual que en el modelo de Svendsen (ecuación 47), la parte termodinámica del equilibrio de fases se basa en una regla de mezclado homogénea para ceras en solución sólida:

$$K = \frac{x_f}{x_{solid}} = \frac{c_a}{c_{solid}\rho_{oil}} \exp \left\{ \frac{\Delta H_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \right\} \quad (81)$$

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de calor global se calcula en términos del grosor de la capa de depósito, y de las propiedades de la tubería, entre otros parámetros de acuerdo a:

$$h_{tot} = \frac{1}{\rho C_p D} \left(\frac{\Delta_{pipe}}{k_{pipe}} + \frac{\Delta_{wax}}{k_{wax}} + \frac{\Delta_{insul}}{k_{insul}} + \frac{1}{h_{film}} \right)^{-1} \quad (82)$$

donde ρ es la densidad, C_p es la capacidad calorífica, D es el diámetro de la tubería, K_{pipe} , K_{wax} y K_{insul} representan los coeficientes de transferencia de calor de la tubería, la capa de cera y un aislante exterior de la tubería; Δ_{pipe} , Δ_{wax} y Δ_{insul} son los espesores de la tubería, la capa de depósitos de cera y del aislante, h_{film} es la resistencia de la capa de cera.

El sistema de ecuaciones resultante, lo resuelven utilizando una rutina numérica llamada **SIRUKE** (Villadsen and Michelsen, 1974), que es un "software" comercial

desarrollado en Dinamarca. En la figura II.8 se muestra un resultado obtenido a partir de dicho modelo.

En dicha gráfica, se presenta el grosor de la capa de depósito desarrollado como función de la posición a lo largo de la tubería a diferentes tiempos de simulación. Se puede observar un máximo a 3500 m aproximadamente de la superficie.

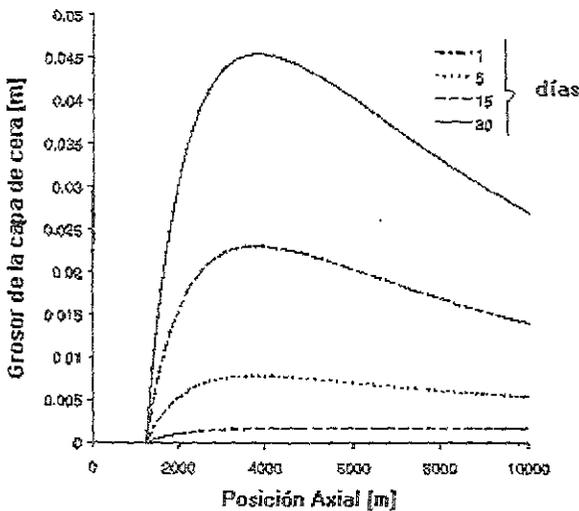


Fig. II.9 Resultado obtenido por el modelo de Lindeloff (1999).

Para concluir esta revisión bibliográfica sobre el estado del arte en el área de la depositación de ceras bajo condiciones dinámicas, se puede mencionar que con el fin de tener un modelo de predicción más realista, es necesario combinar la descripción termodinámica con un modelo de flujo, en el cual se consideren patrones de flujo, rugosidad de las paredes internas de las tuberías que están en contacto con el petróleo, así como el comportamiento reológico, los cuales en una u otra forma intervienen en el fenómeno. Algunos de los modelos descritos anteriormente no consideran en su desarrollo dichos aspectos, debido a la

complejidad del problema. Por ejemplo, en el caso de los modelos mecánicos, no consideran la formación de la fase sólida, pues se enfocan principalmente en el transporte de mezclas del tipo líquido-gas. Existen otros modelos donde se describe el transporte de mezclas sólido-líquido, pero no consideran la formación del sólido, es decir consideran a la mezcla como el flujo de sólidos ya desarrollados dentro del fluido.

Otra desventaja que presentan los trabajos ya descritos, es el número de parámetros que requieren ajustar, muchos de los cuales no es posible medirlos en forma experimental. Como por ejemplo, la constante de difusión molecular (ecuación 46, modelo de Burger et al., 1981). Muchos de estos parámetros se deben suponer, lo que propicia cierta incertidumbre en los resultados.

CAPÍTULO III

3.1 MODELO DE DEPOSITACIÓN DE CERAS

La precipitación de la cera comienza cuando la temperatura del líquido alcanza la temperatura de formación de ceras (TFC). Algunas partículas de cera precipitarán en una zona cercana a la pared interna de la tubería, provocando que se peguen a la misma. Las partículas de cera en el bulto incrementarán la viscosidad aparente del aceite, provocando un incremento en la caída de presión en la tubería. Cuando se presentan en concentraciones suficientemente altas, las partículas de cera modifican gradualmente las propiedades del flujo de la suspensión cera/aceite, que inicialmente es de tipo newtoniano, al de una suspensión no newtoniana alrededor de los 10-15 °C por debajo de la TFC. Al parecer esta transición corresponde a una fracción peso de cera del 1-2 %. Por otro lado, cuando la temperatura del aceite se encuentra cerca de la TFC, se observa un incremento en la fracción sólida de aproximadamente 3-4% (Ronningsen et al., 1991), provocando que el aceite exhiba propiedades de un gel con un punto de cedencia alto, el cual presenta un comportamiento altamente no newtoniano. Este comportamiento incluye efectos dependientes del tiempo (por ejemplo el de la viscosidad), así como una fuerte dependencia de la historia térmica y mecánica del fluido.

En la actualidad existen diferentes modelos termodinámicos, así como modelos de flujo que incorporan las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía que se aplican para predecir la depositación de ceras en sistemas de tuberías con dimensiones reales. Sin embargo solamente unos cuantos de estos incorporan propiedades reológicas del fluido, así como la evolución de las propiedades viscoelásticas del fluido a medida que éste fluye a lo largo de la tubería. El comportamiento reológico de los aceites cerosos ha adquirido una relevancia importante en los últimos años (Eisharkawy et al., 2000).

En este trabajo se presenta un modelo multidisciplinario para la depositación de ceras, el cual incorpora aspectos de la teoría del equilibrio de fases de sistemas multicomponentes de un líquido en dos

fases (es decir, aceite más cera precipitada), las ecuaciones de conservación de momento, masa, energía y una ecuación de estado reológica. Las predicciones de este modelo incluyen los perfiles de la deposición de cada componente de la mezcla, como función de la posición y del tiempo. El efecto del flujo sobre la deposición se estudia a profundidad, al incluir el cambio de las propiedades reológicas del líquido a medida que éste fluye a lo largo de la tubería (por propiedades reológicas se considera el cambio que sufre el fluido al pasar de un comportamiento newtoniano a uno no newtoniano).

Descripción del modelo.

En esta parte, se describen en forma detallada los 5 aspectos fundamentales en los cuales se basa el presente modelo. Estos aspectos son los siguientes: a) descripción y suposiciones del sistema bajo estudio; b) descripción del modelo termodinámico de equilibrio de fases; c) ecuación de estado reológica; d) planteamiento y solución de las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía y e) ecuación de flux de masa radial. A continuación se detallan dichos aspectos.

a) Descripción y suposiciones del sistema bajo estudio. En la figura III.1 se esquematiza el sistema bajo estudio

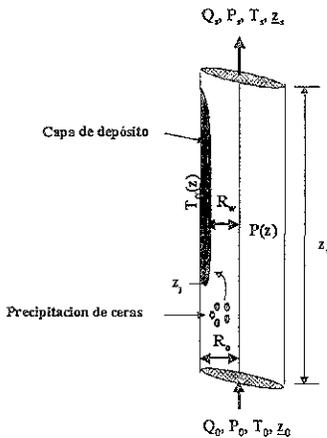


Fig III.1 Aceite fluyendo a través de una tubería.

El sistema consiste de una tubería ideal (en dos dimensiones, r y z), con longitud z_0 en la cual fluye un aceite con composición inicial \underline{z}_0 . El fluido es una mezcla compleja de n componentes de hidrocarburos en equilibrio termodinámico, por lo que sus fracciones mol en las fases potencialmente presentes (aquí limitadas a líquido y sólido), son funciones de la presión y temperatura. En ella coexisten las fases líquida, sólida y vapor, las cuales en equilibrio a una presión y temperatura dadas, definen exactamente el estado y composición de la mezcla.

El aceite entra en la tubería, de radio interno R_0 a una presión P_0 , temperatura T_0 y flujo volumétrico Q_0 . Inicialmente, debido a las condiciones iniciales de presión y temperatura, no se presentan problemas de deposición de ceras, por lo que el aceite se comporta como un fluido newtoniano. Tanto la temperatura externa de la tubería como la presión del fluido, cambian con la posición ($T_a(z)$, $P(z)$), enfriándose y disminuyendo la presión a medida que se acerca al extremo contrario al que entra el fluido. Como la temperatura externa cambia axialmente a lo largo de la tubería, el proceso de transferencia de calor por convección forzada, induce un cambio en la temperatura del líquido. Este cambio de temperatura y presión provoca que en algún punto de la tubería se precipiten las ceras y éstas a su vez se trasladen hacia las paredes formando el depósito de ceras. Sea $R_w(z,t)$ el radio efectivo de la tubería (el cual será definido posteriormente en la parte de la ecuación de flux de masa), el cual considera el espesor de la capa de depósito formada con el tiempo. En un fluido composicional bifásico (sólido-líquido) que fluye, la composición de las fases cambia a lo largo de la tubería (Gould, 1979)

Con el fin de poder observar un efecto real de la deposición de ceras, es necesario establecer las siguientes consideraciones sobre el fenómeno, y las cuales se deben cumplir completamente:

- a) Se podrá medir un grosor de depósito de cera solamente si la temperatura de la pared $T_w(z)$ esta por debajo de la TFC particular de cada aceite.
- b) Debe existir un gradiente de temperatura negativo en el flujo. Un gradiente cero de temperatura indicaría que probablemente no ocurra la depositación (en la parte de la difusión de masa radial se mostrará a detalle el porqué de esta condición).
- c) La fricción en la pared debe ser lo suficientemente grande, de tal forma que los cristales de ceras precipitados puedan adherirse a la pared.

Además de las condiciones anteriores, el fluido y el flujo deben cumplir con las siguientes suposiciones (Svendsen, 1993):

- Los aceites cerosos son fluidos no newtonianos a temperaturas por debajo de la TFC y fluidos newtonianos a temperaturas mayores a la TFC (Wardhaugh and Boger, 1991).
- Debido a que tanto la viscosidad y el grosor de la capa de depósito de cera pueden cambiar considerablemente a lo largo de la tubería, se supone que la interfase aceite/cera cambia lentamente en la dirección radial, de tal forma que es posible aplicar un modelo cuasiestacionario para todos los procesos que involucren transferencia de masa y energía.
- El calor asociado con el calentamiento por fricción, la difusión térmica axial y las transiciones de fase se suponen despreciables en comparación al calor de convección.
- No se considera la presencia de la fase vapor

El flujo de aceite ceroso puede presentar también un régimen de flujo turbulento bifásico. Aquí se considerará que el tamaño de los remolinos turbulentos "eddies" se hacen grandes en la región central del flujo turbulento desarrollado en el interior de la tubería. Sin embargo, las

turbulencias son suprimidas en la vecindad de la interfase cera/aceite, de tal manera que existe una región laminar adyacente a la pared. La suposición anterior está contenida en el modelo de transferencia de calor y masa bajo condiciones de flujo turbulento, en el cual se divide al tubo en tres regiones básicamente: el núcleo turbulento, la zona de transición y la película laminar próxima a la pared.

En el núcleo turbulento la energía calorífica es transportada rápidamente de una zona a otra debido a la fuerte actividad de las turbulencias. Este mecanismo del rápido paso de energía calorífica da lugar a que la temperatura varíe ligeramente en todo el núcleo turbulento. Por otra parte, la actividad de la turbulencia junto a la pared es despreciable a una distancia axial determinada, y por lo que es conveniente considerar una región laminar en la que la energía se transporta exclusivamente por conducción de calor, el cual es un proceso lento en comparación con el transporte de los "eddies".

Por tanto, es de esperar que se produzca una caída apreciable de temperatura a través de la delgada película laminar. En la zona de transición se prevé una situación intermedia entre la del núcleo turbulento y la de la subcapa laminar, siendo importantes en esta región tanto el transporte de energía por conducción como por turbulencia.

En la figura III.2 se representa un perfil de temperatura típico (Bird et al., 1987).

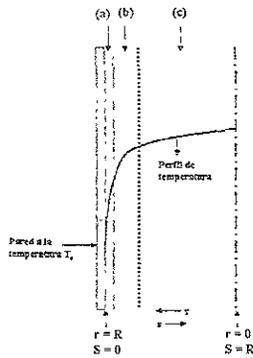


Fig. III.2 Fluido con temperatura T_s circulando por una tubería ($T_s > T_0$). Se muestra el cambio de la temperatura en (a) película laminar, (b) zona de transición y (c) núcleo turbulento.

b) Descripción del modelo termodinámico de equilibrio de fases. La termodinámica de este problema se basa en el modelo de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996), el cual contiene las observaciones experimentales de que la cera precipitada se compone de varias fases sólidas; cada fase sólida se describe como un componente o pseudocomponente puro, el cual no se mezcla con otras fases sólidas. Las propiedades de la fase líquida se calculan mediante una ecuación de estado. El número y la identidad de las fases que precipitan en una mezcla de hidrocarburos en fase líquida, se puede determinar a partir de la siguiente prueba de estabilidad.

$$f_i(P, T, z) - f_{pure,i}^s(P, T) \geq 0 \quad \text{donde } i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

En donde $f_i(P, T, z)$ es la fugacidad del componente i con composición global z . Esta aproximación sugiere que los hidrocarburos pesados son mutuamente insolubles en el estado sólido, contrario a los métodos basados en la teoría de solución regular de mezclas o en el equilibrio de estados, los cuales suponen que todos los componentes que precipitan desde el líquido o vapor, forman una solución sólida (Won, 1989).

Para calcular la fugacidad del componente i , se utiliza la siguiente expresión (Prausnitz et al., 1986):

$$\ln\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{i,puro} = -\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dT \quad (2)$$

en donde el superíndice f se refiere a una propiedad de fusión. T_i^f es la temperatura de fusión; Δh_i^f es la entalpía de fusión y $\Delta C_{pi} = C_{pi}^l - C_{pi}^s$, donde C_{pi} es la capacidad calorífica del componente puro i a presión constante. En este trabajo se utilizaron las siguientes correlaciones para calcular las propiedades de fusión de cada componente presente en la mezcla (ver capítulo II):

Para la temperatura de fusión, T_i^f , se utilizó la relación siguiente para los puntos de fusión de n-alcános puros (Lira-Galeana et al., 1996):

$$T_i^f = 333.46 - 419.01 \exp(-0.008546M_i) \quad (3)$$

donde T se expresa en Kelvin y M_i es el peso molecular en gramos por mol. En la expresión anterior, a medida que aumenta el peso molecular, los puntos de fusión calculados pierden gradualmente la contribución parafínica. La relación asintótica en temperatura dada por la ecuación (3) corresponde a la temperatura de fusión promedio de hidrocarburos pesados aromáticos y nafténicos con números de átomos de carbono arriba de 30.

La correlación utilizada para la entalpía de fusión fue propuesta por Won (1989); se emplea el peso molecular de la parafina como parámetro de caracterización. La correlación es la siguiente:

$$\Delta H_i^f = 0.1426M_i T_i^f \quad (4)$$

SECRETARÍA DE ECONOMÍA
 DIRECCIÓN GENERAL DE REGISTROS Y FISCOS

La constante 0.1426, representa la pendiente promedio cuando se grafica la entropía de fusión $\left(\frac{\Delta h_f^f}{T_f^f}\right)$ contra el peso molecular de la parafina.

Pedersen et al. (1991) argumentó que el peso molecular de diferentes especies de hidrocarburos encontrados en un fluido de petróleo tienen un amplio intervalo de valores para el mismo peso molecular, y por tanto, la ecuación (4) sobreestima el monto de la cera precipitada. Por esta razón, Lira-Galeana et al. (1996) sugieren la siguiente correlación modificada para calcular la entalpía de fusión:

$$\Delta H_f^f = 0.05276M_i T_f^f \quad (5)$$

Finalmente, para calcular la capacidad calorífica de fusión, ΔC_{p_i} , el modelo utiliza la correlación propuesta por Pedersen et al. (1991), en la cual se analiza la tendencia de los datos de capacidad calorífica contra el peso molecular de varios n-alcános, representada mediante la expresión:

$$\Delta C_{p_i} = \alpha M_i + \beta M_i T \quad (6)$$

en donde ΔC_{p_i} está en calorías por mol-K. Los coeficientes de correlación α (0.3033 cal/g-K) y β (-4.635×10^{-4} cal/g-K²) fueron determinados por Pedersen et al. (1991) por la regresión de su modelo contra datos de precipitación de 17 aceites de petróleo del Mar del Norte.

Para la fase líquida con temperatura inferior a la de fusión, se asigna el valor de la capacidad calorífica en el punto de fusión. Para la fase sólida con temperatura superior a la del punto de fusión, se asigna el valor de la capacidad calorífica en el punto de fusión (Lira-Galeana et al., 1996).

c) Ecuación de estado reológica. La complejidad reológica del fluido se toma en cuenta utilizando una ecuación semiempírica tipo Casson, la cual ha demostrado que predice satisfactoriamente la dependencia de la

viscosidad con la concentración y la velocidad de corte para sistemas multicomponentes (Pedersen y Ronningsen, 2000).

Para un fluido newtoniano, el esfuerzo cortante (τ_{xy}) es directamente proporcional a la velocidad de corte $\left(\frac{dV_x}{dy} = \gamma_{xy}\right)$:

$$\tau_{xy} = \eta \frac{dV_x}{dy} \quad (7)$$

donde η es la viscosidad y esta definida como la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte. Como se observa en la ecuación (7), la viscosidad de un fluido newtoniano es independiente de la velocidad de corte. En la figura III.3 se ilustra el comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos.

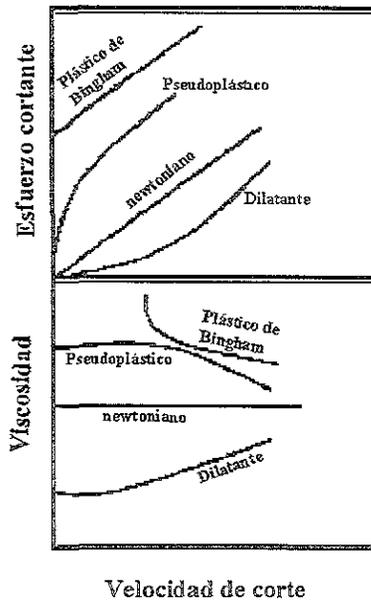


Fig. III.3 Comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos

Diferentes modelos reológicos o ecuaciones reológicas de estado han sido propuestas con el fin de describir las curvas de flujo no lineal de fluidos no newtonianos. Los fluidos no newtonianos con un punto de cedencia, son llamados materiales viscoplásticos e incluyen a los plásticos de Bingham y fluidos tipo Casson. Los aceites de petróleo cerosos regularmente exhiben un comportamiento viscoplástico a bajas temperaturas. El comportamiento de un fluido tipo plástico de Bingham se puede expresar matemáticamente en la siguiente forma:

$$\tau_{xy} = \tau_o + \eta_p \frac{dV_x}{dy} \quad (8)$$

donde τ_o es el punto de cedencia de Bingham. La constante η_p es referida como la viscosidad plástica. Como en el caso de los fluidos pseudoplásticos, el fluido de Bingham exhibe un comportamiento newtoniano cuando se excede el esfuerzo de cedencia

Barry (1971), encontró que un aceite con ceras suspendidas se comporta como un fluido tipo plástico de Bingham a velocidades de corte mayores de 200 s^{-1} . Como en el caso del modelo de Herschel-Bulkley (1926),

$$\tau_{xy} = \tau_o + K \left(\frac{dV_x}{dy} \right)^n \quad (\text{donde } n \text{ es un índice de la velocidad de corte y } \tau_o \text{ es el}$$

punto de cedencia) el cual exhibe un comportamiento no newtoniano cuando se excede el esfuerzo de cedencia, el modelo de Casson (1957) toma en cuenta tanto la no linealidad de la curva de flujo y la existencia del punto de cedencia, comúnmente observados en aceites cerosos. De acuerdo a Barry (1971), un aceite no newtoniano con ceras suspendidas puede ser representado matemáticamente por la siguiente ecuación de Casson:

$$\sqrt{\tau_{xy}} = a + b \sqrt{\frac{dV_x}{dy}} \quad (9)$$

donde a y b son constantes. El modelo de Casson representa en forma satisfactoria las propiedades de equilibrio de flujo de aceites con ceras suspendidas a velocidades de corte mayores (por arriba de los 700 s^{-1}). Utilizando la definición de la viscosidad, la ecuación de Casson se puede escribir en la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
 \tau_{xy} &= \eta \frac{dV_x}{dy} \\
 \Rightarrow \overline{\tau_{xy}} &= \overline{\eta} \overline{\frac{dV_x}{dy}} \\
 \Rightarrow \overline{\tau_{xy}} &= \overline{\eta} \overline{\frac{dV_x}{dy}} = a + b \overline{\frac{dV_x}{dy}} \\
 \Rightarrow \overline{\eta} &= \frac{a}{\overline{\frac{dV_x}{dy}}} + b \\
 \Rightarrow \eta &= \left(\frac{a}{\frac{dV_x}{dy}} + b \right)^2 = A + \frac{B}{\frac{dV_x}{dy}} + \frac{C}{\frac{dV_x}{dy}} \quad (10)
 \end{aligned}$$

donde A , B y C son otras constantes. Para este modelo de viscosidad, es necesario definir las constantes A , B y C . A continuación se desarrollan las expresiones correspondientes.

En las figuras III.4 y III.5, se presenta el comportamiento de la viscosidad como función del porcentaje peso de ceras precipitadas, medidas en dos aceites de petróleo diferentes (aceite 1 y 2) las cuales fueron reportadas por Pedersen y Ronningsen, 2000.

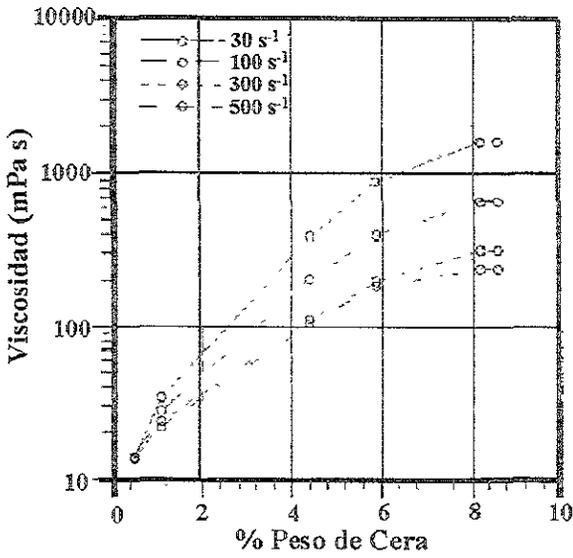


Fig. III.4 Viscosidad medida como función del porcentaje peso de cera. Aceite 1

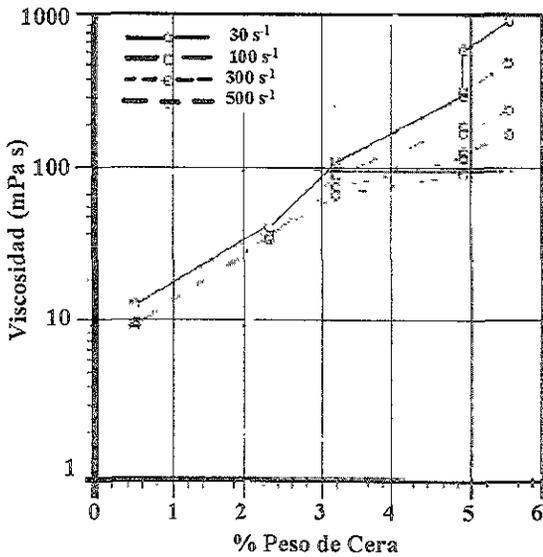


Fig. III.5 Viscosidad medida como función del porcentaje peso de cera. Aceite 2.

Estas figuras muestran claramente la fuerte dependencia de la viscosidad sobre la cantidad de cera precipitada. Considerando un estimado de aproximadamente $\pm 10\%$ en la incertidumbre de las mediciones sobre la fracción sólida (Pedersen et al , 1991), se puede establecer una relación aproximadamente exponencial entre la viscosidad y la cantidad de ceras. Esta observación se utilizó en el siguiente modelo de viscosidad. La relación dada en la ecuación (10) se utilizó como base para un modelo de viscosidad dependiente de la velocidad de corte. De acuerdo a esta expresión, la constante A proporciona la contribución newtoniana a la viscosidad y es modelada usando una analogía correspondiente a las emulsiones agua/aceite. De acuerdo al modelo de Richardson (1933), la viscosidad de una emulsión agua/aceite puede ser representada por una simple expresión de forma exponencial:

$$\eta = \eta_c \exp(D\Phi) \quad (11)$$

donde D es una constante, η_c es la viscosidad de la fase continua, y Φ es la fracción volumen de la fase dispersa. En este trabajo, se reemplaza la fracción de sólidos precipitados, Φ_{max} por Φ , y la viscosidad de la fase líquida, η_{liq} , sin ceras disueltas, reemplaza a η_c . Es decir, la dependencia de la viscosidad de la fase líquida con la temperatura se puede expresar en términos de la ecuación de Eyring:

$$\eta_{liq} = E \exp\left(\frac{F}{T}\right) \quad (11a)$$

donde E y F son constantes que dependen del aceite bajo estudio. Los parámetros A , B y C se suponen funciones de Φ_{max} . Por otro lado, analizando ahora las figuras III.6 y III.7, la viscosidad para altos contenidos de cera (bajas temperaturas), disminuye rápidamente cuando aumenta la velocidad de corte. Para bajos contenidos de cera (temperaturas altas), la disminución es menos pronunciada.

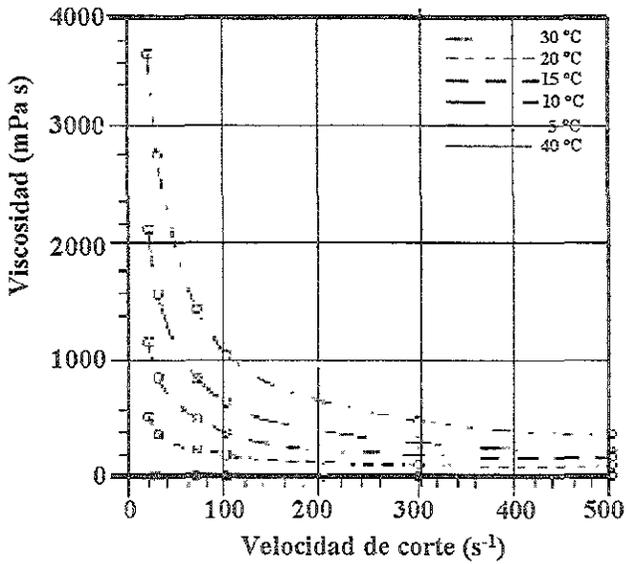


Fig. III. 6 Viscosidades medidas para el aceite 1.

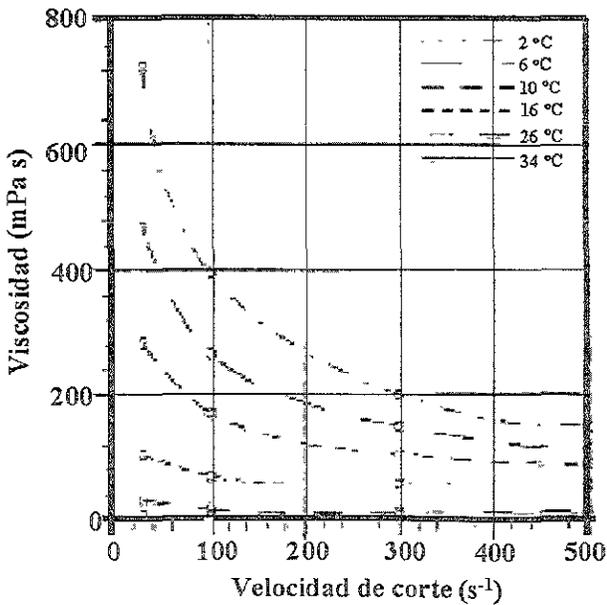


Fig. III. 7 Viscosidades medidas para el aceite 2.

Se encuentra que este comportamiento puede ser modelado al hacer el parámetro C proporcional a $\eta_{liq}\Phi_{max}^4$. Para velocidades de corte altas, el tercer término en la ecuación (10) gradualmente se cancela y la dependencia de la velocidad de corte es más importante en el segundo término. A estas velocidades de corte (altas), la viscosidad se ve menos influenciada por la cantidad de sólidos por lo que se encuentra que resulta apropiado hacer el parámetro B proporcional a $\eta_{liq}\Phi_{max}$, obteniéndose la siguiente ecuación semiempírica.

$$\eta = \eta_{liq} \exp(D\Phi_{max}) + \frac{E\Phi_{max}}{\frac{dV_x}{dy}} + \frac{F\Phi_{max}^4}{\frac{dV_x}{dy}} \quad (12)$$

La viscosidad del líquido fue calculada utilizando el modelo de estados correspondientes de Pedersen et al., 1984, 1987. Los parámetros que aparecen en la ecuación (12) se determinaron a partir de mediciones experimentales de 15 aceites diferentes; los valores obtenidos son los siguientes:

$$D = 37.82$$

$$E = 83.96$$

$$F = 8.559 \times 10^6$$

Resumiendo, el presente modelo calcula la viscosidad de aceites a temperaturas por debajo de su TFC como función de la velocidad de corte. Esta basado en los cuatro siguientes elementos: (1) Medición o cálculo de la cantidad de cera presente a cualquier temperatura utilizando un modelo termodinámico de precipitación de ceras. Para este caso particular, se empleará el modelo termodinámico de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996). (2) Cálculo de la viscosidad de líquidos Newtonianos (en los cuales la cera se encuentra suspendida). Un modelo de viscosidad de estados correspondientes es utilizado para medir datos por arriba de la TFC. (3) Una analogía con la viscosidad de emulsiones describe el efecto de la cera suspendida sobre la viscosidad del líquido. Se supone una dependencia de forma exponencial sobre la fracción

volumen de cera. (4) Un modelo reológico no lineal para fluidos, representa la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte, es decir el comportamiento no newtoniano. En éste se utiliza la ecuación constitutiva de Casson.

d) Planteamiento y solución de las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía. En la teoría de capa límite térmica a números de Reynolds grandes (ver anexo IV), dentro de la región de flujo completamente desarrollado, se demuestra que la variación del número de Nusselt como función de los números de Reynolds y Prandtl en el límite asintótico de valores grandes del número de Peclet (Pe), está dada por la relación:

$$Nu = F(x) Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (13)$$

donde $F(x)$ es una función de la geometría del cuerpo bajo estudio (Leal, 1992). Cuando $Pe \rightarrow \infty$, la capa térmica tiende a hacerse más delgada en comparación a la capa límite de momento. El grosor de la capa límite térmica es proporcional a $Pe^{-1/3}$ y se hace más delgada en el límite cuando $Pe \rightarrow \infty$. Una relación similar debe mantenerse para la capa límite de concentración. Se ha observado que un incremento en la pseudoplasticidad del fluido, incrementa el proceso de transferencia de calor (Bird et al., 1987)

En el caso de flujo turbulento (Wilkinson, 1960), la variación del número de Nusselt como función de Re y Pr es de la forma:

$$Nu = C Re^{3/4} Pr^{1/3} \quad (14)$$

Por otro lado, el factor de fricción se puede expresar como:

$$f = \frac{k_f}{Re^m} \quad (15)$$

Para flujo laminar, $k_f = 16$ y $m = 1$. Para flujo turbulento y números de Reynolds superiores a 100,000 en tuberías uniformes (ecuación de Blasius), $k_f = 0.0791$ y $m = 1/4$. Como se mostrará posteriormente, el número de Reynolds se puede calcular a partir de la tasa de flujo medio, resultado de la integración del perfil de velocidad, el cual a su vez se calcula a partir de la ecuación de estado reológica. Se considerarán diferentes casos en los cuales, para alguna posición axial de la tubería, el flujo cambia de turbulento a laminar, a medida que el líquido se enfría y la viscosidad se incrementa, disminuyendo el número de Reynolds.

