



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN  
SISTEMAS QUE TRANSPORTAN  
MEZCLAS DE HIDROCARBUROS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA PETROLERA

P R E S E N T A :

MARTÍNEZ HERNÁNDEZ ELIANA ZIZLILA.

RAMÍREZ VÁZQUEZ YOLANDA ADRIANA.

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO.



CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.

OCTUBRE 2010



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
60-I-501

**SRITA. ELIANA ZIZLILA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Dr. Edgar Ramírez Jaramillo y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN SISTEMAS QUE TRANSPORTAN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS**

- RESUMEN
- I INTRODUCCIÓN
- II ESTADO DEL ARTE DE LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS
- III MODELO PROPUESTO
- IV CASOS DE ESTUDIO
- V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

CD. Universitaria, D. F., a 25 de Mayo de 2010

El Presidente del Comité de Titulación de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

**DR. RICARDO JOSÉ PADILLA Y SÁNCHEZ**

RJPYS\*RGTS\*srs



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
60-I-500

**SRITA. YOLANDA ADRIANA RAMÍREZ VÁZQUEZ**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Dr. Edgar Ramírez Jaramillo y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS EN SISTEMAS QUE TRANSPORTAN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS**

- RESUMEN
- I INTRODUCCIÓN
- II ESTADO DEL ARTE DE LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS
- III MODELO PROPUESTO
- IV CASOS DE ESTUDIO
- V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

CD. Universitaria, D. F., a 25 de Mayo de 2010

El Presidente del Comité de Titulación de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

**DR. RICARDO JOSÉ PADILLA Y SÁNCHEZ**

**RJPYS\*RGTS\*srs**

*Dedicado a  
nuestras madres.*



## **Dedicatorias Eliana**

***La alegría está en la lucha, en el esfuerzo, en el sufrimiento que supone la lucha y no en la victoria misma.***

***Mohandas K. Gandhi.***

*Sabiendo que no existe una forma de agradecerte todo lo que has hecho por mí, mamá te dedico todos estos años de esfuerzo y lucha constante para poder llegar a este momento tan especial.*

*Por estar a mi lado, escucharme, ayudarme y comprenderme, gracias hermanos, Alan y Gaby este momento es también de ustedes.*

*Gracias:*

*A Dios por todo lo que me has dado y por lo que me has negado... tus caminos son perfectos.*

*A mis compañeros de la facultad, le doy gracias a la vida de haberlos conocido y compartir momentos inolvidables de esfuerzo y diversión, los quiero.*

*Gracias Yola, por la paciencia y tu forma particular de ver la vida.*

*A mi amiga de toda la vida, Gisel, por ayudarme a cargar mi costal de sentimientos y darme su amistad sin condiciones.*

*Porque aun cuando no me conocías bien, tú creíste y confiaste en mí, por dejarme estar junto a ti, porque me enseñaste a no temerle a la vida, gracias Marcos... lo que sea de cada quién : YO DE TI.*

***Cinco minutos bastan para soñar toda una vida, así de relativo es el tiempo.***

***Mario Benedetti.***



Este librito se logró gracias a la participación de mucha banda y como en un vinilo, se compone de una parte programada y otra parte experimental:

LADO A:

Gracias a mi madre por estar, gracias a mi padre por no estar. Gracias a mi abuela por enseñarme a disfrutar la vida, al Güero por su recuerdo, a Lucas por su paciencia infinita, a Aure por su perseverancia, al Fernandon por sus largas conversaciones, a Iris y a Jesica por las tostadas de Acapulco, a Cintya por pelearse conmigo, a Edgar por los chistes, a Yuyelin por Pietro, a Fani por seria, al Enano por volverme loca y a Marina por ser nuestra interlocutora. A mi mamá José por su buen corazón y a todos los "Lozano servidor". A la familia Cookie Monster, a los Aguilar y a los Pliego.

Le agradezco infinitamente a mi universidad por todas las oportunidades que me dio, a la FI por las alegrías y episodios insufribles, a los Victors, los Chentes, los Huitrones, a la Ziz y a la buena cantidad de ingenieros que me ayudaron a quitar todas las piedras del camino.

LADO B:

Gracias al Alicia por regalarme toda una familia. Gracias al tata Nacho, a los Alicios, al cuarteto de Azcapotzalco, a los Hendrix, a la Banda Ancha, a los Zúñiga Galíndez, al Estado de Chiapas, a los Rockeros Marihuanos, al Menonita y debo decir graaacias Erick.

Le doy las gracias a Laurita Bunbury y al ReyMon por el crecimiento, por la unión, por haber estado a mi lado a pesar de las buenas, las malas y las peores, por su paciencia, por no dejarme ir, por regresar cuando lo pedí, por creer y confiar en mí, por ser mis apoyos, por seguir a mi lado, por no perderse este momento, por no soltarme, por dejarse amar.

Chido a todos.

Que la rebeldía siempre nos bese en la boca.

*Índice.*

	<i><b>Página</b></i>
<b>Lista de figuras</b>	i
<b>Lista de tablas</b>	iv
<b>Nomenclatura</b>	v
<b>Resumen</b>	xi
<b>Capítulo I: Introducción</b>	
1.1 Generalidades	2
<b>Capítulo II: Estado del arte de la depositación de parafinas</b>	
2.1 Mecanismos de depositación de parafinas	11
2.1.1 Modelos de Difusión Molecular	11
2.1.2 Ley de Fick	12
2.1.3 Termodinámica irreversible	15
2.1.4 Mecanismos de transporte de materia	16
2.2 Equilibrio de fases	16
2.3 Modelos mecanísticos de flujo en tuberías verticales	18
2.4 Correlaciones de flujo multifásico en tuberías verticales	20
2.4.1 Patrones de flujo	27
2.5 Modelos termodinámicos de precipitación de sólidos	29
2.6 Modelos hidrodinámicos de la depositación de sólidos	33
<b>Capítulo III: Modelo propuesto</b>	50
<b>Capítulo IV: Casos de estudio</b>	60
<b>Capítulo V: Análisis y discusión de resultados</b>	71

---

<b>Conclusiones</b>	94
<b>Glosario de términos</b>	98
<b>Bibliografía</b>	111

---

### *Lista de Figuras.*

- Figura I.1** Clasificación del petróleo.
- Figura I.2** Estructura del propano, alcano alifático saturado.
- Figura I.3** Estructura del propeno, alqueno alifático insaturado.
- Figura I.4** Estructura del ciclopentano, cicloalcano saturado.
- Figura I.5** Estructura del benceno, aromático.
- Figura I.6** Estructura de los alcanos con un átomo de carbono.
- Figura II.1** Sistema que representa la concentración de dos sustancias diferentes.
- Figura II.2** Modelo esquemático del proceso de difusión molecular.
- Figura II.3** Patrones de flujo propuestos por Orkiszewski.
- Figura II.4** Concentración molar del componente  $i$  en una misma solución para diferentes fases.
- Figura II.5** Descripción de un componente puro  $j$  el cual no se mezcla con otras fases sólidas.
- Figura II.6** Depósito inmóvil de parafinas en una tubería.
- Figura II.7** Simulación de la depositación de parafinas en un sistema cerrado.
- Figura III.1** Mapa de patrones de flujo empleado en la correlación de Aziz, Govier y Fogarasi.
- Figura IV.1** Esquema del loop de flujo desarrollado por Cordoba & Schall (2001).
- Figura IV.2** Geometría de la sección de prueba del loop de flujo.
- Figura IV.3** Perfil de temperatura calculado.

- Figura IV.4** Envolverte de precipitación.
- Figura IV.5** Perfil dinámico presión-profundidad.
- Figura IV.6** Perfil dinámico temperatura-profundidad.
- Figura IV.7** Superposición de la envolverte de precipitación y las condiciones de frontera del sistema.
- Figura V.1** Perfil de la capa de depósito de parafinas a lo largo de la tubería en función del tiempo considerando la difusión molecular, difusión en el gel y difusión por remoción.
- Figura V.2** Perfil del depósito de sólidos a diferentes tiempos en una misma posición.
- Figura V.3** Comparación de los perfiles de depósito obtenidos con la ecuación de Fick contra los datos experimentales de Cordoba & Schall.
- Figura V.4** Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando únicamente la difusión molecular.
- Figura V.5** Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando la difusión molecular y térmica.
- Figura V.6** Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando la difusión molecular, térmica y de presión.
- Figura V.7** Comparación de los perfiles de depósito como función del tiempo para el modelo propuesto con la ecuación de Firoozabadi.
- Figura V.8** Comparación de los resultados obtenidos con el modelo propuesto utilizando la ecuación de Firoozabadi (difusión molecular, térmica y de presión) contra los datos experimentales de Cordoba & Schall.

- Figura V.9** Comparación del perfil de depósito calculado con el modelo propuesto empleando la ecuación de Fick y la ecuación de Firoozabadi.
- Figura V.10** Gráfica del comportamiento del perfil de depósito empleando la ecuación de difusión de Fick.
- Figura V.11** Efecto del depósito sobre el gradiente dinámico de presión empleando la ecuación de Fick.
- Figura V.12** Gráfica del comportamiento del perfil de depósito utilizando la de Firoozabadi.
- Figura V.13** Efecto del depósito sobre el gradiente dinámico de presión utilizando la ecuación de Firoozabadi.
- Figura V.14** Comparación de los perfiles de depósito según el modelo propuesto empleando la ecuación de Fick contra la de Firoozabadi.
- Figura V.15** Comportamiento del colgamiento de líquido.
- Figura V.16** Comportamiento del régimen de flujo.
- Figura V.17** Comportamiento de las caídas de presión en la tubería.
- Figura V.18** Comportamiento de la densidad.
- Figura V.19** Comportamiento de la viscosidad.
- Figura V.20** Comportamiento de la velocidad del líquido, del gas y de la mezcla.

### *Lista de Tablas.*

<b>Tabla II.1</b>	Correlaciones utilizadas para los diferentes patrones de flujo.
<b>Tabla IV.1</b>	Datos de la mezcla binaria.
<b>Tabla IV.2</b>	Datos del sistema.
<b>Tabla IV.3</b>	Composición y propiedades críticas de la mezcla sintética usada como muestra.
<b>Tabla IV.4</b>	Condiciones supuestas a las que se realizó la prueba de simulación (caso ideal).

### **Nomenclatura.**

$A$  : *área interna de la tubería*  $[m^2]$ .

$A_p$  : *área transversal de la tubería en*  $[m^2]$ .

$A_1$  y  $B_1$  : *constantes que se deben ajustar para cada fluido a estudiar y dependen de la composición.*

$a$  : *diámetro de la partícula*  $[m]$ .

$C$  : *concentración de la fracción de volumen de parafina en solución.*

$C_i$  : *concentración molar del componente  $i$  en la fase líquida*  $\left[\frac{mol\ kg}{m^3}\right]$ .

$C_p$  : *capacidad calorífica*  $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ .

$C_{ws}$  : *solubilidad en*  $\left[\frac{kg}{cm^3}\right]$ .

$C^*$ ,  $C_w^*$ ,  $c$  : *fracción volumen de concentración de parafinas fuera de la solución.*

$C_1$  : *constante que se determina para cada tipo de aceite a estudiar.*

$D_{AB}$  : *coeficiente de difusión de A en B en*  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

$D_B$  : *coeficiente de difusión Browniano de cristales de parafina en el aceite*  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

$D_e$  : *difusividad efectiva de moléculas de parafina a través del depósito de gel en*  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

$D, D_m$  : *coeficiente de difusión molecular en*  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

$D^M$  : *matriz de coeficientes de difusión molar.*

$D^T$  : *vector de coeficientes de difusión térmica.*

$D^p$  : *vector de coeficientes de difusión por presión.*

$D_{wo}$ : coeficiente de difusividad molecular de parafina en un medio parafínico  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .

$dL$ : diferencial de la longitud de la tubería [m].

$F$ : número de moles de la alimentación.

$F_w$ : fracción peso de las parafinas sólidas en el gel.

$f_i$ : fugacidad del  $i$ ésimo componente.

$i$ :  $i$ ésimo componente.

$J$ : flux de difusión total en  $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$J_{AX}$ : flux de masa en  $\left[\frac{mol \cdot kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$J_T$ : flux de difusión térmico en  $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$J_{GD}$ : flux de difusión dentro del depósito de gel en  $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$J_{MD}$ : flux de difusión molecular en  $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$J_{SR}$ : flux de difusión por remoción en  $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$j$ : flux de masa en  $\left[\frac{mol \cdot kg}{m^2 \cdot s}\right]$ .

$K$ : constante de equilibrio líquido – sólido.

$K_i$ : constante de equilibrio líquido – sólido para la componente  $i$ ésimo.

$L$ : número total de moles en la fase líquida (aceite).

$L$ : longitud de la tubería en [m].

$M$ : peso molecular del aceite.

$M_i$ : peso molecular del componente  $i$ .

$M_w$  : masa de la cera depositada en la pared interna de la tubería en [kg].

$N$  : número de Avogadro  $\left[\frac{1}{lb - mol}\right]$ .

$N_1, N_2, N_3$  : números adimensionales que se emplean en la correlación de Aziz.

$n$  : número de moles.

$n_j^s$  : número de moles del  $j$  – ésimo componente en fase sólida .

$n_j^l$  : número de moles del  $j$  – ésimo componente en fase líquida.

$P_i^f$  : presión en la temperatura de fusión [psia].

$q_m$  : gasto de aceite en  $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ .

$R$  : constante universal de los gases =  $8.314472 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

$R_w, R_0, r$  : radio interior de la tubería en [m].

$r_0$  : radio interno de la tubería sin depósito [m].

$r_w$  : radio efectivo de la tubería con depósito [m].

$S_i$  : fracción mol del  $i$ ésimo componente de la fase sólida.

$T$  : temperatura absoluta del fluido en [K].

$T_i^f$  es la temperatura de fusión [K].

$t$  : tiempo [s].

$t_0$  : temperatura del aceite a la entrada de la tubería [°C].

$V$  : volumen molecular de la parafina  $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$ .

$V$  : número total de moles en la fase sólida (parafina).

$V_m$  : velocidad de la mezcla en  $\left[\frac{m}{s}\right]$ .

$V_{sg}$  : velocidad superficial del gas  $\left[\frac{m}{s}\right]$ .

$V_{sL}$  : *velocidad superficial del líquido*  $\left[\frac{m}{s}\right]$ .

$v_{z,avg}$  : *velocidad radial promedio*  $\left[\frac{m}{s}\right]$ .

$v$  : *volumen molar*  $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$ .

$w_i$  : *fracción de peso del componente iésimo.*

$w_s$  : *fracción peso del componente en la fase sólida (parafinas).*

$x_A$  : *fracción mol de A en la mezcla de A y B.*

$x_i$  : *fracción mol de la fase líquida.*

$x_i$  : *fracción mol en la fase líquida del iésimo componente,*

$y_i$  : *fracción mol de la fase sólida.*

$y$  : *coordenada radial.*

$z$  : *coordenada axial.*

$z_i$  : *fracción mol en la mezcla .*

**Gradientes:**

$\Delta g(x)$  : *energía libre de Gibbs molar.*

$\Delta G$  : *energía libre de Gibbs.*

$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{ac}$  : *caída de presión debida a la aceleración*  $\left[\frac{kg}{cm^2 m}\right]$ .

$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{el}$  : *caída de presión debida a la elevación*  $\left[\frac{kg}{cm^2 m}\right]$ .

$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{fr}$  : *caída de presión debida a la fricción*  $\left[\frac{kg}{cm^2 m}\right]$ .

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{Total} : \text{caída total de presión} \left[ \frac{kg}{cm^2 \cdot m} \right].$$

$$\frac{dC}{dy}, \frac{dc}{dx}, \frac{dx}{dr} : \text{gradiente de concentración a la pared de la tubería} \left[ \frac{mol \cdot kg}{m^3 \cdot m} \right].$$

$$\frac{dx_i}{dT} : \text{cambio de la fracción molar del componente } i \text{ en la fase líquida con respecto a la temperatura} \left[ \frac{\%}{^\circ C} \right].$$

$$\frac{dC}{dT} : \text{gradiente de solubilidad de las parafinas en el petróleo} \left[ \frac{mol}{lt \cdot ^\circ C} \right].$$

$$\frac{dT}{dr}, \frac{dC}{dr}, \frac{dT}{dy} : \text{gradiente radial de temperatura.}$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} : \text{gradiente de concentración normal a la pared} \left[ \frac{mol \cdot kg}{m^3 \cdot m} \right].$$

$$\frac{\partial T}{\partial L} : \text{gradiente de temperatura} \left[ \frac{^\circ C}{m} \right].$$

**Letras griegas:**

$$\Delta H_i^f : \text{calor de difusión del } i\text{ésimo componente.}$$

$$\gamma : \text{coeficiente de actividad.}$$

$$\gamma_{si}, \gamma_{xi} : \text{coeficientes de actividad de la fase sólida y de la fase líquida.}$$

$$\gamma_w : \text{velocidad de corte en la pared} \left[ \frac{m}{s} \right].$$

$$\mu_i : \text{potencial químico del } i\text{ésimo componente.}$$

$$\rho_d : \text{densidad de la parafina depositada} \left[ \frac{kg}{m^3} \right].$$

$$\rho_g : \text{densidad del gas} \left[ \frac{kg}{m^3} \right].$$

$\rho_{gel}$  : densidad del gel en  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_L$  : densidad del líquido  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_m$  : densidad de la mezcla en  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_o$  : densidad del aceite  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_r, \rho_w$  : densidad de de las parafinas presentes en el líquido  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_{ws}$  : densidad de masa promedio del depósito de parafinas y la mezcla de aceite  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\rho_x$  : densidad de la mezcla en la fase líquida en  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\sigma_L$  : tensión interfacial gas – líquido en  $\left[\frac{dinas}{cm}\right]$ .

$\tau_{wall}$  : esfuerzo cortante en la pared de la tubería .

$a$  : diámetro de la partícula [m].

$\Omega$  : tendencia a la depositación de la parafina.

$\alpha$ : relación de aspecto promedio de los cristales de parafina.

$\mu$  : viscosidad del fluido en [cp].

$\sigma$  y  $\varepsilon$  : funciones de peso adimensionales  $\rho_g$  es la densidad del gas.

$\rho_{gel}$  : densidad del gel en  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

### **RESUMEN**

Uno de los grandes problemas que tiene un efecto considerable en la industria petrolera a nivel mundial, es el fenómeno de la depositación de orgánicos pesados en equipos de producción y recolección de hidrocarburos como la parafina, lo cual se traduce en importantes pérdidas económicas, debido a la disminución de la producción de hidrocarburos.

La cuantificación eficaz de la tasa de depositación de parafinas se ha convertido en un reto dentro de la industria, debido a la gran cantidad de factores que impactan a este fenómeno, como por ejemplo: el gasto, el contenido de n-parafinas, la viscosidad, el punto de precipitación de las parafinas (WAT), la relación gas-aceite (RGA), entre otros.

Teniendo en cuenta los problemas anteriormente citados, se han llevado a cabo diversas investigaciones para determinar los mecanismos por medio de los cuales se precipita y, posteriormente, se deposita el material parafínico, a fin de poder entender el comportamiento de este y al mismo tiempo generar modelos matemáticos que permitan predecir las condiciones a las cuales se presentaría un depósito. Por medio de diversos estudios y pruebas de laboratorio, se determinó que la precipitación de parafinas y su posterior depositación son problemas ocasionados por los cambios de presión y, primordialmente de temperatura presentados en el Sistema Integral de Producción (SIP), los cuales son un fenómeno natural de la explotación en un yacimiento petrolero.