Las ecuaciones de conservación gobernantes de la mezcla multicomponente son:

$$\text{Masa:} \quad \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_m \underline{V} = 0 \quad (16)$$

$$\text{Momento:} \quad \rho_m \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial t} + \underline{V} \cdot \nabla \underline{V} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\tau} + \rho_m \underline{g} \quad (17)$$

$$\text{Energía:} \quad \rho_m C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \underline{V} \cdot \nabla T \right) = k \nabla^2 T \quad (18)$$

Donde ρ_m y \underline{V} son la densidad de la mezcla y la velocidad macroscópica de la mezcla, P , $\underline{\tau}$ y \underline{g} son la presión, el tensor de esfuerzos y la constante gravitacional; C_v , k y T representan a la capacidad calorífica, conductividad térmica y temperatura, respectivamente.

La ecuación de continuidad para la fase líquida, en ausencia de fuentes y sumideros es:

$$\left(\frac{\partial \rho_L}{\partial t}\right) = -\nabla \cdot (\rho_L V + J_L) \quad (19)$$

donde ρ_L y J_L son la densidad del líquido y el flujo de masa de la fase líquida.

En éste caso, se supone que el fluido es incompresible (pues se consideró la ausencia de fase vapor), por lo tanto:

$$\nabla \cdot \rho_m \underline{V} = 0 \quad (20)$$

donde ρ_m representa la densidad de la mezcla del aceite, es decir se tiene la relación $\rho_m = \rho_L + \rho_S$, con ρ_L la densidad de la fase líquida y ρ_S la densidad de la fase sólida. También se supone un estado cuasi-estacionario para todos los procesos que involucren masa, momento y energía. La ecuación constitutiva para el fluido es la siguiente ecuación modificada de Casson:

$$\tau = 2\eta(I_D, \Phi)D \quad (21)$$

donde la viscosidad es una función del segundo invariante de la tasa del tensor de deformación (velocidad de corte) y la fracción sólida precipitada (ecuación 12):

$$\eta(I_D, \Phi_{max}) = \eta_{liq} \exp(D\Phi_{max}) + \frac{E\Phi_{max}}{\sqrt{\gamma}} + \frac{F\Phi_{max}^4}{\gamma} \quad (22)$$

donde η_{liq} es la viscosidad del líquido (ecuación 11a). De acuerdo a la ecuación (22), el término independiente γ predice la región asintótica en el límite $\gamma \rightarrow \infty$, donde la suspensión es modelada como una analogía con emulsiones de tipo agua/aceite. Los términos restantes expresan que al aumentar γ , la dependencia de la viscosidad con la fracción sólida

disminuye. Esta dependencia es mucho mayor a valores de γ moderados. La dependencia de la viscosidad de la fase líquida con la temperatura está dada por la ecuación de Eyring:

$$\eta_{ml} = E \exp(F/T) \quad (23)$$

donde E y F son constantes a ser determinadas para cada tipo de aceite. Para el presente modelo, se utilizaron los valores repostados por Svendsen (1993), es decir:

$$E = 1.056 \times 10^{-7} \text{ Pa s}$$

$$F = 3,429.5 \text{ K}$$

Por otro lado, como se considera el problema cuasi estacionario y en dos dimensiones, entonces $\underline{V} = V(0,0,V_z(r))$. Al expresar (17) en sus componentes y utilizando la ecuación (20), se obtiene:

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) + \rho_m g \quad (24)$$

Los componentes del tensor de esfuerzos que aparecen en (24) están expresados en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \tau_{zz} &= -\eta \left[2 \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \underline{V}) \right] \\ \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= -\eta \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \right] \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} &= -\eta \left[\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

Únicamente el componente τ_{rz} es diferente de cero, por lo que (24) se reduce a la expresión:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \rho_m g \quad (26)$$

Sea $P^* = p - \rho_m g z$, entonces se define el gradiente de presión en la forma siguiente, $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{P'_i - P'_o}{L - 0} = \frac{\Delta P}{L}$. Por lo tanto, (26) se reduce a la expresión:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) &= \frac{\Delta P}{L} r \\ \Rightarrow \int_0^r d(r \tau_{rz}) &= \int_0^r \frac{\Delta P}{L} r' dr' \\ \Rightarrow r \tau_{rz} &= \frac{\Delta P}{2L} r^2 \\ \Rightarrow \tau_{rz} &= \frac{\Delta P}{2L} r \end{aligned} \quad (27)$$

donde r es la distancia radial y $\frac{\Delta P}{L}$ es el gradiente de presión sobre el fluido. De acuerdo a la ley generalizada de Newton de la viscosidad $\left(\tau_{rz} = -\eta \frac{dV_z}{dr} = -\eta \gamma \right)$, la ecuación (27) se puede expresar en la forma:

$$\gamma \eta(\gamma, \Phi) = \frac{\Delta p}{2L} r \quad (28)$$

De las ecuaciones (22) y (28), se pueden calcular tanto la velocidad de corte, como la variación de la viscosidad como función de la fracción sólida en suspensión. El perfil de velocidad radial, se puede obtener al integrar la ecuación:

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \frac{\partial V_z(r)}{\partial r} \\ \Rightarrow V_z(r) &= \int \gamma(r) dr \end{aligned} \quad (29)$$

Así mismo, la integración de (29) proporciona la tasa de flujo volumétrico en el interior de la tubería:

$$Q = 2\pi \int_0^{R_w} V_z(r) r dr \quad (30)$$

En términos del coeficiente de fricción el gradiente de presión se puede obtener en la forma:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\rho_m Q^2}{\pi^2 R_w^5} f \quad (31)$$

donde R_w es el radio efectivo (radio de la tubería menos la capa de depósito, más adelante se definirá dicho radio).

Cuando la fracción de sólidos precipitados tiende a cero, el comportamiento reológico del sistema es newtoniano. En flujo laminar, $f = \frac{16}{\text{Re}}$, donde el número de Reynolds está dado por:

$$\text{Re} = \frac{2\rho Q}{\pi R_w \eta_{liq}} \quad (32)$$

La sustitución de (32) en (31), proporciona la bien conocida ley de Poiseuille:

$$\frac{\Delta p}{L} \frac{R_w}{2} = \eta_{liq} \frac{4Q}{\pi R_w^3} \quad (33)$$

Para el caso del flujo turbulento, el coeficiente de fricción está dado ahora por (15), por lo que el gradiente de presión cambia de acuerdo a la ecuación (37). Para valores finitos de la fracción de sólidos precipitados, el comportamiento del flujo cambia a no newtoniano y en éste caso, las ecuaciones (12) y (28-30) deben resolverse. Una **primera aproximación** al flujo no newtoniano turbulento, debe involucrar un proceso iterativo, en el cual el gradiente de presión dado por (28) se debe actualizar por la

ecuación (31). Esta aproximación ha sido antes utilizada por Hsu et al., 1994 y 1995.

Para el sistema bajo consideración y $T = T(r, z)$, la ecuación de la energía (18) se reduce a:

$$V_z(r) \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q_h}{k} \right) \quad (34)$$

donde se ha supuesto que $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \ll \frac{\partial T}{\partial z}$; es decir, la conducción del calor en la dirección z es mucho más pequeña comparada con la transferencia convectiva $\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)$; α es la difusividad térmica del fluido con conductividad térmica k y capacidad calorífica específica C_p , y q_h es una fuente de calor asociada con la transición de fase del líquido al sólido. La ecuación (34) supone que el número de Peclet térmico, $Pe_T \left(\frac{VR}{\alpha} \right)$ es muy grande, lo cual es el límite encontrado en condiciones reales en la tuberías de producción de petróleo (Ribeiro et al., 1997).

Las condiciones de frontera propuestas para resolver (34) son:

$$T(r, 0) = T_o \quad 0 \leq r \leq R_o \quad (35a)$$

$$T(0, z) = \text{finita} \quad z > 0 \quad (35b)$$

$$-k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_w} = h_{vol} [T(R_w, z) - T_a(z)] \quad (35c)$$

La ecuación (35c) es la condición de frontera correspondiente al enfriamiento del líquido debido al gradiente de temperatura existente entre la temperatura geotérmica de la roca en contacto con la pared exterior de

la tubería $T_a(z)$, y la temperatura del líquido en contacto con la capa de depósito de sólidos $T(R_w, z)$. El coeficiente global de transferencia de calor h_{Tot} involucra la suma de las resistencias (en términos del grosor de las capas Δ y la conductividad térmica k) de las fases sólidas correspondientes a la pared de la tubería, la cera depositada y la resistencia debida a la interfase sólido-líquido, h_{film}^{-1} :

$$h_{Tot} = \frac{1}{R_w \left(\frac{\Delta_{pipe}}{k_{pipe}} + \frac{\Delta_{max}}{k_{max}} + \frac{1}{h_{film}} \right)^{-1}} \quad (36)$$

La ecuación (36) toma en cuenta la variación del grosor de la capa depositada Δ_{max} y por lo tanto el coeficiente global de transferencia de calor cambia con la distancia axial. Para resolver la ecuación (34) con las condiciones de frontera (35) se utiliza el método numérico de diferencias finitas explícitas hacia adelante, las cuales se definen como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z} \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta r} \quad \text{con } r = i\Delta r; \quad z = j\Delta z \\ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} &= \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{(\Delta r)^2} \end{aligned} \quad (37)$$

donde $\Delta r \neq \Delta z$. Con el fin de simplificar el problema, se introducen las siguientes variables adimensionales.

$$\theta = \frac{T - T_o}{\frac{R}{h_{Tot}}}; \quad \gamma = \frac{r}{R}, \quad \phi = \frac{zk}{\rho C_p V_{z,max} R^2}; \quad (38)$$

Por tanto, (34) se puede escribir en la siguiente forma adimensional:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \theta}{\partial \gamma} \right) \quad (39)$$

Las condiciones de frontera (37), se transforman en:

$$\phi = 0 \quad \theta = 0 \quad (40a)$$

$$\gamma = 0 \quad \theta = \text{finita} \quad (40b)$$

$$\gamma = 1 \quad -\frac{\partial \theta}{\partial \gamma} = \Xi(1, \phi) \quad (40c)$$

donde $\Xi(1, \phi)$ es una función adimensional definida en la forma:

$$\Xi(1, \phi) = \left[\theta(1, \phi) h_{int} \frac{R}{k} - T_{\alpha'}^{int}(\phi) \right]$$

$T_{\alpha'}^{int}(\phi)$ es también una función adimensional que representa la temperatura en la pared interna a lo largo de la tubería. Se define en la forma siguiente:

$$T_{\alpha'}^{int}(\phi) = \frac{T_{\alpha}(z) - T_0}{T_0}$$

Aplicando (37) en (39) sujeta a las condiciones de frontera (40), se obtiene la siguiente representación adimensional de la ecuación de energía:

$$\theta_{i,j+1} = \theta_{i,j} + \lambda \left[\theta_{i+1,j} \left(1 + \frac{1}{i} \right) - \theta_{i,j} \left(2 - \frac{1}{i} \right) + \theta_{i-1,j} \right] \quad (41)$$

donde

$$\lambda = \frac{\Delta \phi}{(\Delta \gamma)^2} \quad (42)$$

Para asegurar la estabilidad del método numérico anterior, se requiere cumplir con la siguiente condición (Canahann, 1985):

$$\lambda = \frac{\Delta \phi}{(\Delta \gamma)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (43)$$

En la figura III.7 se esquematiza la aplicación del método numérico (Ramírez-Jaramillo et al., 2001b).

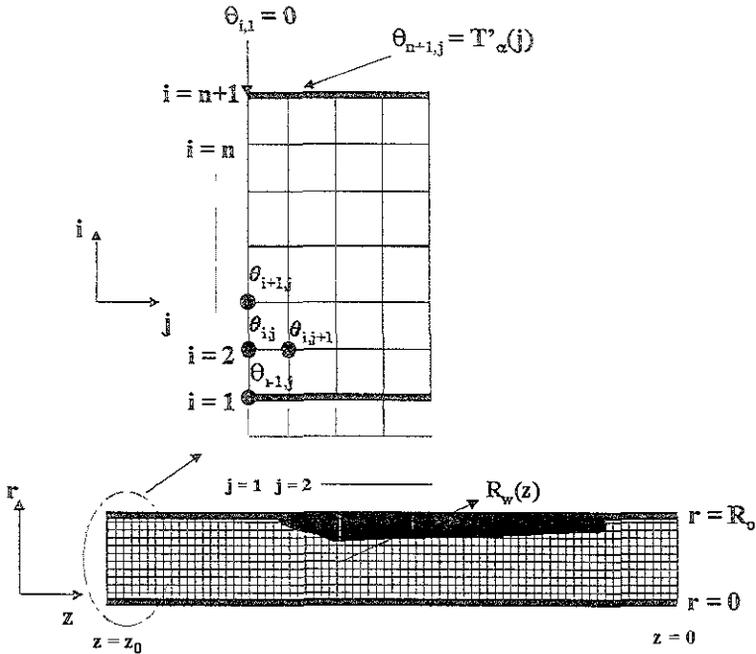


Fig. III.7 Aplicación del método numérico para la solución de la ecuación de energía.

e) Ecuación de flux de masa radial.

La tasa de deposición depende de la composición del aceite, la temperatura del fluido, la temperatura externa alrededor de la tubería, las condiciones del flujo, las dimensiones de la tubería y de la presión. La deposición de la cera solamente ocurrirá cuando la temperatura de la pared interna de la tubería (no la temperatura promedio del bulto) esta por debajo de la TFC. Por lo tanto, el análisis de la deposición debe incluir principalmente la región más cercana a la superficie interior de la tubería,

donde el proceso de la componente radial de la difusión, el flujo de calor en la superficie y el flujo en la capa límite están vinculados.

El modelo propuesto aquí, incorpora el proceso de la transferencia de calor con flujo de calor constante en la superficie externa de la tubería. El gradiente de temperatura radial y la presión existente, los cuales producen el flujo, inducen un gradiente de concentración radial, suponiendo que el equilibrio termodinámico del sistema multicomponente se mantiene, es decir se supone que el diagrama de fases del aceite bajo estudio, no se ve modificado por la presencia del flujo. La precipitación de ceras se considera como un proceso de precipitación de múltiples fases sólidas. El modelo supone que las moléculas que se difunden a la pared se depositan y forman una capa de ceras, la cual no es removida por las fuerzas de corte

El flux de masa se calcula para todos los componentes en el sistema y el flux total es la suma de los fluxes de cada componente. Además se supone que la depositación es solamente de moléculas que precipitan sobre la pared.

El modelo para describir la tasa de depositación de ceras está basado en información presentada en la literatura. En estos trabajos se han propuesto una gran variedad de posibles mecanismos para la depositación de ceras, como por ejemplo la difusión molecular, la dispersión de corte, difusión browniana y sedimentación gravitacional. Es evidente que estos dos últimos mecanismos (difusión browniana y sedimentación gravitacional) no son significativos bajo las condiciones reales de flujo en pozos productores de petróleo (números de Reynolds mayores a 100,000). Como se demostrará más adelante, las evidencias experimentales demuestran que la dispersión de corte tampoco es significativa para la depositación. Por lo tanto el modelo aquí propuesto sólo considera la difusión molecular.

Algunos trabajos previos han reportado que la depositación de ceras tiene lugar debido a dos mecanismos: la difusión molecular y la dispersión de corte (Burger et al., 1981; Weingarten and Euchner, 1988). La tasa de depositación por la dispersión de corte se puede expresar de acuerdo a la ecuación:

$$r = kC_w \gamma A \quad (44)$$

donde k es una constante, C_w es la concentración del sólido en la pared, A es la superficie interna de la tubería, y γ es la velocidad de corte. Se puede observar que para un aceite que fluye en una tubería, la concentración de sólidos es mucho mayor en la pared y mucho menor en el bulto de la fase líquida. Por lo tanto, la dirección natural para la dispersión de corte es en dirección contraria a la pared interna.

Brown et al., 1993, propusieron dos experimentos para probar la dispersión de corte. En el primero, la medición de la depositación se realizó a temperatura constante a la entrada y en la pared de la tubería, con diferentes valores de la velocidad de corte, para diferentes aceites. En cada caso donde los diferentes valores de la velocidad de corte fueron estudiados, se encontró que, contrario a la ecuación (44), la tasa de depositación disminuía al incrementarse la velocidad de corte. La tasa de depositación se redujeron por un factor de 2-6 al ir de una velocidad de corte de 330 hasta 1330 s^{-1} . Resultados similares fueron reportados por Bern et al. (1980). El efecto de incrementar la velocidad de corte fue el de disminuir la cantidad de aceite atrapado en los depósitos, reduciendo la tasa total (aceite + ceras) de depositación.

En el segundo experimento, la medición de la depositación se realizó a flujo de calor cero. Bajo estas condiciones, la depositación por difusión molecular no podía ocurrir, pero la depositación por dispersión de corte no debería ser afectada. Sin embargo, no se pudo observar depositación en ésta prueba. Esto resultó ser consistente con estudios previos presentados en la literatura (Eaton and Weeter, 1976; Hunt, 1962).

Basados en estos resultados experimentales, se concluye que el mecanismo de la dispersión de corte no contribuye a la depositación de ceras en forma apreciable.

En nuestro modelo, la ecuación constitutiva para el flux de masa sigue la ley de Fick:

$$\underline{J} = -D\nabla\rho_L \quad (45)$$

donde D es el coeficiente de difusión promedio, el cual puede ser expresado como:

$$D = \frac{C_1}{\eta} \quad (46)$$

La viscosidad η en (46) es de la suspensión, la cual puede ser expresada por medio de la ecuación (11a). C_1 es una constante a ser determinada para cada aceite. Burger et al (1981) propusieron la siguiente expresión para ésta constante:

$$C_1 = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\psi M)^{1/2}}{V^{0.6}} \quad (47)$$

donde ψ, M, V son el parámetro de asociación, peso molecular, y volumen molar. Se encontró que $V^{0.6}$ es proporcional a T .

Considerando la condición de estado cuasi-estacionario, la ecuación (19) se puede expresar en la forma siguiente:

$$v_z(r) \frac{\partial \rho_L}{\partial z} = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_r) + \frac{\partial}{\partial z} J_z \right] \quad (48)$$

donde $v_z(r)$ está dado por la ecuación (29); J_r y J_z son los componentes radial y axial del flux de masa. En la situación actual, el número de Peclet de masa $\left(\frac{v_z R}{D} \right)$ para este tipo de flujo es muy grande, por lo que se

considera la condición $v_z(r) \frac{\partial \rho_L}{\partial z} \gg \frac{\partial J_z}{\partial z}$, es decir, la convección axial domina sobre la difusión axial. La ecuación (45) se transforma en:

$$J_r = -D \frac{\partial \rho_L}{\partial r} \quad (49)$$

En el problema bajo consideración, la densidad de masa de la fase líquida es una función de la temperatura y la presión (está relación funcional se describe a través de una ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson). Como la temperatura es una función de la posición espacial (es decir, de r y z), entonces a una distancia dada, se cumple:

$$\frac{\partial \rho_L [T(r, z)]}{\partial r} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right) \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} + \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial r} \right)_T \quad (50)$$

En la ecuación (50), el último término es despreciable en comparación con el primer término. Sustituyendo (50) en (48) y (49), se obtiene:

$$J_r = -D \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \quad (51)$$

$$v_z(r) \frac{\partial \rho_L}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (52)$$

En forma similar, la ecuación de conservación para la fase sólida es:

$$v_z(r) \frac{\partial \rho_S}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr \left(\frac{\partial \rho_S}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (53)$$

Las ecuaciones (52) o (53) pueden ser resueltas bajo las siguientes condiciones de frontera:

$$\rho_l = \rho_l^0 \quad \text{en } z = 0 \quad (54a)$$

$$\rho_L = \text{finita} \quad \text{en} \quad r = 0 \quad (54b)$$

$$\rho_L = \rho_{L_s} \quad \text{en} \quad r = R_w \quad (54c)$$

con expresiones semejantes para el caso de la fase sólida. Las densidades en $z = 0$ y at $r = R_w$ se obtienen a partir del equilibrio termodinámico dados T y P en la entrada de la tubería y en la interfase sólido-líquido, respectivamente, como se considerará en lo que sigue.

La variación de la densidad de la fase líquida como función de la temperatura (y presión), se obtiene directamente de la ecuación de estado, a partir del modelo termodinámico de equilibrio de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996).

Debido a que el equilibrio termodinámico requiere que la fugacidad de cada componente en la fase líquida sea igual a la fugacidad del componente puro en la fase sólida, se requiere que $\frac{\partial \rho_L}{\partial T}$ sea expresado en términos de la fracción sólida. La densidad de masa de la mezcla está dada por:

$$\rho_m = \rho_L + \rho_s \quad (55)$$

Las fracciones peso totales del líquido y sólido en la mezcla son:

$$w_x = \frac{\rho_L}{\rho_m} \quad \text{y} \quad w_s = \frac{\rho_s}{\rho_m} \quad (56)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial T} = -\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \quad (57)$$

Por lo tanto, el flux de masa radial es la suma de las contribuciones del flux de cada componente en la mezcla, es decir:

$$\rho_L = \text{finita} \quad \text{en} \quad r = 0 \quad (54b)$$

$$\rho_L = \rho_{Lw} \quad \text{en} \quad r = R_w \quad (54c)$$

con expresiones semejantes para el caso de la fase sólida. Las densidades en $z = 0$ y at $r = R_w$, se obtienen a partir del equilibrio termodinámico dados T y P en la entrada de la tubería y en la interfase sólido-líquido, respectivamente, como se considerará en lo que sigue.

La variación de la densidad de la fase líquida como función de la temperatura (y presión), se obtiene directamente de la ecuación de estado, a partir del modelo termodinámico de equilibrio de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996).

Debido a que el equilibrio termodinámico requiere que la fugacidad de cada componente en la fase líquida sea igual a la fugacidad del componente puro en la fase sólida, se requiere que $\frac{\partial \rho_L}{\partial T}$ sea expresado en términos de la fracción sólida. La densidad de masa de la mezcla está dada por:

$$\rho_m = \rho_L + \rho_s \quad (55)$$

Las fracciones peso totales del líquido y sólido en la mezcla son:

$$w_x = \frac{\rho_L}{\rho_m} \quad \text{y} \quad w_s = \frac{\rho_s}{\rho_m} \quad (56)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial T} = -\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \quad (57)$$

Por lo tanto, el flux de masa radial es la suma de las contribuciones del flux de cada componente en la mezcla, es decir:

$$J_r = \sum_{i=1}^N J_{ri} \quad (58)$$

donde

$$J_{ri} = -D \left[\left(-\rho_m \frac{\partial w_{ri}}{\partial T} + (1 - w_{ri}) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (59)$$

Aquí w_{ri} es la fracción sólida del componente i en la fase sólida. Multiplicando y dividiendo por T en (59), y el segundo término dentro del paréntesis también se multiplica y divide por ρ_m , el flux de masa radial se puede escribir en la forma (Svendsen, 1993):

$$J = \sum_{i=1}^N J_{ri} = -D \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_{xi}}{\partial r} = -D \rho_m \sum_{i=1}^N \left[-T \frac{\partial w_{ri}}{\partial T} + (1 - w_{ri}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (60)$$

La ecuación (60) se puede expresar en una forma más simple:

$$J = \sum_{i=1}^n J_i = -D \rho_m \left[\sum_{i=1}^n \omega_i \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} = -D \rho_m \omega \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (61)$$

donde

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i = \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \varepsilon_i) = \sigma - \varepsilon \quad (62)$$

donde ω y σ representan funciones de peso adimensional. Por otro lado, las funciones de peso adimensional ε_i y σ_i se expresan en la forma:

$$\varepsilon_i = -(w_i - w_{si}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} = (w_i - w_{si}) T \alpha_i = \frac{w_i T \alpha_i}{1 + \theta K_i} \quad (63)$$

$$\sigma_i = \frac{w_i \left[T(1+\theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_{fi}}{RT} \right] K_i}{(1+\theta K_i)^2} \quad (64)$$

En (63), $\alpha_i = -\left(\frac{1}{\rho_m}\right)\left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T}\right)$ es el coeficiente de expansión térmica para la mezcla a presión constante, $\theta = \frac{1-L_x}{L_x}$ es un parámetro que depende de la cantidad L_x (número de moles en fase líquida por mezcla de mol), K_i es la constante de equilibrio sólido-líquido; en la expresión (64) T es la temperatura, R es la constante de los gases ($= 8.3143 \text{ J/K.mol}$), ΔH_{fi} es el calor de fusión del componente i , w_i es la fracción peso del componente i , la cantidad $\frac{\partial L_x}{\partial T}$ se calcula directamente del equilibrio termodinámico.

Para determinar la fracción de peso w_i como función de la distancia z , se utiliza un balance de masas sobre algún segmento de la tubería, entre z y Δz (z es una posición arbitraria de la tubería). La tasa del flujo de masa de cada componente i en la posición z al tiempo t es $\rho_i(z, t)q$, donde q es el flujo volumétrico. Por lo tanto, el balance de masa para el componente i sobre Δz es:

$$\rho_i(z + \Delta z, t)q - \rho_i(z, t)q = -2\pi R_w J_i(r, z, t)\Delta z \quad (65)$$

Dividiendo por Δz y tomando el límite $\Delta z \rightarrow 0$ se obtiene finalmente:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = \frac{-2\pi R_w J_i}{q} \quad (66)$$

Se puede obtener también una expresión correspondiente para la densidad de la mezcla, la cual cambia en el intervalo z a $z + \Delta z$:

$$\rho_m(z + \Delta z, t) = \rho_m(z, t) - \sum_{i=1}^N \frac{2\pi R_w J_i \Delta z}{q} \quad (67)$$

Por lo tanto de (66) y (67) se obtiene la expresión para w , en la forma:

$$w_i(z + \Delta z, t) = \frac{w_i(z, t) - \frac{2\pi R_w J_i \Delta z}{q \rho_m}}{1 - \sum_{p=1}^N \frac{2\pi R_w J_p \Delta z}{q \rho_m}} \quad (68)$$

La fracción peso global de la cera en la posición z , al tiempo t será:

$$w_s(z, t) = \sum_{i=1}^n w_{si}(z, t) = \sum_{i=1}^n w_i(z, t) w_{li}(z, t) \quad (69)$$

Para calcular el grosor de la capa de cera depositada sobre las paredes de la tubería, se considera en este caso que $M_w(z, t)$ es la cantidad total de depositación al tiempo t , desde $z = 0$ hasta $z = L$ (L es la longitud total de la tubería). Esta cantidad se expresa como:

$$M_w(z, t) = \sum_{i=1}^n M_{wi}(z, t) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (70)$$

donde M_{wi} es la masa de la cera depositada en la pared interna de la tubería en un instante dado. R_w es el radio efectivo de la tubería. El incremento en la cantidad de depositación por metro de tubería al tiempo t es $\partial M_w / \partial z$. Esta cantidad es la derivada de la ecuación (70):

$$\frac{\partial M_w}{\partial z} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial M_{wi}}{\partial z} = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t R_w j_i dt \quad (71)$$

$R_w(z, t)$ se puede calcular a partir de la expresión siguiente:

$$R_w = (R_0^2 - \frac{1}{\pi \rho_w} \frac{\partial M_w}{\partial z})^{1/2} \quad (72)$$

donde ρ_s es la densidad del sólido depositado de cera; R_0 es el radio interior de la tubería sin depósito. El correspondiente grosor de la capa de depósito de cera está dado por:

$$h(z,t) = R_0 - R_w \quad (73)$$

La tasa de depositación total se obtiene derivando la ecuación (70) con respecto al tiempo:

$$\frac{dM_w}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dM_{wi}}{dt} = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^L R_w j_i dz \quad (74)$$

Los resultados obtenidos a partir de este modelo se presentan a continuación.

CAPÍTULO IV

4.1 Resultados y discusión

Los resultados que a continuación se presentan se han dividido en tres partes. En la primera se presentan resultados con los cuales se comparan con los obtenidos en el modelo de Svendsen (1993) para una mezcla binaria de hidrocarburos en flujo. Esto con el fin de asegurar la comprensión de dicho modelo.

En la segunda parte se presentan resultados incorporando el modelo termodinámico de equilibrio, datos de presión y temperatura obtenidos en campo. Estos resultados se presentan considerando perfiles de velocidad de tipo tapón, parabólico y de ley de potencias.

Finalmente, en la tercera parte se presentan los resultados obtenidos incorporando la ecuación de estado reológica. En los dos últimos casos se presentan y analizan el comportamiento de diferentes propiedades físicas que intervienen en el modelo (viscosidad, densidad, flujo volumétrico, fracción peso de la fase sólida, flux de masa, entre otras). En ambas partes, se especificará el sistema que se consideró para hacer los cálculos.

Tomando como base el modelo de Svendsen (1993), se desarrolló un programa en lenguaje Fortran con el que se resuelve la ecuación de energía en dos dimensiones, para un tubo cilíndrico de longitud finita, el cual fue discretizado tanto radial como axialmente. Los datos de entrada son los mismos que propone Svendsen en su trabajo. Estos se resumen en la tabla IV.1. w_1 y w_2 representan la composición de la mezcla.

Parámetros	Valores
R_o (m)	0.15
L (m)	5000
Q (m ³ /h)	500
PM_1 (Kg/Kmol)	215
PM_2 (Kg/Kmol)	530
T_o (K)	303
R_z	57970
W_1	0.85
W_2	0.15

Tabla IV.1 Datos de entrada para el sistema A de Svendsen (1993).

A continuación se presentan los resultados obtenidos con este programa y los obtenidos por Svendsen (1993). Las curvas que se comparan son, el perfil radial de temperaturas; L_{xx} el número de moles en fase líquida como función de la temperatura; $\frac{\partial L_x}{\partial T}$, el cambio en el número de moles de la fase líquida L_x con la temperatura; m_w , la cera depositada como función del tiempo y h , la capa de depósito como función de la posición axial y el tiempo. Los resultados se muestran en las figuras IV.1 a la IV.5. Cabe mencionar que en cada caso ambas figuras tienen la misma escala. La figura más pequeña, corresponde al resultado obtenido por Svendsen.

El perfil de velocidad empleado en este caso y con fines de comparación, fue para un flujo tapón. Todas estas gráficas tienen la misma escala.