Con el fin de predecir el comportamiento de la depositación de parafinas de manera más precisa, se requiere un mejor conocimiento de los mecanismos responsables del transporte y depósito de los cristales de parafina desde el seno del líquido hacia las paredes de la tubería, como lo son la difusión molecular, la difusión browniana, la dispersión de corte y el asentamiento gravitacional.

Sin embargo, se sabe que el número de variables que intervienen los modelos matemáticos son directamente proporcionales al tiempo de simulación.

---

Bajo esta premisa, en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se propuso un modelo empírico de flujo que se compone de tres módulos: remoción, difusión a través de la capa de gel y difusión molecular, dicho modelo, predice el comportamiento de la masa total depositada a lo largo de la tubería.

El objetivo de este trabajo, es comparar el comportamiento del modelo propuesto en el IMP al utilizar, en el modulo de difusión molecular, primero la expresión propuesta por Fick, la cual es una relación directa entre la densidad del fluido y el radio de la tubería, y segundo, aquella empleada por Firoozabadi, la cual además de Fick incorpora los efectos Soret de temperatura y el efecto Dofourt de presión.

---

---

# ***Capítulo I***

## ***Introducción***

---

### 1.1 GENERALIDADES.

El petróleo, o aceite crudo como es llamado dentro de la industria petrolera, es una mezcla que se obtiene de la producción de los yacimientos. Se conforma de compuestos hidrocarburos y no hidrocarburos. Es posible dividir a los hidrocarburos en aquellos conocidos como de cadena abierta y de cadena cerrada (Figura I.1), dependiendo de la estructura atómica que presenten.

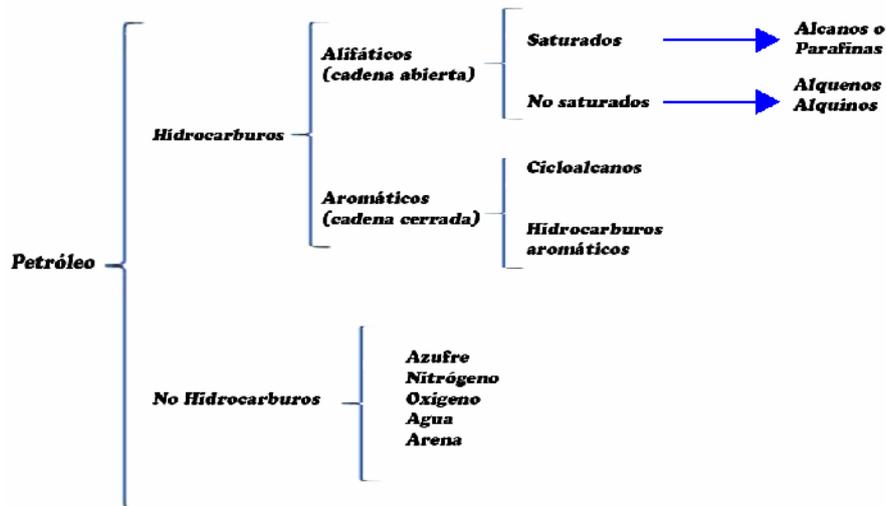


Figura I.1 Clasificación del petróleo.

Los hidrocarburos alifáticos o de cadena abierta tienen sus átomos de carbono unidos entre sí por enlaces sencillos (C-C y C-H). Estos hidrocarburos, a su vez, se dividen en alifáticos saturados e insaturados. Los primeros también conocidos como alcanos o parafinas, solo presentan enlaces simples en su estructura molecular (Figura I.2).

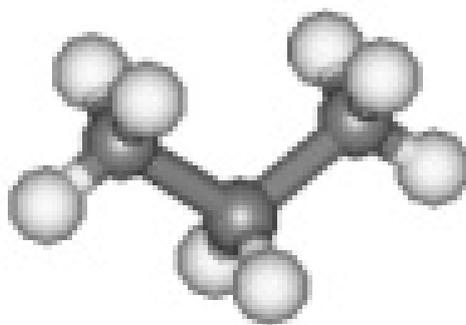
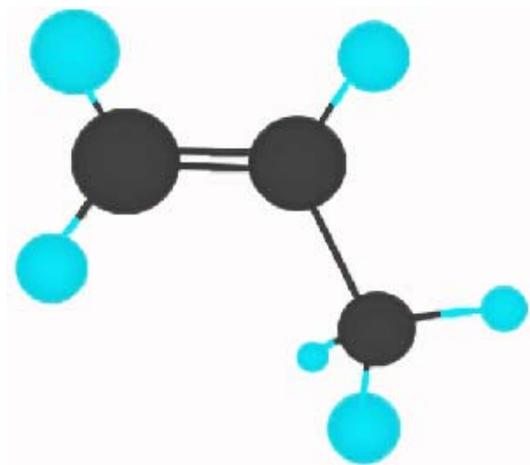


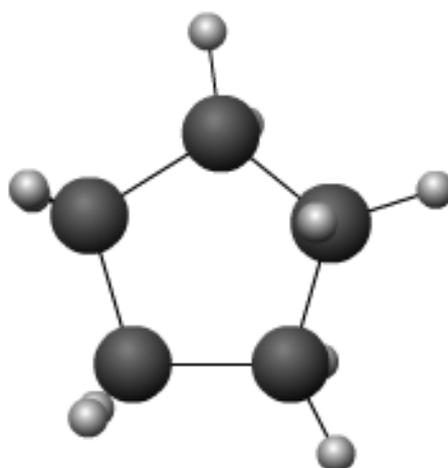
Figura I.2 Estructura del propano, alcano alifático saturado.

La segunda clasificación se refiere a los hidrocarburos que tienen enlace doble o triple en algún átomo de carbono como los alquenos y alquinos (Figura 1.3).



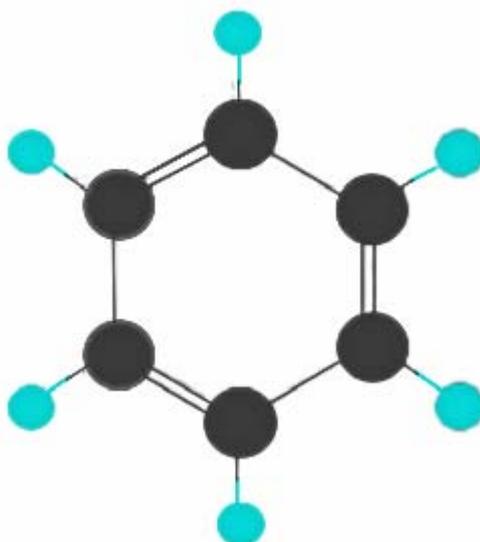
**Figura I.3 Estructura del propeno, alqueno alifático insaturado.**

Por otro lado, los hidrocarburos de cadena cerrada se dividen en cicloalcanos y aromáticos. La Figura I.4, muestra un cicloalcano, se aprecia que estas estructuras presentan cadenas de 3 a 8 moléculas de carbono que pueden ser saturadas o insaturadas dependiendo de los tipos de enlace (simple, doble y/o triple).



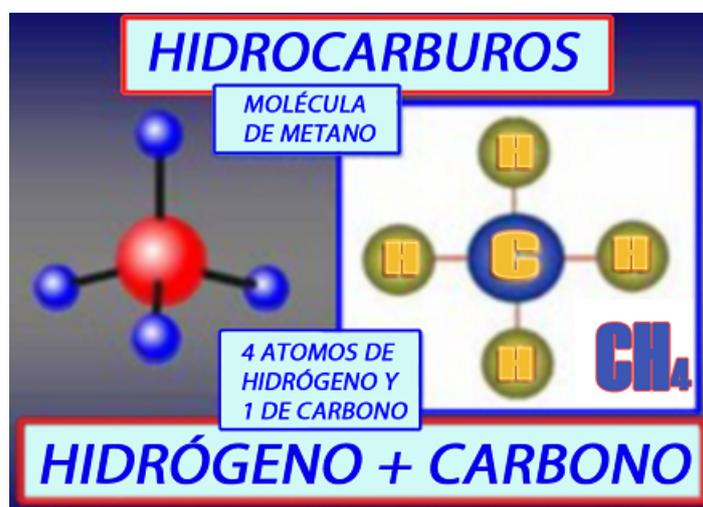
**Figura I.4 Estructura del ciclopentano, cicloalcano saturado.**

Los compuestos aromáticos se caracterizan por poseer al menos un anillo aromático (Figura I.5).



**Figura I.5 Estructura del benceno, aromático.**

Los alcanos son los componentes predominantes en la mezcla de hidrocarburos. Su fórmula química es  $C_nH_{2n+2}$ , donde  $n$  es un número entero que hace referencia al número de átomos de carbono (Figura I.6). Es posible distinguirlos con relación a algunas características y al número de carbonos que contienen como sigue:



**Figura I.6 Estructura de los alcanos con un átomo de carbono.**

- ✓ Según la fórmula mencionada, los alcanos que tienen menos de 6 átomos de carbono se pueden encontrar en fase líquida o gas y son altamente volátiles.

- ✓ Los compuestos que tienen de 7 a 16 átomos de carbono y con peso molecular de 99 a 222  $\left[\frac{gr}{gr-mol}\right]$ , en general, son compuestos que se encuentran en fase líquida y representan la parte más valiosa de la mezcla pues son los principales componentes de productos como la gasolina, el diesel y el keroseno.
- ✓ Los componentes que poseen 17 o más átomos de carbono tienen pesos moleculares arriba de 237  $\left[\frac{gr}{gr-mol}\right]$ . Es en este rango donde se encuentran las parafinas.
- ✓ Las parafinas son la parte de los alcanos que se caracterizan por tener un alto peso molecular, entre 18 y 30 átomos de carbono, es un material ceroso con un punto de fusión entre los 50 y los 90  $[^{\circ}C]$ , lo cual hace difícil su remoción. Esta clasificación abarca desde los hidrocarburos parafínicos hasta los nafténicos con moléculas de carbono que se acomodan en cadenas rectas saturadas que forman cristales y se acomodan como placas, agujas o se depositan de forma microcristalina.

Durante la producción de hidrocarburos, se presentan diferentes condiciones de presión y temperatura provocando que la mezcla que se está transportando sufra diversos cambios. El más evidente es aquel relacionado con la despresurización del fluido, lo que da lugar a la volatilización de los componentes ligeros de la mezcla, originándose con esto una fase gaseosa.

La formación de la fase sólida está ligada a la solubilidad de las moléculas de parafina, ésta a su vez es directamente proporcional a la temperatura y debido a que el fluido se enfría a medida que se desplaza a través del Sistema Integral de Producción, existe la posibilidad que la mezcla de hidrocarburos alcance la temperatura de aparición de las parafinas (WAT). Bajo esta condición, algunos de los componentes más pesados pierden la capacidad de mantenerse en solución, que para el caso de las parafinas, forman cristales que comienzan a unirse originando una fase propia diferente de la continua (aceite o gas y condensado), así durante el proceso de la producción de hidrocarburos se tiene una mezcla en tres fases: vapor-líquido-sólido.

Se tienen registros de la ocurrencia de este fenómeno durante las diferentes etapas de la producción, también se pueden encontrar parafinas en las tuberías de revestimiento y de producción, en equipos superficiales y subsuperficiales (Pérez-García, 2006). Las características principales que nos indican la aparición de las parafinas en alguna parte del sistema integral de producción son específicas, tales como dificultades en la operación, caídas adicionales de presión y disminución de la producción. Sin embargo, es común que la depositación de parafinas ocurra cuando se ha alcanzado el estado estable en el Sistema Integral de Producción, esto debido a que la temperatura a la que llega del fluido ha descendido a tal grado que se encuentra por debajo de la temperatura de aparición de las parafinas (Golczynski y Kempton, 2004).

La formación del depósito de parafinas comienza con la precipitación, que es la formación de cristales (fase sólida) para luego depositarse en las paredes de la tubería. La precipitación de parafinas puede ser descrita como el punto de transición entre la fase líquida y la sólida de las fracciones más pesadas de la mezcla, lo que crea un gradiente de concentración local de sólidos precipitados, los cuales son transportados dentro del fluido por la misma inercia del flujo (Ramírez-Jaramillo, 2001). El proceso de la depositación ocurre como resultado del transporte lateral de las partículas de parafina debido a los mecanismos que controlan la depositación, este fenómeno está ligado al gradiente de concentración de parafinas, lo que provoca la difusión de las moléculas de parafina desde el límite del fluido con la subcapa laminar hacia la pared interna de la tubería en sentido contrario al gradiente de concentración.

Para obtener los modelos matemáticos que describieran la depositación de parafinas de manera más precisa, fue necesario tener un mejor conocimiento de los mecanismos responsables de la depositación y transporte de los cristales de parafina. Las diferentes investigaciones llevaron a Burger et al. (1981) a la identificación de la difusión molecular, el movimiento Browniano y la dispersión de corte como los mecanismos que controlan la depositación de parafinas y más tarde, en 2003, Azevedo y Texeira incluyeron el asentamiento gravitacional.

Dentro de las tuberías, el aceite transportado presenta un gradiente radial de temperatura provocando a su vez un gradiente de concentración los cuales aumentan a medida que el radio va alcanzando la pared de la tubería que se encuentra a una temperatura menor (Ramírez-Jaramillo, 2001).

Una vez que las moléculas de parafinas se han difundido, entran en contacto con la superficie de la tubería donde se depositan. Este depósito comienza a crecer en función de la densidad y la temperatura del flujo, así como de la concentración del material parafínico.

El depósito en la pared de la tubería, se comporta como una red en la cual quedan atrapados diferentes compuestos como asfáltenos, resinas, aceite, agua y/o arena. A medida que pasa el tiempo, la consistencia de dicho depósito varía desde un líquido espeso hasta una capa dura de parafinas, es por ello que en la literatura se le denomina capa de gel (Ramírez-Jaramillo, 2001). La dureza del depósito depende del tiempo de acumulación y de la manera en que se forma, pero se ha observado que a través de la capa de gel también se presenta el fenómeno de la difusión molecular.

Por otro lado, se sabe que el flujo de hidrocarburos está compuesto de moléculas en movimiento. Durante el flujo de los hidrocarburos a través de la tubería, dichas moléculas van sufriendo cambios de presión y temperatura, que originan cambios en las propiedades y el comportamiento del fluido. Esto se puede ejemplificar usando como analogía el caso de la energía calorífica. Supóngase que se tiene un líquido que llega a su punto de ebullición, fácilmente se observa el movimiento del líquido al desprenderse las burbujas que se van formando, en sí este movimiento es el de las moléculas pues durante las condiciones de ebullición, las moléculas se calientan, es decir adquieren energía y debido a que se encuentran rodeadas de más moléculas estas chocan unas con otras provocando el movimiento del líquido.

De forma semejante trabaja la difusión molecular. Por ejemplo, para este caso se considera una tubería que transporta una mezcla de hidrocarburos de dos componentes: un fluido tipo B que se refiere a la mezcla de hidrocarburos excluyendo el material parafínico y un fluido tipo A compuesto únicamente por parafinas. Dentro de la tubería el fluido tipo A se mueve a través del flujo de

hidrocarburos debido al gradiente de concentración existente en la mezcla de ambos fluidos, es así como las parafinas se difunden a través del fluido tipo B  $D_{AB}$ .

Las moléculas de parafina, durante la difusión, se van a encontrar con otras moléculas del mismo material, las cuales, debido a su energía tenderán a colisionar unas contra otras, generando un movimiento aleatorio que funge como proceso de transporte de los cristales de parafinas y que se caracteriza por el coeficiente de difusión. Las parafinas cristalizadas se difunden en relación a la distribución de los componentes de la mezcla de hidrocarburos, desde zonas con mayor concentración de parafinas hacia las zonas donde su concentración es menor. La difusión de las partículas de parafina puede ser analizada mediante la ley de Fick la cual proporcionará el valor de la velocidad con la cual las moléculas de parafinas se mueven desde el límite de la subcapa laminar hacia la pared de la tubería. Esta se expresa de acuerdo a la ecuación 1.1:

$$J_{AX} = -cD_{AB} \left( \frac{dx_A}{dz} \right) \quad (1.1)$$

Donde:

$D_{AB}$ : *coeficiente de difusión de A en B en*  $\left[ \frac{m^2}{s} \right]$ ,

$J$ : *flux de masa en*  $\left[ \frac{mol \cdot kg}{m^2 \cdot s} \right]$ ,

$c$ : *concentración de A y B en*  $\left[ \frac{mol \cdot kg \text{ de } (A + B)}{m^3} \right]$ ,

$x_A$ : *fracción mol de A en la mezcla de A y B.*

En particular, el problema de la precipitación y depositación de parafinas cobra mayor relevancia debido a que en la actualidad, muchos de los campos productores se encuentran costa fuera, por lo que los fluidos producidos están sometidos a cambios bruscos de temperatura, los cuales propician este fenómeno. Además, el tiempo es un factor muypreciado durante el diseño de las instalaciones, debido a esto es que surge la necesidad de contar con

modelos que simplifiquen el proceso de estudio de la depositación de las parafinas para una eficaz toma de decisiones. Ante este escenario es que se ha intensificado el estudio de la depositación de parafinas y con ello el interés por perfeccionar los modelos existentes.

---

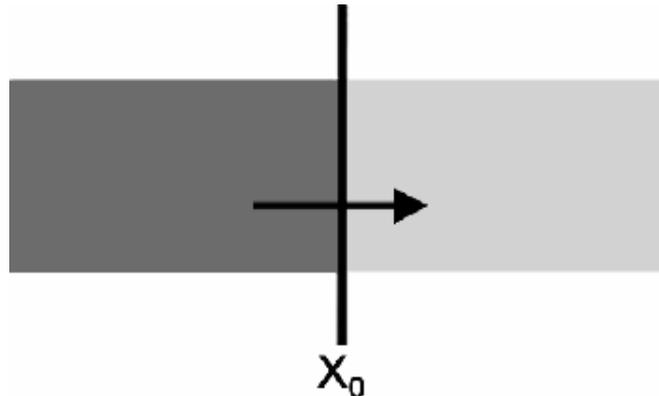
***Capítulo II***  
***Estado del arte de la***  
***depositación de***  
***parafinas***

---

## 2.1 MECANISMOS DE DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS.

### 2.1.1 Modelos de Difusión Molecular.

La difusión molecular es el transporte neto de las moléculas de una región de mayor concentración a una de menor concentración. Supóngase un escenario como el que se presenta en la Figura II.1, donde la concentración de una sustancia no es igual a los lados de una pared imaginaria situada en  $x_0$ :



**Figura II.1 Sistema que representa la concentración de dos sustancias diferentes.**

La concentración de la sustancia es menor a la derecha de la pared que a la izquierda. El sistema evolucionará estableciéndose un transporte de moléculas (difusión molecular) de la parte izquierda hacia la derecha, hasta igualar las concentraciones. La medida de cuántas partes de la sustancia se difunden, expresada como flux de masa  $J$ , (moléculas de sustancia por segundo y por unidad de superficie perpendicular a la dirección del flujo) viene dada por una ley semi-empírica: La Primera Ley de Fick:

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (2.1)$$

Donde:

$$J : \text{flux de masa en } \left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right],$$

$$D : \text{coeficiente de difusión en } \left[ \frac{m^2}{s} \right],$$

$$\frac{dc}{dx} : \text{Gradiente de concentración } \left[ \frac{\frac{mol \cdot kg}{m^3}}{m} \right].$$

**2.1.2 Ley de Fick.**

Esta ley, es un modelo matemático que describe la velocidad del transporte neto de moléculas de una región de alta concentración a una región de baja concentración, afirma que la densidad de la corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración.