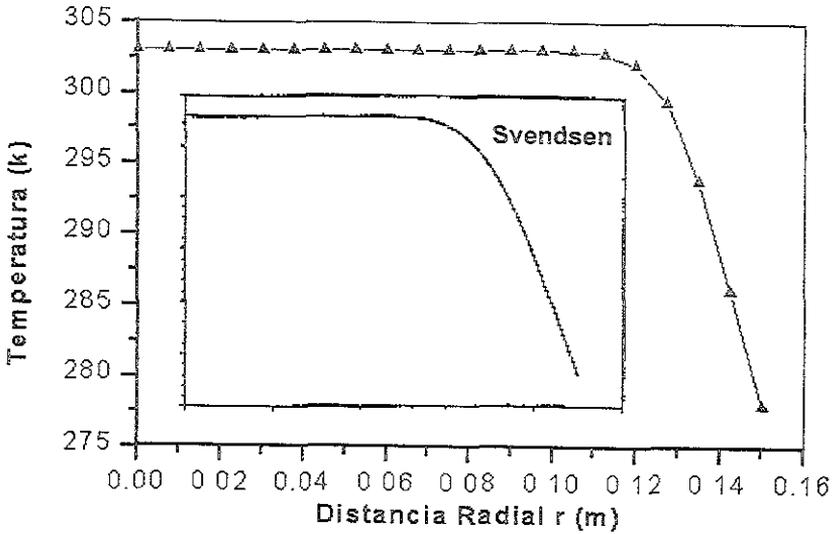


Fig. IV.1 Comparación de los perfiles de temperatura radial.

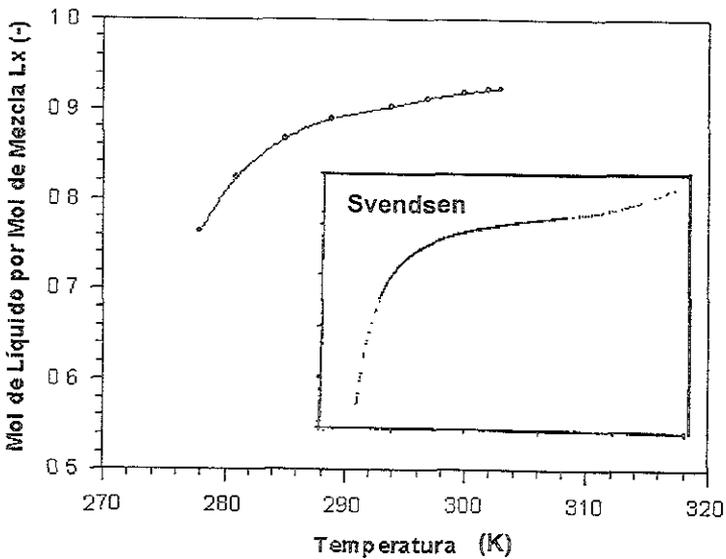


Fig. IV. 2 L_x como función de la temperatura.

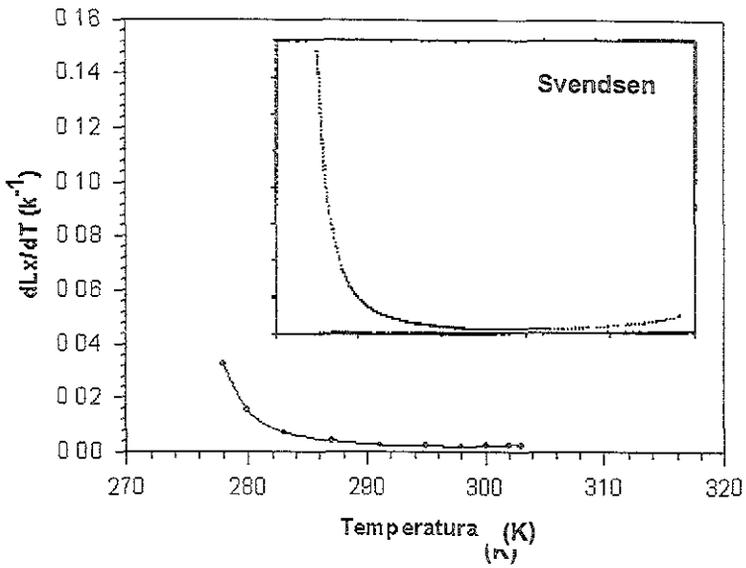


Fig. IV. 3 $\frac{\partial L_x}{\partial T}$ como función de la temperatura.

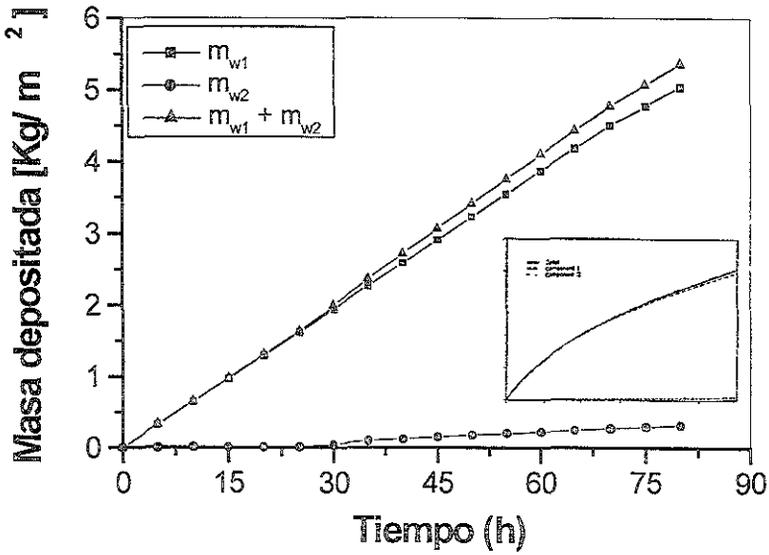


Fig. IV. 4 Masa depositada como función del tiempo.

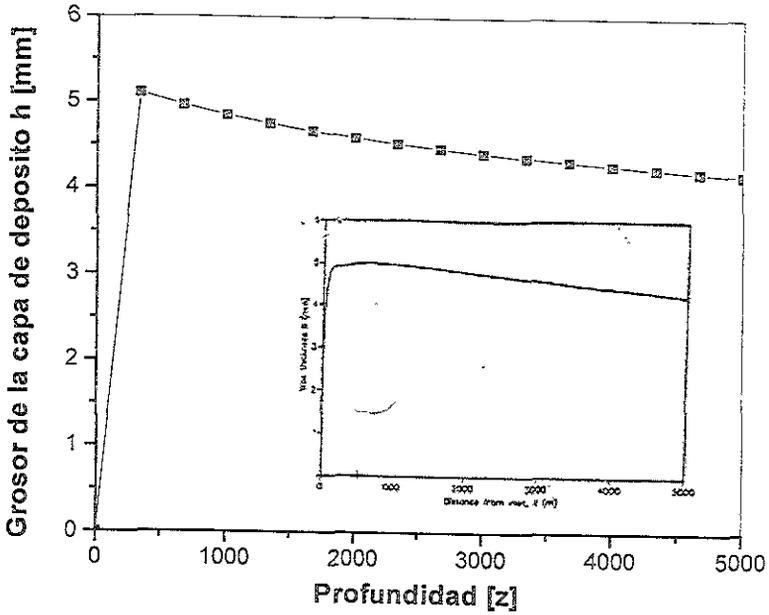


Fig. IV. 5 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería.

En las figuras IV.1, 2 y 3 se puede observar que los resultados obtenidos en el presente trabajo reproducen los resultados obtenidos por Svendsen (1993). En las figuras IV.4 y 5 se observan los comportamientos de la masa depositada y el grosor de la capa depositada. Estos presentan una diferencia cuantitativa con respecto a los resultados presentados por Svendsen. Esto se puede deber a la forma en que se calcula el flux de masa y la cantidad de masa depositada (ecuaciones 61 y 70; C3). En general se puede deducir que el modelo propuesto reproduce el comportamiento reportado por Svendsen en general.

Consideremos ahora un sistema modelo con dos componentes representativos de un aceite de petróleo, con diferentes pesos moleculares. En la tabla IV.2 se muestran estos valores.

Parámetros del Modelo (Unidades)	Valores
Radio interno, R_o (m)	0.15
Longitud, L (m)	7365
Flujo volumétrico, Q (m ³ /h)	500
Peso molecular, PM_1 (Kg/Kmol)	222
Peso molecular, PM_2 (Kg/Kmol)	580
Temperatura T_o (K)	434
Presión, P_o (bar)	751
Número de Reynolds, R_e	57970
W_1	0.85
W_2	0.15

Tabla IV.2 Datos de entrada para el sistema B bajo estudio.

Los resultados que a continuación se presentan, se obtuvieron al realizar los cálculos correspondientes considerando desde el fondo (o inicio) de la tubería hasta la superficie (o extremo final) de la misma. Para este sistema se incorporó el modelo de múltiples fases sólidas propuesto por Lira-Galeana et al. (1996) y se consideran los perfiles de velocidad para flujo tapón y parabólico. Así mismo, se incorporaron datos de perfiles de presión y temperatura medidos directamente en un pozo productor de petróleo ubicado en la región sur de México (Lira-Galeana et al., 1998c, 1998d y 1998e).

Dado el perfil de temperatura geotérmico, el flujo de calor es transferido a través de la pared de la tubería, de tal forma que la temperatura del líquido disminuye a lo largo de la tubería desde el fondo hasta la superficie. Una vez discretizada la tubería, y con los valores iniciales T_o y P_o (temperatura y presión en el fondo), se consideró un valor inicial de presión en cada punto del mallado (r, z). La ecuación del perfil de velocidad considerada es:

$$V_z(r) = V_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{2n} \right] \quad (1)$$

donde

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

La explicación que a continuación se proporciona sobre la forma de calcular las variables, hacen referencia a las ecuaciones detalladas en el capítulo 3, por lo que cuando sea el caso, éstas se denotarán en la forma C3. De las ecuaciones (1), (1a) y de la ecuación de la energía (ecuación 34; C3), se calcularon los correspondientes perfiles de temperatura para dos casos diferentes de flujo, uno es considerando flujo tipo parabólico haciendo $\eta = 1$ en la ecuación (1) y el otro fue para flujo tapón haciendo $V_z = V_{max}$. Se determinó trabajar con estos perfiles de velocidad únicamente con el fin de probar el modelo, pues en un pozo real productor de petróleo, no necesariamente se podrán encontrar estos tipos de distribución de velocidades. Dando los nuevos valores de presión y temperatura, se incorpora el equilibrio termodinámico, el cual a su vez proporciona las fracciones de sólido y líquido para estas condiciones. De las fracciones obtenidas y del gradiente de temperatura calculado, se evaluó el flux de masa en la pared (ecuación 60, C3), calculando el coeficiente de difusión a través de las ecuaciones (46 y 23; C3). De la ecuación (74; C3) se calcula la tasa de depositación de ceras en la pared, la cual es una función del flux de masa y de R_w (éste se calcula con la ecuación 72; C3). Es necesario mencionar que sólo las fracciones de sólidos que están muy cerca de la pared serán aquellas que se podrán depositar, ya que el flux de masa es evaluado en la interfase sólido-líquido. Otro aspecto importante que es necesario mencionar es el hecho de que las fracciones de la fase sólido y líquido que se obtienen del equilibrio termodinámico, deben satisfacer las ecuaciones de conservación de masa (ecuaciones 52 y 53; C3). Debido a que los perfiles de las fracciones de la fase sólida y líquida fueron obtenidos a partir del perfil de temperatura (34; C3), el cual es de la misma forma que las ecuaciones

(52 y 53; C3), se debe esperar que estos perfiles satisfagan las ecuaciones de conservación. Se ha verificado numéricamente que las ecuaciones (52 y 53; C3) proporcionan resultados satisfactorios.

Para el valor inicial supuesto de la presión, el gradiente de presión se consideró lineal, requiriéndose un balance de masa local para probar el valor supuesto de presión. Este balance local de masa se expresó en la forma siguiente:

$$(\rho_m)_i Q_i = (\rho_m)_{i+1} Q_{i+1} + \sum_{t=1}^n 2\pi \int_0^z \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (2)$$

M_w es la masa depositada y donde el flujo volumétrico, para este caso, se determinó a partir de la ecuación:

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

El valor de la presión se actualiza al calcular el siguiente perfil de temperatura. El proceso iterativo se repite hasta que las condiciones en la superficie se satisfagan. En el anexo I se muestra mediante un diagrama de flujo, el procedimiento utilizado para calcular las variables involucradas en el modelo. En el anexo II se detalla el método numérico empleado en la solución de las ecuaciones de convección-difusión.

En la figura IV.6 se muestra el perfil de temperatura axial calculado del fluido, y el perfil de temperatura geotérmico axial de la roca en contacto con la pared externa de la tubería (suposición inicial). La temperatura geotérmica disminuye desde 440 K hasta alrededor de los 400 K casi en forma lineal y durante los últimos 2000 m la temperatura disminuye más rápidamente hasta los 310 K. El perfil de temperatura calculado del fluido se mantiene a 15 °C de diferencia con respecto a la temperatura exterior en casi toda la tubería (desde el fondo hasta los 2000 m). en

estos últimos 2000 m, esta diferencia disminuye progresivamente y se reduce hasta cero durante los últimos 1500 m. La mayor diferencia entre ambos perfiles en el intervalo 7365-6000 m refleja la fuerte dependencia con la temperatura, la cual induce la depositación de las fracciones sólidas dentro de la región cercana al fondo de la tubería.

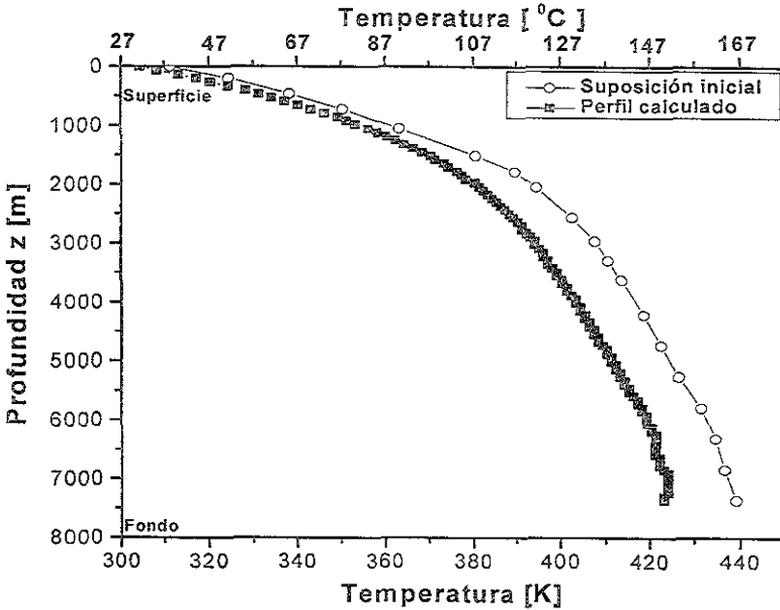


Fig. IV.6 Perfil de temperatura calculado.

En la figura IV.7 se muestra el perfil de presión a lo largo de la tubería a partir de datos de campo (suposición inicial), así como el perfil de presión calculado en el modelo. La presión disminuye en forma casi lineal desde aproximadamente 730 bares en el fondo hasta alrededor de 138 bares en la superficie. Estos valores de presión son considerados en el cálculo del equilibrio termodinámico en cada punto de la malla a lo largo de la tubería (no se considera variación radial de la presión). Más aún, estos perfiles confirman que la presión sigue una tendencia lineal a lo largo de la tubería.

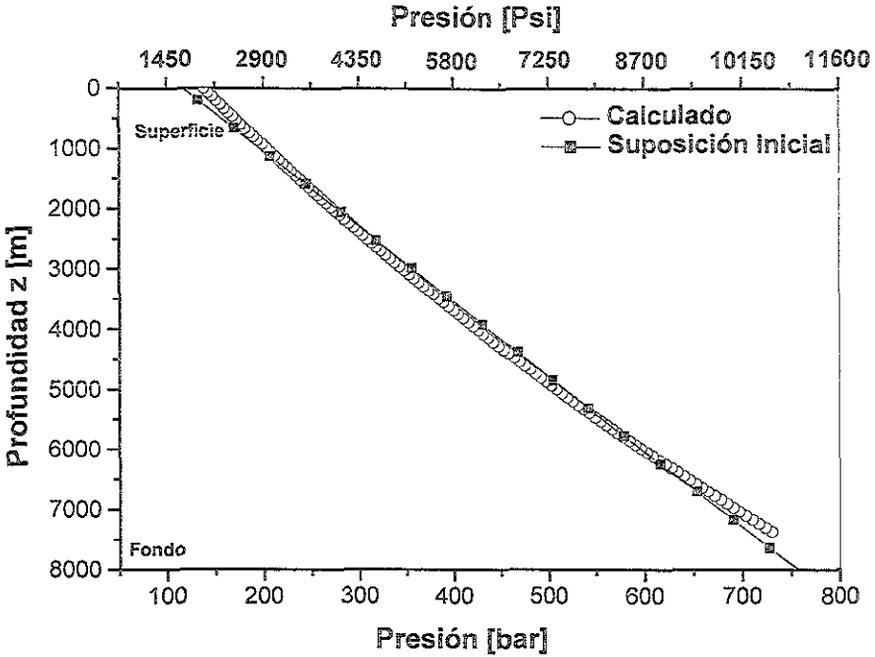


Fig. IV.7 Perfil de presión supuesto y calculado.

En las figuras IV.8a y 8b se muestran los perfiles de temperatura y sus correspondientes gradientes de temperatura para el caso de flujo parabólico y tapón, en un punto cercano al fondo de la tubería. Estos perfiles se obtuvieron directamente al resolver la ecuación de la energía (34; C3) con diferencias finitas. Como se puede observar, el gradiente de temperatura es mayor cerca de la pared para el caso del flujo parabólico. Es interesante notar que la variación radial de la temperatura es menor a un grado centígrado. De hecho, se trata de un perfil de temperatura casi plano para ambos flujos (tapón y parabólico). Esto refleja el dominio de la convección sobre la difusión en la ecuación de la energía, ya que de acuerdo a los datos presentados en la tabla IV.2, el número de Peclet para éste sistema es muy grande ($\sim 10^{12}$).

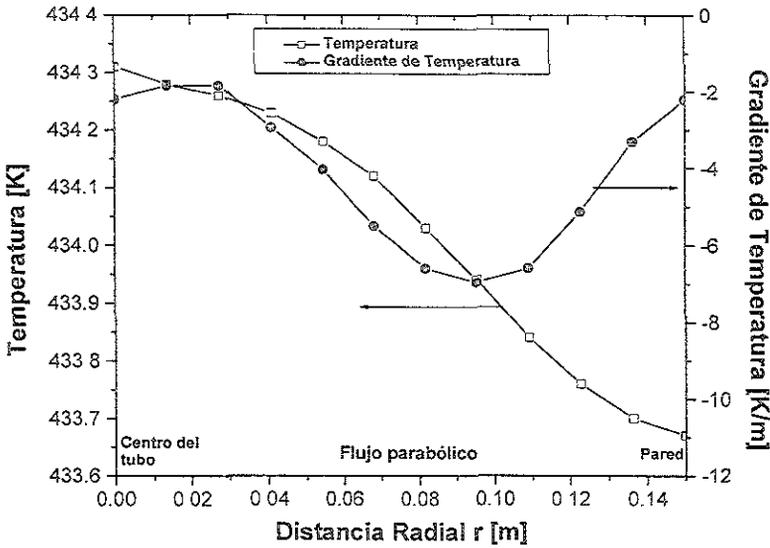


Fig. IV.8a Perfil y gradiente de temperatura calculado en $z = 7364.7$ m

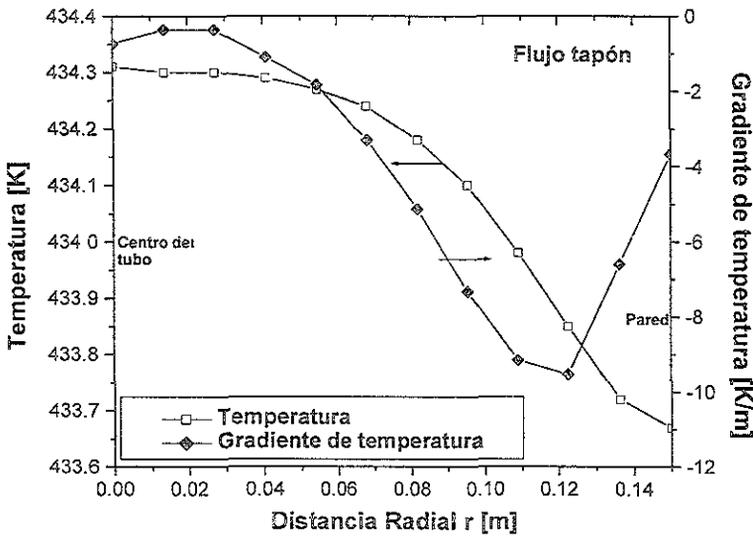


Fig. IV.8b Perfil y gradiente de temperatura calculado en $z = 7364.7$ m

El flux de masa total, así como el componente de la fase sólida precipitada, se muestra en las figuras IV.9a (flujo parabólico) y IV.9b (flujo tapón), como función de la distancia radial. J_1 es el flux de masa del componente más ligero ($PM_1 = 222$) y J_2 es el correspondiente para el componente más pesado ($PM_2 = 580$). Es interesante observar que la magnitud del flux de masa total es igual al del componente más pesado, es decir, esto indica que el componente más ligero no solidifica bajo las condiciones dadas para éste pozo hipotético, por lo que su flux de masa es cero. Esto se observa en ambos flujos (parabólico y tapón).

Con la ecuación (60; C3) se obtienen los valores del flux de masa para los dos tipos de flujo estudiados. Se pueden observar diferencias significativas entre ambos casos. Para el caso del flujo parabólico, el valor del flux de masa en la pared es menor en aproximadamente 40% con respecto al valor en el mismo punto para el flujo tapón. Además, para el caso de flujo parabólico, se puede observar un valor máximo ($\sim 3.9 \text{ Kg/ m}^2 \text{ s}$) localizado en 0.12 m, mientras que para el otro caso, el máximo se encuentra en la pared ($\sim 6.3 \text{ Kg/ m}^2 \text{ s}$).

Analizando la ecuación (60; C3), se puede observar que el valor del flux de masa aumenta cuando el valor del gradiente de temperatura disminuye (se hace más negativo), dando por resultado que el flux de masa para el caso de flujo tapón sea mayor que en el caso de flujo parabólico, tal como se muestra en las figuras IV.9a y 9b.

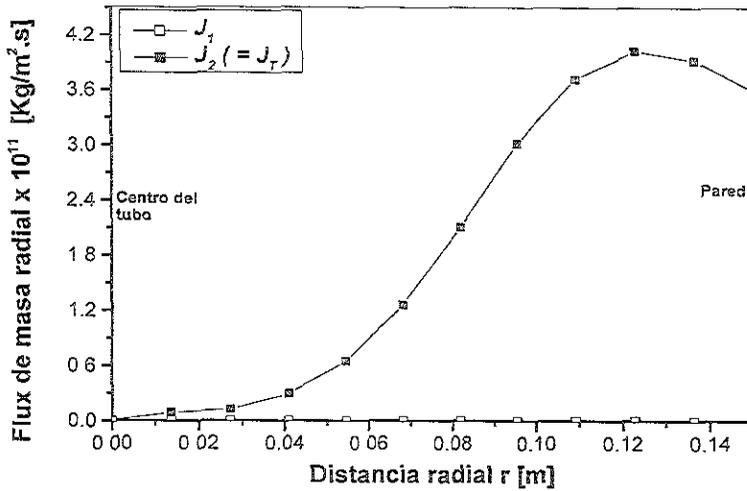


Fig. IV. 9a Flux de masa radial en $z = 3682.3$ m para flujo parabólico. J_1 y J_2 son los flux de masa para los componentes ligero y pesado, respectivamente.

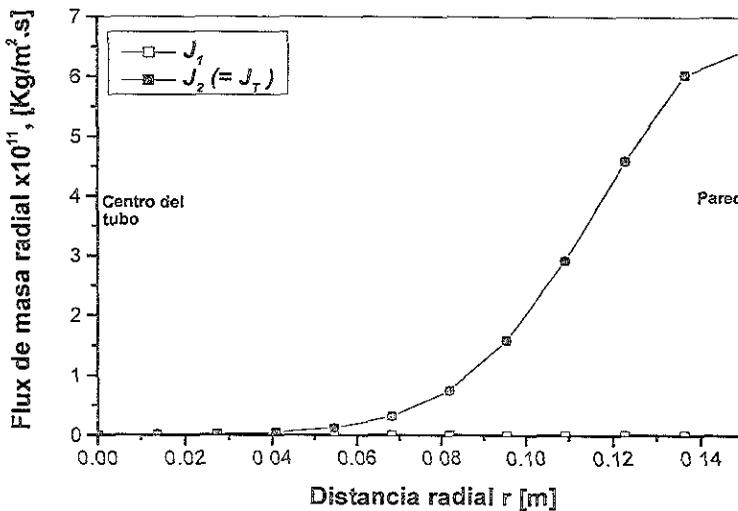


Fig. IV. 9b Flux de masa radial en $z = 3682.3$ m para flujo tapón. J_1 y J_2 son los flux de masa para los componentes ligero y pesado, respectivamente.

Es posible obtener la masa por unidad de área de la cera depositada sobre la pared de la tubería utilizando la ecuación (74; C3). Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.10, donde la masa depositada está dada como función del tiempo a una posición axial fija ($z = 3945 \text{ m}$). Como se muestra, sólo el componente más pesado tiene contribución a la cera depositada. La tasa de deposición (pendiente de la curva en la figura IV.10) se incrementa a tiempos largos.

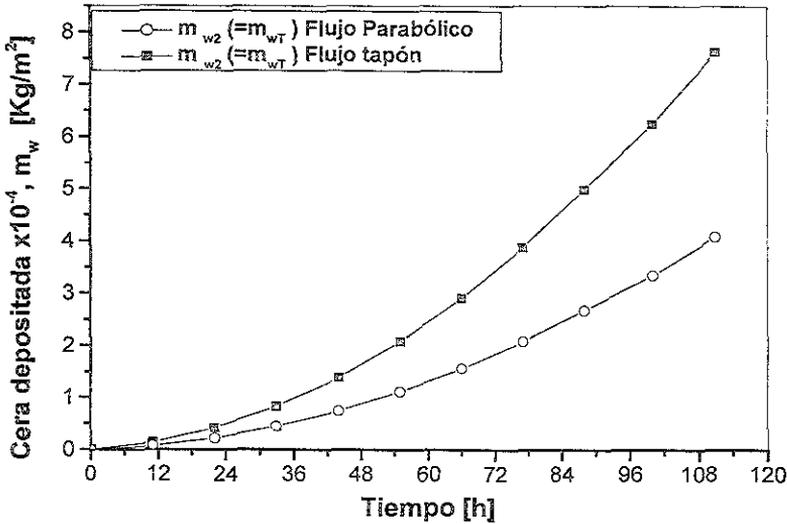


Fig. IV.10 Masa depositada total como función del tiempo en la posición $z = 7364.7 \text{ m}$, se muestra el resultado para ambos flujos. m_{w1} no aparece pues no se deposita bajo estas condiciones.

Después de 111 horas, el perfil de masa depositada de los dos componentes en la mezcla como función de la distancia axial se muestran en las figuras IV.11a y 11b, para los flujos parabólico y tapón, respectivamente. La masa depositada por m^2 del componente más pesado es casi el mismo para ambos flujos y la masa total depositada disminuye desde el fondo hasta la superficie de la tubería. El flujo parabólico induce una variación tipo escalón de la masa depositada en la región cercana al fondo de la tubería, contrario al caso del flujo tapón, donde el perfil de

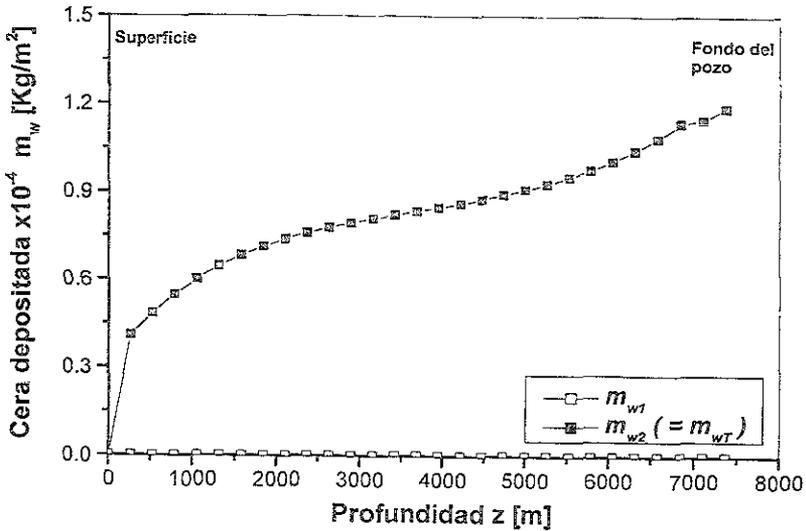


Fig. IV.11b Cera depositada por m^2 de tubería limpia después de 111 hr de flujo. Perfil de velocidad tipo tapón.

El grosor de la capa de depósito, calculada iterativamente a partir de la ecuación $h(z, t) = R_o - R_w$ se presenta en las figuras IV.12a y 12b (flujo parabólico y flujo tapón, respectivamente) como función de la distancia axial. Se puede observar un fuerte incremento en el grosor de la capa, el cual ocurre entre los 500-1500 m desde la entrada. Esto también ocurre para el caso de flujo parabólico. El incremento repentino en el grosor de la capa es parcialmente debido al incremento de la diferencia de temperatura entre la temperatura de la pared de la tubería y la del líquido. En la figura IV.12b, se muestra el grosor de la capa de depósito como una función del tiempo después de 111 horas para ambos flujos.

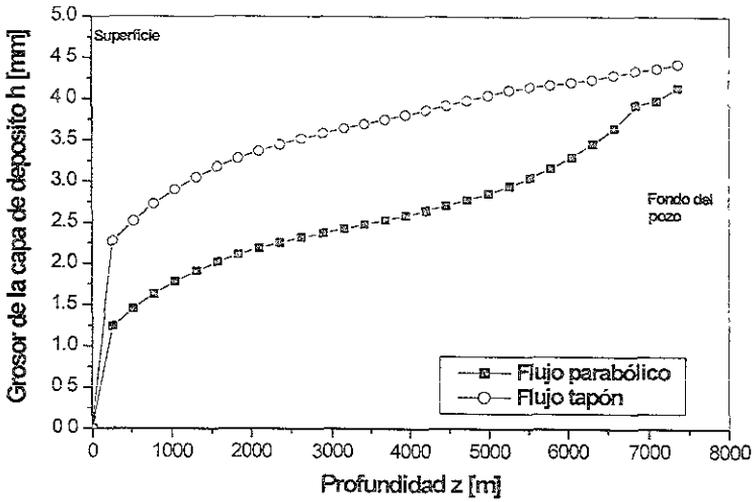


Fig. IV.12a Grosor de la capa de depósito como función de la profundidad posición $z = 3682.3 \text{ m}$ para ambos flujos.