La constante de proporcionalidad  $D$ , se denomina coeficiente de difusión y se expresa en  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$  y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve. La rapidez con la cual un componente se transfiere de una fase a otra depende de este coeficiente.

En la Figura II.2 se muestra esquemáticamente el proceso de difusión molecular. Se ilustra la trayectoria desordenada que la molécula del componente A puede seguir al difundirse del punto (1) al punto (2) a través de las moléculas del componente B. Si hay una mayor concentración de moléculas del componente A cerca del punto (1) con respecto al punto (2), puesto que las moléculas se difunden de manera desordenada en ambas direcciones, habrá más moléculas del componente A difundiéndose desde el punto (1) hacia el punto (2) que desde el punto (2) hacia el punto (1). La difusión neta de las moléculas del componente A va de una región de mayor concentración a otra de menor concentración, en dirección al gradiente de concentración.

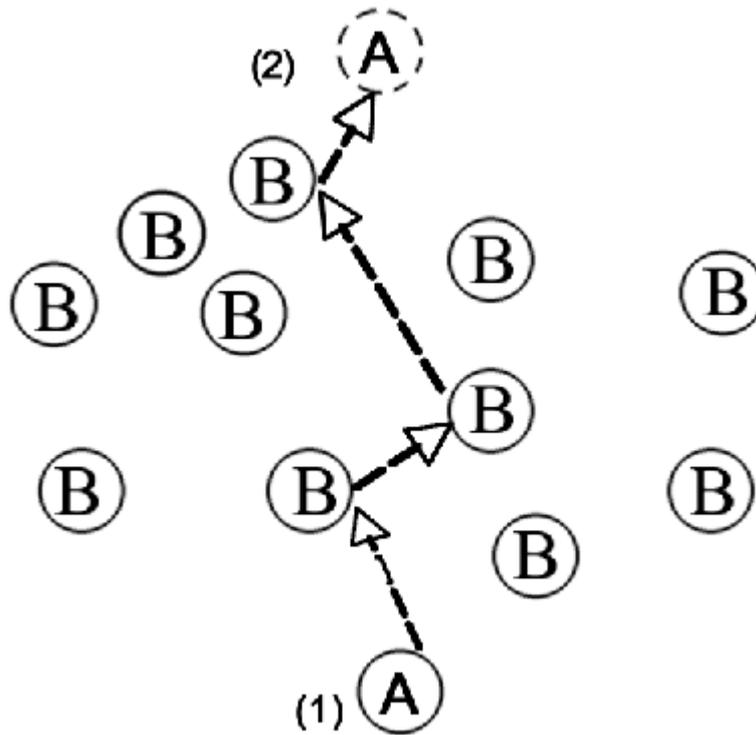


Figura II.2 Modelo esquemático del proceso de difusión molecular.

Por lo tanto, la ecuación de la ley de Fick para una mezcla de dos componentes  $A$  y  $B$  es:

$$J_{AX} = -cD_{AB} \left( \frac{dx_A}{dz} \right) \quad (2.2)$$

Donde:

$D_{AB}$  : coeficiente de difusión de  $A$  en  $B$  en  $\left[ \frac{m^2}{s} \right]$ ,

$J$ : flux de masa en  $\left[ \frac{mol \cdot kg}{m^2 \cdot s} \right]$ ,

$c$  : concentración de  $A$  y  $B$  en  $\left[ \frac{mol \cdot kg \text{ de } (A + B)}{m^3} \right]$ ,

$x_A$ : fracción mol de  $A$  en la mezcla de  $A$  y  $B$ .

Por lo tanto, la difusividad o coeficiente de difusión ( $D_{AB}$ ), de un componente  $A$  a través de un componente  $B$ , es una constante de proporcionalidad entre el flux de masa ( $J$ ) y el gradiente de concentración ( $\frac{dx_A}{dz}$ ). La magnitud numérica de la difusividad indica la facilidad con que las moléculas del componente  $A$  se transfieren a través de la mezcla. Si la difusividad tiene un valor elevado, entonces hay mucha facilidad para el transporte de masa y ocurre lo contrario si el valor de la difusividad es pequeño.

El signo negativo significa que la difusión ocurre en el sentido del decremento de la concentración, el gradiente es negativo, pero el flux de masa debe ser siempre positivo.

### Flujo radial de masa (radial mass flux).

El flux radial de masa radial, es una medida de cuantas partes de sustancia se difunden por unidad de área por unidad de tiempo y se puede expresar por medio de la ley de Fick como sigue:

$$j = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \sum_{i=1}^n \left[ -T \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (2.3)$$

Donde:

$j$  : flux radial de masa en  $\left[ \frac{\text{mol kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$

$D_m$  : coeficiente de difusión en  $\left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$ ,

$\rho_x$  : densidad de la mezcla en la fase líquida en  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$ ,

$\rho_m$  : densidad de la mezcla en  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$ ,

$w_s$  : fracción peso de los cristales de parafina en la mezcla

No ocurre ningún depósito si el flux de masa total es  $j \leq 0$ .

**2.1.3 Termodinámica irreversible.**

Existe otro método para expresar el flux de masa en forma de vector, este se basa en la combinación del concepto de termodinámica irreversible y la teoría molecular cinética, el vector flux de difusión queda de la siguiente manera (Gorayeb y Firoozabadi, 2000a):

$$J = -c(D^M \vec{\nabla}_X + D^T \vec{\nabla}_T + D^P \vec{\nabla}_P) \quad (2.4)$$

El fenómeno de la irreversibilidad resulta del hecho de que si un sistema de moléculas es trasladado de un estado termodinámico a otro, ello dará como resultado que la configuración o distribución de átomos y moléculas en el seno de dicho sistema variará.

La termodinámica de procesos irreversibles se utiliza para modelar el flujo de difusión en condiciones donde la temperatura no es constante y proporciona un método para examinar los procesos de transporte de moléculas.

El equilibrio termodinámico estudia los procesos termodinámicos dependientes del tiempo como si sólo existieran los estados inicial y final, ambos en equilibrio, por el contrario, la termodinámica de procesos irreversibles trata de estudiar y caracterizar las etapas intermedias al ir de un estado inicial a otro final, siendo el tiempo una variable independiente.

La introducción de un gradiente de temperatura dentro de un yacimiento de fluidos hidrocarburos de naturaleza multicomponente, lleva al sistema a un estado de no-equilibrio termodinámico presentándose la difusión térmica. En mezclas multicomponentes es difícil obtener información de los factores de difusión térmica y normalmente sólo se encuentran para algunas mezclas binarias ordinarias a condiciones de temperatura y presión bajas, (Kohler y Muller, 1995).

Firoozabadi y Shukla (1998), desarrollaron un modelo para determinar los coeficientes de difusión térmica en las mezclas binarias de fluidos en un yacimiento mediante la termodinámica de procesos irreversibles, a diferencia de modelos anteriormente desarrollados, su trabajo incorpora las propiedades de equilibrio y las de no-equilibrio. Para este modelo las propiedades de equilibrio termodinámico se obtienen a partir de Ecuaciones de Estado. Los resultados que arroja este modelo muestran un buen desempeño, excepto en la región cercana al punto crítico en donde todos los modelos existentes son deficientes.

#### **2.1.4 Mecanismos de transporte de materia.**

El transporte de la materia, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo. Existen dos mecanismos de transporte de materia que se mencionan a continuación:

1. **Difusión Molecular:** La materia puede transportarse por medio del movimiento molecular aleatorio en los fluidos, debido a una diferencia de concentraciones. La difusión molecular puede ocurrir en sistemas de fluidos estáticos o en fluidos dinámicos.
2. **Difusión Convectiva:** La materia puede transportarse debido al movimiento total del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento.

Usualmente, ambos mecanismos actúan simultáneamente; sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y, por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar un solo mecanismo.

## **2.2 EQUILIBRIO DE FASES.**

Diversos autores han tratado el equilibrio de fases (Agrawal, 1990) con el fin de entender y poder simular el comportamiento de los fluidos y la depositación de parafinas a lo largo del Sistema Integral de Producción (SIP).

Las parafinas, como ya se ha mencionado, son muy sensibles a la temperatura y es esta condición la que da paso a su precipitación y posterior depósito en las tuberías. Dentro del diagrama de fases de las parafinas existe un punto llamado punto de nube el cual indica las condiciones de presión y temperatura a las cuales se comienzan a formar los cristales de las parafinas, para este caso es la temperatura la que tiene mayor dominio sobre el comportamiento de las parafinas, cabe mencionar que, en el laboratorio, para poder realizar un diagrama de fases las condiciones de presión y temperatura son condiciones estáticas. Se habla de temperatura de aparición de parafinas (WAT) cuando las condiciones de presión y temperatura son dinámicas.

Durante la producción se pueden presentar tres situaciones diferentes que tienen que ver con la temperatura del aceite y sus efectos en la depositación:

1. No se presenta depositación cuando la temperatura tanto del aceite como de la tubería, a través de la cual este fluye, es mayor a la temperatura de aparición de las parafinas (WAT).
2. Cuando la temperatura de la mezcla es mayor a la temperatura de aparición de las parafinas (WAT) pero la tubería presenta una temperatura menor, la depositación será ocasionada por el contacto del aceite con la tubería, esta depositación no será muy grave.
3. Si ambas temperaturas, la del aceite y la de la tubería, están por debajo de la temperatura de aparición de las parafinas (WAT) la depositación será inminente y severa.

Se sabe que debido a la diferencia de temperaturas empezará la precipitación de los cristales de las parafinas y al encontrar en las paredes de la tubería las condiciones necesarias, comenzará la depositación. Este fenómeno conlleva una modificación de las propiedades del aceite como la viscosidad observándose un aumento en la misma.

**2.3 MODELOS MECANISTICOS DE FLUJO EN TUBERIAS VERTICALES.**

Existen modelos matemáticos que describen el comportamiento de hidrocarburos en tuberías, estos se dividen en dos categorías:

1. **Modelos mecanísticos:** Estos son modelos que se deducen a partir de mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en un sistema, los cuales se basan principalmente en el estudio de flujo multifásico en tuberías para aceite negro (en estos modelos se trata al hidrocarburo como un solo componente líquido y un solo componente el gas, ambos a condiciones de almacenamiento), en general se aplica a aceites pesados con densidad API menor a 20 y,
2. **Modelos matemáticos:** Son aquellos que introducen aspectos termodinámicos, considerando la composición química de las especies presentes, así como ecuaciones de estado para la predicción de fases de la mezcla de hidrocarburos. Estos se conocen como modelos composicionales o multicomponentes

El desarrollo de los modelos mecanísticos para predecir el comportamiento de mezclas de líquidos y gases en tuberías, abarca tres periodos principales:

1. **Método empírico:** La tecnología del flujo multifásico apareció en la industria petrolera alrededor de los años 50's. Se utilizaron datos experimentales obtenidos a partir de pruebas de laboratorio y datos de campo, estos datos incluían RGA, propiedades físicas de cada fase, diámetro de la tubería y ángulo de inclinación, así como la presión de entrada y salida de la tubería. Los fluidos fueron tratados como mezclas homogéneas y las fases líquido y gas se consideraban con diferentes velocidades de desplazamiento.

Los mapas de patrones de flujo que se determinaron en aquella época eran de tipo empírico. Las ecuaciones de 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. También fue necesario utilizar un factor empírico

multiplicativo para representar la fricción debido a la presencia de una segunda fase.

**2. Introducción de las computadoras personales:** A principios de los años 80's las PC ayudaron considerablemente a calcular el gradiente de presión por medio de las correlaciones empíricas desarrolladas anteriormente, esto tuvo como resultado la mejora de las herramientas de predicción disponibles para los ingenieros petroleros. Se consideraron técnicas para integrar numéricamente el gradiente de presión de un extremo a otro de la tubería, cada compañía petrolera contaba con un software con el cual predecían la caída de presión o las relaciones de flujo para pozos y tuberías. Se desarrollaron procedimientos para conectar el comportamiento del pozo desde el yacimiento hasta la superficie por medio de relaciones simples de afluencia, a partir de estos procedimientos nació el concepto de análisis nodal o análisis de sistemas integrales de producción.

**3. Periodo de la modelación:** Este periodo comenzó a desarrollarse a mediados de la década de los 80's, en esta época la industria petrolera se enfrentaba a desafíos, los cuales requerían de una mejor tecnología de flujo multifásico. Ante esta situación se diseñaron y construyeron equipos de laboratorio sofisticados capaces de medir importantes variables físicas. Se mejoró la forma de adquisición y almacenamiento de datos a través de PC's con software y equipos especializados (Brill, J.P., y Arirachakaran S. J., 1992). La modelación de flujos de dos fluidos se adoptó para desarrollar códigos computacionales llamados "transitorios", esta aproximación involucraba escribir las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía para cada fase por separado, de lo cual resultaban códigos 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. La desventaja de los simuladores transitorios es que requieren una mejor calidad en los datos disponibles, en comparación con los

simuladores desarrollados bajo el régimen de estado estacionario y requerían largo tiempo de cómputo.

Así, el estado del arte actual en el flujo multifásico en tuberías se basa en el desarrollo de los simuladores de flujos transitorios y en estado estacionario a partir de los modelos mecánicos, los cuales son más apropiados para describir los fenómenos físicos que tienen lugar en el transporte de hidrocarburos a través de tuberías (Brill, J.P., y Arirachakaran S. J., 1992).

#### **2.4 CORRELACIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO EN TUBERIAS VERTICALES.**

Para llevar los hidrocarburos desde el subsuelo hasta los tanques de almacenamiento para su distribución, es necesaria la instalación de diversos componentes, los cuales, en conjunto, reciben el nombre de sistema integral de producción (SIP), el cual se constituye de una serie de tuberías y accesorios que permite conectar el yacimiento con la superficie.

El paso de los fluidos desde la formación hasta los tanques de almacenamiento a través del SIP significa un consumo de energía que se traduce en pérdidas de presión, siendo el pozo la sección del sistema que donde se consume la mayor parte de la energía disponible reflejándose en la disminución de la presión y la temperatura, aumentando el valor de propiedades determinantes como la viscosidad y la densidad, siendo este incremento uno de los requisitos para que se presente la depositación de las parafinas, lo cual puede suceder durante el trayecto que va del yacimiento pasando por las tuberías de producción hasta llegar a las baterías de separación. Por lo anterior, es de suma importancia realizar evaluaciones de la distribución de la presión a lo largo de dicho sistema brindando como resultado la posibilidad para:

- ✓ Diseñar las tuberías de producción y líneas de descarga,
- ✓ Obtener la presión de fondo fluyendo, sin intervenir los pozos,
- ✓ Calcular el efecto de los estranguladores sobre el gasto,
- ✓ Determinar la vida fluyente de los pozos,
- ✓ Corroborar los datos obtenidos con las correlaciones para su ajuste.

Debido a la configuración del SIP, la zona en la que se presentan las mayores pérdidas de presión es en la tubería de producción (Duns y Ros, 1963). Se ha calculado que las caídas de presión en esta sección del sistema representan el 80% del total de todas las pérdidas, por lo que se necesita analizar diferentes condiciones de flujo con el fin de escoger el mejor SIP así como los accesorios necesarios para cada caso. Esta necesidad ha llevado a los investigadores a realizar correlaciones empíricas, en las cuales se apoyan los ingenieros de producción para optimizar el SIP.

El flujo de los hidrocarburos provee un fluido en diferentes fases, generado que el desarrollo de las diversas correlaciones que existen para calcular la distribución de presión en las tuberías sea siempre basado en el flujo multifásico. Para el flujo vertical se ha definido la ecuación general del gradiente de presión como sigue:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{Total} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{fr} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{ac} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{el} \quad (2.5)$$

Donde los subíndices *fr*, *ac* y *el* representan las caídas de presión debidas a la fricción, aceleración y elevación, respectivamente; además, las caídas de presión debidas a la elevación están fuertemente ligadas a la densidad del fluido por lo que para su cálculo se debe tomar en cuenta el valor del colgamiento<sup>1</sup>. Las caídas de presión por fricción dependen de los factores de fricción entre las dos fases del sistema y la tubería. Finalmente el término de la aceleración es despreciable excepto cuando el flujo es de alta velocidad.

Debido a la complejidad del flujo multifásico a través de tuberías, diferentes autores han desarrollado correlaciones para predecir el comportamiento de este flujo y calcular los gradientes de presión bajo la consideración de diferentes variables las cuales pueden ser clasificadas en tres grupos dependiendo de los criterios utilizados para su desarrollo (Brown y Beggs, 1997; Garaicochea, 1991; Donohue, 1986):

---

<sup>1</sup> Colgamiento: es la fracción del área transversal de la tubería ocupada por el líquido.

**Grupo I:**

1. No consideran resbalamiento entre las dos fases, es decir que las dos fases viajan a la misma velocidad en la tubería.
2. La densidad de la mezcla se obtiene en función de las propiedades de los fluidos, corregidos por presión y temperatura.
3. Las pérdidas de fricción y los efectos del colgamiento se expresan por medio de un factor de fricción correlacionado empíricamente.
4. No se toman en cuenta patrones de flujo.

Dentro de este grupo se incluyen los métodos siguientes:

***Poettmann y Carpenter (1952).***

Desarrollaron un procedimiento analítico para determinar las caídas de presión en tuberías verticales con flujo multifásico a partir de un balance de energía entre dos puntos dentro de la tubería de producción. Se basa en las medidas de la presión de pozos de un campo real, esta correlación se limita a gastos altos y RGA bajos y es factible para mezclas con densidades altas.

***Fancher y Brown (1963).***

Estos investigadores hicieron mediciones en un pozo de prueba de 8000 [ft] con las que desarrollaron una correlación que incluye un factor de fricción encontrando que los valores de este factor dependían en gran medida a la RGA.

Esta correlación es específica para ciertas RGA (1500, 2250, 3000), por lo que construyeron una gráfica a partir de la cual se hacen interpolaciones para el propósito que se deseé.

***Baxendell y Thomas (1961)***

Hicieron una extensión del trabajo previo de Poettman y Carpenter para tasas de flujo más altas y diámetros mayores de tuberías, logrado aplicar el mismo modelo a pozos que producen a gastos altos y que fluyen por el espacio anular,

el método es el mismo la diferencia radica en la gráfica que se usa para obtener  $f_{tp}$ .

**Grupo II:**

1. Se considera resbalamiento entre las fases.
2. La densidad de la mezcla se obtiene utilizando el efecto del colgamiento.
3. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades combinadas del gas y el líquido.
4. No se distinguen patrones de flujo.

A este grupo pertenecen las siguientes correlaciones:

***Hagedorn y Brown (1965).***

Estos autores consideraron que las fases se movían a velocidades diferentes, por lo que se presenta el resbalamiento y colgamiento, pero no tomaron en cuenta los patrones de flujo que pudieran aparecer en la tubería. Esta correlación fue desarrollada de los datos obtenidos de un pozo experimental de 1500[*pies*] de profundidad. El colgamiento del líquido no fue medido, pero si fue calculado para satisfacer el gradiente de presión medido, estos gradientes de presión se debieron a la fricción y aceleración.

Ellos hicieron un esfuerzo para determinar una correlación generalizada que incluya todos los rangos prácticos de los ritmos de flujo, un amplio rango de RGA's, los tamaños de tuberías de producción ordinariamente usados y los efectos de las propiedades de los fluidos. Para esto tomaron mediciones para tuberías de producción con diámetro de 1" a 2 ½". El estudio incluyó todo el trabajo hecho previamente por estos investigadores acerca de los efectos de viscosidad del líquido.

**Grupo III:**

1. Consideran resbalamiento entre las fases.
2. La densidad de la mezcla se obtiene utilizando el efecto de colgamiento.
3. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades del fluido en la fase continua.
4. Se distinguen diferentes patrones de flujo.