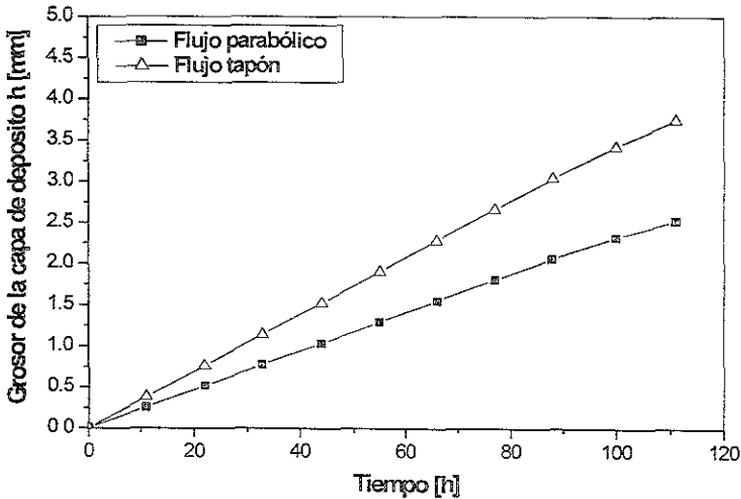


Fig. IV.12b Grosor de la capa de depósito como función del tiempo en la posición $z = 3682.3 \text{ m}$ para ambos flujos.

Cabe hacer notar las diferencias cuantitativas entre los resultados presentados para flujo parabólico y flujo tapón con respecto al flux de masa, la masa depositada como función del tiempo y la posición axial. Este hecho tiene importantes consecuencias si se supone un perfil de velocidades parabólico (newtoniano) a lo largo de toda la tubería. Como se mencionó anteriormente, los aceites cerosos son fluidos no newtonianos a temperaturas por debajo de la TFC y fluidos newtonianos por arriba de la TFC. Es posible que la temperatura del fluido sea inferior a la TFC en algún punto a lo largo de la tubería. Esto podría inducir un cambio en el comportamiento reológico del fluido, adoptando un perfil de velocidad cercano al tipo tapón. Como se ha mencionado también, el flujo tapón podría incrementar la tasa de depositación de sólidos sobre la pared interna de la tubería.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al incorporar una ecuación de estado reológica al modelo propuesto. Para este caso, se consideraron dos sistemas modelo (sistema C y sistema D), los cuales están conformados por 9 compuestos representativos de un aceite de petróleo, cada uno. En la tabla IV.3a se muestran las características del pozo modelo estudiado, mientras que en la tabla IV.3b se muestran las propiedades termodinámicas, así como la composición de las mezclas.

Parámetros del modelo (unidades)	Valores
radio, R_o (m)	0.15
longitud, L (m)	3660
flujo volumétrico, Q (m ³ /h)	500
temperatura inicial T_o (K)	381.28
Presión inicial P_o (bar)	318.82

Tabla IV.3a Parámetros del pozo modelo para ambos sistemas.

Componente	PM	T_c [K]	P_c [bar]	V_c [cm ³ /gmol]	T_f [K]	DH_f [cal/gmol]	W	z_1 (Sistema C)	z_1 (Sistema D)
n-C15	212.47	706.17	14.93	948.23	285.12	8638.60	0.58	0.700002	0.717355
n-C20	282.62	764.79	10.89	1325.50	310.52	12515.00	0.76	0.24	0.24
n-C25	352.77	807.53	8.32	1718.20	326.55	16427.00	0.94	0.018	0.018
n-C30	422.92	840.51	6.61	2104.80	337.87	20376.00	1.12	0.0102	0.0102
n-C35	493.07	866.97	5.40	2468.90	346.49	24363.00	1.29	0.008958	0.008958
n-C38	535.16	880.55	4.85	2670.70	350.81	26772.00	1.40	0.0088	0.0035
n-C40	563.22	888.84	4.52	2796.70	353.42	28385.00	1.47	0.000990	0.001120
n-C42	591.28	896.58	4.24	2915.00	355.86	30005.00	1.54	0.012020	0.000764
n-C45	633.37	907.31	3.86	3076.30	359.23	32445.00	1.64	0.001030	0.000103

Tabla IV.3b Propiedades termodinámicas y composición de las mezclas.

Debido a que no hay presencia de gas, el sistema se considera como un sistema bifásico sólido-líquido. Se supone que el líquido está formado por una mezcla multicomponente de fracciones de petróleo de diferentes pesos moleculares, con valores típicos de geometría y flujo volumétrico que representan un intervalo de números de Reynolds grandes (del orden de 58,000).

El problema bajo consideración involucra inmediatamente el uso de métodos numéricos debido al carácter no lineal de muchas de las ecuaciones involucradas. Aunque en algunos casos simplificados es posible dar una expresión analítica asintótica para los problemas de transferencia de masa y calor (por ejemplo, el problema de Graetz con condiciones de frontera tipo Neumann a números de Reynolds grandes), la implementación del modelo de equilibrio termodinámico para mezclas multicomponentes impide cualquier esfuerzo en esa dirección. Más aún, el uso de métodos numéricos está fuertemente justificado debido a la no linealidad de la ecuación constitutiva, la cual proporciona un perfil de velocidades altamente no lineal que cambia a medida que la concentración de sólidos se modifica por el equilibrio termodinámico.

Como en el caso del sistema B, los cálculos se realizaron desde el fondo hasta la superficie de la tubería. Dado un perfil de temperatura axial geotérmico, el flujo de calor se transfiere a través de la pared de la tubería, de tal forma que la temperatura del líquido disminuye a lo largo de la tubería desde el fondo hasta la superficie. El mecanismo de transferencia de calor está principalmente concentrado en una delgada capa límite térmica y cuyo ancho, bajo las condiciones aplicadas es más pequeño que la capa límite de momento. El algoritmo numérico requiere la discretización del dominio cilíndrico en un mallado con coordenadas (r,z) . Comenzando con los valores iniciales Q , T_o y P_o (flujo volumétrico, presión y temperatura de fondo), así como una composición inicial de la fracción líquida, el gradiente de presión es calculado.

Inicialmente, no hay presencia de fracciones sólidas en el líquido, por lo que el líquido es newtoniano, con viscosidad y densidad de la mezcla dadas por las condiciones iniciales de presión y temperatura. A partir del valor del número de Reynolds, el factor de fricción se puede evaluar para cualquier régimen de flujo, laminar o turbulento; la ecuación (31; C3) proporciona el gradiente de presión en cada punto del mallado. Como una primera aproximación, se considera un perfil de velocidad parabólico en el caso del flujo newtoniano laminar con el fin de calcular el perfil de temperatura a lo largo de los puntos en el mallado, utilizando las ecuaciones (34, 35 y 36; C3). Conociendo los valores actualizados de la presión y la temperatura en los puntos $(r_o + \Delta r, z_o + \Delta z)$, el equilibrio termodinámico proporciona las correspondientes fracciones de sólidos, dependiendo de la frontera de la envolvente de precipitación. En el cálculo de la fracción de sólidos en equilibrio se supone un estado cuasiestacionario, por lo que las condiciones de equilibrio se alcanzan inmediatamente en cada punto del mallado, de tal forma que esta aproximación es válida (esto se considera debido a que en general se puede suponer que el diagrama de fases no se ve afectado por la presencia del flujo, aunque en la realidad no necesariamente es válida; se supone como una primera aproximación). Tan pronto como las fracciones de sólidos se conocen, éstas se difunden de acuerdo a las ecuaciones (53 y 54; C3), con el coeficiente de difusión

dado por las ecuaciones (46 y 47; C3). De las fracciones sólidas resultantes y el gradiente de temperatura calculado, el flux de masa se puede evaluar en la pared para cada especie (ecuación 60; C3). La ecuación (74; C3) proporciona la tasa de depositación, la cual es una función del flux de masa y de R_w . Es necesario mencionar que solamente la fracción sólida que se encuentra más cerca de la pared se depositará, ya que la tasa de depositación considera el flux de masa evaluado en la interfase sólido-líquido. Otro aspecto importante a ser considerado es el hecho de que las fracciones de sólido y líquido que se obtienen a través del equilibrio termodinámico deben satisfacer las ecuaciones de conservación de masa (59 y 60; C3).

Como los perfiles de las fracciones de sólido y líquido se obtienen a partir de la ecuación de la energía (34; C3), la cual es de la misma forma que las ecuaciones (53 y 54; C3), es probable que estos perfiles satisfagan las ecuaciones de conservación. Sin embargo, el coeficiente de difusión de masa y el coeficiente de difusión térmico son en principio diferentes.

Con la presencia de una gran cantidad de fracciones sólidas, el fluido gradualmente cambia a no newtoniano y se hace dependiente de la velocidad de corte. El perfil radial de la velocidad de corte se calcula con las ecuaciones (12 y 28; C3) dada la concentración de sólidos en equilibrio y un valor supuesto de la caída de presión. Las ecuaciones (29 y 30; C3), proporcionan el perfil de velocidades y el flujo volumétrico, a partir de los cuales el número de Reynolds y el factor de fricción son calculados. Un ciclo iterativo es establecido y continua hasta que la ecuación (31; C3) se satisfaga. Se debe satisfacer también el balance de masa (2).

La presión se actualiza al calcular el perfil de temperatura en la siguiente posición axial ($z_0 + \Delta z$). El proceso iterativo se repite hasta que las condiciones en la superficie se satisfacen. El algoritmo numérico se detalla en el anexo II. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la figura IV 13 se muestran los perfiles de temperatura axial geotérmico entre la pared exterior de la tubería y sus alrededores, tomado a partir de datos de un pozo real ubicado en la Región Sur de México (suposición inicial), y el perfil calculado directamente con el programa. La temperatura geotérmica disminuye desde los 380 K hasta los 300 K casi linealmente, pero en los últimos 1000 m desde la entrada, la temperatura disminuye más rápidamente hasta los 300 K

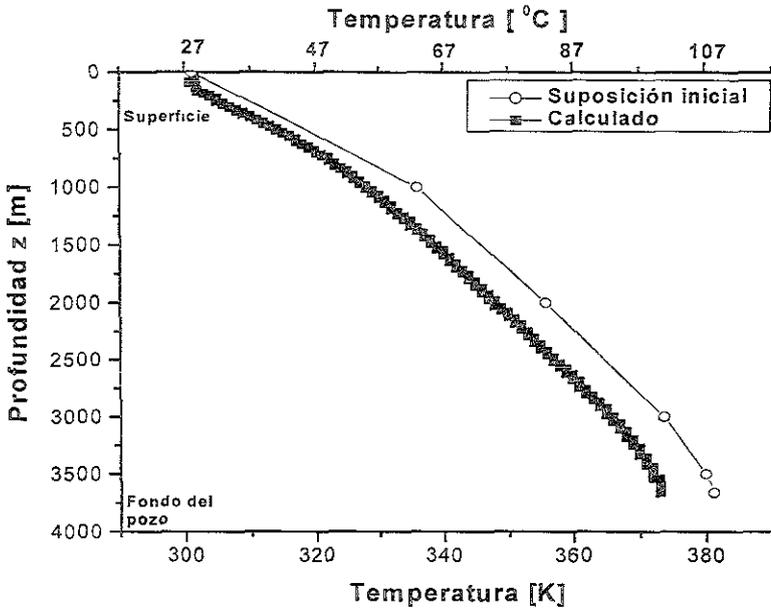


Fig. IV.13 Perfil de temperatura calculado del sistema C.

La figura IV.14 muestra el perfil de presión medido a lo largo de la tubería (suposición inicial) y el perfil de presión calculado por el modelo. La presión disminuye casi en forma lineal desde aproximadamente 350 bares en el fondo hasta cerca de los 50 bares en la superficie. Estos valores de presión se consideran en los cálculos del equilibrio termodinámico en cada punto del mallado. Debido a que el gradiente de presión es casi constante, se espera que el flujo

volumétrico esté representado por una función decreciente de la coordenada axial debido a la depositación de la cera.

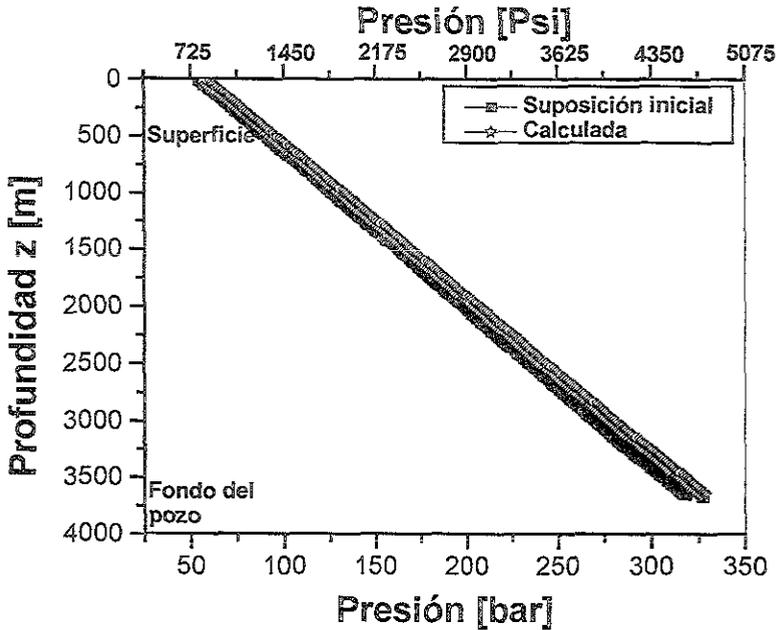


Fig. IV.14 Perfil de presión medido y calculado del sistema C.

El perfil de temperatura radial calculado en forma numérica a partir de la ecuación de la energía, se presenta en la figura IV.15, para dos posiciones diferentes ($z = 1098$ y $z = 2365$ m). En los primeros metros desde la entrada de la tubería, este perfil no cambia en forma significativa, pero en los últimos 1500 m cambia fuertemente, tal como se muestra en la figura. Esto es debido a la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de la tubería, que es de aproximadamente 80 K, por lo que se observa un cambio fuerte cerca de la pared.

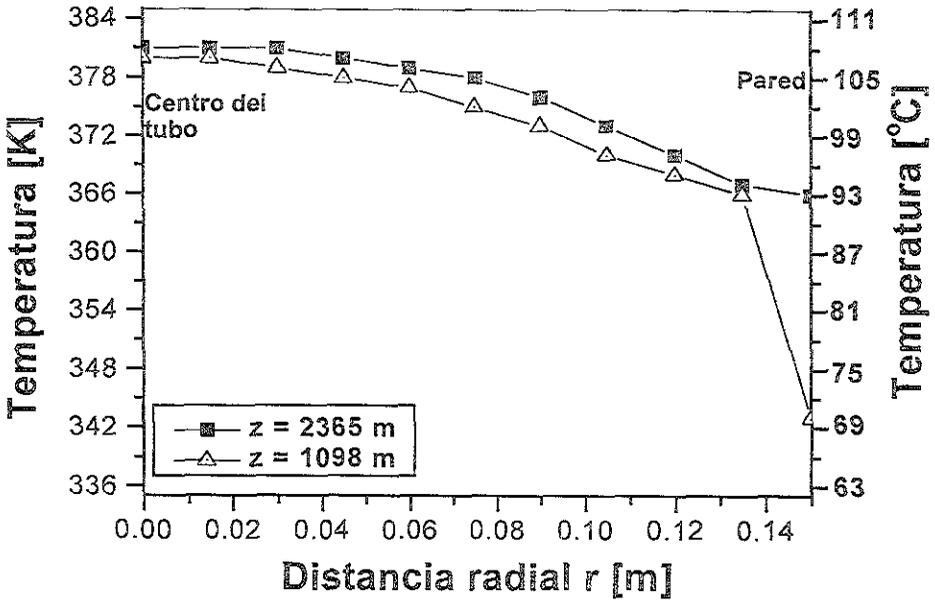


Fig. IV.15 Perfil radial de temperatura en dos posiciones axiales diferentes.

En la figura IV.16 se presenta el perfil de velocidades para dos posiciones axiales diferentes (mismas que para el perfil de temperatura). En esta figura se puede observar una disminución de la velocidad hacia el final de la tubería. Este comportamiento está de acuerdo con el resultado obtenido para el flujo volumétrico, pues como se mostrará más adelante, el flujo disminuye también a medida que se acerca a la superficie.

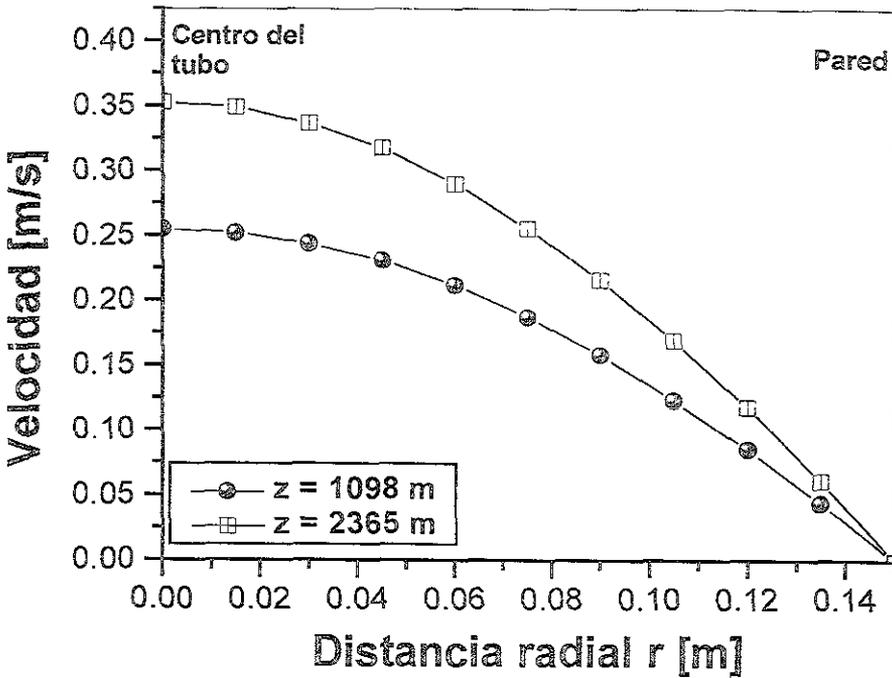


Fig. IV.16 Perfil radial de velocidades en dos posiciones axiales diferentes.

Con el modelo propuesto es posible determinar el punto a lo largo de la tubería donde podría tener lugar la depositación. A medida que la mezcla líquida fluye a través de la tubería, desde el fondo hasta la superficie, el líquido se enfría y puede sobrepasar la envolvente de equilibrio sólido-líquido. Como se muestra en la figura IV.17, la fracción peso de sólidos suspendidos en el líquido alcanza la frontera del equilibrio de fases sólido-líquido alrededor de los 1300 m (cerca de la superficie). A partir de ese punto, la fracción peso se incrementa rápidamente hasta la salida de la tubería, alcanzando un valor cercano al 7% en la superficie. Este incremento en el contenido de sólidos, induce la difusión radial de los componentes sólidos, ocasionando un crecimiento en el grosor de la capa depositada.

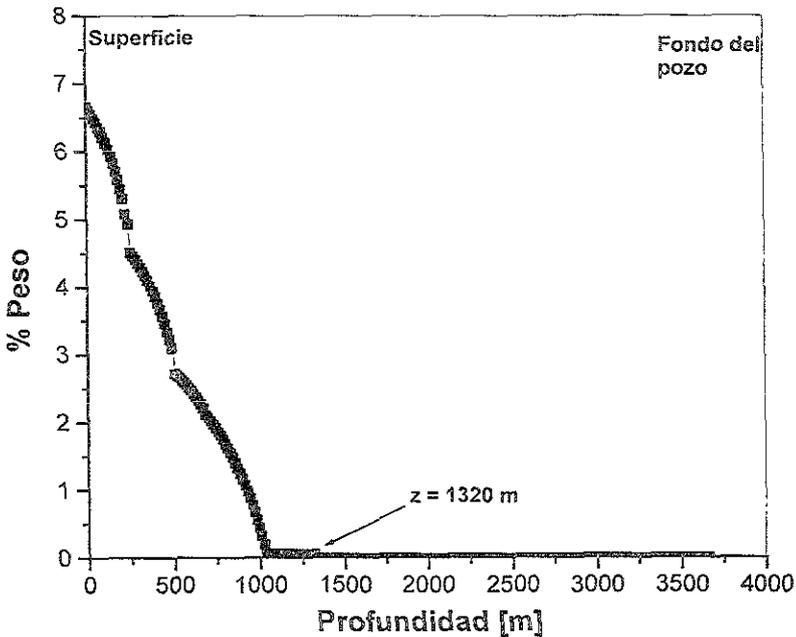


Fig. IV.17 Variación de la fracción de sólidos suspendidos en la mezcla después de 156 días de simular el flujo del fluido a través de la tubería.

La disminución en la temperatura de alrededor de 80 K a lo largo de la tubería y la aparición de la fracción sólida, ocasiona un incremento substancial en la viscosidad de la mezcla. En la figura IV.18, la viscosidad de la mezcla muestra un incremento de tres veces el valor inicial en el fondo. En la misma figura, se incluye el flujo volumétrico como función de la distancia axial. En la misma figura se puede observar el flujo volumétrico, el cual es inversamente proporcional a la viscosidad de la mezcla y depende fuertemente del radio efectivo de la tubería (ecuación 33; C3). Se observa una disminución substancial del flujo volumétrico a medida que el fluido alcanza la superficie de la tubería. Esta disminución en el volumen del fluido por unidad de tiempo, es compensada por un incremento en la densidad de la mezcla, (cuyo comportamiento se presenta en la figura IV.19). Este incremento en

la densidad mantiene el balance de masa por unidad de tiempo a lo largo de la tubería. La viscosidad del líquido disminuye con la velocidad de corte, ésta aumenta con las fracciones sólidas y disminuye con la temperatura. El comportamiento presentado en la figura IV.18 es entonces la viscosidad resultante dada por las ecuaciones (11a y 12; C3), donde todas las variables involucradas son tomadas en cuenta.

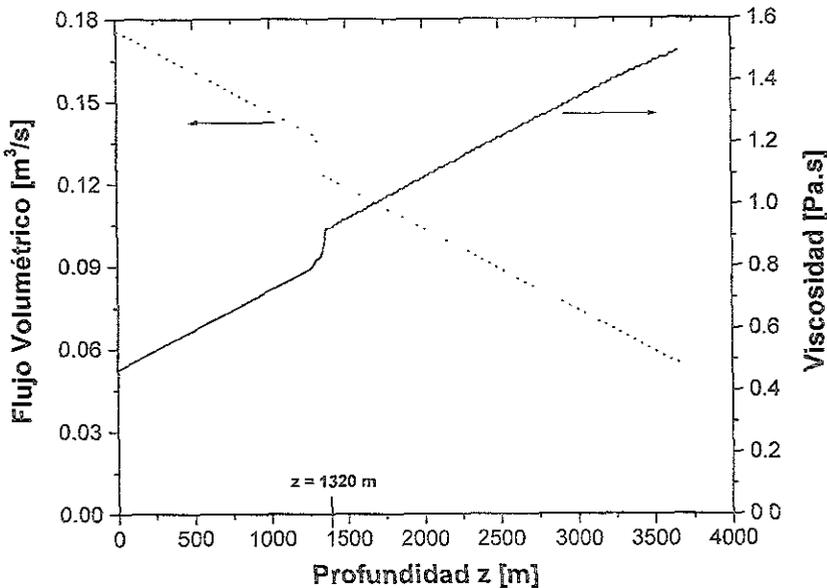


Fig. IV.18 Flujo volumétrico y viscosidad de la mezcla como función de la posición axial, después de 156 días de flujo.

En la figura anterior, se observa un cambio importante para ambas variables a una profundidad de 1320 m. Analizando la figura IV.17 donde se muestra el comportamiento de la fracción de sólidos precipitados, se puede observar que el punto donde se inicia la precipitación es exactamente este mismo punto (es decir 1320 m), por lo que el incremento en la viscosidad (que es del orden de 0.103 Pa.s) y la disminución del flujo volumétrico (que es del orden de 0.012 m³/s)

corresponden a la aparición de las fracciones sólidas en el flujo. Este hecho está de acuerdo al comportamiento observado en la densidad de la mezcla, figura IV.19, la cual sufre un incremento importante exactamente en la misma posición. El comportamiento anterior se presenta cuando $Re = 57,970$ y $C_i = 2.4 \times 10^{-12} N$ (número de Reynolds y constante que a parece en el coeficiente de difusión). Como se mostrará más adelante, la tasa de deposición depende fuertemente de los parámetros anteriores.

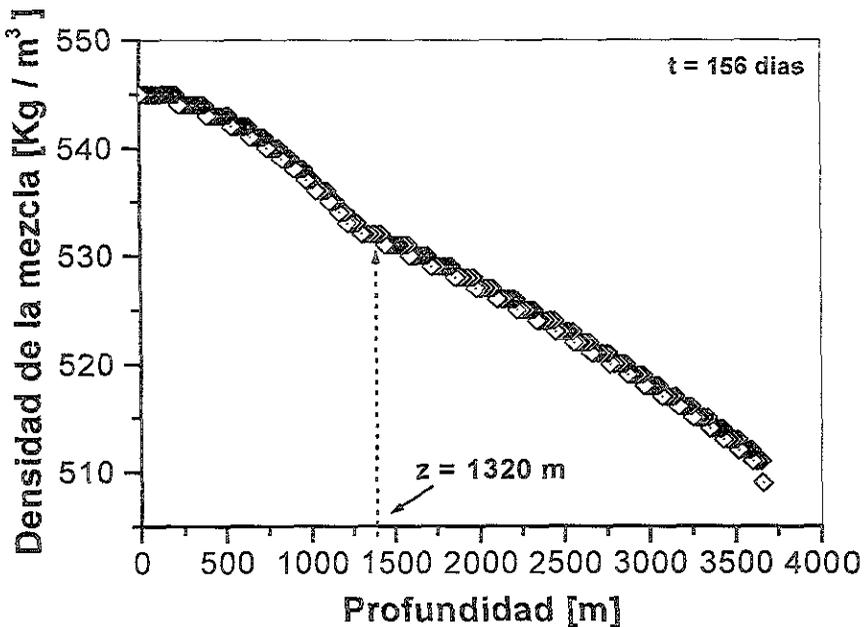


Fig. IV. 19 Comportamiento de la densidad de la mezcla como función de la posición axial.

En las figuras IV.20a y 20b se presentan el comportamiento de la viscosidad como función de la velocidad de corte (IV.20a) y al esfuerzo cortante como función de la velocidad de corte (IV.20b). Dichos comportamientos corresponden en una posición cercana a la superficie ($z = 50 \text{ m}$) con una temperatura de alrededor de 310 K. La concentración de sólidos depositados en ese punto es de alrededor del

6%, por lo que la viscosidad disminuye rápidamente a valores bajos de la velocidad de corte (entre 100 y 200 s^{-1}); a medida que se incrementa la velocidad de corte, la viscosidad tiende a un valor asintótico alrededor de 0.8 Pa.s, aún a valores altos de la velocidad de corte. Se tiene el comportamiento contrario (es decir, disminuye más lentamente a bajas concentraciones de sólidos precipitados a altas temperaturas). En el caso de la figura IV.20b, el comportamiento observado es casi una línea recta, esto indica que los aceites con altas concentraciones de ceras, se comportan como fluidos newtonianos a temperaturas altas (Wardhaugh et al., 1988).

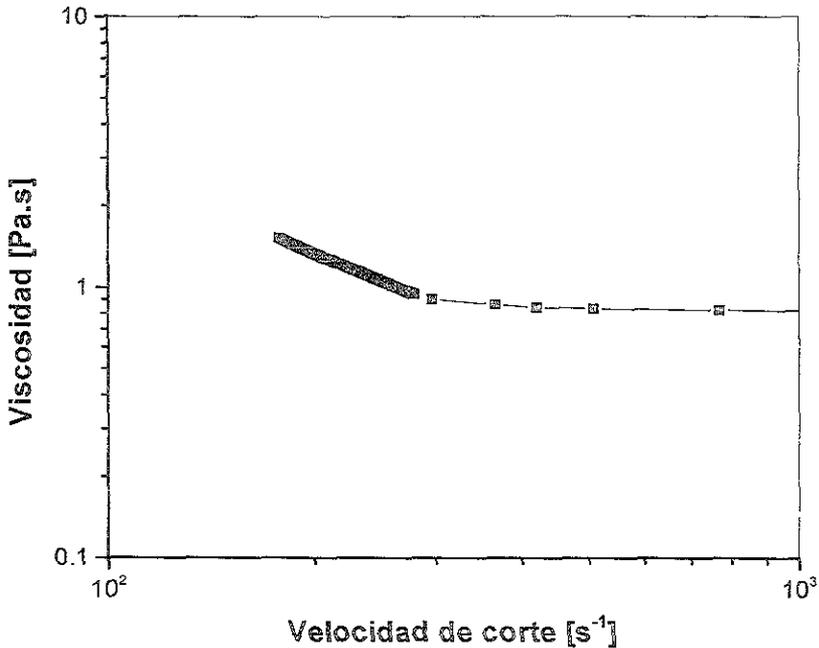


Fig. IV.20a Viscosidad de la mezcla como función de la velocidad de corte condiciones de superficie.

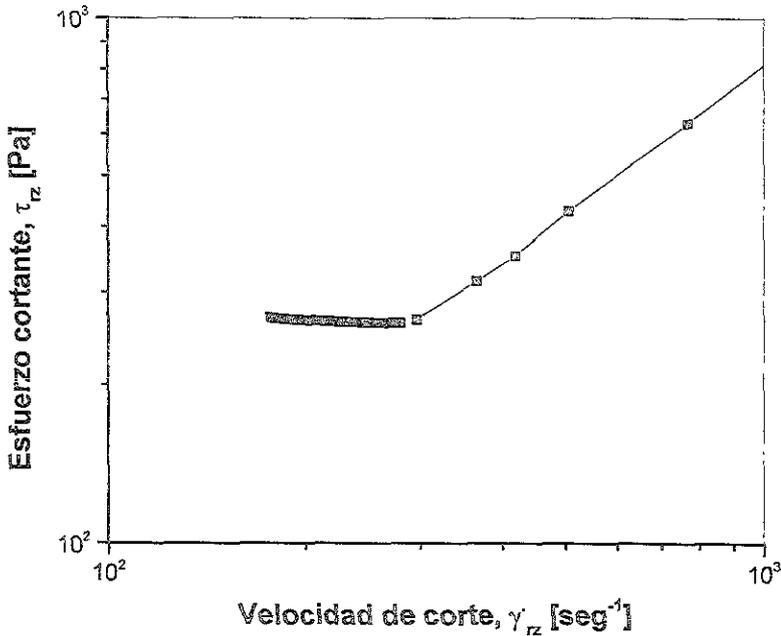


Fig. IV.20b Tensor de esfuerzos contra velocidad de corte a condiciones de superficie.

La viscosidad también cambia con la distancia radial. La velocidad de corte es cero en el centro de la tubería y se incrementa gradualmente hasta la pared, donde la velocidad del líquido disminuye hasta cero. Por lo tanto la viscosidad debe disminuir a medida que se aproxima a la pared, este es debido a su comportamiento no newtoniano inducido por la presencia de la fracción sólida. Sin embargo, debido a la disminución de la temperatura en la región en contacto con la pared, la viscosidad globalmente aumenta. En toda la tubería, el perfil radial de la viscosidad cambia axialmente en una forma no lineal altamente pronunciada, como se muestra en las figuras IV.21a y IV.21b, para dos posiciones diferentes a

lo largo de la tubería. Como en el caso anterior, los valor del número de Reynolds y la constante que a parece en el coeficiente son $Re = 57,970$ y $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} N$.