Las correlaciones principales de este grupo son:

***Duns y Ros (1963).***

Resultado de un extensivo estudio de laboratorio en el cual el colgamiento y los gradientes de presión fueron medidos. Esta correlación fue desarrollada para la velocidad de deslizamiento (a partir de la cual se puede calcular el colgamiento) y el factor de fricción para cada uno de los regímenes de flujo y se basa en las variables adimensionales que para cualquier sistema consistente de unidades.

***Orkiszewski (1967).***

Para establecer y evaluar su modelo, Orkiszewski analizó 13 métodos publicados y los aplicó para predecir caídas de presión en pozos bajo condiciones muy diferentes a las supuestas en el desarrollo de los mismos. Orkiszewski observó que, para ciertas condiciones de flujo, los mejores resultados se obtenían utilizando los métodos de Griffith y Wallis, y Duns y Ros, para flujo niebla y tomó estas correlaciones como base para desarrollar una nueva correlación para flujo tapón combinándolas para los diferentes patrones de flujo considerados como aparece en la Tabla II.1. La aplicación de su método arroja una precisión del orden del 10%. Los valores predichos se compararon contra datos de mediciones de caídas de presión de 148 pozos. La diferencia en velocidad y la geometría de las dos fases tienen una influencia considerable en las caídas de presión. Para este método la densidad de la mezcla se determina mediante el colgamiento, el factor de fricción se correlaciona con las propiedades del fluido en la fase continua y así estos factores proporcionan la base para analizar el flujo bifásico en los diferentes patrones de flujo.

CORRELACIÓN	PATRÓN DE FLUJO
Griffith y Wallis	Burbuja
Griffith y Wallis	Bache (término de densidad)
Orkiszewski	Bache (término de fricción)
Duns y Ros	Transición bache-niebla
Duns y Ros	Niebla anular

**Tabla II.1. Correlaciones utilizadas para los diferentes patrones de flujo**

***Aziz, Govier y Fogarasi (1972).***

Este método toma en cuenta las diferencias que puede reflejar el patrón de flujo en el cálculo del gradiente de presión y el mapa de patrones de flujo en tuberías verticales. Para flujo niebla recomendaron usar la correlación de Duns y Ros. Hicieron un estudio comparativo con datos de 48 pozos, el incremento de precisión con respecto a la correlación de Orkiszewsky fue despreciable.

***Beggs y Brill (1973).***

Establecieron su correlación a partir de pruebas de laboratorio. El método es aplicable a flujos horizontal, inclinado y vertical. Los experimentos se realizaron en tubos transparentes de acrílico de 1 o 1.5 [pg] y longitud de 90 [pie], estos tubos estaban dotados de un mecanismo que permitía variar su posición dese la horizontal hasta la vertical; además tenían dispositivos para medir gastos, caídas de presión, ángulos de inclinación y el colgamiento. Los fluidos utilizados fueron aire y agua.

Para cada tamaño de tubo, los gastos de gas y líquido se variaron de tal modo que se observaron todos los patrones de flujo cuando el tubo estaba en posición horizontal. Una vez que se observaba una serie de patrones de flujo se hacía variar el ángulo para observar el efecto de los ángulos sobre un patrón en particular. No obstante que el método fue desarrollado dentro de rangos limitados, en trabajos posteriores se ha comprobado que permite predecir con

bastante exactitud las caídas de presión en tuberías verticales con flujo simultáneo de aceite, gas y agua.

El estudio se hizo bajo diferentes condiciones:

- ✓ Gastos de gas de 0 a 300 [ $Mpcd$ ]
- ✓ Gastos de líquido de 0 a 300 [ $\frac{gal}{min}$ ]
- ✓ Presión media del sistema de 35 a 95 [ $\frac{lb}{pg^2}$ ]
- ✓ Diámetro de la tubería de 1 a 1.5 [ $pg$ ]
- ✓ Colgamiento de 0 a 0.870
- ✓ Gradiente de presión de 0 a 0.8 [ $\frac{lb}{pg^2 \cdot pie}$ ]
- ✓ Ángulo de inclinación de  $-90^\circ$  a  $+90^\circ$
- ✓ Patrón de flujo horizontal

Existen dos situaciones en donde las correlaciones de flujo multifásico proporcionan resultados inciertos:

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 Hagedorn y Brown (1965), mientras que la menos sensible es la de Orkiszewki (1967). Las correlaciones de Beggs y Brill (1973), y Duns y Ros (1963), arrojan 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 colgamiento. Otra situación donde las correlaciones tienden a diferir considerablemente, es en el caso de las condiciones de flujo donde el colgamiento es considerable. Se ha demostrado que en muchos casos la producción de aceite puede incrementarse al cambiar una tubería por otra de menor diámetro (Nind, 1964). Cuando hay bajas velocidades de los fluidos en la tubería de producción, se origina un incremento en el colgamiento de los líquidos y por lo tanto una mayor pérdida de presión.

La velocidad del flujo se incrementa al reducir el diámetro de la tubería y con ello se reduce el colgamiento y aumenta la presión.

Se observa una fuerte discrepancia entre las correlaciones de flujo multifásico que se tienen en la actualidad con respecto a la predicción del valor del colgamiento. En las correlaciones de Hagerdon y Brown (1965), Orkiszewski (1967), Beggs y Brill (1973), 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 por efectos de la fricción; para gastos menores, la presión de fondo también aumenta (debido al colgamiento). Al gasto correspondiente a ese punto se le conoce como “gasto límite” (Brown, 1984).

Algunas de las diferencias, al comparar las correlaciones son las siguientes:

- ✓ Para un diámetro de tubería, el gasto límite es diferente para cada una de las correlaciones.
- ✓ La correlación de Orkiszewski (1967) muestra que la presión de fondo fluyendo, para el gasto límite, decrece con la reducción del diámetro.
- ✓ Las correlaciones de Hagedorn y Brown (1965), y Beggs y Brill (1973), 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.

#### **2.4.1 Patrones de flujo.**

Los patrones de flujo de dos fases frecuentes en las tuberías verticales se muestran en la Figura II.3. Para la realización de las correlaciones de flujo multifásico, los investigadores, definieron que son cuatro los patrones principales que tienen lugar en las tuberías verticales. Estos patrones son nombrados de diferentes modos en la literatura pero para el estudio se usaran los nombres y las descripciones utilizadas por Orkiszewski las cuales se presentan a continuación.

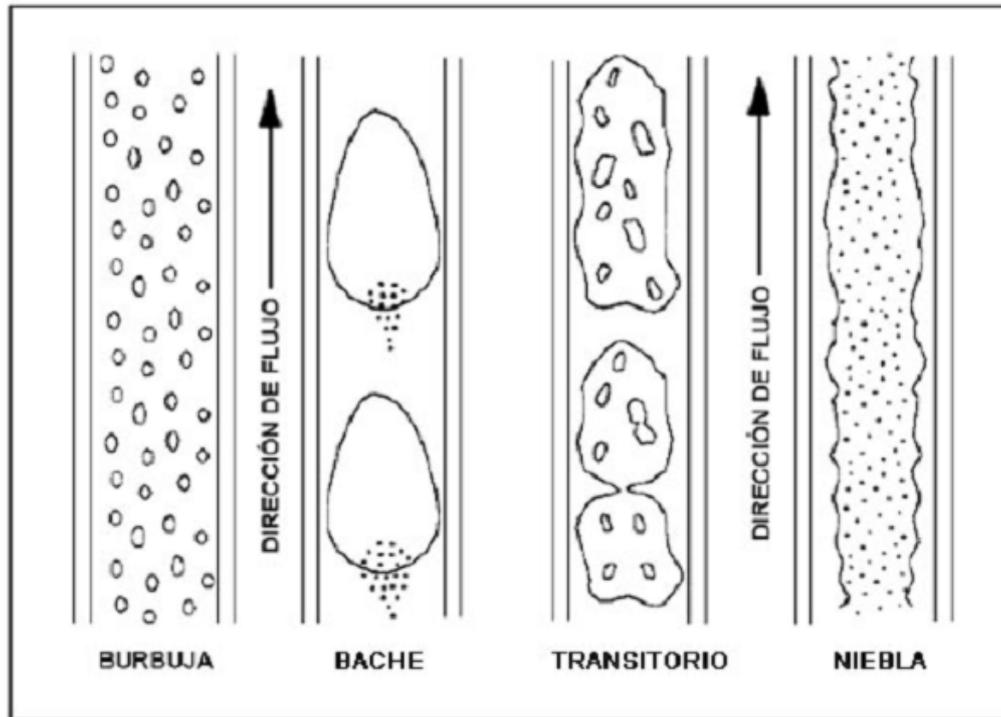


Figura II.3 Patrones de flujo propuestos por Orkiszewski.

1. **Flujo Burbuja:** La tubería está llena de líquido (fase continua), y el gas libre viaja en pequeñas burbujas que se mueven a diferentes velocidades. El líquido, en todo momento, es el que está en contacto con la tubería.
2. **Flujo Bache:** A medida que el gas comienza a aumentar, las burbujas comienzan a unirse formando burbujas más grandes que pasan a ser baches de gas que pueden llegar a ser, casi, del tamaño del diámetro de la tubería pues el líquido sigue siendo la fase continua y aunque los baches sean grandes las paredes de la tubería estarán siempre cubiertas por una película de fluido. El gas viaja a una velocidad mucho mayor que la del líquido.
3. **Flujo Transitorio:** Es el flujo que se da cuando el medio continuo pasa de ser el líquido a ser el gas. Las burbujas continúan uniéndose e incluso pueden transportar al líquido en ellas. En este tipo de flujo los efectos de la fase gaseosa son los predominantes.
4. **Flujo Niebla:** La fase continua en este patrón es el gas y el volumen de líquido existente se presenta como gotas suspendidas en él. Las paredes de la tubería continúan estando cubiertas por una película de

líquido pero los efectos del gas son predominantes en el gradiente de presión

### **2.5 MODELOS TERMODINÁMICOS DE PRECIPITACIÓN DE SÓLIDOS.**

La parte de la termodinámica de precipitación de sólidos es una de las más importantes. Los cálculos de equilibrio termodinámico están basados en el criterio de la iso-fugacidad, el cual dice que cada componente en una fase dada  $m$  debe tener la misma fugacidad en cualquier otra fase  $n$  con el fin de que el sistema se encuentre en equilibrio:

$$f_i^m = f_i^n \quad (2.6)$$

Dónde:

*$f_i$  : fugacidad del  $i$ ésimo componente,*  
 *$m$  y  $n$  : fases líquido y gas respectivamente,*  
 *$i$  :  $i$  – ésimo componente.*

La fugacidad puede ser considerada como una presión de vapor modificada para representar correctamente la tendencia de las moléculas para pasar de una fase a otra y tiene unidades de presión. Físicamente, se puede definir a la fugacidad de un componente en una fase, con respecto a la fugacidad de él mismo componente en otra fase, como una medida del potencial de transferencia de dicho componente entre fases. La fase con menor fugacidad del componente acepta el componente de la segunda fase. Si las fugacidades del componente en las dos fases son iguales, entonces, la transferencia neta es igual a cero. Una transferencia neta igual a cero para todos los componentes, implica un sistema de hidrocarburos en equilibrio termodinámico. Las fugacidades para las diferentes fases pueden ser calculadas a partir de los modelos termodinámicos apropiados (Hansen et al., 1977, 1988; Won, 1986; Pedersen y Skovborg, 1991).

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 de presión y temperatura (25 [°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, los alcanos más pesados que el  $nC_{20-25}$  se encuentran en estado sólido. El amplio intervalo de valores de volatilidad y de punto de fusión de estos hidrocarburos presentes en fluidos petroleros durante la producción, causa la formación de las fases gas, líquida y sólida en respuesta a cambios de presión, temperatura o composición.

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

Actualmente existen diversos modelos de equilibrio de fases que describen la precipitación de sólidos, dos de ellos, el modelo de solución sólida, y el de múltiples fases sólidas (Lira-Galeana et al., 1996). A continuación se describen brevemente.

✓ **Modelo de solución sólida:**

Es aquel en el cual la fugacidad de cualquier componente a temperatura y presión constante, es proporcional a alguna forma medible de su concentración, normalmente la concentración molar.

Si se supone que la precipitación forma una solución sólida entonces:

$$f_{ipuro}^S(P, T, x^S) = \gamma_i^S(P, T, x^S) x_i^S f_{ipuro}^S(P, T) \quad (2.7)$$

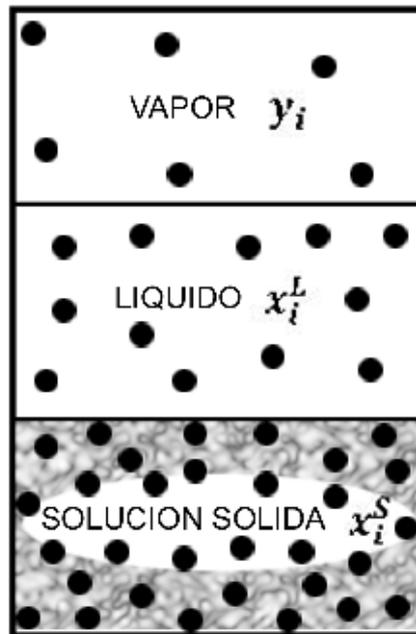
Donde:

$f_i$  : *fugacidad del  $i$ ésimo componente,*

$\gamma$  : *coeficiente de actividad.*

En dicha expresión se requiere determinar  $\gamma_i^S(P, T, x^S)$ . En la Figura II.4 se esquematiza dicho modelo. Para una solución sólida ideal,  $\gamma_i^S(P, T, x^S) = 1$  y por lo tanto:

$$f_i^S(P, T, x^S) = x_i^S f_{ipuro}^S(P, T) \quad \text{solución sólida real} \quad (2.8)$$



**Figura II.4. Concentración molar del componente  $i$  en una misma solución para diferentes fases.**

Las fugacidades en las fases vapor y líquido se pueden obtener a partir de una ecuación de estado. Simultáneamente, se puede utilizar un modelo de coeficientes de actividad para describir la fase líquida y determinar  $\gamma_i^L$ . Sin embargo, se sabe que los modelos de coeficientes de actividad, en general, son los adecuados para los 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 líquida y sólida se encuentran presentes:

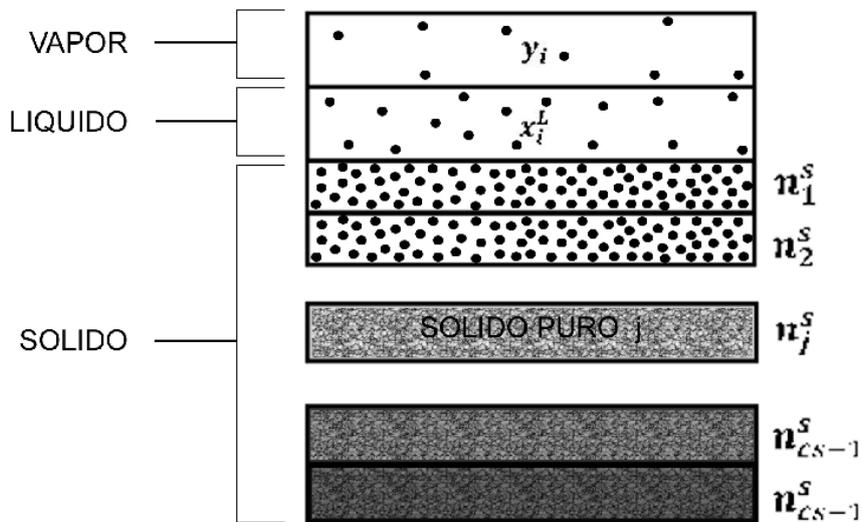
$$f_i^L(P, T, x^L) = f_{ipuro}^S(P, T, x^S) \quad (2.9)$$

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

$$f_i^L(P, T, x^L) = \gamma_i^L(P, T, x) x_i^L f_i^L(P, T) \tag{2.10}$$

✓ **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. Snyder et al (1992,1993 y 1994) estudiaron la cinética de la segregación de mezclas binarias de n-alcanos usando espectroscopia, calorimetría y difracción de electrones. Ellos observaron que la razón de segregación es muy sensible a la diferencia de la longitud de la cadena. Hansen et al. (1998) observaron las transiciones de fase de parafinas precipitadas de aceites crudos del Mar del Norte. En base a estas observaciones, Lira-Galeana, Firoozabadi y Prausnitz (1996) desarrollaron un modelo termodinámico de múltiples fases sólidas. En la Figura. II.5 se muestra un esquema de este modelo.



**Figura II.5 Descripción de un componente puro  $j$  el cual no se mezcla con otras fases sólidas.**

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 análisis siguiente de estabilidad (Firoozabadi, 1999).

$$\Delta g(x) = \frac{\Delta G}{n} = \sum_{i=1}^c x_i [\mu_i(x) - \mu_i(z)] \quad (2.11)$$

Donde:

$\Delta g(x)$  : *energía libre de Gibbs molar,*

$\Delta G$ : *energía libre de Gibbs,*

$n$  : *número total de moles en la nueva fase,*

$x_i$  : *composición del  $i$ ésimo componente en la fase líquida,*

$\mu_i$  : *potencial químico del  $i$ ésimo componente.*

Cuando  $\Delta g(x) > 0$ , el sistema es estable y cuando  $\Delta g(x) < 0$ , el sistema es inestable.

Por lo tanto, del análisis de estabilidad (ecuación 2.10), un componente puede existir como un sólido puro si:

$$f_i(P, T, z) - f_{ipuro}(P, T) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (2.12)$$

Donde:

$f_i(P, T, z)$ : *fugacidad del  $i$ ésimo componente con la alimentación de composición  $z$ .*

Los componentes de la mezcla que cumplen la expresión anterior podrán precipitarse.

## **2.6 MODELOS HIDRODINÁMICOS DE DEPOSITACIÓN DE SÓLIDOS.**

Estos modelos matemáticos describen el problema de la depositación de parafinas bajo condiciones dinámicas. La mayoría de ellos incorporan criterios de equilibrio de fases para la predicción del punto de precipitación (o cristalización) de parafinas acoplados a modelos hidrodinámicos de transporte de fluidos en tuberías de flujo multifásico.

En 1962, Hunt propuso un modelo de enfriamiento hidrodinámico para predecir la depositación de parafinas a partir de datos experimentales y principios básicos de difusión. Dicho modelo propone que los depósitos de parafinas en las paredes internas de las tuberías se inician debido a la precipitación de las parafinas sobre o muy cerca de la pared y crecen por la difusión de las parafinas que se encuentran en el líquido y se difunden hacia el depósito. Este

mecanismo es consistente con los resultados obtenidos en el laboratorio y los datos de campo.

De acuerdo a las observaciones de 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 como resultado la formación de depósitos de parafinas.

Hunt propuso el siguiente mecanismo de precipitación de parafinas. Consideró que el aceite contiene partículas de parafina disueltas en solución. A medida que el aceite asciende por la tubería, se va enfriando. Después de unos cuantos cientos de metros 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 aparición de las parafinas (WAT), de este punto en adelante ocurre la precipitación de las mismas.

Los mecanismos de precipitación y difusión de parafinas, 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 cercana a la pared. En los primeros metros de la trayectoria de los fluidos, el aceite cercano a la pared de la tubería se enfría rápidamente, pero después de esta zona, la tasa de enfriamiento se hace muy pequeña. Por consiguiente, es dudoso suponer que la tasa de enfriamiento de unos cientos de metros de viaje sea suficiente para establecer el subenfriamiento necesario que causaría la precipitación o crecimiento del depósito a una tasa considerable.

Estas condiciones 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, resultando una extensión de la zona sobre la cual el aceite se enfría. Las observaciones de campo indican que los depósitos de parafina frecuentemente se extienden sólo unos cuantos cientos de metros a través de las tuberías (Wright, 1951).

Hunt (1962) realizó una serie de experimentos de laboratorio con el fin de validar dicho modelo, mediante un aparato de flujo en el que simuló las condiciones de un pozo productor de aceite, 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 formación “espontánea” de partículas de parafina debido a un gradiente de concentración de parafinas disueltas en el aceite, la cual se inicia por el cambio de temperatura del aceite a lo largo de la tubería. Se puede considerar como un modelo de enfriamiento de fluidos a través de una tubería.

Burger et al. (1981) utilizó principios fundamentales de la teoría de transporte de fluidos en tuberías y propusieron una descripción del fenómeno de la depositación de parafinas como una función de cuatro mecanismos básicos diferentes. Se concluyó que la depositación ocurre como resultado del transporte lateral de las partículas de parafina debido a los mecanismos de **difusión molecular, difusión browniana, dispersión de corte y asentamiento gravitacional**. Así mismo, se determinó el espesor de la capa de depósitos en la tubería como función del tiempo y la distancia, desde el yacimiento hasta la superficie. Dentro de esta investigación se obtuvo un resultado interesante, el depósito de parafinas en las paredes internas de las tuberías tiene una composición equivalente de fase sólida que va del 14 al 17% y una fase líquida del 86 al 83 % de aceite, es decir, el depósito se compone en su mayor parte de líquido.

En el estudio de los mecanismos responsables del transporte lateral y la depositación sobre las paredes internas de las tuberías se incluyeron análisis teóricos y matemáticos así como también pruebas de laboratorio. A continuación se describe cada uno de los mecanismos propuestos en dicho trabajo:

En el caso de la difusión molecular, consideraron primero el caso del transporte de parafinas 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. El aceite comienza a enfriarse debido al gradiente radial de

temperatura a través de la capa límite. Si la temperatura alcanza un valor inferior a la temperatura de formación de las parafinas (WAT), entonces dentro del aceite se formarán partículas sólidas en equilibrio, es decir, el líquido comenzará a saturarse con las partículas de parafina que se encontraban disueltas. En la capa límite cercana a la pared de la tubería, se tendrá un gradiente de concentración de partículas de parafina y las partículas suspendidas serán transportadas hacia la pared de la tubería por difusión molecular. Una vez precipitadas fuera del líquido, estas partículas alcanzan la interfase sólido-líquido y comenzarán a formar parte del depósito de parafinas. La tasa de transporte lateral hacia las paredes internas se describió mediante la ecuación de difusión de Fick, la cual se define como:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr} \quad (2.13)$$

Donde:

$m_m$  : *masa de la parafina depositada [kg],*

$\rho_d$  : *densidad de la parafina depositada  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ ,*

$D_m$  : *coeficiente de difusión de la parafina en el aceite  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ ,*

$A$  : *área de interna de la tubería  $[m^2]$ ,*

$C$  : *fracción volumen de la concentración de parafina en solución,*

$r$  : *coordenada radial,*

$\frac{dC}{dy}$  : *gradiente de concentración normal a la pared.*

Burger y sus colaboradores propusieron reescribir la ecuación 2.13 en términos del coeficiente de solubilidad de la parafina en el aceite  $\frac{dC}{dr}$  como:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dT} \left( \frac{dT}{dr} \right) \quad (2.14)$$

Donde:

$\frac{dC}{dr}$  : *gradiente de temperatura radial*

Propusieron también el uso de la correlación de Wilke y Chang (1955) para el coeficiente de difusión molecular:

$$D_m = 7.4 \times 10^{-9} \frac{[T(\varepsilon M)^{\frac{1}{2}}]}{\mu V^{0.6}} \quad (2.15)$$

Donde:

***T*** : temperatura absoluta[K],

***M*** : peso molecular del aceite,

***ε*** : parámetro de asociación,

***μ*** : viscosidad dinámica del aceite[cp],

***V***: volumen molecular de la parafina  $\left[ \frac{m^3}{mol} \right]$ .

El término  $V^{0.6}$  es proporcional a la temperatura absoluta.

*ε* y *M* son constantes para una mezcla en particular, por lo que la ecuación anterior se puede reducir a:

$$D = \frac{C_1}{\mu} \quad (2.16)$$

Donde:

***C<sub>1</sub>*** : parámetro de ajuste en experimentos de depositación de parafinas.

El segundo mecanismo propuesto fue el de la difusión browniana. Para este mecanismo consideraron el transporte lateral de parafinas precipitadas. Cuando pequeñas partículas de parafina se encuentran suspendidas en el aceite, estas estarán bajo agitación térmica del mismo líquido. Estas colisiones proporcionarán 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. Este proceso caracterizado por el coeficiente de difusión browniano y del flujo de las partículas, pueden estudiarse con el apoyo de la ley de difusión de Fick:

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr} \quad (2.17)$$

Donde:

$m_B$  : masa de la parafina depositada [kg],

$\rho_d$  : densidad de la parafina depositada  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

$D_B$ : coeficiente de difusión Browniano de cristales de parafina en el aceite  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ ,

$A$  : área interna de la tubería [ $m^2$ ],

$C^*$ : fracción volumen de concentración de parafina fuera de la solución,

$r$  : coordenada radial

Utilizando el siguiente coeficiente de difusión browniano para partículas no interactuantes, esféricas, mediante la ecuación de Einstein:

$$D_B = \frac{RT_a}{6\pi\mu aN} \quad (2.18)$$

Donde:

$D_B$  : coeficiente de difusión browniana  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ ,

$R$  : constante universal del gas = 8.314472  $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$ ,

$T_a$  : temperatura [K],

$N$  : número de Avogadro  $\left[\frac{1}{lb - mol}\right]$ ,

$a$  : diámetro de la partícula [m],

$\mu$ : viscosidad[cp].

El tercer mecanismo propuesto para describir la depositación de parafinas es la dispersión de corte, el cual se basa en el hecho de que, cuando las partículas están suspendidas en un fluido bajo movimiento laminar, tienden a moverse a velocidad media y en la dirección del fluido que las rodea. Debido a este movimiento, las partículas de parafina tienden a girar al mismo tiempo que presentan un movimiento circular hacia 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 esté dado en forma semiempírica como:

$$D = \frac{a^2 \gamma C_w^*}{10} \quad (2.19)$$

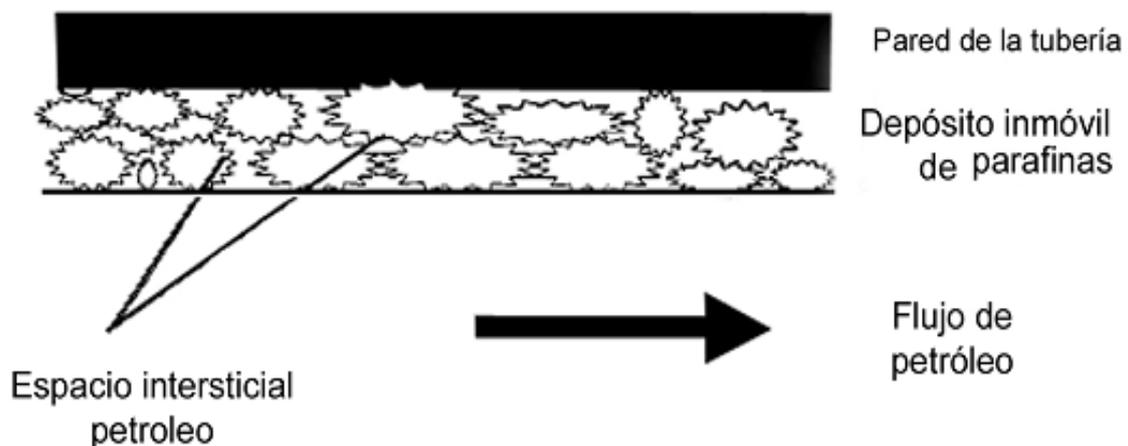
Donde:

$a$  : *diámetro de la partícula*[m],

$\gamma$  : *velocidad de corte*,

$C_w^*$  : *fracción volumen de concentración de parafinas en la pared*.

A partir del transporte lateral y la incorporación de parafinas, se dedujo que la formación de los depósitos pueden ser estructuras porosas, rellenas de aceite, según se muestra en la Figura II.6.



**Figura II.6 Depósito inmóvil de parafinas en una tubería.**

En este 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. 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 siguiente:

$$flux = \rho_r (D_h + D_s) \left( \frac{dC^*}{dy} \right)_{pared} \quad (2.20)$$

Donde:

$\left( \frac{dC^*}{dy} \right)_{pared}$  : *gradiente de concentración radial de parafinas*,

$\rho_r$  : *densidad de las parafinas*  $\left[ \frac{kg}{m^3} \right]$ .

La tasa de incorporación de partículas sólidas al depósito tiene que ser igual a la tasa de transporte de las mismas a la pared de la tubería (ecuación 2.20) Burger et al.1981 propusieron 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 interface sólido-líquido. Para partículas que se encuentran suspendidas en un fluido que se encuentra en equilibrio, se sabe que las trayectorias cercanas a la pared son independientes de la velocidad. Si la razón de movilización depende de la interacción de las partículas sólidas con el sitio específico en la interface, se sigue que la tasa de depositación será directamente proporcional a la velocidad de corte en la pared. El modelo propuesto se confirmó con una serie de experimentos realizados en laboratorio así como en un pozo petrolero.

La desventaja de este modelo es que no incorpora el equilibrio de fases para la predicción de la precipitación de parafinas, también considera a los cristales de parafinas como partículas ya disueltas en el aceite que son afectados por la presencia del gradiente radial de temperatura. 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 como lo es el tamaño de partícula de la parafina, la cual es difícil de medir.

Majeed et al. (1990), propusieron un modelo que calcula la formación y depositación de parafinas en las tuberías que transportan hidrocarburos. Este fue uno de los primeros trabajos en el que se incorpora un modelo termodinámico (Won, 1986) para predecir el equilibrio de fases sólido-líquido en el aceite.

Suposiciones de este modelo:

- Los mecanismos que originan el fenómeno de la depositación son principalmente la difusión molecular y la dispersión de corte.
- La difusión molecular, a través de subcapas laminares del flujo de aceite, es el mecanismo dominante a altas temperaturas o bajo condiciones de flujo laminar.
- El hecho de que la presencia de parafinas cambia el comportamiento del flujo del aceite de newtoniano a no newtoniano, debido a que las parafinas usualmente aumentan la viscosidad del aceite.
- Todas las moléculas de parafina que se difunden hacia el depósito en la pared, no son removidas por las fuerzas de corte desde el fluido.
- La concentración de parafinas disueltas como función de la temperatura, y por lo tanto  $\frac{dx}{dt}$  se calculan 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 la consideran igual para todos los diferentes componentes de la mezcla.
- Flujo completamente desarrollado debido al enfriamiento del aceite, por lo que toman en cuenta efectos de borde en la capa limite laminar.

Encontraron que las bajas o nulas concentraciones de depositación de parafinas ocurren bajo condiciones de flujo de calor cero o negativo.

Este modelo de depositación se basó en los trabajos de Bern et al., (1980) y Burger et al., (1981), los trabajos anteriormente presentados hacen la suposición de que el mecanismo preponderante de depositación es la difusión molecular.

La concentración de parafinas disueltas en la solución en equilibrio decrece cuando decrece la temperatura. En este caso, el gradiente de la temperatura crea un gradiente radial de concentración de parafinas disueltas, con decrementos en la concentración cuando se acercan a las paredes internas de la tubería.

Propusieron que el flujo de parafinas disueltas hacia la pared de la tubería está dado por la siguiente expresión:

$$flux = \rho D \frac{dx}{dr} \quad (2.21)$$

Donde:

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

$\frac{dx}{dr}$  : *gradiente de concentración radial*,

$\frac{dT}{dr}$  : *gradiente de temperatura radial*,

$\frac{dx}{dT}$  : *cambio de la concentración*  $\left[ \frac{\text{mol kg}}{\text{m}^3 \text{K}} \right]$ ,

$\rho$  : *densidad del componente que se difunde*  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$ ,

$D$  : *coeficiente de difusión*  $\left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$ .

En este modelo se desprecia la difusión de partículas de parafina, por lo que los cálculos dan valores muy altos para la tasa de depositación de estas partículas en la pared interna de la tubería.

Won (1986) desarrolló un modelo de equilibrio de fases, usando valores de constantes de equilibrio K para determinar el estado de equilibrio entre las fases sólida y líquida de una mezcla de n componentes. Este modelo utilizó la tasa de depositación de parafinas la cual se calculaba a partir de consideraciones cinéticas para calcular el equilibrio en la fase sólido-líquido-vapor.

En general el balance de materia debe cumplir que:

$$F = V + L \quad (2.22)$$

Donde:

***F*** : número total de moles de alimentación,

***V*** : número total de moles en la fase sólida (parafina),

***L*** : número total de moles en la fase líquida (aceite).

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 está dada por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.23)$$

Donde:

***K<sub>i</sub>*** : constante de equilibrio para el *i*ésimo componente,

***y<sub>i</sub>*** : fracción mol de la fase sólida,

***x<sub>i</sub>*** : fracción mol de la fase líquida.

Una 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 del aceite a lo largo de la tubería. Otra desventaja es que no predice el comportamiento asintótico con el tiempo sobre el crecimiento de la capa de depósito. Consideran que la conductividad térmica del depósito de sólidos y la del aceite es la misma, por esta razón el modelo arroja resultados equivocados ya que esta suposición en realidad no es cierta.

Otro trabajo donde se incorpora un modelo de equilibrio de fases para predecir la formación de parafinas fue desarrollado por Brown et al. (1993). Propusieron un modelo matemático y desarrollaron programas computacionales, basados en mediciones experimentales de laboratorio para predecir la cinética de la depositación de parafinas en tuberías, se fundamentaron principalmente en

---

modelos termodinámicos desarrollados anteriormente (Won, 1989), los cuales utilizaban la tasa de depositación de parafinas (esta se calcula a partir de consideraciones cinéticas), para calcular el equilibrio en la fase sólido-líquido-vapor.

El trabajo se desarrolló en dos partes:

1. Se describe el comportamiento del aceite en las tuberías:

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 flujo laminar y flujo turbulento.

Con este modelo se logro calcular el coeficiente de transferencia de calor entre el fluido y la pared interna de la tubería.

2. Donde se considera el fenómeno de precipitación de parafinas:

Propusieron como posible mecanismo de la depositación de parafinas a la difusión molecular, por lo tanto proponen la siguiente ecuación la cual describe la tasa de depositación sobre la pared interna de la tubería:

$$r = \sum_i DC_i \frac{dx_i}{dr} = \sum_i DC_i \frac{dx_i}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (2.24)$$

Donde:

*r* : **tasa de depositación de parafinas sobre la pared de la tubería,**

*D* : **constante de difusión**  $\left[ \frac{m^2}{s} \right]$ ,

*C<sub>i</sub>* : **concentración molar del iésimo componente en la fase líquida,**

$\frac{dx_i}{dT}$  : **cambio de la fracción molar del iésimo componente en la fase**

**líquida con respecto a la temperatura,**

$\frac{dT}{dr}$  : **gradiente radial de temperatura.**

La suma se extiende sobre todos los componentes de la parafina para los cuales la cantidad  $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)$  es cero. En este caso, el gradiente de temperatura es calculado a partir de un análisis de transferencia de calor desde la tubería hacia sus alrededores. La constante de difusión la calculan con la siguiente expresión:

$$D = \frac{C_1}{\mu} \quad (2.25)$$

Donde:

$C_1$  : *constante*,

$\mu$  : *viscosidad del aceite [cp]*.

De acuerdo a los resultados que arrojaron estos experimentos, concluyen que la dispersión de corte no es importante durante la depositación. Tampoco observaron depositación bajo condiciones de flujo de calor cero. Al incrementar la tasa de corte decrece la tasa total de depositación (parafina más aceite), dando como resultado depósitos con grandes fracciones de sólidos presentes.

Concluyen que la depositación de parafinas 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 de los pozos.

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

Este modelo es consistente con que la depositación de parafinas podrá ocurrir si la temperatura en el interior de la tubería está por debajo de la temperatura

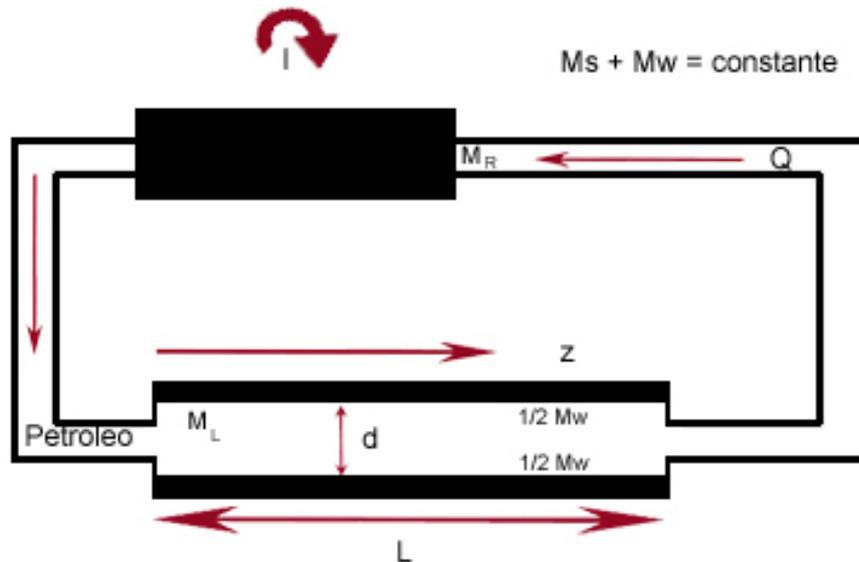
que se requiere para que ocurra la precipitación. También se ha probado que la cantidad de parafina depositada depende de los componentes del aceite.

Las suposiciones para el desarrollo del modelo se deben de cumplir de manera simultánea y son las siguientes:

- ✓ La medición de la depositación de parafina se podrá realizar si la temperatura del interior de la tubería  $T_I$ , es inferior a la temperatura de precipitación  $T_P$ , del aceite en estudio.
- ✓ Debe existir un gradiente de temperatura negativo en el flujo de aceite. Un gradiente cero implica que no ocurra el fenómeno de la depositación. Un gradiente mayor a cero implicaría que las parafinas se redissolverían en el aceite nuevamente.
- ✓ La fricción con la pared interna de la tubería debe ser muy grande, de tal forma que los cristales de la parafina puedan adherirse a la pared.
- ✓ Considerando la temperatura de aparición de las parafinas (WAT), el aceite parafínico se comporta como un fluido no newtoniano (su viscosidad se hace dependiente del tiempo), cuando su temperatura está por debajo de la temperatura de aparición de las parafinas (WAT) y se comporta como newtoniano cuando su temperatura está por encima de la temperatura de aparición de las parafinas (WAT). 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 parafina-aceite se mueve lentamente tal que se pueda aplicar un modelo cuasi-estático para todos los procesos que involucren masa y energía.

En dicho trabajo se estudiaron dos sistemas diferentes, abierto y cerrado. El sistema cerrado consiste en un tubo de prueba con longitud  $L$  y radio interior  $R_0$ . El volumen del contenedor es  $V_r$ . El aceite es recirculado en el sistema mediante una bomba. Para que se pueda dar la depositación de parafina, las paredes del tubo de prueba deben estar a una temperatura inferior a la temperatura a la cual aparecen las parafinas para un aceite en particular. Por lo tanto se considera que la temperatura del tubo de prueba se encuentra muy por debajo de dicha temperatura (WAT) del aceite. Se supone también que la

depositación de parafinas tendrá lugar en la sección de prueba. El sistema cerrado se muestra en la Figura II.7.