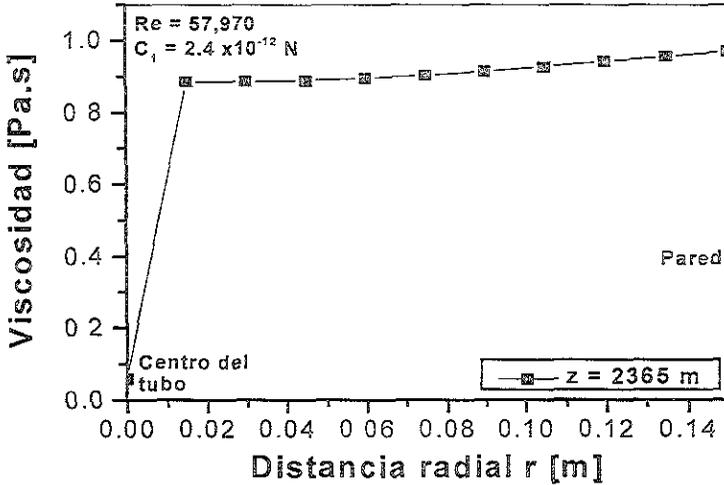


Fig. IV.21a Variación del perfil radial de la viscosidad con la posición axial. Viscosidad de la mezcla en $z = 2365 m$

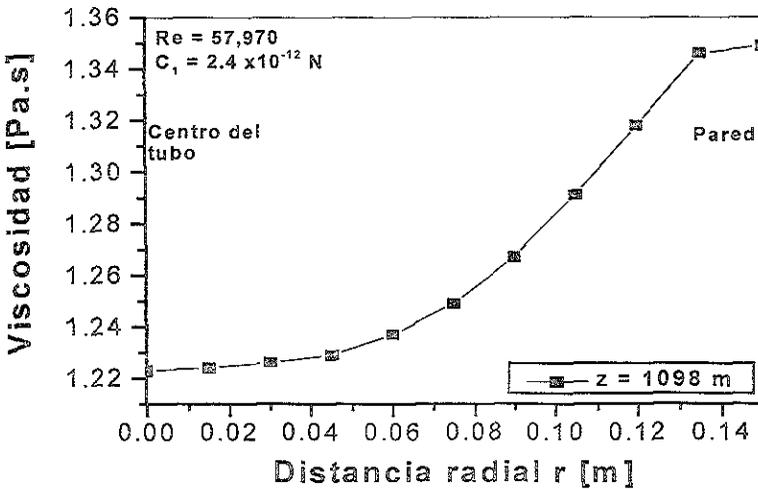


Fig. IV.21b Variación del perfil radial de la viscosidad con la posición axial. Viscosidad de la mezcla en $z = 1098 m$

En la simulación se ha observado que el valor de la constante de difusión en las ecuaciones (46 y 47; C3), determina fuertemente la cantidad de fracciones sólidas depositadas sobre la pared de la tubería y por lo tanto el grosor de la misma capa. La ecuación (47; C3) establece que C_1 es una función del peso molecular promedio de la mezcla y de los parámetros de asociación. Para cuantificar el efecto de la variación de C_1 sobre la tasa de depositación, se han escogido dos valores extremos de la constante, es decir $2.4 \times 10^{-12} N$ y $1.0 \times 10^{-10} N$. Estos proporcionan dos valores diferentes del coeficiente de difusión y por tanto una variación en el número de Peclet de masa (de 2.19×10^{10} y 5.25×10^8 , respectivamente). En la figura IV.22 se muestra la depositación de sólidos como una función del número de Reynolds después de 156 días de simular el flujo en la tubería, considerando los dos valores de la constante C_1 antes mencionados. Se observa un efecto del flujo para números de Reynolds menores a 200, así como de la constante de difusión sobre la depositación total. Esta se incrementa rápidamente para valores de Re entre 20 y 50, alcanzando un valor asintótico para $Re > 200$.

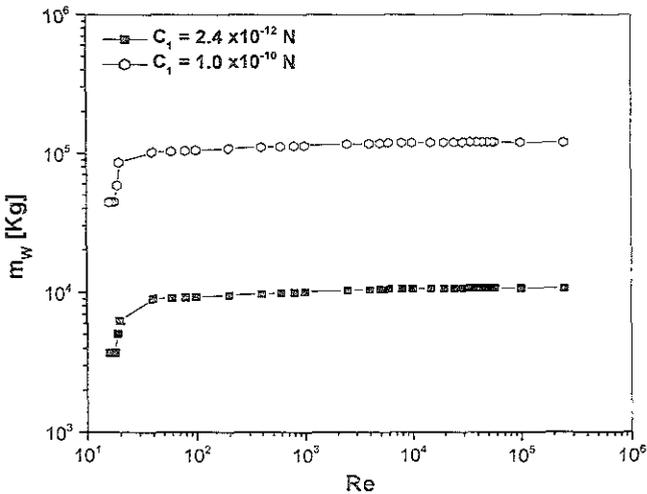


Fig.IV 22 Masa depositada total de sólidos (Kg) contra número de Reynolds después de 156 días de flujo para dos valores diferentes de C_1 .

En la figura IV.23 se presenta el comportamiento de la componente del flux de masa de cada uno de los 9 componentes que conforman la mezcla bajo estudio, como función de la distancia axial. Se puede observar que los primeros 5 componentes (los más ligeros con pesos moleculares de 212 hasta 493) prácticamente no contribuyen a la formación del depósito de sólidos. Por otro lado, el componente que más contribuye a la depositación es el número 8 (peso molecular de 591) seguido por el componente 6 (peso molecular de 535). La magnitud de estos componentes del flux de masa comienza a ser diferente de cero aproximadamente en la posición $z = 1130 \text{ m}$, es decir alrededor de 190 m delante de donde se comienzan a formar las fracciones sólidas, según se muestra en la figura IV.17.

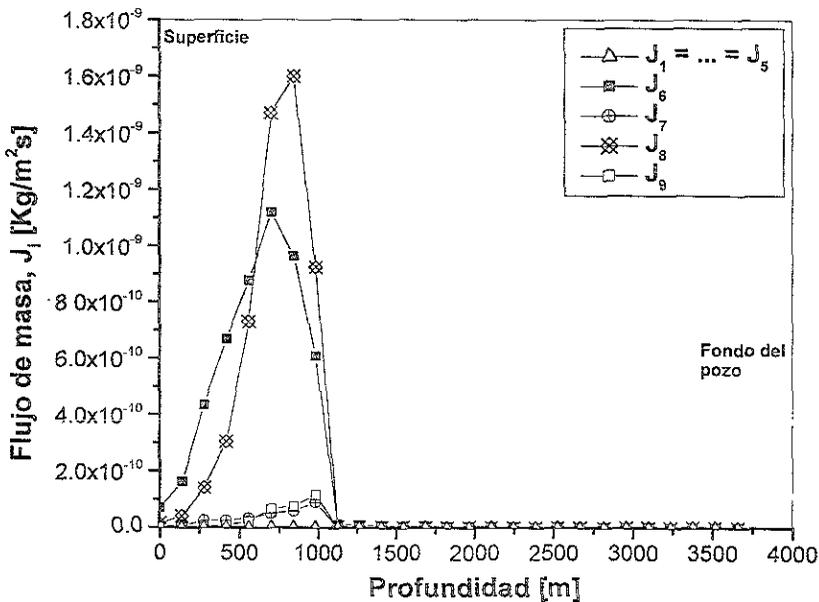


Fig. IV 23 Componentes del flux de masa como función de la posición axial, después de 156 días de simular el flujo.

En las figuras IV.24a y 24b, se muestran que el grosor de la capa de depósito alcanza un máximo alrededor de los 1000 m, y el ancho de esta capa aumenta con el número de Reynolds y la constante de difusión, según se muestra en la figura IV 22. Es decir, como la masa depositada aumenta con el número de Reynolds, el grosor también aumenta, de acuerdo a la relación existente entre las ecuaciones (71, 72 y 73;C3).

El máximo en el grosor de la capa de depósito observado en las gráficas mencionadas se ha predicho en diferentes trabajos presentados en la literatura (Majeed et al., 1990; Rygg. et al., 1998; Lindeloff, 1999; Elphinstone et al., 1999). Esto explica el hecho de que el incremento inicial en el grosor es debido al incremento en las fracciones sólidas precipitadas en el líquido, pero como éste líquido experimenta un enfriamiento continuo, el gradiente de temperatura entre el fluido y la pared disminuye a medida que se aproxima a la superficie.

Debido a que el gradiente de temperatura evaluado en la pared es la fuerza conducente para la difusión radial, se induce por lo tanto una reducción en la magnitud del flux de masa, ocasionando una disminución en la tasa de depositación y una menor cantidad de masa depositada. Se presentan los resultados para dos valores diferentes de la constante de difusión C_1 ($2.4 \times 10^{-12} N$ y $1.0 \times 10^{-10} N$).

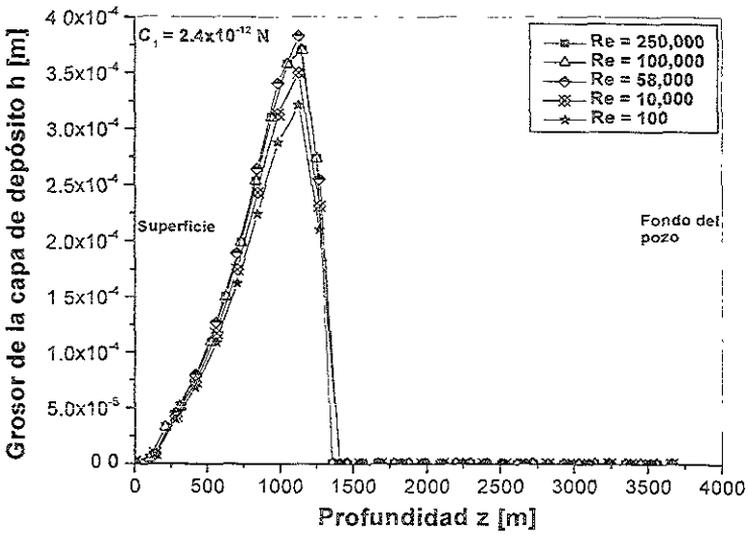


Fig.IV.24a Grosor de la capa de depósito como función de z para el valor de $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} N$

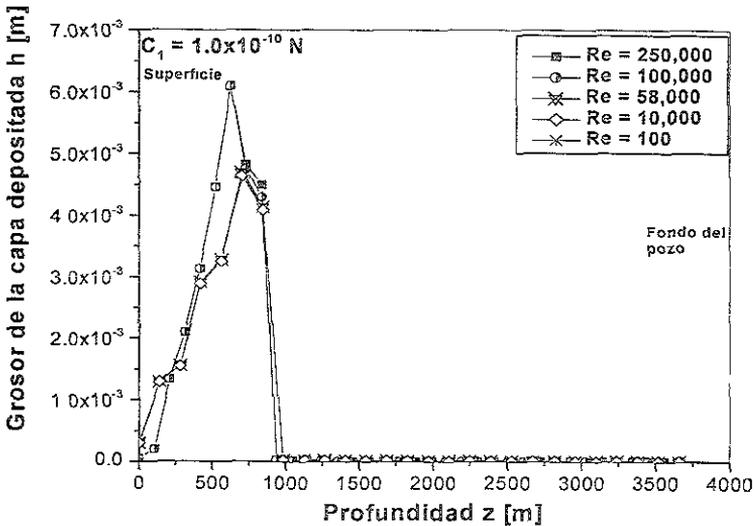


Fig.IV.24b Grosor de la capa de depósito como función de z para el valor de $C_1 = 1.0 \times 10^{-10} N$.

También es posible calcular el cambio en el grosor de la capa depositada como función del tiempo de simulación del flujo. Como se muestra en las figuras IV.25a y 25b, el ancho de esta capa depositada, se incrementa substancialmente para tiempos mayores a 100 días. La posición del pico en la dirección axial no cambia con el tiempo. En la figura IV.25a se presenta los resultados obtenidos para el valor de $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} N$ y en la figura IV.25b se presenta para $C_1 = 1.0 \times 10^{-10} N$.

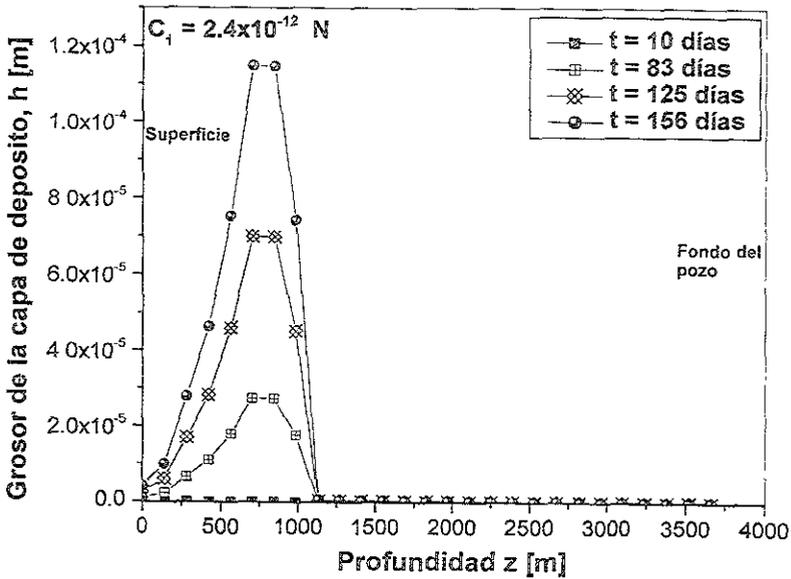


Fig. IV.25a Crecimiento de la capa depositada a lo largo de la tubería para diferentes tiempos de flujo y con $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} N$

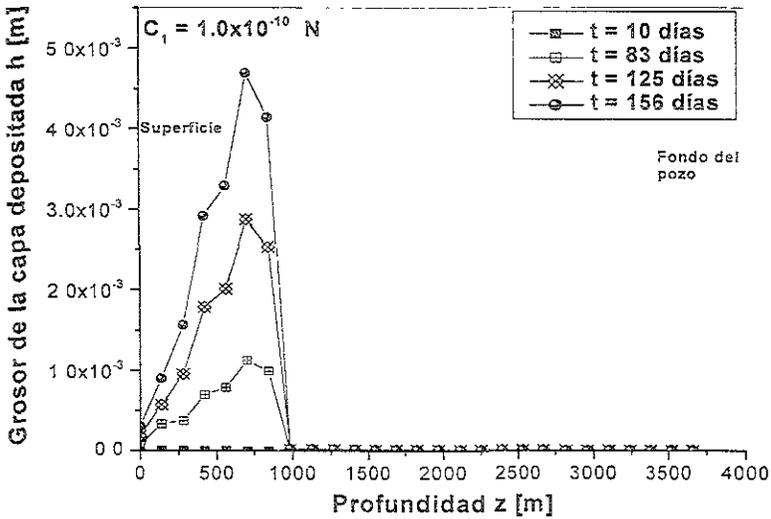


Fig. IV.25b Crecimiento de la capa depositada a lo largo de la tubería para diferentes tiempos de flujo y con $C_1 = 1.0 \times 10^{-10} N$.

En las figuras IV.26a y 26b se presentan la cantidad de masa depositada por cada componente que conforman la mezcla, como una función de la distancia axial a lo largo de la tubería. La composición de la mezcla se muestra en la tabla IV.3. Entre los nueve componentes que conforman la mezcla, los últimos cuatro con mayor peso molecular se depositan sobre la pared interna de la tubería. Después de 156 días de simular el flujo, los componentes $n-C_{38}$ y $n-C_{34}$ acumulan la mayor cantidad, mientras que los componentes $n-C_{40}$ y $n-C_{45}$ depositan en pequeñas cantidades.

Estas cantidades observadas de cada componente están controladas por el equilibrio termodinámico, además de que el peso molecular y la composición determinan la cantidad relativa de los componentes que depositan. Es importante notar que los picos correspondientes a cada componente están desplazados a lo

largo de la tubería. Hay una ligera tendencia de los componentes con mayor peso molecular a depositarse primero, a más grandes distancias desde la entrada.

En la figura IV.26a se presenta el comportamiento de la masa depositada por cada componente para el caso del valor de $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} \text{ N}$; en la figura 26b se presenta únicamente la comparación de la masa depositada total para el caso del valor de $C_1 = 1.0 \times 10^{-10} \text{ N}$.

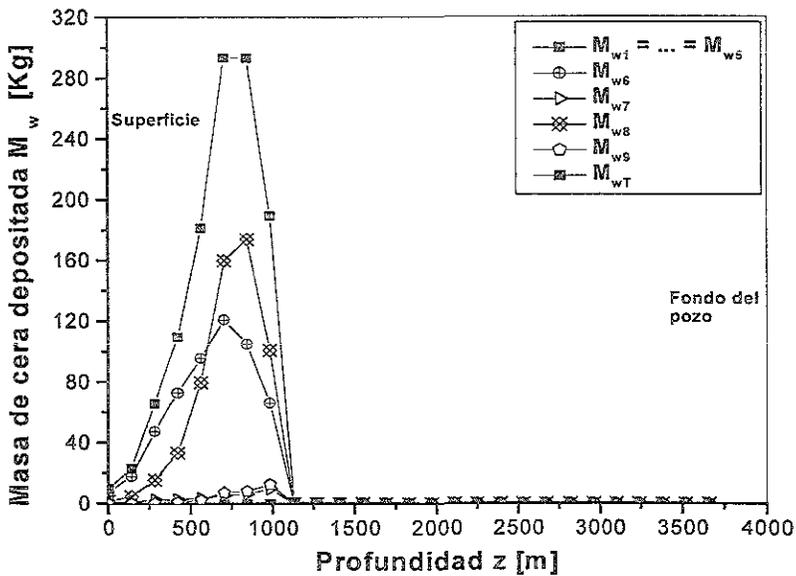


Fig. IV.26a Variación de la masa depositada por cada componente como función de la distancia axial para $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} \text{ N}$.

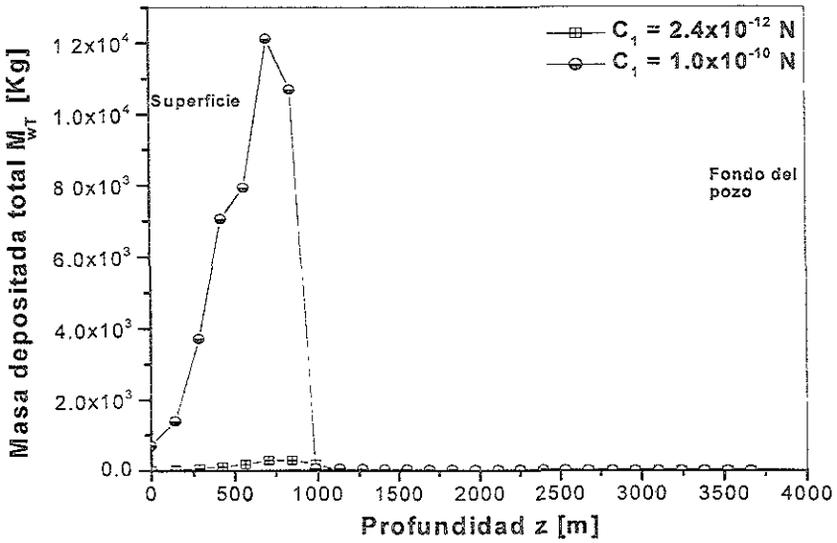


Fig. IV.26b Variación de la masa depositada total como función de la distancia axial para $C_1 = 1.0 \times 10^{-10} \text{ N}$.

La misma información se obtiene en las figuras IV.27a y 27b donde la cantidad de masa depositada por unidad de área se presenta para cada componente (IV.27a) y para la masa total (IV.27b) como función de la distancia axial desde el fondo hasta la superficie de la tubería.

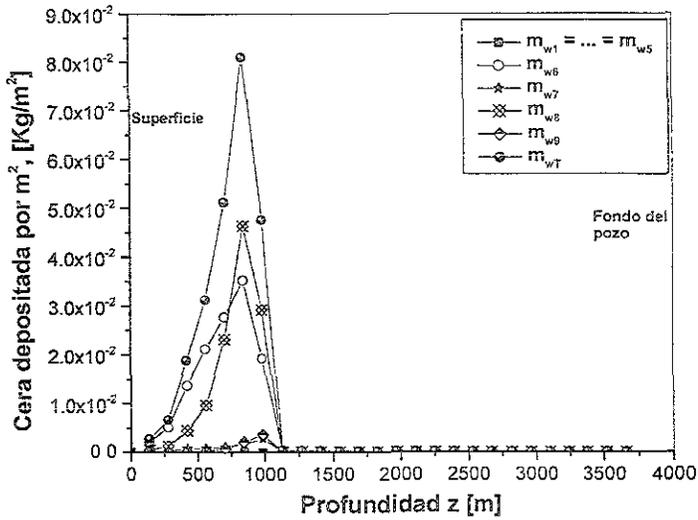


Fig. IV.27a Masa depositada por cada componente por unidad de superficie a lo largo de la tubería ($C_f = 2.4 \times 10^{-12} N$).

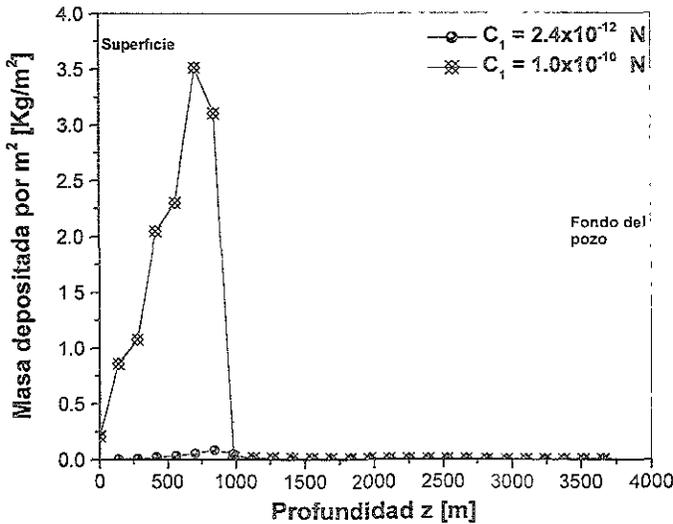


Fig. IV.27b Masa depositada por cada componente por unidad de superficie a lo largo de la tubería ($C_f = 1.0 \times 10^{-10} N$).

En la figura IV.28 se muestra el cambio del grosor de la capa de depósito como función de la constante de difusión a lo largo de la tubería. Se puede observar que a medida que se incrementa el valor de la constante, aumenta la cantidad de masa depositada en la capa. Estos cálculos se realizaron con un valor del número de Reynolds de $Re = 57,970$.

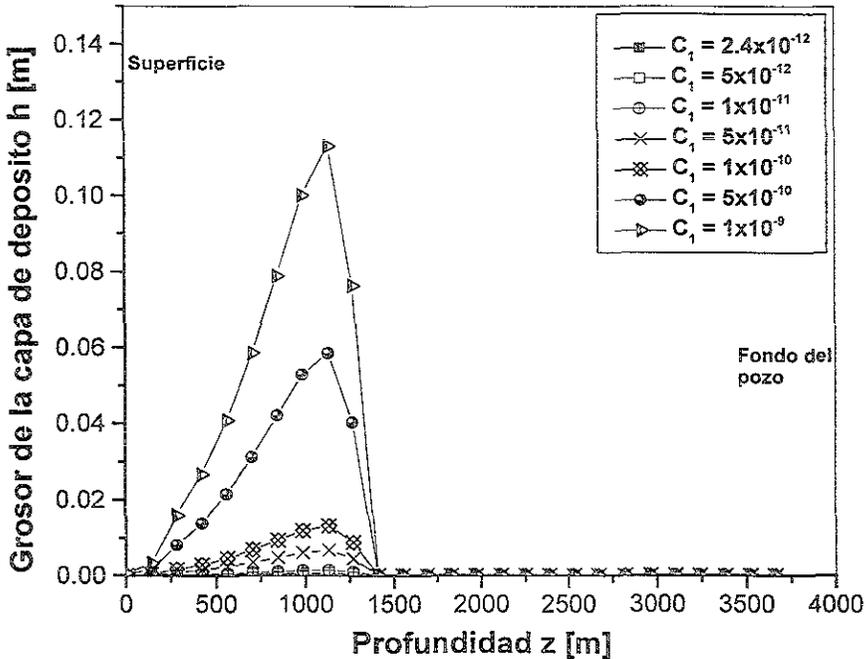


Fig. IV.28 Variación de la capa depositada como función de la constante de difusión a lo largo de la tubería.

Con el fin de completar el análisis anterior, en la figura IV.29 se presenta el comportamiento de la masa depositada total después de 156 días de simular el flujo como resultado de cambiar el valor del radio interno de la tubería. Se observa una dependencia prácticamente lineal entre la masa depositada y el radio de la tubería. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla IV.4. Este tipo de

comportamiento se observó para los tres sistemas estudiados, pero solamente se presentan los resultados para el sistema C.

Radio de la tubería (R_o), [m]	Masa depositada total (M_w), [Kg]
0.15	34.509×10^2
0.13	29.905×10^2
0.11	25.302×10^2
0.09	20.710×10^2
0.07	16.123×10^2
0.05	11.557×10^2
0.03	70.464×10^1
0.01	28.699×10^1

Tabla IV.4 Resultados obtenidos para la masa depositada total como función del radio de la tubería.

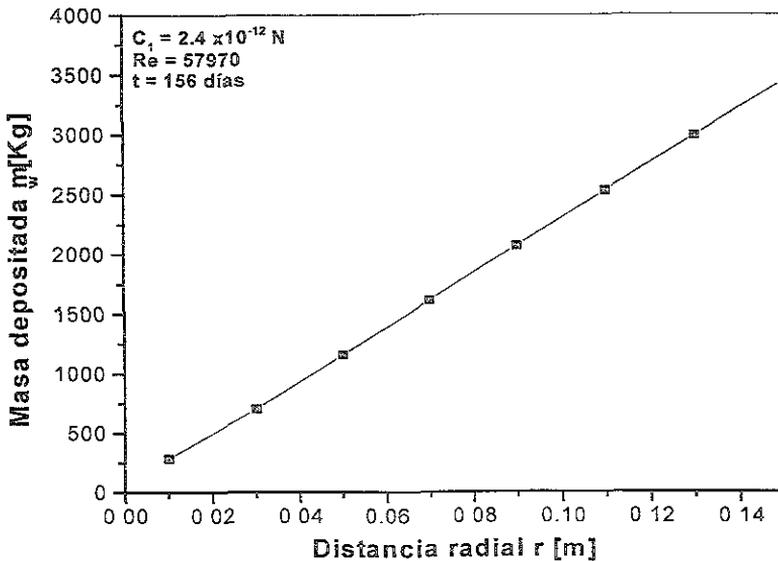


Fig. IV.29 Cambio de la masa depositada como función del radio de la tubería.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al estudiar el sistema D. Este sistema es similar al sistema C, la única diferencia se encuentra en la composición de la mezcla. Se ha variado esta última con el fin de observar el efecto que sobre la depositación de sólidos pueda tener la composición del fluido estudiado. La composición de la mezcla, así como los parámetros del sistema se muestran en la tabla IV.3b.

Para este sistema se consideran los mismos perfiles geotérmico y de presión que en el caso anterior (figuras IV.13 y IV.14). Las condiciones iniciales y de frontera también son las mismas. En la figura IV.30 se presenta el comportamiento de la fracción de sólido como función de la posición axial. En esta gráfica se puede observar el punto a lo largo de la tubería donde comienza la depositación de sólidos. Como en los casos anteriores, a medida que la mezcla líquida fluye a través de la tubería, desde el fondo hasta la superficie, el líquido se enfría y puede sobrepasar la envolvente de equilibrio sólido-líquido. Para este caso, la fracción peso de sólidos suspendidos en el líquido alcanza la frontera del equilibrio de fases sólido-líquido alrededor de los 386 m (más cerca de la superficie, que en el sistema C). A partir de ese punto, la fracción peso se incrementa rápidamente hasta la salida de la tubería, alcanzando un valor cercano al 3% en la superficie. Este crecimiento máximo es aproximadamente el 50% del valor alcanzado por el sistema C. Es decir, a medida que se disminuye la composición de los componentes más pesados, disminuye también la cantidad de sólidos precipitados.

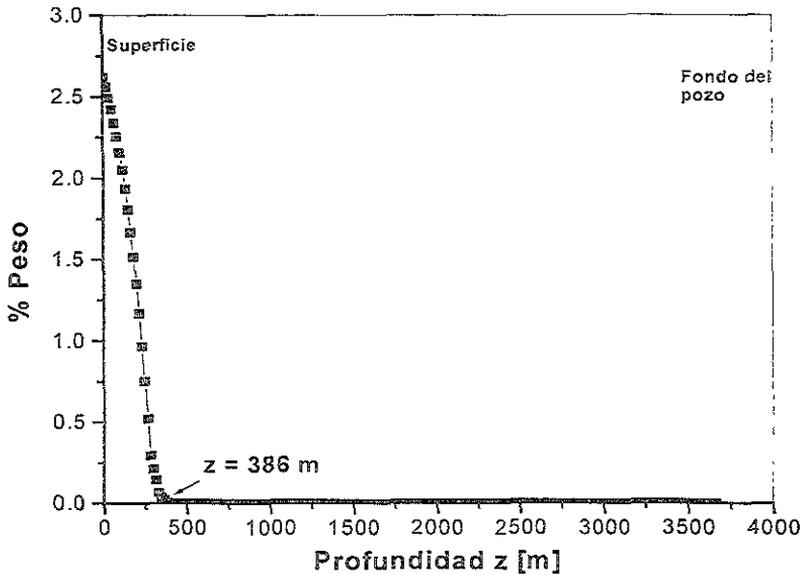


Fig. IV.30 Variación de la fracción de sólidos suspendidos en la mezcla después de 156 días de simular el flujo. Sistema D.

Otro aspecto importante que se puede observar al cambiar la composición de la mezcla es respecto a la posición del máximo observado en el comportamiento del grosor de la capa de depósito. En la figura IV.31 se muestra este comportamiento como función de la posición axial y para diferentes tiempos, alcanzando los 156 días de simular el transporte del fluido a través de la tubería. La posición del máximo se ha recorrido hasta aproximadamente los 333 m antes de la superficie. En el caso del sistema C, la posición de este máximo se localizaba alrededor de los 800 m, es decir una diferencia del 40% entre ambos sistemas. Después de los 156 días de que la mezcla fluye, el valor del máximo también es diferente. Para el sistema C, este valor alcanza alrededor del 1.1×10^{-4} m, mientras que el sistema D alcanza los 1.7×10^{-5} m, es decir el grosor de la capa de depósito en este último sistema presenta una disminución de hasta el 15% con respecto al sistema C.

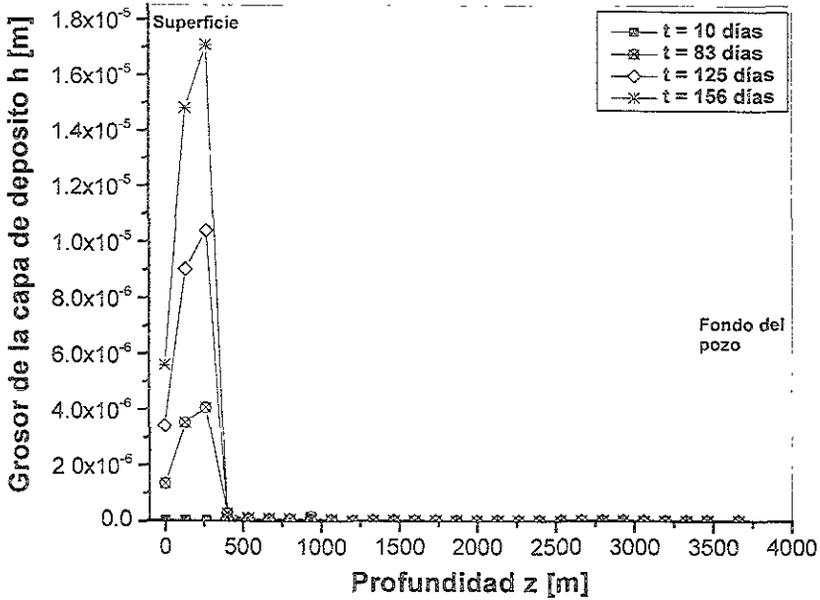


Fig. IV.31 Grosor de la capa de depósito como función de la posición. En este caso se tienen los valores de $Re = 57,970$ y $C_1 = 2.4 \times 10^{-12} N$.

Finalmente, en la figura IV.32, se presenta el comportamiento de la masa depositada a lo largo de la tubería para dos valores diferentes de la constante de difusión (C_1). Se puede observar un comportamiento semejante al presentado en la gráfica IV.26b; la tasa de depositación se incrementa al incrementar el valor de la constante. Los resultados se presentan después de 156 días de simular el flujo de la mezcla y utilizando el valor del número de Reynolds $Re = 57,970$.

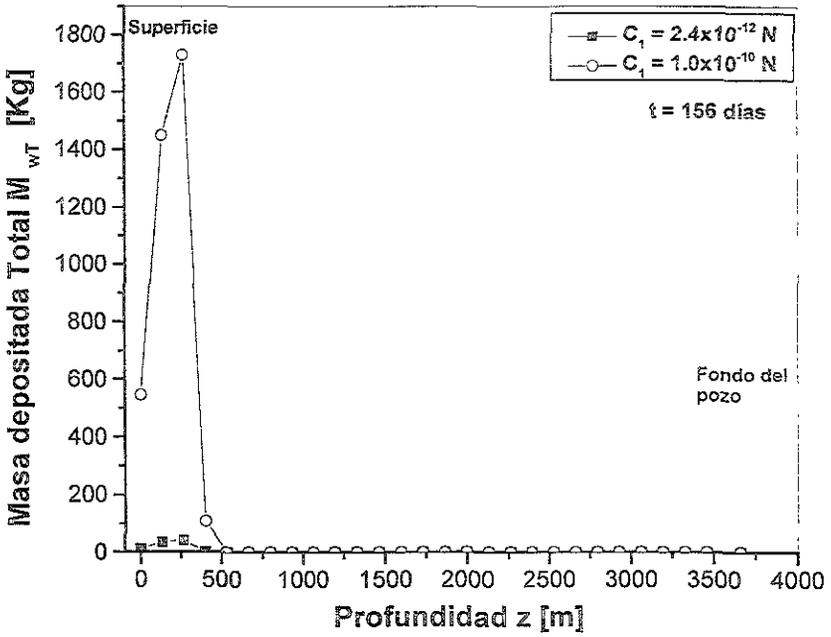


Fig. IV.31 Tasa de deposición como función de la distancia axial para dos valores diferentes de la constante C_1 .

CONCLUSIONES

Conclusiones

En este trabajo de investigación se ha desarrollado un modelo en dos dimensiones con el que se predice el fenómeno de la depositación de ceras en mezclas de petróleo que son transportadas en tuberías. Con el modelo propuesto se han logrado reproducir en forma satisfactoria, el perfil radial de temperatura, el número de moles en fase líquida como función de la temperatura y el perfil de la masa depositada a lo largo de la tubería que aparecen como resultado del modelo propuesto por Svendsen (1993).

Se han introducido nuevos aspectos no tomados en cuenta por Svendsen como son el modelo termodinámico de equilibrio propuesto por Lira-Galeana et al. (1996), la dependencia de la presión en la formación de las fracciones sólidas, la incorporación de datos de campo para proponer perfiles de presión y temperatura geotérmicos. Con estas incorporaciones, la depositación de ceras ha sido modelada considerando una mezcla binaria en equilibrio líquido-sólido bajo condiciones de flujo tipo parabólico y tapón. Los datos de campo de temperatura y presión son tomados en cuenta en los cálculos de la difusión radial. Los resultados obtenidos muestran que la capa de depósito está formada principalmente por el componente más pesado de la mezcla. Ésta se calcula también como una función del tiempo y la distancia desde la entrada. Las diferencias cualitativas con respecto a la magnitud del flux de masa radial, tasa de depositación de sólidos y masa depositada como una función de la distancia desde la entrada y el tiempo se presentan para los flujos parabólicos y tapón.

Se ha considerado también una extensión del modelo para incorporar un comportamiento completamente nonewtoniano donde la viscosidad se considera como una función de la velocidad de corte y la composición de la mezcla.

Los resultados presentados para la depositación de ceras en pozos productores de petróleo indican que la depositación ocurre principalmente debido a la difusión de masa radial, conducida por un gradiente de concentración inducido a su vez por un gradiente de temperatura. Es decir, se ha supuesto que dentro del marco de la termodinámica reversible, el equilibrio sólido-líquido del sistema multicomponente se mantiene puesto que el flujo macroscópico no altera el diagrama de fases del aceite modelo bajo estudio (situación que no es cierta si se considerará la termodinámica irreversible). El modelo supone que las moléculas que se difunden a la pared se depositan y forman una capa de ceras, la cual no es removida por las fuerzas de corte.

La distribución de la temperatura de la tubería en las coordenadas radial y axial, depende del perfil de velocidad el cual es por sí mismo una función de las propiedades reológicas del fluido. El flux de masa para cada especie es una función del equilibrio termodinámico y del gradiente de temperatura, y éste depende fuertemente de la constante de difusión (C_i). Se han identificado dos parámetros que influyen profundamente la tasa de la masa depositada, estos parámetros son el número de Reynolds y el número de Peclet de masa. La contribución de la inercia del flujo a través del número

de Reynolds es importante en la región de flujo laminar, como se muestra en la figura IV.22 (C4). No se encontró un incremento significativo en la depositación de sólidos en la región de flujo turbulento.

Por otro lado, el efecto del número de Peclet de masa sobre la cantidad de depositación a través de la constante de difusión promedio es muy importante, y determina fuertemente la magnitud del flux de masa radial. La constante de difusión radial fue sugerida por Burger et al. (1981), pero se sabe que la constante de proporcionalidad C_7 no se determina fácilmente en forma experimental. Ribeiro et al, (1997) también asignaron diferentes valores a esta constante, dentro del intervalo explorado en el presente trabajo. Ellos también encontraron una dependencia substancial de la masa depositada y el grosor de la capa depositada sobre el valor de esta constante.

La predicción en el incremento en el grosor de la capa de depósito como una función del tiempo que se muestra en las figuras IV.25a y 25b, ilustran que el máximo en el grosor de la capa aparece en una posición axial específica, la cual está definida como la posición donde la temperatura del fluido alcanza la TFC. Ésta predicción ha sido verificada por Elphinstone et al. (1999) en un modelo en el cual trata el problema de la depositación de ceras utilizando flujo multifásico. Por consiguiente, la localización axial del umbral de formación de ceras ("onset" de precipitación) está controlada completamente por el equilibrio termodinámico. Este resultado se deriva del hecho de que el equilibrio de fases del sistema no se modifica por la presencia del flujo, es

decir, el equilibrio termodinámico se alcanza en una escala de tiempo más pequeña que la escala de tiempo característica del flujo (el cual para este caso particular es del orden de 3 s). Aunque tal modificación al equilibrio termodinámico inducida por flujo puede ser real, las desviaciones del equilibrio inducidas por el flujo dentro de un marco de la termodinámica irreversible, no se consideran en el presente trabajo.

En una mezcla multicomponente en equilibrio, las relaciones de la termodinámica de equilibrio se mantienen para cada componente. Por lo tanto es posible que diferentes fracciones se puedan adherir a la pared en diferentes posiciones a lo largo de la tubería (ver figuras IV.26a, IV.26b, IV.27a y IV.27b), las cuales en promedio se podrán fusionar en un pico ancho tal como se muestra en las figuras IV.25a y 25b.

Por otro lado, el efecto que sobre la tasa de depositación tiene la composición de la mezcla es preponderante, como se puede observar en la figura IV.30, en donde se presenta el comportamiento de la fracción de sólido como función de la posición axial. En esta gráfica se puede observar que la fracción peso de sólidos suspendidos en el líquido alcanza la frontera del equilibrio de fases sólido-líquido alrededor de los 386 m (más cerca de la superficie, que en el sistema C). A partir de ese punto, la fracción peso se incrementa rápidamente hasta la salida de la tubería, alcanzando un valor cercano al 3% en la superficie. Este crecimiento máximo es aproximadamente el 50% del valor alcanzado por el sistema C. Es decir, a

medida que se disminuye la composición de los componentes más pesados, disminuye también la cantidad de sólidos precipitados.

Otro aspecto importante que se puede observar al cambiar la composición de la mezcla es respecto a la posición del máximo observado en el comportamiento del grosor de la capa de depósito. En la figura IV.31 se muestra este comportamiento como función de la posición axial y para diferentes tiempos, alcanzando los 156 días de simular el transporte del fluido a través de la tubería. La posición del máximo se ha recorrido hasta aproximadamente los 333 m antes de la superficie. En el caso del sistema C, la posición de este máximo se localizaba alrededor de los 800 m, es decir una diferencia del 40% entre ambos sistemas. Después de los 156 días de que la mezcla fluye, el valor del máximo también es diferente. Para el sistema C, este valor alcanza alrededor del 1.1×10^{-4} m, mientras que el sistema D alcanza los 1.7×10^{-5} m, es decir el grosor de la capa de depósito en el sistema D presenta una disminución de hasta el 15% con respecto al sistema C.

Resumiendo, entre todos los posibles mecanismos, identificados por diferentes investigadores, utilizados para describir la depositación de ceras, como por ejemplo la dispersión de corte, la difusión browniana y la difusión molecular, este último es el que se ha demostrado ser el mecanismo dominante. En este trabajo, se ha investigado la difusión molecular inducida por un gradiente de temperatura a través de la subcapa laminar en flujos rápidos. Se han presentado diversas predicciones utilizando un modelo que

incorpora un comportamiento completamente newtoniano con un modelo reológico donde la viscosidad tiene una fuerte dependencia de la velocidad de corte y la composición de la mezcla en un sistema bifásico (líquido-sólido) multicomponente.

Entre las limitaciones que presenta el presente trabajo de investigación es el hecho de que no se considera la fase gaseosa. Esto debido a la gran complejidad que representa el trabajar con sistemas multicomponentes con flujo multifásico (líquido-sólido-vapor). El modelo de equilibrio de fases utilizado (Lira-Galeana et al., 1996), sí considera la fase gas, pero en el modelo hidrodinámico, no se acopló el sistema de ecuaciones de transporte necesarias para describir el movimiento de la mezcla multifásica.

Sin embargo, se ha estado trabajando en la incorporación de las ecuaciones de transporte necesarias. Es decir, se está trabajando en el desarrollo de una expresión para determinar el gradiente de presión a lo largo de la tubería, considerando la fase gaseosa de la forma:

$$\frac{dP}{dx} = \left(\frac{dP}{dx}\right)_f + \left(\frac{dP}{dx}\right)_g + \left(\frac{dP}{dx}\right)_{aw} + \left(\frac{dP}{dx}\right)_{at} \quad (I)$$

donde $\left(\frac{dP}{dx}\right)_f$ es el gradiente de presión debido a la fricción con la pared;

$\left(\frac{dP}{dx}\right)_g$ es el gradiente de presión debido a la gravedad; $\left(\frac{dP}{dx}\right)_{aw}$ es el

gradiente de presión causado por la entrada y salida en la tubería; y $\left(\frac{dP}{dx}\right)_{ab}$ es el gradiente de presión de aceleración debido a la expansión del fluido (Liang-Biao y Aziz, 2000). Una vez desarrollada una expresión de la forma (I), se podrá introducir en el modelo propuesto con el fin de calcular las correcciones a la caída de presión debido a la presencia de la fase vapor. De esta forma se podrá tener un modelo más realista sobre el fenómeno de la depositación.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- ▶ Altamirano et al., 1986, Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo, pp. 18-32
- ▶ Aziz, K., Govier, G.W., and M. Fogarasi, 1972 "Pressure Drop in Wells Production Oil and Gas", J. of Can. Pet. Tech., July-September.
- ▶ Bailey, D.G., 1975 "Migration of Disks in Couette Flow and Application to Blood Oxygenator Design", Mech. Eng. Thesis, Massachusetts Inst. Of Tech., Cambridge, Ma.
- ▶ Barry, E.G., 1971 "Pumping Non-Newtonian Waxy Crude Oils", J. of Inst. of Petroleum, 57, pp. 74-85
- ▶ Baxendall, P.B., and R. Thomas 1961 "The Calculation of Pressure Gradients in High Rate Flowing Wells", JPT., October
- ▶ Beggs, H.D., and J.P. Brill, 1957 "An Experimental Study of two-Phase Flow of Air-Water Mixtures. Part 1", Can. J. of Chem. Eng., vol. 35, pp. 58.
- ▶ Bendiksen, K.H., et al., 1991 "The Dynamic of Two-Fluid Model OLGA; Theory and Application", SPEPE, May, 171-180. Trans AIME, 291.
- ▶ Bern, P.A., Withers, Y.R., and R.J.R., Cairns, 1980 "Wax Deposition in Crude Oil Pipeline", European Offshore Petroleum Conference & Exhibition, London Oct. 21-24.
- ▶ Bird, et al., 1987 "Fenómenos de Transporte" ed. Repla S.A., Cap. 1-9
- ▶ Bjorn, C. L., and R.B. Bird 1956 "The Graetz-Nusselt Problem for a Power-law Non-Newtonian Fluid" Chem. Eng. Sci., vol. 6, pp. 35-41
- ▶ Brill, J.P, and S.J. Anrachakaran, 1992 "State of Art in Multiphase Flow", JPT, 538-541.
- ▶ Brown, K., 1984 "The Technology of Artificial Lift Methods", vol. 2, cap. I, ed. Petroleum Publishing Co.
- ▶ Brown T.S., Niesen V.G., Erickson D.D. 1993 "Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition" SPE paper 26548 p. 353

-
- ▼ Burger, E.D., Perkins, T.K., Striegler J.H. 1981 "Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline", J. Of Petroleum Technology, 1075-1086.
 - ▼ Carnahan, B., 1984 "Applied Numerical Methods", ed. John Wiley & Sons Inc., New York, cap. 7.
 - ▼ Casson, N., 1957, Br. Soc. Rhel. September.
 - ▼ Chavez-Alcaraz, J.L. y Lory-Mendoza, A., 1991 "Estudio Sobre la Deposición del Material Orgánico en Instalaciones de Producción del Area Marina de Campeche". Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XXIII, Enero-Marzo.
 - ▼ Chierici, G.L., Ciucci, G.M. and Fogarasi, M., 1973 "Two-phase Flow in Oil Wells, Prediction of Pressure Drop", SPE 4316, 2nd Annual European Meeting, April 2-3.
 - ▼ Cosultchi, M.A., Leon, C., Perez-Ortiz, J.A., Muñoz-Herrera, A. and C. Lira-Galeana 1997 "Characterizing Organic Deposits from Mexican Oil Fluids", presented at the 2nd SPE-ISCOP Congress, Rio de Janeiro, Brazil, Sept.
 - ▼ Dorset, D.L., 1990. "Chain Length and the Cosolubility of n-Paraffins in the Solid-State". Macromolecules, vol. 23, p.623.
 - ▼ Dukler, A.E and Hubbard, M.G., 1975. "A model for Gas-Liquid Slug Flow in Horizontal and near Horizontal Tubes". Ind. Eng. Chem. Fund. 14, 337-347.
 - ▼ Duns, H., and N.C.J. Ros, 1963. "Vertical Flow of Gas and Liquid Mixtures in Wells". 6th.
 - ▼ Eaton, P.E., and Weeter, G.Y., 1976 "Paraffin Deposition in Flow Lines", Paper No. 76-CSME/CSCHE-22 presented at the 16th Natl. Heat Transfer Cong., St. Louis, August.
 - ▼ Eckestein, E.C., 1975 "Particle Migration in a Linear Shear Flow", PhD. Thesis, Massachusetts Inst. Of Tech., Cambridge, Ma
 - ▼ Elphingstone, G.M., Greenhill, K.L. and J.J.C. Hsu. 1999 "Modelling multiphase wax deposition", Jour. Energy Resour. Tech. 121, 81-85.
 - ▼ Elsharkawy, A.M., Al-Sahhaf, T.A., and M.A. Fahim, 2000 "Wax Deposition from Middle East Crudes", Fuel, vol. 79, p. 1047-1055.
 - ▼ Escobedo J., Mansoori G.A. 1992 "Heavy Organic Deposition and Plugging of wells (Analysis of Mexico's Experience" SPE paper 23696 p. 349.

-
- ▶ Fancher, F.H., and K.E. Brown, 1963 "Petroleum of Pressure Gradients for Multiphase Flow in Tubing", SPE J., March.
 - ▶ Ferworn, K.A., Hammami, M y Rawluk, M. 1997 "Modeling Asphaltene Precipitation with Comprehensive Crude Oil Characterization and Vapor-Liquid-Solid Phase Behavior Data" Paper 14 presented at ISCO'97, Rio de Janeiro, Brazil, Ago 31- Sep 3.
 - ▶ Firoozabadi A. 1999 "Thermodynamics of Hydrocarbons Reservoirs" ed. McGraw-Hill, New York, Cap. 5
 - ▶ García Hernández, F. 1989 "Estudio sobre el Control de la Deposición Orgánica en pozos del Area Cretácica Chiapas-Tabasco (un método correctivo)" Ing. Petrolera, Julio p. 39
 - ▶ Goldman, M.S. and C.C. Nathan 1957 "Prevention of Paraffin Deposition and Plugging". U.S. Patent No. 2 817 635, Dec 24.
 - ▶ Gould, T.L., Tek, M.R., and Katz, D.L., 1974 "Two-phase Flow Through Vertical, Inclined or Curve Pipe", JPT, Agust.
 - ▶ Gould, T.L., 1979 "Compositional Two-phase Flow in Pipelines", J. of Petroleum Tech., March, p. 373-384.
 - ▶ Guzman, O., Dominguez, E.J.M. y E.J.L., García, 1985 "Estudio Termogravimétrico de un Asfalteno." Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XVII (3), Julio-Agosto
 - ▶ Hagerdon, A.R., and K.E. Brown, 1965 "Experimental Study of Pressure Gradients Occurring During Continuous two-Phase Flow in Small Diameter Vertical Conduits", JPT., April.
 - ▶ Hansen J.H., Fredenslund A., Pedersen K.S., Ronningsen H.P. 1977 "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils" AIChE, v. 34, No. 12, p. 1937.
 - ▶ Hansen et al., 1988 "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils" AIChE J., 34(12), p. 1937.
 - ▶ Hansen, A.B., Larsen, E., Pedersen, W.B., Nielsen, A.B. and H.P. Ronningsen 1991 "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3 Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry", Energy & Fuels, vol. 5, p 914
 - ▶ Hammami, M., Ferworn, K.A., and Nighswander, J. 1995 "Review of Experimental Techniques for the Measurement of Petroleum Solid Deposition" Presented at the ISCO'95, Nov 26-29, Rio de Janeiro, Brazil.

-
- ▼ Herschel, H., and R., Bulkley, **1926**, Proc. Am. Soc. Test. Mater. 26 (II), p. 621-633.
 - ▼ Hoffman, K. A., **1989** "Computational Fluid Dynamics for Engineerings" ed. Eng. Education System, Austin, Texas, ISBN 0-9623731-4-1.
 - ▼ Holder, G.A. and Winkler, J., **1965** "Wax Crystallization from Distillate Fuels" Part. 1, Inst. Of Petr., vol. 51, p. 499, July.
 - ▼ Hsu, J.J.C. and M.M. Santamaria **1994** "Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions", SPE 28480, 179-192.
 - ▼ Hsu, J.J.C., and J.P. Brubaker **1995** "Wax Deposition Measurements and Scale-up Modeling for Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions", SPE 29976, 241-250.
 - ▼ Huaunquan P., Firoozabadi A, Fotland P., Hydro N., **1996** "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation. Experimental and Model" SPE paper 36740.
 - ▼ Hunt, E. B. **1962** "Laboratory Study of Parafin Deposition", J. Petr. Tech., November, pp.1259-1269.
 - ▼ Informe interno de actividades STDP-PEP (Subdirección de Tecnología y Desarrollo Profesional, PEMEX Exploración y Producción). **1999**
 - ▼ Katz, D.L. and K.E. Bew **1945** "Nature of Asphaltic substances" I&EC, v. 37, No. 2, p. 195.
 - ▼ Kawanaka, S., S.J. Park, Mansoori, G.A. **1987** "Organic Deposition From Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique" SPE Reservoir eng., May, p.185.
 - ▼ Kootz , J.A., and J.G. Speight, **1975** "Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes" Fuel, v.54 July, p. 179.
 - ▼ Leal, L.G., **1992** "Laminar Flow and Convective Transport Processes", ed. Butterworth-Heinemann, cap 11
 - ▼ Leontaritis, K.J., and G.A. Mansoori, **1987** "Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic-Colloidal Model" SPE 16258.Prs. at SPE International Symposium, San antonio, Tx, Feb 4-6.
 - ▼ Leontaritis K J. **1996** "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes" Fuel Science and Tech. v. 14, No 1 & 2, p. 13.

-
- ▼ Liang-Biao, O., and K. Aziz 2000 "A Homogeneous Model for Gas-Reliquid Flow in Horizontal Wells" *J. of Petro. Sci. and Eng.*, 27, 119-128
 - ▼ Lichaa, P.M. and L. Herrera, 1975 "Electrical and Other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition" SPE paper 5304 Pres. at SPE Intl. Symp. on Oilfield Chemistry, Dallas, Tx, Jan 16-17.
 - ▼ Lindeloff, N. 1999 "Formation of Solid Phases in Hydrocarbon Mixtures", PhD. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, chapter II, 4-6.
 - ▼ Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A. and J.M. Prausnitz 1996 "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 1, 239-248.
 - ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A 1997. Reporte interno proyecto IMP: "Análisis del Comportamiento de la Deposición Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, PEP-Región Marina Suroeste".
 - ▼ Lira-Galeana, C. and A. Hammami, 1998a "Wax Precipitation from Petroleum Fluids. A Review", in: *Asphaltenes and Asphalts II*, T.F. Yen and G. Chilingarian (Eds.), Chapter II., Elsevier Science Publishers, Holland (in press). *Chapter co-Author*.
 - ▼ Lira-Galeana, C., Strausz, O.P. and T.F. Yen, 1998b *Asphaltenes and Asphalts III*, Elsevier Science Publishers, Holland (in Review). *Book co-Editor*.
 - ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A. 1998c. Reporte interno proyecto IMP: "Estudio Termodinámico de Mezclas Nitrogeno-Aceite para el Complejo Cantarel".
 - ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A. 1998d. Reporte interno proyecto IMP: "Estudio de Precipitación de Asfaltenos en Pozos del Campo Artesa, Región Sur".
 - ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A., Ríos-Reyes, A. 1998e. Reporte interno proyecto IMP: "Estudio del Comportamiento de Fases PVT y Miscibilidad Composicional en el Yacimiento Jujo-Tecominoacan".

- ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A., Ríos-Reyes, A. **1999a**. Reporte interno proyecto IMP. "Comportamiento de Inhibidores de Depositación Orgánica en Aceites Crudos del Activo Bellota-Chinchorro a condiciones de Yacimiento".
- ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Buenrostro-Gonzalez, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Aquino-Olivo, M.A., Ríos-Reyes, A. **1999b**. Reporte interno proyecto CODICID: "Prueba de Inhibidores de Depositación Orgánica en Muestras de Aceites Vivas a Condiciones de Yacimiento".
- ▼ Lira-Galeana, C., Ramírez-Jaramillo, E., Mendoza-de la Cruz, J.L., Ríos-Reyes, A. **2000**. Reporte interno proyecto IMP: "Transferencia de Tecnología y Precipitación de Asfaltenos en Pozos Petroleros".
- ▼ Madsen, H.E.L., and R. Boistelle. **1976** "Solubility of LongChain n-Paraffins in Pentane and Heptane", J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 72, p 1078
- ▼ Madsen, H.E.L., and R. Boistelle. **1979** "Solubility of Octacosane and Hexatriacontane in Different n-Alkane Solvents", J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 75, p 1254
- ▼ Majeed A., Bringedal B., Overa S. **1990** "Model Calculates Wax deposition For N. Sea Oils", Oil & Gas Journal, June 18, p. 63.
- ▼ Mieulet, P. and M. Peinado, **1965** "Prevention of Paraffin Deposition in the Champ De Chailly-EN-Bierre Field" Bull. 11804, French Pet. Inst., June.
- ▼ Monroy-Loperena, R. and C. Lira-Galeana, **2001** "Phase Equilibrium Calculations in a Class of Multiphase Systems" , bajo refereo en la revista Ind. & Eng. Chem. Research
- ▼ Murgich et al , **1996**, Energy and Fuel, vol. 10
- ▼ Notter, R.H., and C.A. Sleichter, **1975** "Diffusivity Ratios in Fully Developed Turbulent Pipe Flow", AIChE J., (Jan), 21, No. 1, p. 169-170
- ▼ Orkiszewski, J., **1967** "Predicting two-Phase Pressure Drops in Vertical Pipes", JPT., June.
- ▼ Pacheco-Sanchez, J.H. y Mansoori, G.A., **1997** "In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents." SPE 38966, presented at the Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, in Rio de Janerio, Brazil, 30 August-3 September.

-
- ▼ Pan, H., Firoozabadi, A, and P. Fotland, **1997b** "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation : Experimental Data and Model Results" SPE Prod. and Fac., p. 250. Nov.
 - ▼ Pan, H., and A. Firoozabadi, **1998** "Complex Multiphase Equilibrium Calculations by Direct Minimization of Gibbs Free Energy Using Simulated Annealing" SPE Res. Eng., p. 36, Feb.
 - ▼ Pedersen K.S., Fredenslund, Aa., Christensen, P.L., and P. Thomassen, **1984** Chem. Eng. Sci., 39, p. 1011-1016.
 - ▼ Pedersen K.S., Fredenslund, Aa., **1987** Chem. Eng. Sci., 42, p. 182-186.
 - ▼ Pedersen K.S., and P. Skovborg, **1991** "Wax Precipitation from North sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling" Energy & Fuels, v. 5, p. 908-913
 - ▼ Pedersen, K.S. and H.P. Ronningsen **2000** "Effect of precipitated wax on viscosity-A model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils", Energy and Fuels 14, 43-51.
 - ▼ Peng, D.Y., and D.B. Robinson **1976** "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fund., vol. 5, p. 59.
 - ▼ Poettmann, F.H., and P.G., Carpenter, **1952** "The Multiphase Flow of Gas, Oil and Water Through Vertical Flow Strings with Application to the Desing of Gas Lift Installations", Drill and Prod. Fac., API.
 - ▼ Prausnitz, J.M., Lichenthaler, R.N., and E.G. Azevedo, **1986** "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", ed. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, cap. 9
 - ▼ Ramirez-Díaz, G., **1984** "Diseño de Tuberías de Producción", Tesis de Licenciatura., Fac. de Ingeniería-UNAM
 - ▼ Ramirez-Jaramillo, E., Lira-Galeana, C and O. Manero, **2001a** "Numerical Simulation of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems", Petroleum Science and Tech., 19(1&2), 143-156.
 - ▼ Ramirez-Jaramillo, E., Lira-Galeana, C. and O. Manero, **2001b** "Numerical Model for Wax Deposition in Oil Wells", Petroleum Science and Tech., 19(5&6), 587-608.
 - ▼ Reyes-Reza, PG. and I.M. Méndez-López, **1999** "Kanaab-101 Well. A Downhole Application of Magnetic Fluid Conditioners (MFC'S) Offshore Mexico". IS COP'99, Nov 13-17, Huatulco Oax., Mexico.

-
- ▼ Ribeiro, F. S., Souza Mendez, P.R., Braga, S. L. 1997 "Obstruction of Pipelines Due to Paraffin Deposition During the Flow of Crude Oils". *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1-10.
 - ▼ Richardson, E.G., 1933, *Kolloid-Z*, 65 (1), p. 32-37.
 - ▼ Ronningsen H.P. and Bjorndal B. 1991 "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties" *Energy & Fuels*, No. 5, p. 895.
 - ▼ Rygg, O.B., Rydahl, A.K., and H.P. Ronningsen 1998 "Wax Deposition in Offshore Pipeline Systems" BHR Group, Multiphase Technology
 - ▼ Schenk, J., and Van Laar, J. 1958 "Heat Transfer in Non-Newtonian Laminar Flow in Tubes" *Appl. Sci. Res.*, Section A, No 7, pp. 449-462
 - ▼ Simkin, E.M., A.I., Sergeer and A.B. Skeinmann, 1967 "Experimental Studies of Operating Characteristics of a Downhole Electric Heater" *Neft. Khoz.*, No. 6, June, p.39
 - ▼ Snyder, R.G., Goh, M.C., Srivatsavoy, V.J.P., Strauss, H.L., and D.L. Dorset 1992 "Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains Binary n-Alkane Solid solutions by Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, vol. 96, p.10008
 - ▼ Snyder, R.G., Conti, H.L., Strauss, H.L., and D.L. Dorset 1993 "Thermally-Induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkane Crystals", *J. Phys. Chem.*, vol. 97, p.7342
 - ▼ Snyder, R.G., Srivatsavoy, V.J.P., Cates, H.L., Strauss, H.L., White, J.W., and D.L. Dorset 1994 "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on Microphase Separation in Unstable Crystalline Mixtures of Binary n-Alkanes", *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p.674
 - ▼ Speight J.G. 1999 "The Chemistry and Technology of Petroleum" ed. Marcel Dekker, U.S.A., Part. II
 - ▼ Svendsen J.A. 1993 "Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline systems" *AIChE*, v. 39, No. 8, p 1377
 - ▼ Taitel, Y. and Dukler, A. E., 1976 "A model for Predicting Flow Regime Transitions in Horizontal Gas-Flow in Flow", *AIChE J.* 22 No. 1, 47-55.
 - ▼ Taitel, Y., Shoam, O., and J. Brill 1980 "Transient Two-phase Flow in Low Velocity Hilly Terrain Pipelines", *Int. J. Multiphase Flow*, 16 No. 1, 69-77

-
- ▼ Tannehill, J.C., Anderson, D.A., and R.H. Pletcher **1997** "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer", ed. Taylor & Francis, cap. 7
 - ▼ Tuttle, R., **1983** "High Pour Point and Asphaltic Crude Oils and Condesates" J. Petr. Tech., June.
 - ▼ Villadsen, J., and M.L. Michelsen, **1974** "Solution of Diferential Equations by Polinomial Approximation. Ed. Prentice Hall.
 - ▼ Wardhaugh, L.T., D.V. Boger. **1991** "Flow Characterization of Waxy Crude Oils: Application to Pipeline Design", AIChE J., 37(6), 871.
 - ▼ Wardhaugh, L.T., Boger, D.V. and S.P Tonner, **1988** "Rheology of waxy crude oils", SPE 17625, 803-810.
 - ▼ Weingarten J.S., Euchner J.A. **1988** "Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition" SPE Production Engineering, p. 121.
 - ▼ Werner, A., De Hemptinne, J.C., Behar, F., Behar, E., C. Boned. **1998** "A New Viscosity Model for Petroleum Fluids with High Asphaltenes Content", Fluid Phase Eq., 147, 319-341.
 - ▼ Wilkinson, W.L., **1960** "Non-Newtonian Fluids", ed. Pergamon Press, London, cap. 3.
 - ▼ Won K.W **1989** "Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures", Fluid Phase Equilibria, v. 53, p. 377.
 - ▼ Wright, J.C., **1951** "Paraffin Prevention and Removal in Wells in Southeastern Ohio", Drill. And Prod. Prac., API
 - ▼ Yen et al., **1961**, Anal. Chem., vol.11, No 330
 - ▼ Zajac et al., **1994**, Scanning Microscopy, vol.8, No. 3, pp 463-470.
 - ▼ Zapata-Gonzalez, C., C. Lira-Galeana, C. Firó-Reyes, Lucero-Aranda, F., y García-Hernández, F. **1999** "Metodología para la predicción y Control de la Deposición de Asfgaitenos en Pozos" Ingeniería Petrolera, vol. 38, No. 1, p.58.