**Figura II.7. Simulación de la depositación de parafinas en un sistema cerrado.**

El modelo de Svendsen ha probado ser uno de los modelos más completos en la literatura. Sin embargo, esta teoría requiere de una gran cantidad de datos de entrada (por ejemplo composición del fluido, datos de equilibrio, propiedades del flujo y datos térmicos). No existe distinción entre los patrones de flujo que existen a lo largo de la tubería y se supone flujo tapón, además de que no se considera el efecto de la presión sobre las parafinas depositadas.

En 1999, Elphingstone et al., presentaron un modelo semiempírico que describía la depositación de parafinas. En este trabajo consideraron que la depositación de parafinas es causada por tres mecanismos: nucleación homogénea en el fluido seguida por la depositación, nucleación heterogénea sobre las partículas sólidas en el fluido seguida de la depositación y nucleación heterogénea con un crecimiento directo en la pared interna de la tubería.

Los autores, propusieron un parámetro llamado tendencia a la depositación, con este se describe y combina todos los efectos involucrados, este parámetro se define de la siguiente forma:

$$\Omega = - \frac{\frac{\partial y}{\partial t}}{2v_{z,avg}\gamma\delta\frac{\partial T}{\partial z}} \quad (2.26)$$

Donde:

$\Omega$  : *tendencia a la depositación de la parafina,*

$\gamma$  : *grosor del depósito de parafina,*

$t$  : *tiempo[*min*],*

$v_{z,avg}$  : *velocidad radial promedio*  $\left[\frac{m}{s^2}\right]$ ,

$T$  : *temperatura promedio del fluido [K],*

$z$  : *coordenada axial.*

Dicho modelo de depositación fue integrado a un simulador de flujo multifásico comercial. Cada uno de los componentes del Sistema Integral de Producción lo dividieron en segmentos, en cada uno de ellos se calcula la depositación de parafina y posteriormente se calcula la caída de presión. Luego, el programa calcula la distancia radial a la interface de sólido depositado utilizando la tendencia a la depositación y finalmente se ajusta la temperatura de salida del segmento con la temperatura de entrada del siguiente segmento y así sucesivamente a lo largo de toda la tubería.

Este desarrollo se ha aplicado para evaluar sistemas de tuberías que transportan aceite negro, lo cual para aceites ligeros no funciona adecuadamente.

Lindeloff (1999), presentó un modelo para predecir la depositación de parafinas bajo condiciones dinámicas. Las suposiciones para el desarrollo de este modelo fueron las siguientes:

- Flujo tipo tapón con el cual simplifica considerablemente el problema, además de que dicho perfil de velocidades no se ve afectado por el crecimiento de la capa de depósito.
- La viscosidad y densidad de la mezcla se consideran independientes tanto de la temperatura como de la concentración de parafina depositada. Esta suposición no es cierta ya que tanto la viscosidad como

la densidad, dependen fuertemente de la temperatura, presión y concentración de parafina depositada (Werner et al., 1998, Pedersen et al., 2000).

Concluyendo, 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, así como el comportamiento reológico, los cuales intervienen en el fenómeno de depositación. Algunos de los modelos que se describieron en este capítulo no consideran dentro de su desarrollo dichos aspectos, debido a la complejidad del problema.

Los modelos mecanísticos, no consideran la formación de la fase sólida, se enfocan en el transporte de mezclas de tipo líquido-gas. Existen otros modelos donde se describe el transporte de mezclas sólido-líquido, pero estos no consideran la formación del sólido, más bien consideran a la mezcla como el flujo de sólidos ya desarrollados dentro del fluido.

Otra desventaja, es el número de parámetros que se requiere ajustar, muchos de ellos no es posible medirlos de manera experimental, así, algunos de estos parámetros se deben de suponer, lo cual hace que los resultados obtenidos no sean completamente confiables.

---

***Capítulo III***  
***Modelo Propuesto***

---

El modelo de flujo propuesto en el IMP, calcula la masa total depositada a lo largo de la tubería y consta de tres módulos: la difusión molecular, el envejecimiento de la capa de gel y la eliminación por remoción, dicho modelo se presenta a continuación:

$$M_w(t, L) = 2\pi \left\{ \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J \Big|_{r=r_w} dz dt + \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{GD} \Big|_{r=r_w} dz dt - \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{SR} \Big|_{r=r_w} dz dt \right\} \quad (3.1)$$

Donde:

$M_w$  : masa total depositada a lo largo de la pared de la tubería en [kg],

$r_w$  : es el radio efectivo de la tubería con depósito [m],

$J$  : es el flux de difusión total en  $\left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$ ,

$J_{GD}$  : es el flux de difusión dentro de la capa de gel en  $\left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$ ,

$J_{SR}$  : es el flux de difusión por remoción en  $\left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$ .

Este modelo hidrodinámico supone que la difusión molecular a través de la capa límite entre el líquido y la pared del tubo, que obedece a un gradiente de concentración, es el principal mecanismo de deposición de parafinas.

La difusión molecular, de acuerdo con la ley de Fick, se calcula para cada uno de los componentes presentes en la mezcla, mientras que el flujo de masa total se determina como la suma de todos los componentes de acuerdo a la ecuación de Svendsen (1993):

$$J_{MD} = \sum_{i=1}^n J_{MD}^i = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \sum_{i=1}^n \left[ -T \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial w_s}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.2)$$

Donde:

$i$  : *ésimo componente presente en la mezcla,*

$\rho_x$  : densidad del fluido en  $\left[ \frac{kg}{m^3} \right]$ ,

$r$  : radio interno de la tubería en [m],

$w_s$  : *fracción de peso de la fase sólida,*

$T$  : *temperatura en [K],*

$D_m$  : *constante de difusión promedio en  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$  y se determina con la correlación:*

$$D_m = \frac{C_1}{\mu} \quad (3.3)$$

Donde

$C_1$  : *constante,*

$\mu$  : *viscosidad de la muestra en [cp].*

La formación de cristales de parafina depositadas en la pared generan la formación de una capa de gel (Kané et al., 2003; Singh et al., 2000, 2001a, 2001b) la cual consiste de una fase líquida y una fase sólida estática. Esta capa de gel se comporta como un medio poroso, en el cual las moléculas de parafina se difunden continuamente debido a la variación radial de temperatura, también esta capa de gel sirve como red en la cual quedan atrapados diferentes compuestos como lo son los asfaltenos, resinas, aceite, agua y/o arena. El envejecimiento de este gel se manifiesta por un incremento del contenido de parafinas del gel depositado. Así, además del proceso de difusión molecular, existe un proceso de difusión interno. El gradiente de temperatura a través de la capa de gel existe y por lo tanto, existe un flux de difusión interno de parafinas dentro del depósito del gel. Singh et al. (2000), propusieron la siguiente ecuación para la difusión interna:

$$J_{GD} = -D_e \frac{dC_{ws}}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (3.4)$$

Donde:

$J_{GD}$  : *flux de difusión dentro de la capa de gel en  $\left[\frac{kg}{s \cdot m^2}\right]$ ,*

$D_e$  : *difusividad efectiva de moléculas de parafina a través del depósito de gel en  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ ,*

$C_{ws}$  : *solubilidad en  $\left[\frac{kg}{cm^3}\right]$ ,*

$r$  : *radio interno de la tubería en [m].*

La derivada de la solubilidad con respecto a la temperatura  $\left[\frac{dC_{ws}}{dT}\right]$  se obtiene directamente del modelo de múltiples fases sólidas de Lira-Galeana et al. (1996). La difusividad efectiva de las moléculas de parafina a través del depósito es una función de la porosidad del gel. En el modelo de Singh se utilizó la siguiente expresión derivada para un medio poroso propuesta por Cussler et al. (1988):

$$D_e = \frac{D_{wo}}{1 + \frac{\alpha^2 F_w^2}{1 - F_w}} \quad (3.5)$$

Donde:

$D_e$  : *difusividad efectiva de moléculas de parafina a través del depósito de gel en  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ ,*

$D_{wo}$  : *coeficiente de difusividad molecular de parafinas en un medio parafínico  $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ .*

Hayduk y Minhas (1982) propusieron a  $D_e$  como un valor constante igual a  $1.48 \times 10^{-6} \left[\frac{cm^2}{s}\right]$ .

$\alpha$  : *relación de aspecto promedio de los cristales de parafina,*

$F_w$  : *fracción peso de las parafinas sólidas en el gel y esta dada por:*

$$F_w = \frac{\text{fracción peso de parafina}}{\text{fracción peso de parafina} + \text{fracción peso de aceite}} = \frac{M_w}{\rho_{gel} \pi (r_o - r_w)^2 \Delta z} \quad (3.6)$$

Donde:

$M_w$  : *masa total depositada a lo largo de la pared de la tubería en [kg],*

$\rho_{gel}$  : *densidad del gel en  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ ,*

$r_o$  : *radio interior de la tubería sin depósito [m],*

$r_w$  : *radio efectivo de la tubería con depósito [m].*

El modelo de flujo propuesto en el IMP considera el mecanismo de remoción debido a las fuerzas hidrodinámicas, las cuales tienden a remover parte de la

capa de depósito. Para estimar la tasa de remoción se utiliza una aproximación propuesta por Kern y Seaton (1959), la cual considera que dicha remoción es proporcional a la masa depositada y al esfuerzo cortante en la superficie del depósito ejercido flujo del fluido y está representado por la siguiente ecuación:

$$J_{SR} = A_1 \exp\left(\frac{-B_1}{T}\right) \tau_{wall} M_w(t - dt, z) \quad (3.7)$$

Donde:

$J_{SR}$  : *tasa de remoción en  $\left[\frac{kg}{s \cdot m^2}\right]$ ,*

$A_1$  y  $B_1$  : *constantes que se deben ajustar para cada fluido a estudiar*

*y dependen de la composición,*

$T$  : *temperatura del fluido en [K],*

$M_w(t - dt, z)$  : *masa depositada en la tubería en [kg],*

$\tau_{wall}$  : *esfuerzo cortante en la pared de la tubería y esta dado por:*

$$\tau_{wall} = \frac{\Delta P r_w}{L 2} \quad (3.8)$$

Donde:

$L$  : *longitud de la tubería en [m]*

$r_w$  : *radio efectivo de la tubería con depósito [m].*

Firoozabadi en el 2000, utilizó un modelo de difusión molecular derivado a partir de la termodinámica irreversible, el cual también es incorporado en este trabajo para fines de comparación de los perfiles de depositación de parafinas. El autor propuso la siguiente expresión en forma vectorial para la difusión molecular molar:

$$J = -c(D^M \nabla x + D^T \nabla T + D^p \nabla p) \quad (3.9)$$

Donde:

$J$  : *vector de flux de difusión total en  $\left[\frac{kg}{s \cdot m^2}\right]$ ,*

$D^M$  : *matriz de coeficientes de difusión molar,*

$D^T$  : *vector de coeficientes de difusión térmica,*

$D^P$  : *vector de coeficientes de difusión por presión.*

Del lado derecho de la ecuación anterior, los términos representan a la difusión molecular, la difusión térmica y la difusión por presión. Debido a que el efecto Dufour es despreciable se elimina el término de difusión por presión, el flux de difusión total del componente  $i$ , donde  $i=1,2,\dots, n-1$ , en la fase  $j$  ( $j=1,2$ , es decir líquido o sólido) está dado por:

$$J_j = -c_j(D_j^M \nabla x_j + D_j^T \nabla T) \quad (3.10)$$

Donde:

$$J_j = [J_{ij}]$$

$$\nabla x_j = [\nabla x_{ij}]$$

$$D_j^M = [D_{i,j,k}^M], k = 1, 2, \dots n - 1$$

$$D_j^T = [D_{i,j}^T] \quad (3.11)$$

En el conjunto de ecuaciones 3.11, se presentan los coeficientes de difusión molecular, y difusión térmica en la fase  $j$ , respectivamente.

Firoozabadi et al. (2000a, 2000b), describieron la metodología para calcular los coeficientes de difusión considerados en su modelo. La ecuación 3.10 consiste de dos términos. El primero de ellos (lado derecho) es la conocida Ley de Fick y el segundo término corresponde al efecto Soret. De acuerdo a lo anterior, el modelo de difusión utilizado por Firoozabadi, se puede escribir de la siguiente forma:

$$J = J_{MD} + J_T \quad (3.12)$$

Donde:

$$J_{MD} = -c_j D_j^M \nabla x_j : \text{flux de difusión molecular en } \left[ \frac{kg}{s \cdot m^2} \right],$$

$$J_T = -c_j D_j^T \nabla T : \text{flux de difusión térmica en } \left[ \frac{kg}{s \cdot m^2} \right].$$

Una vez definidos los términos de las tres secciones que constituyen el modelo de flujo propuesto se procede a calcular la masa total depositada a lo largo de la tubería sustituyendo cada uno de los modelos de difusión molecular (Fick y Firoozabadi) en el módulo de difusión molecular del modelo de flujo propuesto.

Posteriormente se calcula del radio efectivo como función de dicha masa depositada.

(3.13):

$$M_w(t, L) = 2\pi \left\{ \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{Fick} \right]_{r=r_w} dz dt + \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{GD} \right]_{r=r_w} dz dt - \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{SR} \right]_{r=r_w} dz dt \left. \right\}$$

y

(3.14):

$$M_w(t, L) = 2\pi \left\{ \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{Firoz} \right]_{r=r_w} dz dt + \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{GD} \right]_{r=r_w} dz dt - \sum_{i=1}^n \int_0^t \int_0^L r_w J_{SR} \right]_{r=r_w} dz dt \left. \right\}$$

Donde:

 **$r_w$  : radio efectivo de la tubería con depósito[m].** **$r_o$  : radio interno de la tubería sin depósito[m].**

El radio efectivo se determina mediante la siguiente ecuación:

$$r_w = \left( r_o^2 - \frac{1}{\pi \rho_w} \frac{\partial M_w(t, L)}{\partial z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

El grosor de la capa de depósito se define como:

$$h = r_o - r_w$$

Como se observó, para ambos modelos, el flux de masa se calcula para cada uno de los componentes de la mezcla, por lo que la diferencia entre aplicar el término de difusión de Fick contra el de Firoozabadi es que el segundo,

además de calcular la constante de difusión para cada uno de los componentes de la mezcla, también lo hace para cada una de las fases involucradas, mientras que con Fick se utiliza una constante de difusión promedio.

Debido a que se tiene un sistema trifásico (S-L-V), se requiere utilizar una correlación semiempírica para determinar la caída de presión total a lo largo de la tubería. La caída de presión total está dada por la suma de tres efectos diferentes, la pérdida de energía por fricción, la pérdida de energía potencial y la pérdida de energía cinética. Este balance de energía da por resultado la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{Total} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{fricción} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{aceleración} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{elevación} \quad (3.16)$$

En este trabajo, se utilizó la correlación desarrollada por Aziz, Govier y Fogarasi, (1972). Dicha correlación, como ya se menciona en el capítulo II, toma en cuenta el resbalamiento entre las fases (L-G) y el patrón de flujo en que se encuentra el sistema, por lo que proponen una nueva correlación para los patrones de flujo burbuja y tapón. El mapa de patrones de flujo utilizado en la correlación se presenta en la Figura III.1, en la cual se grafican los números adimensionales  $N_x$  y  $N_y$ , los cuales están dados por:

$$N_x = V_{sg} \left(\frac{\rho_g}{0.764}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{72\rho_L}{62.4\sigma_L}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.17)$$

y

$$N_y = V_{sL} \left(\frac{72\rho_L}{62.4\sigma_L}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.18)$$

Donde:

$V_{sL}$  : *velocidad superficial del líquido*  $\left[\frac{m}{s}\right]$ ,

$V_{sg}$  : *velocidad superficial del gas*  $\left[\frac{m}{s}\right]$ ,

$\rho_L$  : *densidad del líquido*  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ ,

$\rho_g$  : densidad del gas  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ ,

$\sigma_L$  : tensión interfacial gas – líquido en  $\left[\frac{dinas}{cm}\right]$ .

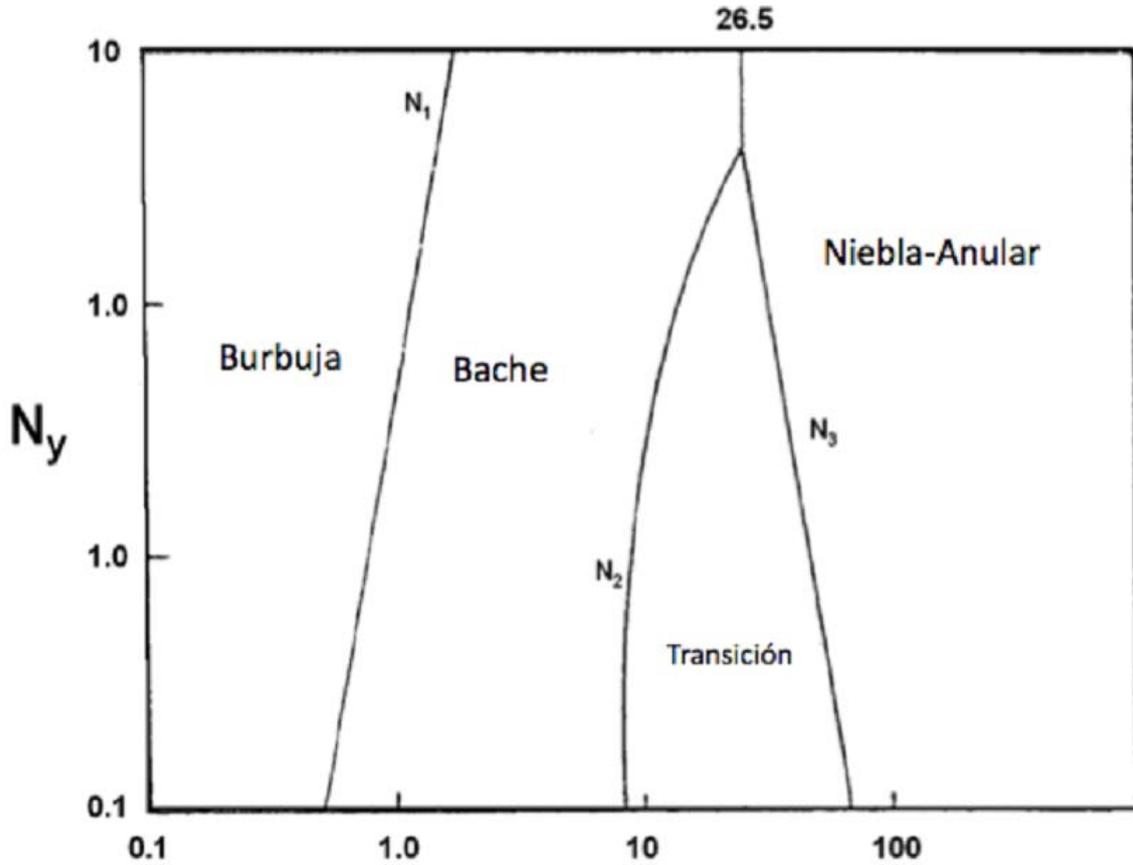


Figura III.1 Mapa de patrones de flujo empleado en la correlación de Aziz, Govier y Fogarasi.