ANEXO I

ANEXO I

Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo.

Es posible obtener una solución analítica para $\frac{\partial T}{\partial r}$ bajo la suposición de un sistema en estado estacionario en el caso de un flujo tapón. Sin embargo, debido a que R_w disminuye con el tiempo, también lo hará w_z ya que la temperatura superficial $T(R_w, z)$ de la capa de depósito sólido se incrementa cuando R_w disminuye.

En general, resulta muy complejo obtener una solución analítica dependiente del tiempo para la masa depositada total $M_{i,r}(t)$. Ante esta situación, fue necesario implementar una estrategia de solución en la cual se combinaron métodos analíticos y numéricos con el fin de derivar una solución aproximada del problema. Para esto se utilizó el siguiente esquema.

- 1) Inicializar los parámetros y constantes necesarias.
- 2) Seleccionar los valores para Δz , Δr y Δt .
- 3) Incrementar $t = t + \Delta t$
- 4) Incrementar $z = z + \Delta z$
- 5) Incrementar $r = r + \Delta r$
- 6) Si $w_s = 0$, se supone un perfil de velocidad de tipo parabólico.
- 7) Se calcula $T(r, z)$ y $\frac{\partial T}{\partial r}$ utilizando $r = R_w(z, t)$
- 8) Se calcula el equilibrio termodinámico
- 9) Si $w_s = 0$, se regresa a (3), si no se continúa con (8)
- 10) Se calcula $\eta = \eta(\gamma, \phi_{\max})$, donde $\gamma = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2}$
- 11) Se calcula la velocidad y el flujo volumétrico a partir de las ecuaciones:

$$\gamma = \frac{\partial v_z(r)}{\partial r} \quad \text{y} \quad Q = 2\pi \int v_z(r) r dr$$

12) Se calcula L_x y $\frac{\partial L_x}{\partial T}$

13) Para cada componente, se determina J , y posteriormente J .

14) Se actualiza el cambio de la masa depositada con respecto a la posición axial en la forma:

$$\frac{\partial M_w(t + \Delta t, z)}{\partial z} = \frac{\partial M_w(t, z)}{\partial z} + 2\pi \int_0^{t+\Delta t} R_w(z, t) J_w(z, t) dt$$

15) Se actualizan los valores de $R_w(z)$ y $h(z)$.

16) Si $z < L$, regresar a (4), si no continuar.

17) Se calcula la masa de deposito de cera para cada componente a lo largo de la tubería en el tiempo $t + \Delta t$:

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

18) Se calcula la cantidad total de cera depositada sobre la pared al tiempo $t + \Delta t$ en la forma:

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

19) Se calcula la cantidad de depositación por metro cuadrado de superficie interna limpia:

$$m_w(t + \Delta) = \frac{M_w(t + \Delta)}{A_o} \quad \text{donde } A_o = 2\pi R_o L$$

20) Regresar a (3) hasta que $t > t_s$, donde t_s es el tiempo de la simulación.

El procedimiento anterior se resume en la figura 1.1, es decir, el diagrama de flujo. Este mismo diagrama se implementó en un programa escrito en lenguaje Fortran, desarrollado para resolver el problema.

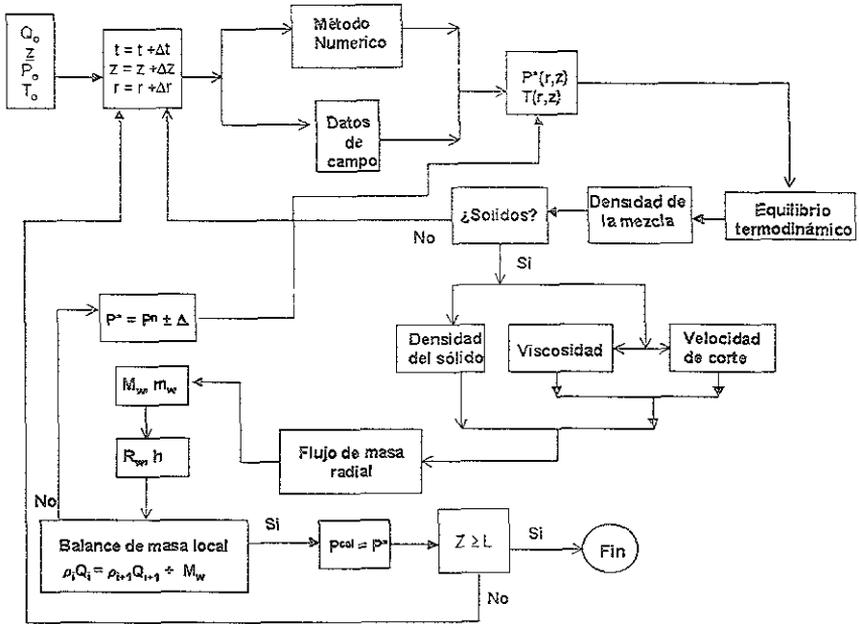


Fig. 1.1 Diagrama de flujo del procedimiento de cálculo.

ANEXO II

ANEXO II

Estabilidad del método numérico empleado.

En este anexo se presentará el análisis para los casos de flujo tapón y flujo parabólico. El método de estabilidad utilizado se basa en el análisis de estabilidad para una perturbación discreta (Hoffman, 1989; Canahan, 1985).

En este método, se introduce una perturbación en un punto dado dentro del mallado del espacio y se investiga su efecto sobre los puntos vecinos. Si la perturbación disminuye a medida que se ejecuta el proceso de solución, entonces la solución será estable. Sin embargo, si la perturbación crece con la solución, el método será inestable.

Utilizando diferencias finitas hacia adelante, éstas se definen en la forma siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial \phi} &= \frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j}}{\Delta \phi} \\ \frac{\partial \theta}{\partial \gamma} &= \frac{\theta_{i+1,j} - \theta_{i,j}}{\Delta \gamma} \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial \gamma^2} &= \frac{\theta_{i+1,j} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i-1,j}}{(\Delta \gamma)^2}.\end{aligned}\tag{1 II}$$

La ecuación de la energía escrita en forma adimensional es:

$$\text{a) Flujo tapón} \quad \frac{\partial \theta}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \theta}{\partial \gamma} \right)\tag{2.II}$$

$$\text{b) Flujo parabólico} \quad (1 - \gamma^2) \frac{\partial \theta}{\partial \phi} = \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \theta}{\partial \gamma} \right)\tag{3.II}$$

donde:

$$\theta = \frac{T - T_a}{q_1(z) \cdot \frac{R}{k}} \quad \gamma = \frac{r}{R} \quad \phi = \frac{zk}{\rho C_r \gamma_{\max} R^2} \quad (4.11)$$

Substituyendo (1.11) en (2.11) y (3.11), se obtienen las ecuaciones en diferencias finitas en forma explicita:

a) Flujo tapón
$$\theta_{i,j+1} = \theta_{i,j} + \lambda \left[\theta_{i+1,j} \left(1 + \frac{1}{i} \right) - \theta_{i,j} \left(2 + \frac{1}{i} \right) + \theta_{i-1,j} \right] \quad (5.11)$$

b) Flujo parabólico

$$\theta_{i,j+1} = \theta_{i,j} + \frac{\lambda}{1 - (i\Delta\gamma)^2} \left[\theta_{i+1,j} \left(1 + \frac{1}{i} \right) - \theta_{i,j} \left(2 + \frac{1}{i} \right) + \theta_{i-1,j} \right] \quad (6.11)$$

donde

$$\lambda = \frac{\Delta\phi}{(\Delta\gamma)^2} \quad (7.11)$$

Para que el método aplicado sea estable, se debe cumplir que el parámetro λ debe ser menor o igual a un cierto valor dado por $\lambda \leq \frac{1}{2}$, es decir:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\Delta\phi}{(\Delta\gamma)^2} \leq \frac{1}{2} \\ \Rightarrow \Delta\phi &\leq \frac{(\Delta\gamma)^2}{2} \end{aligned} \quad (8.11)$$

Un ejemplo donde se aplica el criterio de estabilidad (8.II) es el siguiente. Regresando la expresión (8.II) a su forma adimensional utilizando las expresiones en (4.II), se obtiene:

$$\gamma = \frac{r}{R} \Rightarrow \Delta\gamma = \frac{\Delta r}{R}$$

$$\phi = \frac{zk}{\rho C_p v_{max} R^2} \Rightarrow \Delta\phi = \frac{k}{\rho C_p v_{max} R^2} \Delta z$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{\Delta\phi}{(\Delta\gamma)^2} = \frac{\alpha}{v_{max}} \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (9.II)$$

donde $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$ es la difusividad térmica. Por lo tanto (9.II) se puede expresar en la forma siguiente:

$$\Delta z \leq \frac{(\Delta r)^2}{2} \frac{v_{max}}{\alpha} \quad (10.II)$$

Haciendo un análisis de valores de las variables que aparecen en (10.II), se encuentra que en general la difusividad térmica tiene un valor aproximado de $\alpha \approx 1 \times 10^{-7}$, mientras que la velocidad máxima tiene un valor aproximado de 0.35 m/s (ver figura IV.15, C4), por lo que $\frac{v_{max}}{\alpha} \approx 3.5 \times 10^{-6}$. Por otro lado, tomando los valores típicos de longitud axial y radio interno de la tubería (3660 y 0.15 m, respectivamente), se encuentra que si por ejemplo tomamos

el siguiente número de divisiones radial y axial de $n = 10$ y $m = 200$, se obtendrían los valores de $\Delta r = 0.015$ y $\Delta z = 18.3$ (donde $\Delta r = R_o/n$ y $\Delta z = z_o/m$).

Por lo tanto, el método de estabilidad da por resultado:

$$\begin{aligned}\Delta z &\leq 1.75 \times 10^6 (\Delta r)^2 \\ \Rightarrow 18.3 &\leq 1.75 \times 10^6 (0.015)^2 = 393.75\end{aligned}\tag{11.ii}$$

Por lo tanto para los valores propuestos de $n = 10$ y $m = 200$ se cumple el principio de estabilidad a lo largo de la tubería. Otra prueba de estabilidad que se realizó para este método de solución fue la comparación de la solución obtenida en forma numérica con la solución analítica. Se fue cambiando el valor de n hasta observar que la solución numérica se aproximará a la solución analítica, tanto para flujo tapón como para flujo parabólico (Schenk and Van Laar, 1958, Bjorn C. L. and R. B. Bird, 1956; Ramírez-Jaramillo et al., 2001a). En las figuras 1 II y 2. II se presentan los resultados obtenidos con el método.

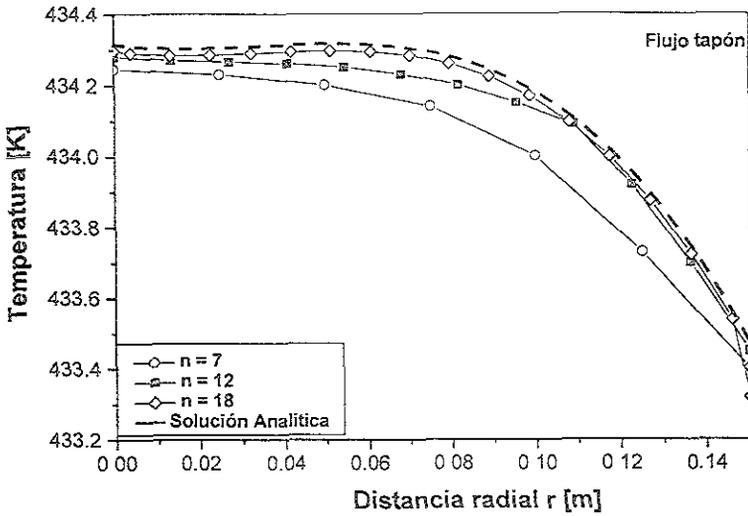


Fig. 1.II Comparación entre la solución numérica y analítica de la ecuación de calor para diferentes valores del parámetro n . Flujo tapón.

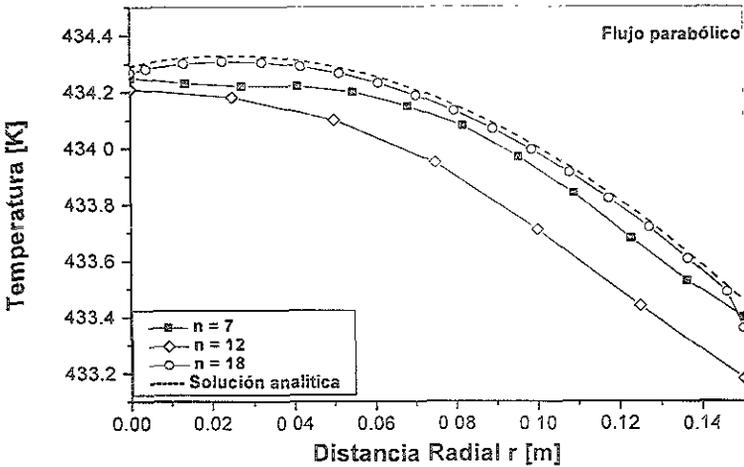


Fig. 2.II Comparación entre la solución numérica y analítica de la ecuación de calor para diferentes valores del parámetro n . Flujo parabólico.

ANEXO III

ANEXO III

Aplicación a la precipitación de asfaltenos.

En diferentes estudios propuestos en la literatura científica dedicada al estudio del problema de la depositación de asfaltenos en sistemas de producción y transporte de hidrocarburos, así como su caracterización fisicoquímica, los asfaltenos han sido definidos como la porción del "aceite crudo" la cual precipita al entrar en contacto con parafinas de bajo peso molecular tales como los n-alcános; también han sido definidos como la porción del petróleo que es soluble en tolueno. Además, los asfaltenos han sido descritos como un coloide disperso en el sistema coloidal que representa el "aceite crudo".

Para entender los mecanismos de estabilización de suspensiones coloidales de asfaltenos, es necesario analizar la forma en que estos sistemas se comportan bajo la influencia de efectos termodinámicos y electrocinéticos. Los fenómenos electrocinéticos en dispersiones de asfaltenos han sido considerados como un factor determinante que afecta la floculación y depositación de los mismos. Por otro lado, se han utilizado modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado para describir y predecir el comportamiento de fases de estos sistemas, así como calcular los "onset" de floculación y precipitación. Es generalmente aceptado que la floculación puede ocurrir debido a cambios en la temperatura, presión, composición del fluido del yacimiento o también por efectos electrocinéticos debido a la generación de un potencial de corriente (streaming potential) durante el flujo del fluido a través del sistema de tuberías

Diversos modelos de termodinámica molecular han sido propuestos para predecir la floculación de asfaltenos. Estos utilizan métodos de termodinámica convencional para el equilibrio de fases. Sin embargo, esta aproximación resulta ser más conveniente para ser aplicada al proceso de

separación de fases, que a la misma floculación y deposición de asfaltenos.

En los últimos años se han desarrollado modelos termodinámicos coloidales, los cuales se basan en la naturaleza coloidal de los asfaltenos. Estos modelos predicen el comportamiento de fases de los asfaltenos en "aceites crudos" y sus derivados. El principio básico de los modelos coloidales anteriores, se encuentra en los mecanismos de transferencia de agentes peptizantes (es decir, las resinas), de la fase asfáltica a la fase del aceite. Este mecanismo es responsable de la agregación de las micelas y su floculación en agregados moleculares de tamaño cada vez más grandes. Los centros altamente polares de las micelas inducen una fuerza atractiva, la cual hace que los floculos de asfaltenos aumenten en tamaño. La agregación implica una desestabilización de la capa exterior de la micela de asfalteno (es decir, la capa peptizante de resinas) y por tanto ocurre un decremento en la repulsión estérica entre las micelas.

La estabilidad de la suspensión coloidal de asfaltenos está influenciada por la intensidad de su carga. Ya que las fuerzas eléctricas, se consideran débiles y de largo alcance, su importancia en el proceso de floculación se manifiesta si el sistema se encuentra cerca del "onset" (umbral) de precipitación. En esta región es posible tener floculación causada exclusivamente por efectos electrocinéticos. Esto es, la generación del potencial de corriente debido al flujo es lo suficientemente fuerte como para cancelar las cargas de las micelas de asfaltenos y causar por tanto la floculación

El análisis anterior, no considera el efecto del flujo macroscópico sobre el estado termodinámico del sistema y la electrocinética del fenómeno de deposición. Es por esto, que en este trabajo de investigación, se propone analizar la cinética de la deposición de partículas coloidales sobre la paredes de tuberías cilíndricas en presencia de flujo bifásico macroscópico. Las ecuaciones de transporte (momento energía y masa) están formuladas

tomando en cuenta las fuerzas superficiales específicas para calcular el flujo de masa radial de las micelas floculadas y la cantidad de masa depositada sobre las paredes de la tubería. El flujo de masa radial será determinado como una función de la convección, difusión dispersión y las interacciones de la doble capa eléctrica, respectivamente.

Una vez analizada en forma detallada las ecuaciones de transporte, se propondrá una solución numérica para un flujo bidimensional bifásico (sólido-líquido). La ecuación de continuidad global y la ecuación de movimiento para un fluido no newtoniano (i.e., un fluido que obedece la ley de potencia) se resolverán para obtener el perfil de velocidades y la razón de flujo volumétrico como una función de los parámetros de la ley de potencias, los cuales pueden ser obtenidos a partir de mediciones viscométricas de las propiedades reológicas del fluido. La variación del exponente de la ley de potencias puede simular los perfiles de velocidad desde el caso de flujo parabólico hasta la situación de flujo tapón, siendo éste el más cercano al perfil del flujo turbulento. Con la expresión para la velocidad, la ecuación de energía (convección-difusión) se resolverá por diferencias finitas con condiciones de frontera tipo Newman, es decir, permitiendo transferencia de calor interfásica del líquido a sus alrededores dentro de la tubería. Esta condición de frontera considerará un coeficiente de calor variable, en el cual se toma en cuenta una resistencia agregada al flujo de calor debido a la capa de depósito.

La solución de la ecuación de energía proporcionará un perfil de temperatura el cual cambia en la dirección axial (dirección del flujo) debido a efectos de enfriamiento de los alrededores hacia la tubería. Para estimar la cantidad de depósito de sólidos sobre la pared de la tubería, es necesario calcular el flujo de masa radial. Para esto, es necesario resolver la ecuación de conservación de masa para cada fase presente en la mezcla. En estado estacionario y en ausencia de fuentes y sumideros, la ecuación de conservación de masa es una ecuación de difusión-convección con difusión radial y convección axial dominante. Ya que la conformación en solución es

la de una partícula coloidal, su concentración en la mezcla esta dada en términos de un número de partículas por unidad de volumen de mezcla. En términos de densidad de masa de la fracción sólida y considerando las relaciones hidrodinámicas entre el fluido y las velocidades de la partícula, es posible expresar la ecuación de convección-difusión para las fracciones de masa sólida considerando la presencia de fuerzas externas. Estas fuerzas están compuestas por las fuerzas de London-Van der Waals y las fuerzas eléctricas de la doble capa.

La solución de la ecuación de balance de masa proporcionará el perfil de concentración de sólidos (o perfil de concentración de partículas), como una función de las distancias radial y axial. A partir de la expresión de flujo de masa, la cual incluye las fuerzas externas, es posible calcular la cantidad de sólidos depositados por unidad de área y por unidad de tiempo debido a la difusión radial. La expresión para el flujo de masa radial involucra el gradiente de temperatura y la variación de la densidad de masa de la mezcla con la temperatura y también la variación de la fracción sólida con la temperatura. Estas últimas cantidades pueden ser obtenidas a partir de datos de la curva de equilibrio sólido-líquido (esta curva representa el límite superior de la envolvente de depositación de asfaltenos, la cual se puede obtener directamente en el laboratorio utilizando muestras de "aceite vivo", es decir preservadas en presión), la cual para el caso de los asfaltenos, representa los puntos de agregación micelar (umbral de formación).

La solución de la ecuación del balance de masa se obtendrá bajo el mismo procedimiento de solución utilizando diferencias finitas, como en el caso de la ecuación de energía. La discretización de las ecuaciones de transporte en un dominio bidimensional, proporcionará los valores correspondientes de velocidad, temperatura, fracción peso, entre otras, en cada punto del dominio. A partir de los valores conocidos de presión, temperatura y gasto en la entrada de la tubería, un valor supuesto de la presión permitirá calcular el equilibrio termodinámico. La temperatura se actualizará a partir de la ecuación de energía. De la solución de la ecuación de masa, se obtendrá el

flujo radial de masa y la cantidad de sólidos depositados. La presión supuesta se verificará en un balance de masa local en el cual la masa que entra en el volumen de control es igual a la masa que sale del mismo más la masa depositada. El mismo esquema se repite para cada punto del mallado hasta que las condiciones de salida del tubo se satisfagan. Es necesario puntualizar que la determinación de las fuerzas externas requiere conocer los siguientes parámetros: longitud de onda de London, la constante de Hamaker, la constante dieléctrica, el potencial zeta de la pared y la partícula, la longitud inversa de Debye y las dimensiones de las partículas de asfaltenos. Más adelante se definirán cada uno de estos parámetros.

Modelo Propuesto

Se considera el problema de la depositación de partículas coloidales en las paredes internas de tuberías cilíndricas bajo la influencia de flujos macroscópicos. El fluido a considerar es el petróleo, el cual como se mencionó anteriormente, contiene partículas coloidales (agregados de asfaltenos). Estos agregados se forman cuando esta mezcla de hidrocarburos sufre cambios en temperatura, presión o composición, dando por resultado la floculación de los asfaltenos. Ya que el problema involucra la depositación de partículas bajo flujo no-isotérmico, el perfil de temperatura radial se debe calcular a partir de un campo de velocidad dado, al resolver la ecuación de conservación de la energía. Con el gradiente de temperatura ya calculado es necesario resolver la ecuación de continuidad para la fase sólida, esto con el fin de evaluar el flujo de masa radial. En estado estacionario, y en ausencia de fuentes y sumideros, la ecuación de conservación es:

$$\nabla \cdot \underline{J} = 0 \quad (1. III)$$

Desarrollando (1. III) en coordenadas cilíndricas y considerando el problema en forma bidimensional (r, z) , se obtiene la ecuación.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rJ_r) + \frac{\partial}{\partial z} J_z = 0 \quad (2. III)$$

J_r y J_z son los flujos en las direcciones r y z , respectivamente. Se define ρ_x como la densidad de masa de la fase líquida, ρ_s la densidad de la fase sólida y ρ_m la densidad de masa de la mezcla. Las fracciones de peso total del líquido y sólido en la mezcla son:

$$w_x = \frac{\rho_x}{\rho_m} \quad (3.a. III)$$

$$w_s = \frac{\rho_s}{\rho_m} \quad (3.b. III)$$

$$\rho_x + \rho_s = \rho_m \quad (3.c. III)$$

Utilizando las ecuaciones (3.a. III) y (3.b. III), la ecuación (3.c. III) se puede escribir en la forma siguiente:

$$w_x + w_s = 1 \quad (4. III)$$

Debido a que la conformación de los asfaltenos en solución es la de una partícula coloidal, su concentración en la mezcla está dada en términos del número de partículas por unidad de volumen de la mezcla (n). Por lo tanto, la densidad de masa de la fase sólida después de que las partículas se han floculado en agregados de asfaltenos, se expresa en la forma:

$$\rho_s = nm \quad (5. III)$$

donde m es la masa de la partícula. Esta masa puede ser estimada de mediciones de tamaño de partícula y densidad del sólido depositado.

En este problema, la densidad de masa de la fase líquida, es una función tanto de la temperatura como de la posición espacial, ie., $\rho_x = \rho_x(T, r)$, donde $\underline{r} = (r, 0, z)$. La variación de ρ_x con r y T se expresa en la forma:

$$\frac{\partial \rho_x}{\partial r} = \left(\frac{\partial \rho_x}{\partial T} \right)_r \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6. III)$$

En términos de la fracción peso del sólido y la densidad de la mezcla, de las ecuaciones (3.a.III), (3.b.III) y (4.III), la expresión $\left(\frac{\partial \rho_x}{\partial T} \right)$ de la ecuación (6.III) está dada por:

$$\left(\frac{\partial \rho_x}{\partial T} \right) = -\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \quad (7 III)$$

La variación de la densidad con respecto al radio a temperatura constante es cero (a T constante, la densidad es constante). Las expresiones para el flujo de masa, suponiendo difusión radial de la fase sólida y convección axial, se convierten en:

$$J_r = -D_{rr} \left(\frac{\partial \rho_x}{\partial r} - \frac{\rho_x}{\kappa T} F_r \right) \quad (9. III)$$

$$J_z = v_z \rho_x \quad (10 III)$$

donde D_{rr} es el componente radial del tensor de difusión; v_z representa la velocidad axial de la partícula y F_r es la componente radial de la fuerza externa experimentada por la partícula; κT es la temperatura de Boltzmann. En la ecuación (10.III) se desprecia la difusión axial de la fase sólida, esto es porque la convección debido al flujo macroscópico es el mecanismo dominante. Mas aún, cuando el radio de la partícula es muy pequeño en

comparación al radio de la tubería ($a \ll R$), la difusión axial se hace despreciable en comparación a la difusión radial. Sustituyendo la ecuación (6.III) en la (8.III) y posteriormente en la ecuación (9 III), se obtiene:

$$J_r = -D_{rr} \left[\left(-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left(-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial r} + (1 - w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial r} \right) - \rho_s \frac{F_r}{\kappa T} \right] \quad (11.III)$$

Las relaciones funcionales entre el fluido y la velocidad de la partícula y el coeficiente de difusión local están expresadas como:

$$v_z = u_z f_1(h) f_2(h) \quad (12 a.III)$$

$$D_{rr} = D_{\infty} f_4(h) \quad (12.b.III)$$

donde f_i son funciones hidrodinámicas universales (correcciones) que relacionan la desviación del flujo de Stokes y la relación Stokes-Einstein debido a la presencia de la pared. D_{∞} es el coeficiente de difusión en el bulbo dado por la ecuación de Stokes-Einstein, $\frac{D_{\infty} \mu_B}{\kappa T} = \frac{1}{6\pi R_A}$ donde μ_B es la viscosidad del fluido, R_A es el radio de la partícula que se difunde en B , κT es la temperatura de Boltzmann, h es la distancia adimensional desde la pared a la partícula y esta dada por:

$$h = \frac{(R-r)}{a} - 1 \quad (13.III)$$

La sustitución de las ecuaciones (12.a.III) y (12 b.III) en la ecuación (11 III) da por resultado:

$$J_r = -D_\infty f_4 \left\{ \left[-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1-w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left[-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial r} + (1-w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial r} \right] - \frac{\rho_s}{\kappa T} F_r \right\} \quad (14.III)$$

$$J_z = f_1 f_2 \rho_s u_z = f_1 f_2 \rho_m w u_z \quad (15.II)$$

Sustituyendo las ecuaciones (14.III) y (15.III) en la ecuación (2.III), se obtiene:

$$f_1 f_2 u_z \frac{\partial \rho_s}{\partial z} = \frac{f_4}{r} \frac{\partial}{\partial r} D_\infty \left\{ r \left[-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1-w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) + r \left[-\rho_m \frac{\partial w_s}{\partial r} + (1-w_s) \frac{\partial \rho_m}{\partial r} \right] - \frac{r \rho_s}{\kappa T} F \right\} \quad (16.III)$$

La solución de la ecuación (16.III), proporciona los perfiles de concentración como una función de r y z . Del equilibrio termodinámico y el perfil del gradiente de temperaturas, es posible calcular el flujo de masa radial con la ecuación (14.III). La integración del flujo a lo largo de la dirección axial proporciona la capa de depósito sólido.

Las fuerzas externas consideradas para este problema son las siguientes. La componente radial de la fuerza, suponiendo que las fuerzas coloidales actúan normal a la superficie de la pared, está compuesta por la fuerza de London-van der Waals y la fuerza electrostática de doble capa:

$$F_r = F_A + F_R \quad (17.III)$$

La fuerza de dispersión de retardamiento London-van der Waals entre una esfera y un plano esta dada por:

$$F_A = - \frac{\bar{\lambda} A (\bar{\lambda} + 22.232h)}{6h^2 (\bar{\lambda} + 11.116h)^2} a \quad (18.III)$$

donde $\bar{\lambda} = \frac{\lambda}{a}$ es un parámetro adimensional que contabiliza la retardación con λ la longitud de onda de London, usualmente con el valor de 10^{-7} m, es decir 100 nm. A es la constante de Hamaker, $A_{12} = c\pi^2\rho_1\rho_2$, donde c es una constante propia del material, ρ_1 y ρ_2 son las densidades moleculares (moléculas por unidad de volumen).

La expresión para la fuerza electrostática de la doble capa es:

$$F_r = 4\pi\epsilon\epsilon_0ka\zeta_p\zeta_c \left[\frac{e^{-kah}}{1 \pm e^{-kah}} \pm \frac{(\zeta_c - \zeta_p)^2}{2\zeta_c\zeta_p} \cdot \frac{e^{-2kch}}{1 - e^{-2kch}} \right] \quad (19.III)$$

donde ϵ y ϵ_0 son las constantes dieléctricas, ζ_p y ζ_c son los potenciales zeta de la partícula y la superficie, respectivamente. k es el inverso de la longitud de Debye, $k^{-1} = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0kT}{2e^2z^2n_0} \right]$, donde n es el número de partículas, e es la intensidad de la carga de un electrón y z es la valencia de la especie. El signo \pm en la ecuación (19.III) corresponde al potencial superficial constante y a la carga superficial constante respectivamente (O Manero, 2000).

Para completar la descripción del modelo anterior, es necesario discutir dos aspectos fundamentales. El primero es la forma en que se pueden obtener los datos de la variación de la fracción sólida a partir de la curva de equilibrio sólido-líquido, como se explicó anteriormente. El procedimiento para la obtención de la envolvente de deposición de asfaltenos a partir de muestras de "aceite vivo", se describe a detalle en el anexo III.

El siguiente aspecto trata sobre la forma en que se puede obtener el potencial de interacción (ecuación 19.III) entre partículas coloidales. A continuación se describe una posible forma de hacerlo. Cabe señalar que este procedimiento todavía está bajo discusión y análisis puesto que existen algunos puntos que aún no se han logrado explicar en forma satisfactoria, sin embargo existe trabajo ya publicado al respecto (Ortega-Rodriguez et al., 2000).