En la figura anterior aparecen los números adimensionales  $N_1, N_2, N_3$ . Estos son función del número  $N_y$  y están dados por las expresiones siguientes:

$$N_1 = 0.51(100N_y)^{0.172} \tag{3.19}$$

$$N_2 = 8.6 + 3.8N_y \tag{3.20}$$

$$N_3 = 70(100N_y)^{-0.152} \tag{3.21}$$

Para el cálculo de equilibrio de fases se utilizó el modelo de múltiples fases sólidas el cual desarrollaron Lira-Galeana, Firoozabadi y Praunsnitz en 1996 en donde se hace la suposición de que una vez que se forma el sólido (parafina)

no se vuelve a mezclar con sólidos adicionales que se precipitan a temperaturas más bajas.

---

***Capítulo IV***  
***Casos de Estudio***

---

En este capítulo se presentan dos casos de estudio, en ambos casos se simula con el modelo propuesto en el Instituto Mexicano del Petróleo, sustituyendo el módulo de difusión molecular primeramente con Fick y segundo con Firoozabadi. En el primer caso se hace un ajuste del modelo propuesto empleando los datos experimentales reportados por Cordoba y Schall (2001).

En el segundo caso, una vez ajustado el modelo, se hace una predicción del depósito de parafinas bajo condiciones supuestas. Para los dos casos, se comparan los datos resultados arrojados por el modelo al aplicar ambas expresiones (Fick y Firoozabadi).

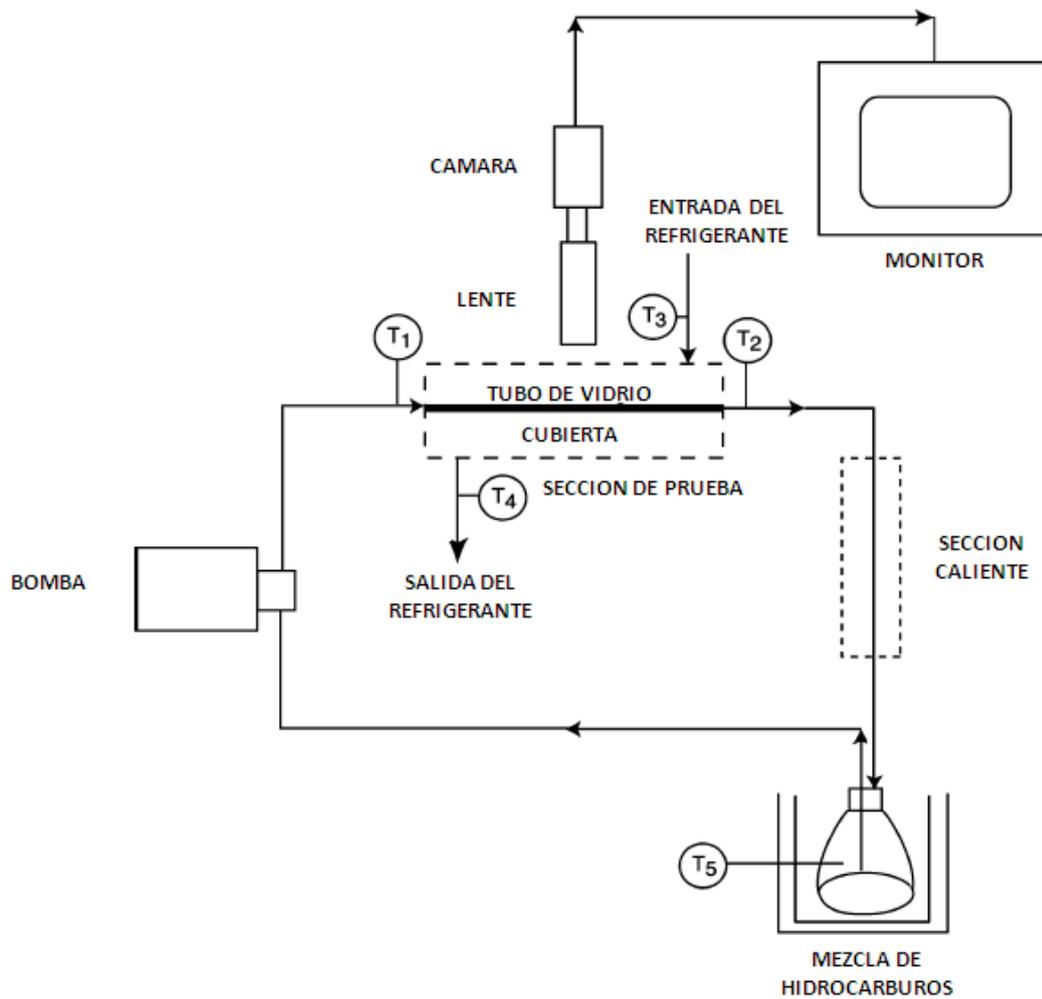
### CASO 1

En 2001, Cordoba & Schall desarrollaron un loop de flujo con el objetivo de medir la cantidad de parafina depositada en las paredes de la tubería, mediante la observación del comportamiento del perfil de depósito de dicho material en función de la composición de una mezcla binaria ciclo-C<sub>6</sub>C<sub>19</sub>:C<sub>8</sub> (nonadecilciclohexano:octano), en tres diferentes concentraciones, 30:70, 60:40 y 80:20 en por ciento mol; las características de los componentes se muestran en la Tabla IV.1.

<i>Compuesto</i>	<i>T<sub>c</sub> [K]</i>	<i>P<sub>c</sub> [bar]</i>	<i>Factor acéntrico</i>	<i>MW (g/mol)</i>
ciclo C <sub>6</sub> C <sub>19</sub>	840	10.86	0.94	350
nC <sub>8</sub>	568.7	24.92	0.39	114

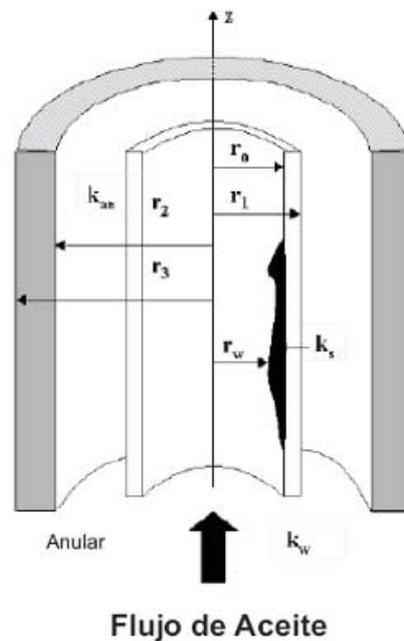
**Tabla IV.1 Datos de la mezcla binaria.**

La Figura IV.1, muestra el diseño del sistema mencionado; en este se bombea la mezcla binaria desde la fuente de abastecimiento, donde se encuentra a temperatura constante de 30 [°C], hacia la sección de estudio que consta de un tubo de vidrio de 25.4 [cm] y que se mantiene aproximadamente a 0 [°C], haciendo que el fluido sufra un choque térmico, para después pasar por una zona de calentamiento y regresar a la fuente de abastecimiento donde es reciclado para volver a comenzar el ciclo.



**Figura IV.1** Esquema del loop de flujo desarrollado por Cordoba & Schall (2001).

La geometría de la sección de prueba del loop de flujo que ha sido utilizado en el experimento se esquematiza en la Figura IV.2.



**Figura IV.2 Geometría de la sección de prueba del loop de flujo.**

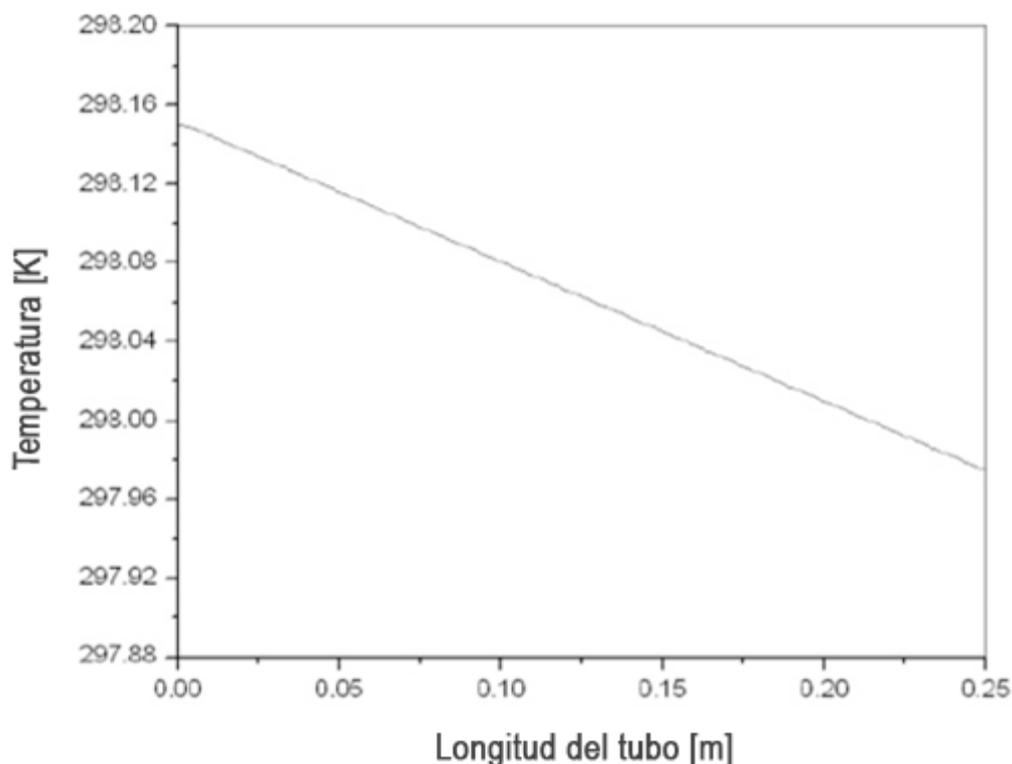
En la Tabla IV.2 se muestran las dimensiones y características más relevantes del sistema.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
L [m]	0.254
$r_o$ [m]	0.001841
$r_1$ [m]	0.003175
$r_2$ [m]	0.003301
$k_w$ [W/m K]	17.4
$k_{an}$ [W/m K]	0.504
$k_a$ [W/m K]	19.5
Q [m <sup>3</sup> /s]	$1 \times 10^{-6}$
Número de Reynolds	526
$T_{in}$ [°C]	25-28
$\rho_{ciclo\ C_6C_{19}}$ [kg/m <sup>3</sup> ] a 0[°C]	827
$\rho_{ciclo\ nC_8}$ [kg/m <sup>3</sup> ] a 0[°C]	699

**Tabla IV.2 Datos del sistema.**

Un sistema de adquisición de datos, continuamente toma la temperatura en diferentes puntos del sistema, permitiendo calcular el perfil de temperatura en la sección de estudio (Figura IV.3). Puede observarse que el perfil tiene un comportamiento lineal a lo largo del tubo, sin embargo la diferencia de

temperaturas de la entrada con respecto a la salida es muy pequeña (menor a 1 [K]), por lo que se considera constante.



**Figura IV.3 Perfil de temperatura calculado.**

Con los datos obtenidos del experimento, procedió a simular el comportamiento de los perfiles de depósito aplicando las expresiones de Fick y de Firoozabadi, los cuales están en función de la longitud de la tubería y del tiempo.

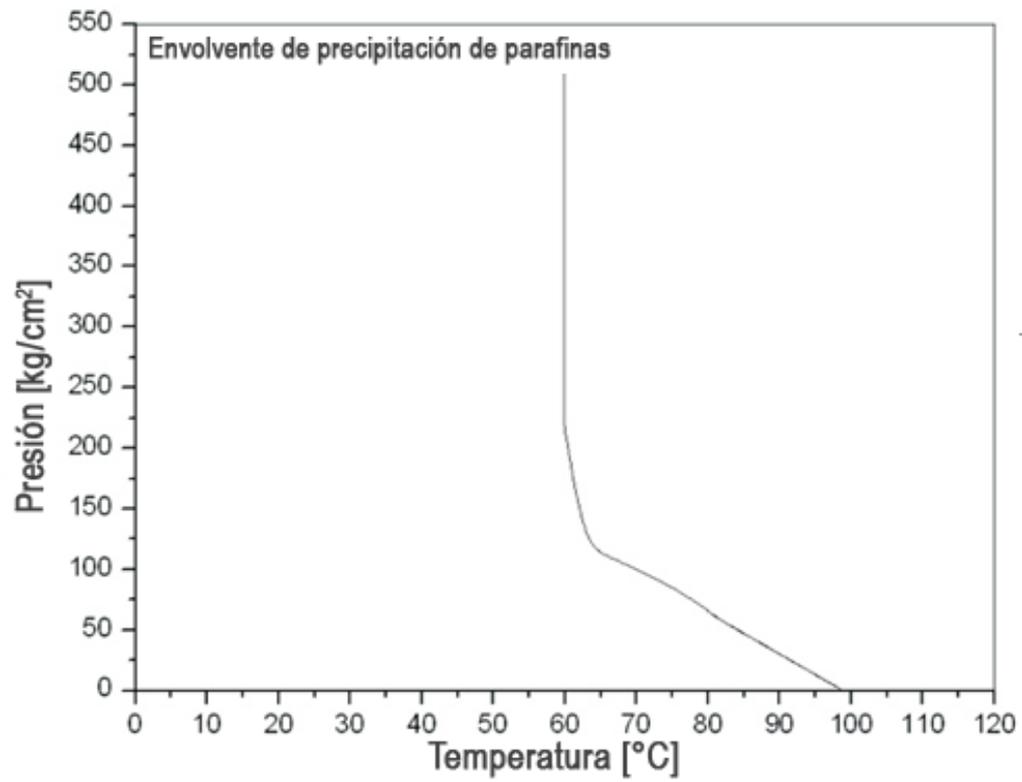
## CASO 2

En esta parte del estudio se hace una predicción del comportamiento del depósito de parafinas para un caso modelo. Se tiene un sistema que trabajará con una muestra de la mezcla sintética constituida por 15 componentes hidrocarburos, donde 9 son discretos y 6 son pseudocomponentes. La Tabla IV.3 ofrece datos de las propiedades críticas de la mezcla y su composición.

Componente	MW	Tc [K]	Pc [Pa(x10 <sup>7</sup> )]	wi	Vc [m <sup>3</sup> /kg(x10 <sup>-3</sup> )]	zi
CO2	44.0100	304.2000	0.7376	0.2250	6.1720	0.0049
N2	28.0130	126.3000	0.3394	0.0400	6.1720	0.0013
C1	16.0430	190.6000	0.4600	0.0080	6.1720	0.5565
C2	30.0700	305.4000	0.4883	0.0980	4.9260	0.0346
C3	44.0970	369.8000	0.4245	0.1520	4.6080	0.0227
iC4	58.1240	408.1000	0.3647	0.1760	4.3850	0.0061
nC4	58.1240	425.2000	0.3799	0.1930	4.3470	0.0135
iC5	72.1510	460.4000	0.3384	0.2270	4.2910	0.0071
nC5	72.1510	469.6000	0.3374	0.2510	4.3100	0.0080
C6-C7	91.2180	555.1200	0.3168	0.2619	4.3850	0.0376
C8-C10	117.0600	614.6000	0.2351	0.4375	4.5040	0.0766
C11-C15	175.1000	633.7600	0.2040	0.6450	4.6720	0.0833
C16-C21	246.5000	743.0200	0.1709	0.7577	4.6720	0.0584
C21-C29	339.7600	849.2800	0.1388	0.1327	4.6720	0.0525
C30+	666.0000	944.2600	0.0548	1.5412	4.6720	0.0369

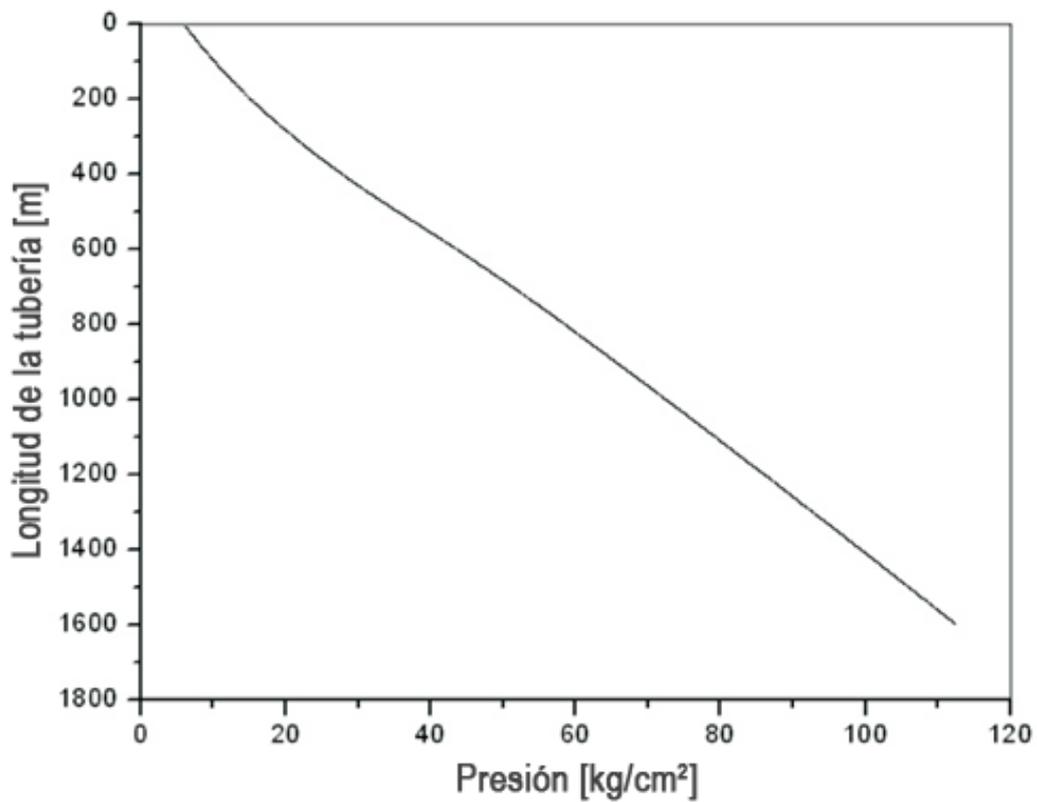
**Tabla IV.3 Composición y propiedades críticas de la mezcla sintética usada como muestra.**

Lo primero fue calcular la envolvente de precipitación de parafinas, esto apoyándose en el modelo de múltiples fases sólidas de Lira-Galeana et al. (1996). Esta envolvente, proporciona las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se espera la precipitación y su posible depositación de la mezcla. La Figura IV.4 muestra la envolvente calculada.