El procedimiento en el que se está trabajando para determinar el potencial de interacción se basa en cálculos de mecánica molecular. Para esto se parte del hecho de que la estructura química de los asfaltenos y las resinas son bien conocidas. Utilizando la estructura molecular de un asfalteno y una resina, se calcula la energía de interacción, primero en el vacío y posteriormente considerando presión y temperatura. Finalmente se propone incluir un valor de constante dieléctrica para simular el medio que rodea a las moléculas de asfaltenos.

Como se ha discutido anteriormente, la estructura molecular de los asfaltenos puede ser vista como anillos aromáticos condensados con cadenas alifáticas, además de tener heteroátomos (N,S,O) en su estructura. Por otro lado, las resinas son moléculas mucho más pequeñas y más polares, por lo que juegan un papel muy importante en la dispersión de los asfaltenos. Esta propiedad es general para cualquier tipo de aceite.

Es bien conocido que los asfaltenos y las resinas tienen diferente estructura molecular dependiendo de la región de procedencia del aceite y aún dentro del mismo pozo productor. (Leontantis and Mansoori, 1989). Sin embargo, existen algunas características generales comunes, tales como las regiones aromáticas, las cadenas alifáticas y los heteroátomos. Algunos ejemplos para aceites de diferentes regiones se muestran en la tabla 1.III

Región	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno	Oxígeno	Azufre	H/C
Canadá	79.0	8.0	1.0	3.9	8.1	1.21
Canadá	87.9	7.6	2.2	1.8	0.5	1.04
Irán	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	1.19
Kuwait	82.4	7.8	0.9	1.5	7.4	1.14
Venezuela	84.0	7.9	2.0	1.6	4.5	1.13
México	81.4	8.0	0.6	17	8.3	1.18

Tabla 1.III Composición elemental de diferentes asfaltenos (% peso)

En los últimos años, se han propuesto diferentes modelos de estructuras de asfaltenos (Yen et al., 1961; Altamirano et al., 1986; Zajac et al., 1994; Murgich et al., 1996; Ravey et al., 1988). Para este trabajo se ha utilizado el modelo de molécula propuesto por Zajac et al., 1994 y para la resina el modelo propuesto por Murgich et al., 1996. En las figura 1.a.III, 1.b.III se presentan las estructuras moleculares del asfalteno antes y después de ser minimizada por dinámica molecular. En la figura 1.c.III se muestra el modelo de la molécula de resina utilizada.

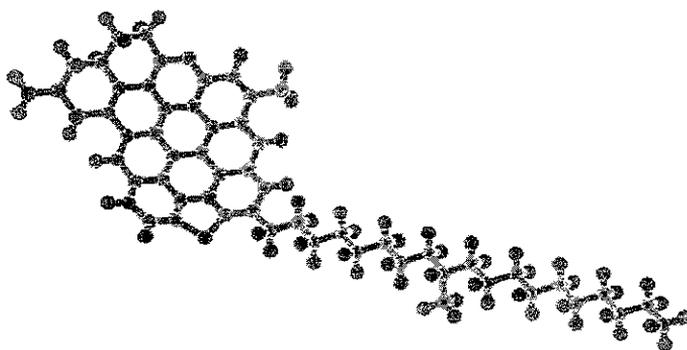


Fig. 1.a.III Estructura molecular del asfalteno antes de la minimización.
Modelo propuesto por Zajac et al., 1994

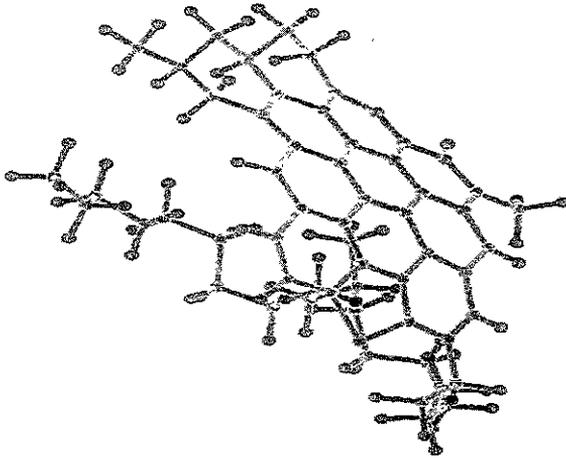


Fig. 1.a.III Estructura molecular del asfalteno después de la minimización.
Modelo propuesto por Zajac et al , 1994

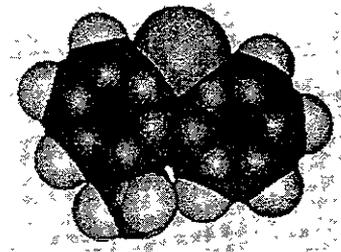
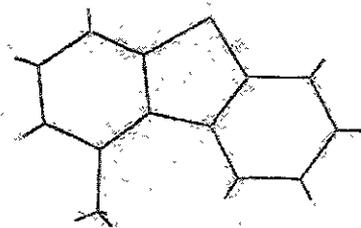


Fig. 1.c.III Estructura molecular de la resina. Modelo propuesto por
Murgich et al., 1996

A continuación se describe la metodología empleada. La estructura molecular del asfalteno y la resina fue construida utilizando el paquete comercial INSIGHT II (1996) desarrollado por la compañía Molecular Simulation Inc. (MSI). Una vez construida la estructura molecular, se procede a encontrar la conformación de mínima energía más estable con

mecánica molecular, para esta parte se utiliza el módulo DISCOVER 3.0 del mismo paquete. Durante el proceso de minimización, las posiciones espaciales de los átomos son perturbadas hasta alcanzar la configuración de mínima energía. El campo de fuerza utilizado para estos cálculos es el llamado CFF91, el cual tiene la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
 E_{tot} = & \sum_b [K_2(b-b_0)^2 + K_c(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4] + \sum_\theta H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4 \\
 & + \sum_\phi [V_1[1 - \cos(\phi - \phi^0)] + V_2[1 - \cos(2\phi - \phi^0)] + V_3[1 - \cos(3\phi - \phi^0)]] + \sum_x K_x z^2 \\
 & + \sum_b \sum_b F_{hb} (b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
 & + \sum_{b'} \sum_\phi (b-b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_{b'} \sum_\phi (b'-b'_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_b \sum_\phi (\theta-\theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]
 \end{aligned}
 \tag{20.III}$$

Este campo de fuerza incluye términos para los diferentes movimientos posibles que puedan tener los enlaces como son de tipo longitudinal, angular, torsional, así como términos que representan las posibles interacciones como son la coulombica, de Van der Waals y repulsiva.

El significado de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación anterior, se muestran en la figura 2.III.

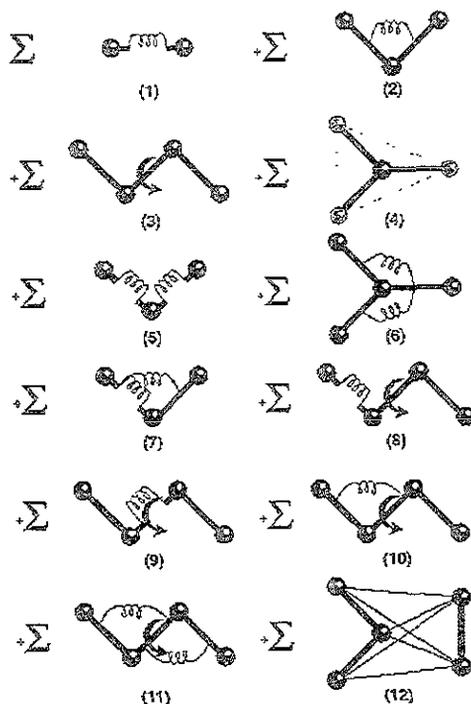


Fig. 2.III Ilustración gráfica de los términos que aparecen en la Ecuación 20.II

Se decidió utilizar este campo ya que se ha probado y analizado profundamente contra datos experimentales para diversas moléculas orgánicas (Murgich et al., 1996). Además, para el caso de la estructura del asfalteno simulada en este trabajo, se utilizó el método del gradiente conjugado en el procedimiento de minimización, en contraste del método de Newton-Rapson utilizado en la minimización de la estructura de la resina.

Una vez que las estructuras en la configuración de mínima energía se han obtenido, se procede a calcular la energía de interacción para los sistemas asfalteno-asfalteno, asfalteno-resina y resina-resina. Para esto se utiliza el módulo DOCKING, con el cual se ponen a interactuar las moléculas

correspondientes como función de su posición relativa. Es importante hacer notar que en este punto, no se permite la relajación de la estructura en cada posición. Este procedimiento se realiza para diferentes orientaciones posibles, esto con el fin de construir el potencial de interacción considerando todas las orientaciones posibles.

De acuerdo a resultados previos, la representación analítica físicamente más real de un potencial interatómico (Barthelat et al., 1985) es una curva parametrizada como función de la distancia relativa (r) de la siguiente forma:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} (e^{-\alpha r} + C_1 r e^{-\beta r}) - \frac{C_2 e^{-\gamma/r}}{r^6} \quad (21.III)$$

donde Z_1 y Z_2 corresponden al número de átomos en cada monómero respectivamente (para el caso del asfalteno, se tienen 124 átomos y para la resina se tienen 24 átomos); α , β , γ , C_1 y C_2 son parámetros que se ajustan a la curva de energía. El primer término en la ecuación 21.III corresponde a las interacciones repulsivas (Coulomb y Dispersión), el segundo término corresponde a las interacciones atractivas (incluyendo las fuerzas de London). En las figuras 3.III a al 5.III, se muestran algunos resultados preliminares que se ha obtenido para estos sistemas.

Cabe señalar que el trabajo en esta dirección continúa, pues es necesario encontrar un potencial que considere las interacciones entre asfalteno, la resina y la pared metálica, es decir, simular la interacción que existe cerca de la pared. Esto proporcionaría una visión más completa del fenómeno de la depositación. También es necesario considerar diferentes aspectos como son la presencia de un medio, el cual se podría simular con la incorporación de una constante dieléctrica. Finalmente, la incorporación de las variables presión, temperatura y constante dieléctrica permitirían simular el proceso en una forma más rigurosa.

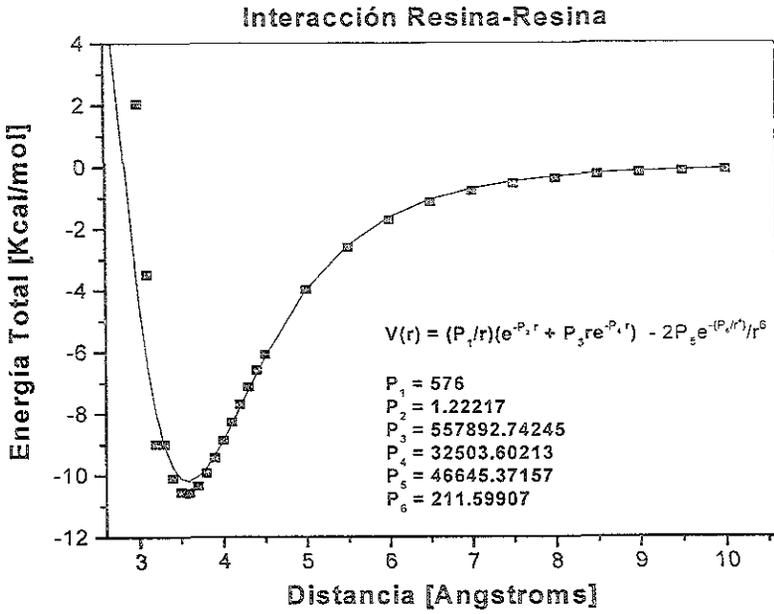


Fig. 3.III Potencial de interacción para el sistema resina-resina

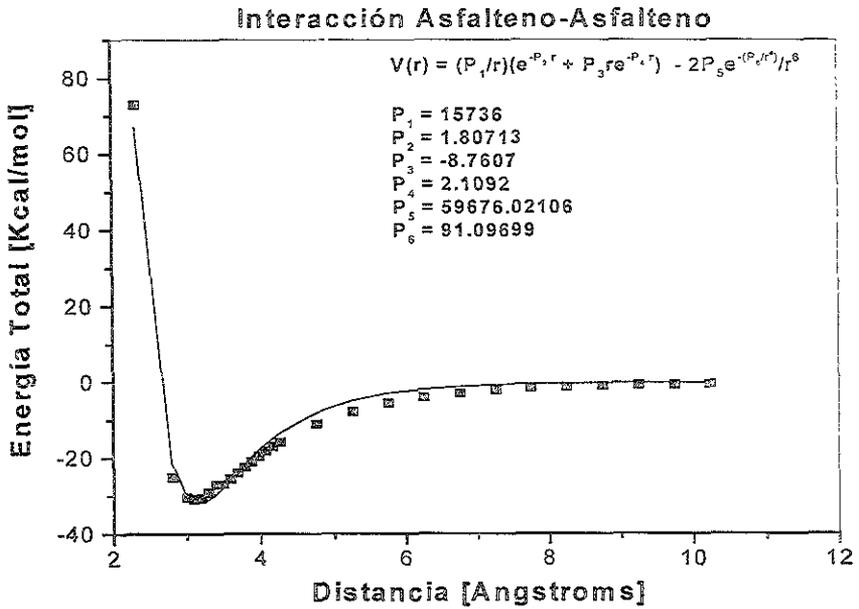


Fig. 4.III Potencial de interacción para el sistema asfalteno-asfalteno

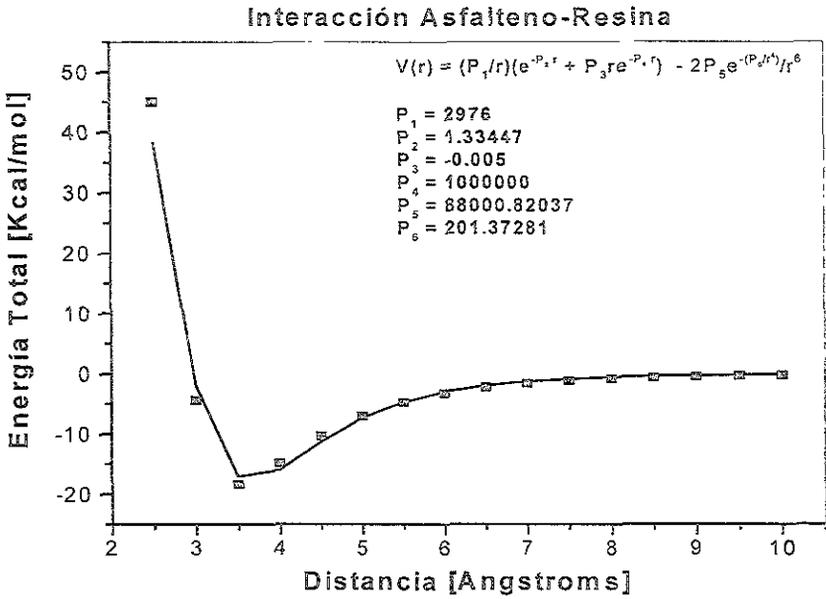


Fig. 5.III Potencial de interacción para el sistema asfalteno-resina

ANEXO IV

ANEXO IV

Teoría de capa límite térmica para valores del número de Reynolds grandes.

Sea el flujo de un fluido cualquiera sobre una placa plana, como se muestra en la figura 1.IV.

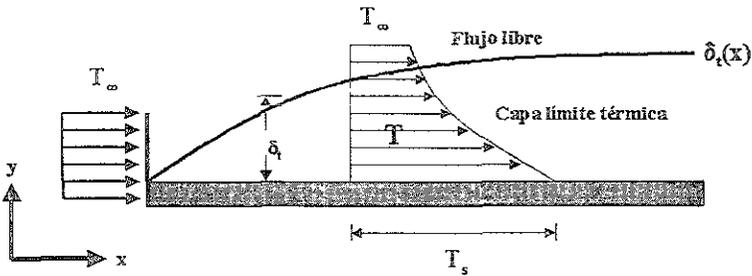


Fig. 1.IV Producción de la capa límite térmica sobre una Placa delgada a una temperatura T_s diferente a T_∞

Al inicio de la placa, el perfil de temperatura es uniforme, con $T(y) = T_\infty$. Sin embargo las partículas del fluido que hacen contacto con la placa alcanzan el equilibrio térmico a la temperatura de la superficie de la placa. A su vez, estas partículas intercambian energía con las de la capa adyacente del fluido, produciéndose en el fluido gradientes de temperatura. La región del fluido en la que existen gradientes de energía es la capa límite térmica, y su espesor δ_t por lo común se define como el valor de y para el que la razón $\frac{(T_t - T)}{(T_t - T_\infty)} = 0.99$. Al aumentar la distancia desde el inicio de la placa, los efectos de transferencia de calor penetran más en el flujo libre y crece la capa límite térmica (Tannehill et al., 1984).

A continuación se demuestra la relación entre las condiciones en esta capa límite y el coeficiente de transferencia de calor por convección, para los

casos límite $Pr \ll 1$ y $Pr \gg 1$ para números de Reynolds grandes (Leal, 1992).

Como primer paso del presente análisis, se determinará una correlación para el número de Nusselt (Nu), el cual representa el flujo de calor total adimensional. De datos experimentales publicados en la literatura, la forma general de esta correlación es:

$$Nu = c Re^a Pr^b \quad (1.IV)$$

Para condiciones de flujo laminar y $Re \gg 1$, $a = 0.5$, mientras que el coeficiente varía de 0.3 a 0.5 dependiendo principalmente del intervalo de valores considerados para Pr . El coeficiente c es generalmente $O(1)$, es decir a primer orden y depende únicamente de la geometría del cuerpo. Posteriormente se probará a partir de la formulación asintótica del problema que:

$$b = \frac{1}{2} \text{ en el límite } Pr \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad b = \frac{1}{2} \text{ en el límite } Pr \rightarrow \infty$$

Partiendo de la ecuación de la energía expresada en la forma siguiente:

$$u \cdot \nabla \theta = \frac{1}{Pe} \nabla^2 \theta \quad (2.IV)$$

donde las coordenadas espaciales son escaladas utilizando la dimensión del cuerpo como una longitud característica. La geometría del cuerpo se supone arbitraria, pero en dos dimensiones por simplicidad. Por otro lado, el número de Prandtl puede ser grande o chico, pero se supone $Pe \gg 1$. En este límite, la ecuación (2.IV) se reduce a la forma:

$$u \cdot \nabla \theta = 0 \quad (3.IV)$$

Para obtener una solución, se considera primero el interior de la capa límite térmica para valor arbitrario de $Pr \sim O(1)$, pero con $Pe \gg 1$. La distribución de la velocidad en una vecindad cercana a la superficie del cuerpo esta caracterizada por la longitud escalar $l \approx a(\nu, Re)^{\frac{1}{2}}$, la cual es independiente de la forma de la distribución de temperatura.

Por lo tanto, como primer paso, se re-escala la ecuación de la energía térmica en una manera consistente con el escalamiento de la capa límite del momento; se introducen las variables:

$$Y = y\sqrt{\nu Re} \quad \text{y} \quad V = v\sqrt{\nu Re} \quad (4.IV)$$

en la ecuación (2.IV), expresándola en términos de coordenadas cartesianas locales de la capa límite, obteniéndose:

$$u(x, Y) \frac{\partial \theta}{\partial x} + V(x, Y) \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{1}{Pr} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + O(Re^{-1} Pr^{-1}) \quad (5.IV)$$

Es necesario resolver la ecuación (5.IV) sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$\theta = 1 \quad \text{en} \quad Y = 0, x > x^* \quad (6a.IV)$$

$$\theta \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad Y \gg 1 \quad (6b.IV)$$

$$\theta = 0 \quad \text{en} \quad x = x^*, Y > 0 \quad (6c.IV)$$

Las condiciones (6a.IV) y (6c.IV) corresponden a la suposición de que la superficie del cuerpo se calienta (o enfría) a una temperatura constante T_0 hasta cierta posición denotada por x^* . Más allá de x^* el cuerpo no se calienta. Por lo tanto, en estado estacionario en el presente límite, tanto el cuerpo como la superficie y el fluido restante se mantienen a temperatura ambiente T_∞ para $x < x^*$. Si se calienta toda la superficie del cuerpo, entonces $x^* = 0$. En este caso, los bordes principales de las capas límite

térmica y de momento coinciden. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los siguientes casos límite:

a) Solución exacta para $Pr \approx 0(1)$.

Antes de continuar con el análisis, es necesario resolver el problema de la capa límite térmica definido por (5.IV) y (6.IV). Para el caso de valores arbitrarios de $Pr \approx 0(1)$, es posible resolver (5.IV) en forma analítica únicamente para algunos cuerpos específicos.

Sea la clase de cuerpos para los cuales las ecuaciones de capa límite de momento permiten obtener soluciones por similitud. Para obtener esta clase de soluciones, se considera una corriente de flujo pasando a través de una cuña semi-infinita con ángulo $\pi\beta$, como se muestra en la figura 2.IV.

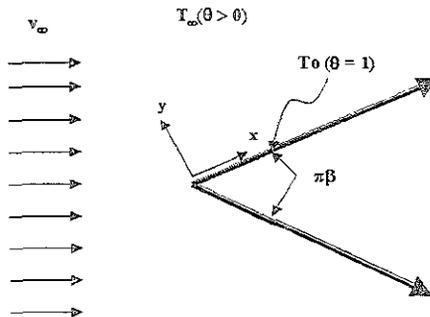


Fig. 2.IV Representación esquemática de la transferencia de Calor de una cuña semi-infinita con temperatura en la superficie T_0 y temperatura ambiente T_∞ .

Por lo tanto, siempre que se cumpla la condición de que $x^* = 0$, se puede probar que la solución por similitud para θ se puede obtener en la forma siguiente:

$$\theta = \theta(x)H(\eta) \quad (7.IV)$$

donde η es la variable de similitud del problema de mecánica de fluidos

$\left(\eta = \frac{Y}{g(x)}\right)$ a partir de la siguiente ecuación de similitud:

$$\frac{d^2 H}{d\eta^2} + Pr f(\eta) \frac{dH}{d\eta} = 0 \quad (8.IV)$$

Con el fin de poder resolver (8.IV), se proponen las condiciones de frontera sobre $H(\eta)$ en la forma:

$$\begin{aligned} H(0) &= 1 \\ H(\eta) &= 0 \quad \text{cuando } \eta \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (9.IV)$$

Así, se puede obtener la siguiente solución formal que satisfaga (8.IV) y (9.IV) como:

$$H(\eta) = 1 - \frac{\int_0^\eta e^{-Pr \int_0^s f(\tau) d\tau} dt}{\int_0^\infty e^{-Pr \int_0^s f(\tau) d\tau} dt} \quad (10.IV)$$

La ecuación de capa límite térmica (5.IV) puede ser resuelta también de forma analítica únicamente para los casos límite $Pr \ll 1$ y $Pr \gg 1$.

b) Límite asintótico $Pr \gg 1$

El problema ahora, es obtener una solución aproximada asintótica de (5.IV) y (6.IV). Para el caso de valores de Pr muy grandes, se puede aplicar el caso límite $Pr \rightarrow \infty$ en (5.IV), con lo cual se obtiene:

$$u \cdot \nabla \theta = 0 \quad (11.IV)$$

Para esto se introduce la variable re-escalada siguiente:

$$\tilde{Y} = Y Pr^\alpha \quad (12.IV)$$

(donde $\alpha > 0$) en (6.IV). La ecuación (5.IV) se transforma en:

$$Pr^{2\alpha-1} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tilde{Y}^2} = u \left(x, \frac{\tilde{Y}}{Pr^\alpha} \right) \frac{\partial \theta}{\partial x} + Pr^\alpha V \left(x, \frac{\tilde{Y}}{Pr^\alpha} \right) \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{Y}} \quad (13.IV)$$

Por lo tanto, para $Pr \gg 1$, se puede aproximar u en la forma siguiente:

$$u \left(x, \frac{\tilde{Y}}{Pr^\alpha} \right) \approx \lambda(x) \frac{\tilde{Y}}{Pr^\alpha} - \frac{1}{2} u_c(x) \frac{du_c}{dx} \frac{\tilde{Y}^2}{(Pr^\alpha)^2} + \dots \quad (14.IV)$$

La forma correspondiente para V se puede obtener directamente de (14.IV) utilizando la ecuación de continuidad:

$$V \left(x, \frac{\tilde{Y}}{Pr^\alpha} \right) \approx -\frac{1}{2} \lambda'(x) \frac{\tilde{Y}^2}{(Pr^\alpha)^2} + \frac{1}{6} \frac{d}{dx} \left(u_c(x) \frac{du_c}{dx} \right) \frac{\tilde{Y}^3}{(Pr^\alpha)^3} + \dots \quad (15.IV)$$

La geometría del cuerpo no ha sido especificada, excepto la restricción de que sea bidimensional, y la suposición de que el campo de velocidades en la vecindad del cuerpo esta dada en términos de una solución de capa límite (es decir, no hay separación). En la figura 3.IV se esquematiza, para el caso $Pr \gg 1$ las escalas relativas de las capas térmica y de momento.

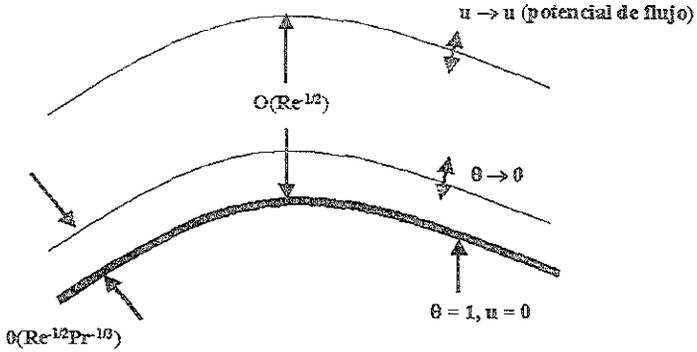


Fig. 3.IV Estructura de las dos capas, la térmica y de momento para Pe grandes, con $Re \gg 1$ y $Pr \gg 1$.

La forma de la correlación entre Nu , Re y Pr se puede obtener para el caso presente $Re \gg 1$ y $Pr \gg 1$ en la forma:

$$\frac{Nu}{Re^2} = -Pr^{\frac{1}{3}} \int_{x^*}^{x_L} \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y=0} dx \quad (16.IV)$$

El gradiente adimensional $\left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y=0}$ es una función de x que es independiente de Re o Pr , entonces:

$$\frac{Nu}{Re^2 Pr^{\frac{1}{3}}} = F(x^*, x_L), \quad \text{con } Re \gg 1 \text{ y } Pr \gg 1 \quad (17.IV)$$

La constante del lado derecho depende solamente de la geometría del cuerpo.

c) Límite asintótico, $Pr \ll 1$

Desde un punto de vista físico, el límite $Pr \ll 1$, puede ser concebido como el correspondiente incremento de la conductividad térmica, para valores fijos de otros parámetros. Entonces, como $Pr \rightarrow 0$, la eficiencia relativa de la transferencia de calor por conducción aumenta, y por tanto se requiere de velocidades mayores antes de que el transporte por convección se haga tan importante como la conducción. Por lo tanto, la región térmica incrementa su ancho relativo a la capa límite del momento en forma proporcional a la disminución del número de Prandtl.

Procediendo formalmente, la ecuación gobernante para el primer término en una expansión asintótica para Pr pequeños, se obtiene para la región en la cual la capa límite del momento es apropiada al tomar el límite $Pr \rightarrow 0$ en (6.IV). El resultado es:

$$\frac{\partial^2 \oplus}{\partial Y^2} = 0 \tag{18.IV}$$

Se denota la temperatura adimensional como \oplus en esta parte del dominio para diferenciarla de la distribución de temperatura en cualquier otra parte. Siguiendo un análisis similar al caso anterior, se encuentra que la expresión que relaciona a los números Nu , Re y Pr es de la forma:

$$\frac{Nu}{Re^2} = - \int_{x^*}^{x_l} \left(\frac{\partial \oplus}{\partial Y} \right)_{Y=0} dx = - Pr^2 \int_{x^*}^{x_l} \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y \ll 1} dx$$

Por lo que:

$$-\frac{Nu}{Re^2 Pr^2} = - \int_{x^*}^{x_l} \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y \ll 1} dx = K(x^*, x_l) \tag{19.IV}$$

Para $Re \gg 1$ y $Pr \ll 1$, pero con $Pe = PrRe \gg 1$ y donde:

$$K(x^*, x_L) = \int_{x^*}^{x_L} \frac{u_c(s)}{\sqrt{x}} \left[\int_{x^*}^s u_c(t) dt \right]^{-1} ds \quad (20.IV)$$

Por ejemplo, si se considera el caso de una placa plana horizontal, para la cual, el número de Nusselt local está dado por (21.IV) y (22.IV), para los casos límite $Pr \rightarrow 0$ y $Pr \rightarrow \infty$, respectivamente:

$$\frac{Nu_x}{\frac{1}{Re^2} \frac{1}{Pr^2}} = \frac{0.564}{\sqrt{x}} \quad \text{para } Pr \ll 1 \quad (21.IV)$$

y

$$\frac{Nu_x}{\frac{1}{Re^2} \frac{1}{Pr^3}} = \frac{0.339}{\sqrt{x}} \quad \text{para } Pr \gg 1 \quad (22.IV)$$

En este caso, se gráfica $\frac{Nu_x \sqrt{x}}{Re^2}$, correspondiente a (21.IV) y (22.IV), contra

Pr en escala log-log. Este resultado se muestra en la figura 4.V. Aquí se dibujan dos líneas rectas una con pendiente $1/2$ y la otra con pendiente $1/3$, las cuales se cruzan exactamente en $Pr \sim 0(1)$. En la misma gráfica se muestra el resultado exacto para este problema, obtenido a partir de una solución de similitud:

$$-\frac{\partial \theta}{\partial Y} \sqrt{x} = - \left. \frac{dH}{d\eta} \right|_{\eta=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\infty e^{-Pr \int_0^s J(\eta) ds} dt \quad (23.IV)$$

Se puede observar que la máxima diferencia entre éste resultado exacto y la zona más cercana de las dos asíntotas es aproximadamente 20% en el

punto donde las dos asintóticas se cruzan. De aquí se pueden derivar dos conclusiones básicas.

Primero. La región de transición entre números de Pr grandes y pequeños es muy angosta, y las asintóticas proporcionan una buena aproximación del resultado exacto para un gran intervalo de valores de Pr .

Segundo. La comparación sugiere la posibilidad de obtener un estimado razonable para Nu para valores intermedios de Pr en problemas más complejos por medio de una interpolación "suave" entre ambas asintóticas.

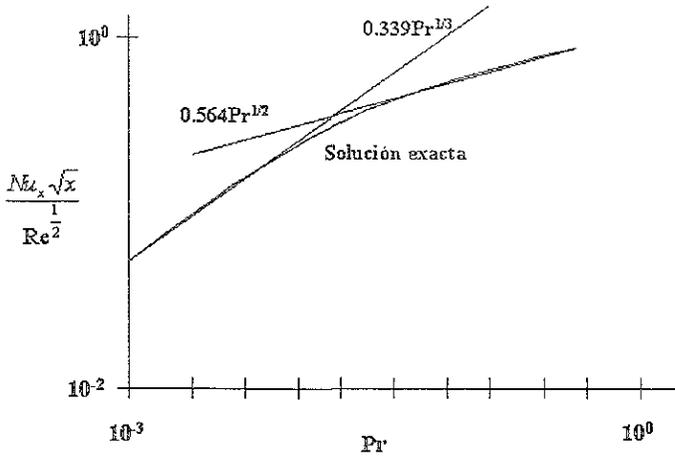


Fig. 4.IV Comparación de las formas asintóticas para el número de Nusselt local para los casos $Pr \ll 1$ y $Pr \gg 1$.