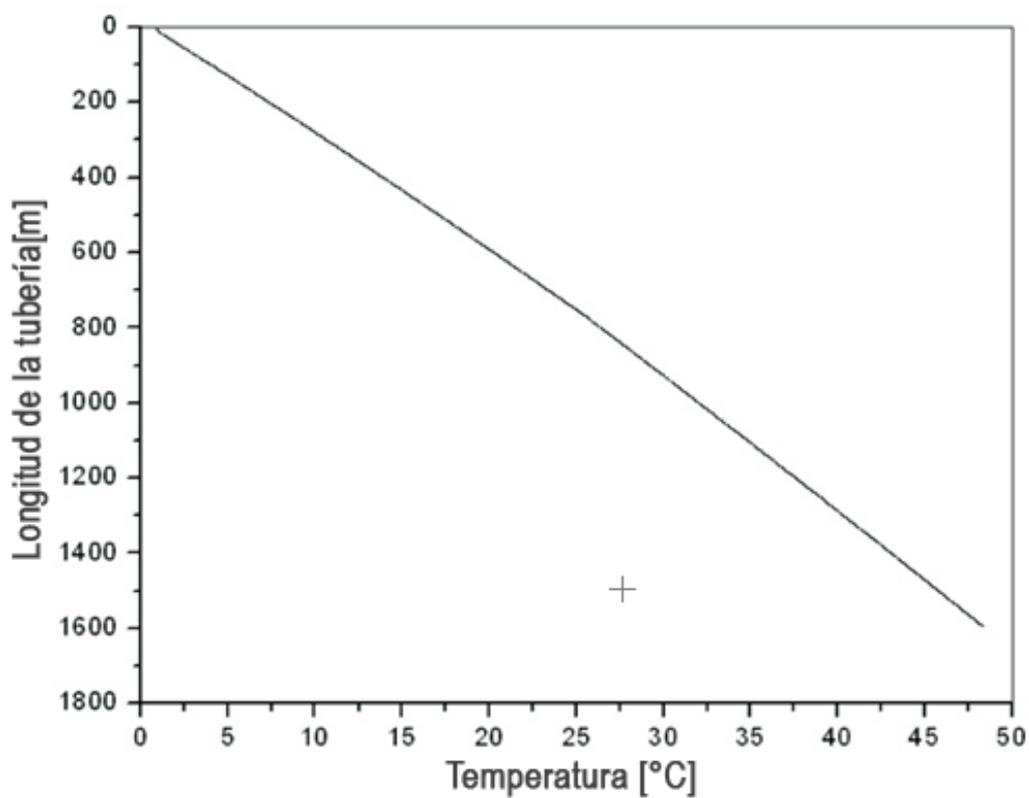
**Figura IV.4 Envoltorio de precipitación.**

Utilizando la correlación de flujo multifásico de Aziz, Govier y Fogarasi (1972), se calcularon los perfiles de presión y temperatura en la tubería.



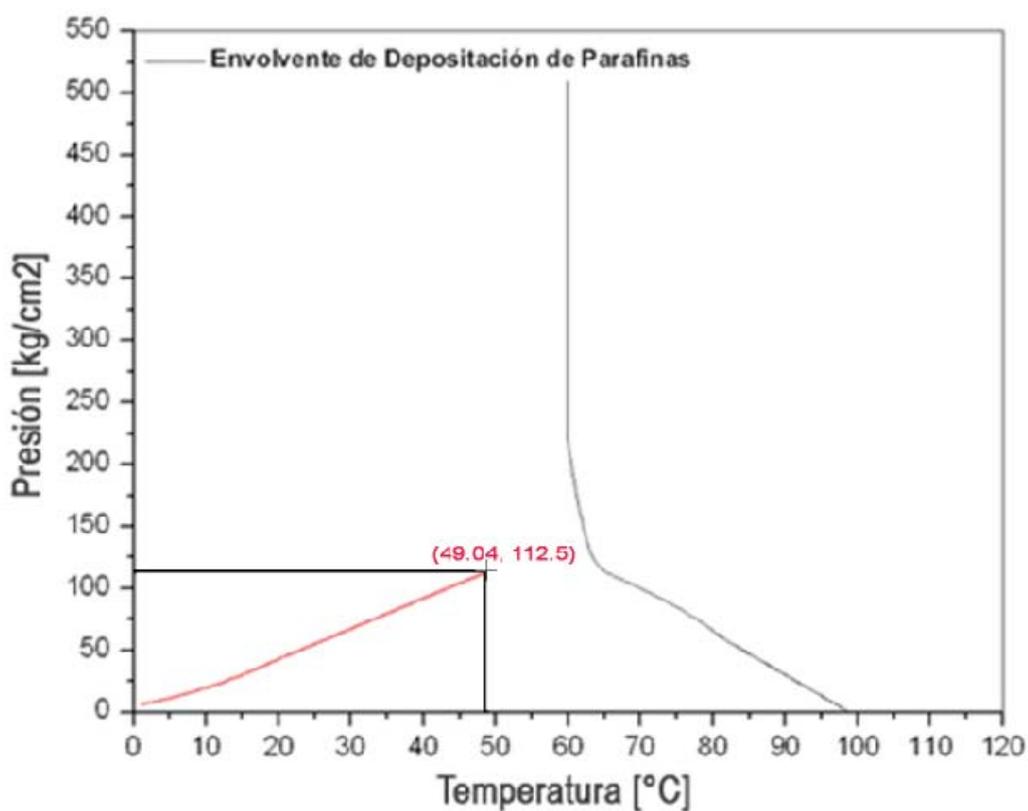
**Figura IV.5 Perfil dinámico presión-profundidad.**

Dichos perfiles se obtienen con el fin de determinar su comportamiento a lo largo de la sección de estudio. Las Figuras IV.5 y IV.6 muestran los perfiles de presión y temperatura respectivamente.



**Figura IV.6 Perfil dinámico temperatura-profundidad.**

En la Figura IV.7, se observa la envolvente de precipitación de parafinas la cual, como ya se mencionó, permite estimar los valores iniciales de presión y temperatura con las que se realizan las simulaciones de flujo, mediante la superposición de la envolvente de precipitación y el perfil dinámico presión-profundidad. Se observa que el sistema fluye dentro de la zona en la que se da la precipitación, asegurándose con ello, el crecimiento del depósito a lo largo del tubo.



**Figura IV.7 Superposición de la envolvente de precipitación y las condiciones de frontera del sistema.**

Con la ayuda de la Figura IV.7 y con el análisis de la información obtenida se supusieron las condiciones bajo las cuales se realizaron las simulaciones del sistema estudiado. La Tabla IV.4, contiene dichas condiciones.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
P [ $\text{kg/cm}^2$ ]	112.5
T <sub>wf</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	49.04
T <sub>wh</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1.84
Q <sub>o</sub> [BPD]	900
D <sub>i</sub> [m]	0.0675894
$\Delta L$ [m]	1600
Rugosidad [m]	0.005
Tiempo simulación [días]	100

**Tabla IV.4 Condiciones supuestas a las que se realizó la prueba de simulación (caso ideal).**

En resumen, en el caso 1, se estudió si las expresiones de Fick y Firoozabadi son capaces de reproducir el comportamiento de los datos experimentales de Cordoba & Schall (2001), el modelo se simuló con la información que se disponía de los datos del sistema (Tabla IV.2), para lograr describir el comportamiento del fenómeno de depositación de la forma más aproximada posible. Una vez que se logró un comportamiento aceptable entre los resultados de la simulación del modelo y los datos experimentales, se llevó a cabo una predicción del comportamiento del depósito de parafinas (caso 2), los resultados obtenidos a partir de estos casos de estudio se analizarán en el siguiente capítulo.

---

***Capítulo V***  
***Análisis y discusión de***  
***resultados***

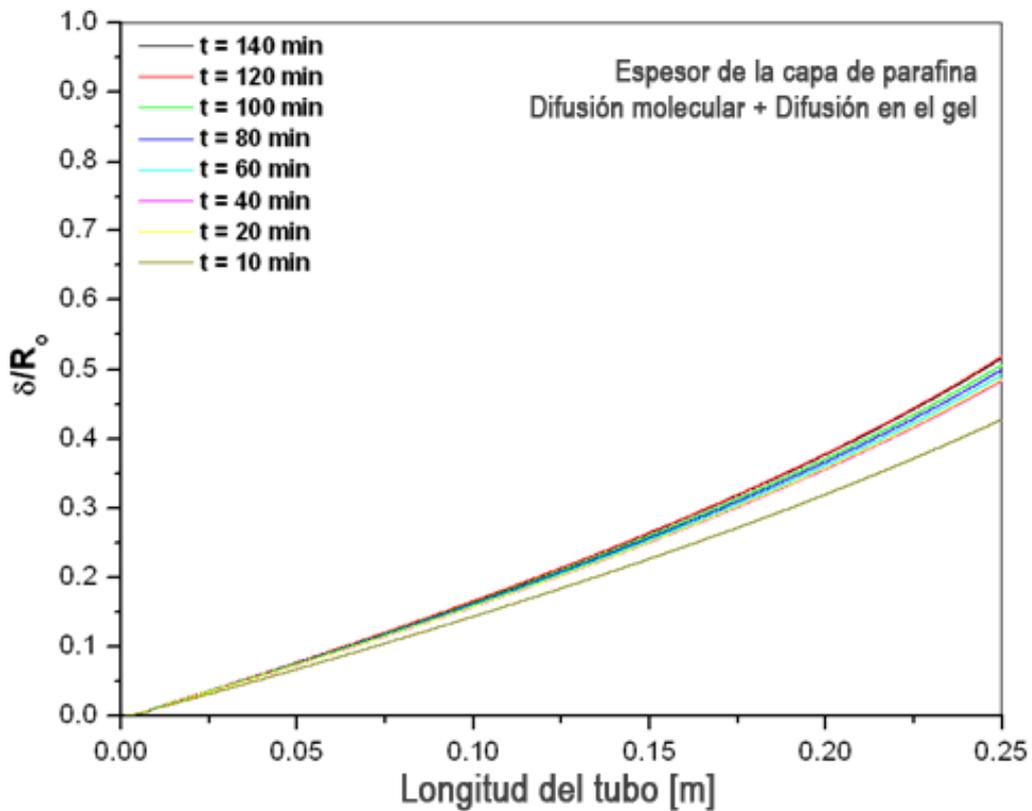
---

Uno de los aspectos más difíciles al realizar una simulación, es la evaluación de los resultados que arrojan las corridas. Es por ello que este capítulo, al igual que el anterior, se dividirá en los dos casos de estudio.

### **CASO 1**

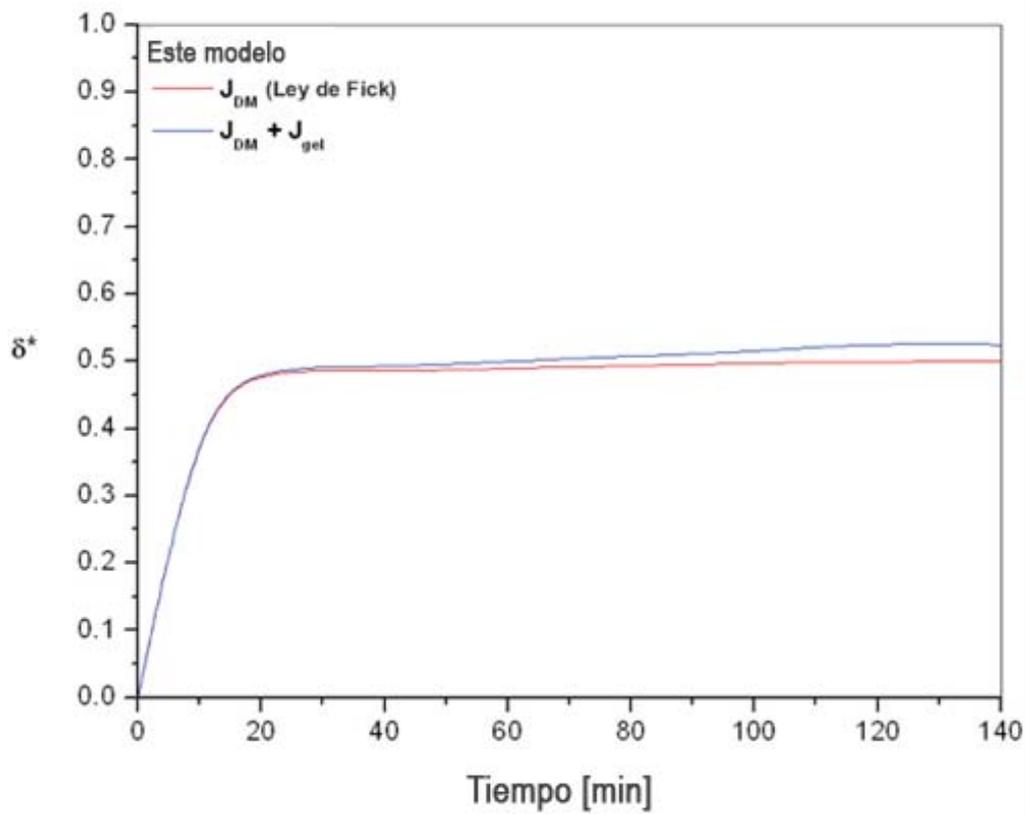
Apoyándose en la envolvente de precipitación y con la ayuda de un software desarrollado en el IMP, se calculó el perfil de temperatura, se simuló el comportamiento de los perfiles de depósito estableciendo un tiempo de simulación de 140 [min]. Además, debido a que la capa de gel se comporta como un medio poroso, en el cual las moléculas de parafina se difunden continuamente debido a la variación radial de temperatura (Kané et al., 2003; Singh et al., 2000, 2001a, 2001b), se incluyó, al modelo, la difusión a través de la capa del depósito formado.

Con los resultados obtenidos se construyó la Figura V.1, que representa el comportamiento del perfil de depositación producto de la difusión molecular en la subcapa laminar, de la difusión molecular a través del gel y la difusión por remoción. Donde el eje de las ordenadas corresponde la relación entre el espesor de la capa de depósito de parafinas respecto al radio interno del tubo y el eje de las abcisas coincide con la longitud del tubo utilizado en el loop de flujo.



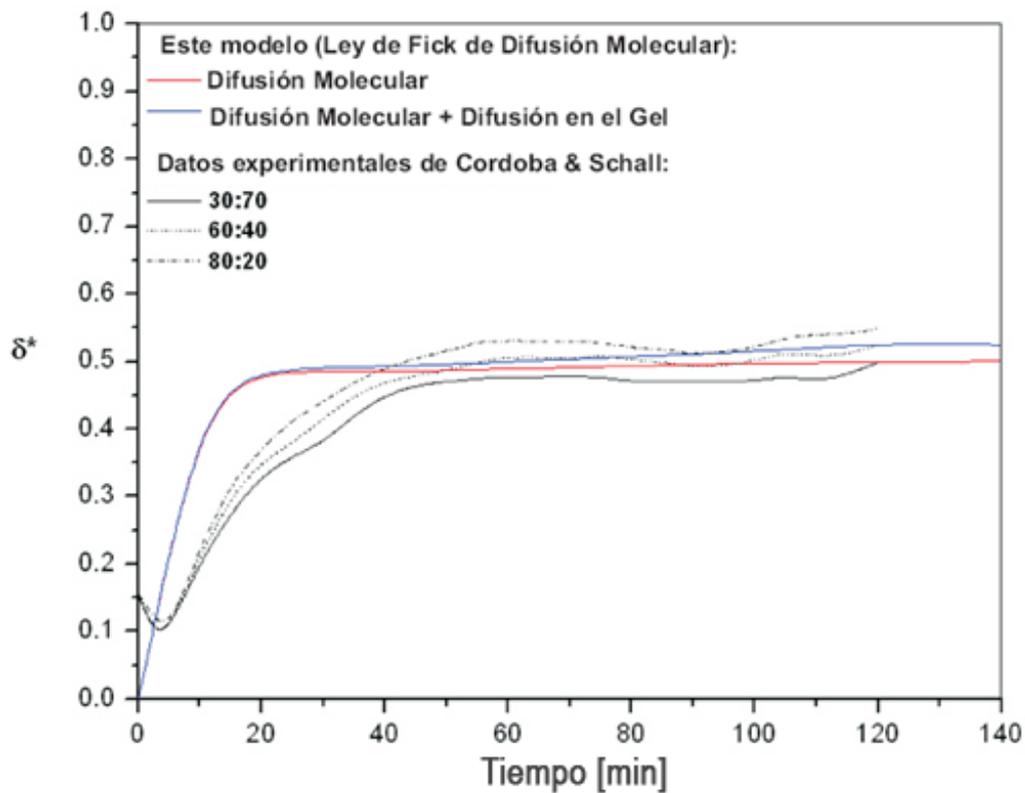
**Figura V.1 Perfil de la capa de depósito de parafinas a lo largo del tubo en función del tiempo considerando la difusión molecular, la difusión en el gel y la difusión por remoción.**

El perfil del depósito de sólidos, que se graficó en valores adimensionales (Figura V.2), se pone en función del tiempo de simulación, es decir que para cada tiempo se hizo la correspondencia con un valor del espesor de la capa de depósito en una misma posición ( $z = 0.245$  [m]).



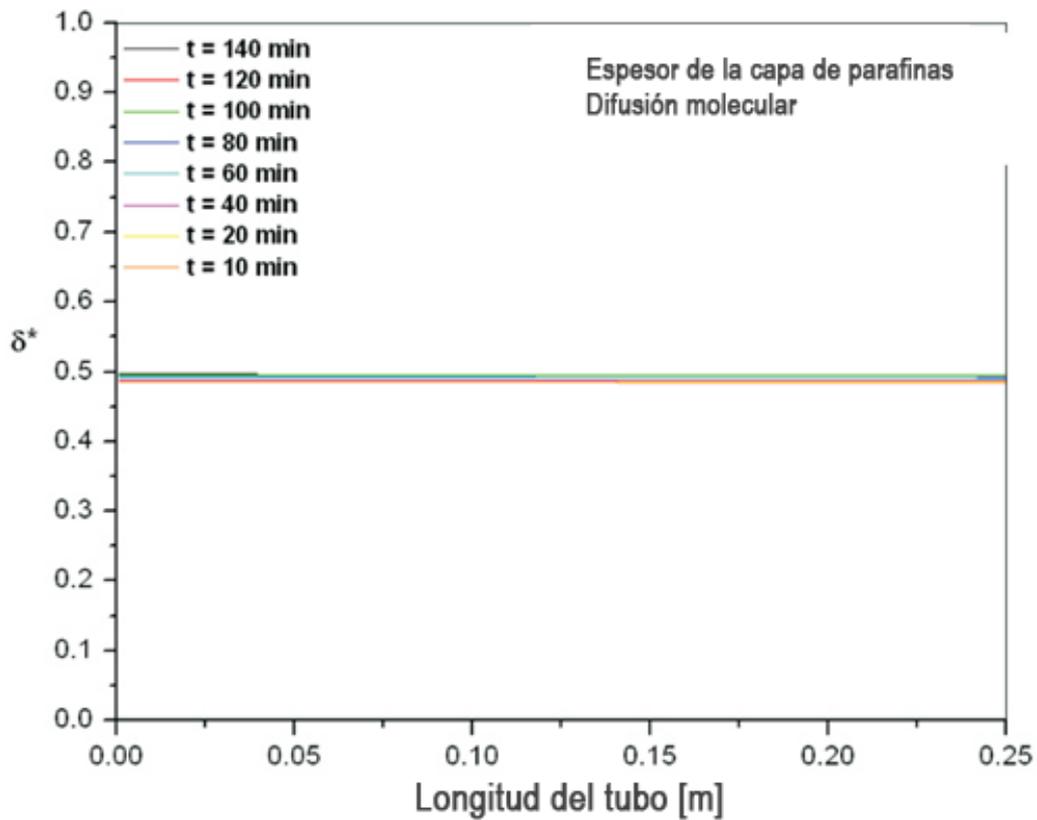
**Figura V.2 Perfil del depósito de sólidos a diferentes tiempos en una misma posición.**

A continuación, lo que se hace es comparar los resultados obtenidos a partir de las pruebas experimentales de Cordoba & Schall, para las tres composiciones con las que se trabajó, contra los resultados obtenidos al simular el modelo propuesto con la expresión de difusión Fick. En la Figura V.3, se comparan los resultados obtenidos, en una misma gráfica, es notorio que el comportamiento del modelo es satisfactorio; la predicción realizada con este modelo, cualitativamente, tiene el mismo comportamiento que el de los valores medidos experimentalmente para las tres composiciones utilizadas en el loop de flujo, mostrando un comportamiento más afín con el caso correspondiente a la de 60:40 (ciclo- $C_6C_{19}:C_8$ ) en porcentaje mol.



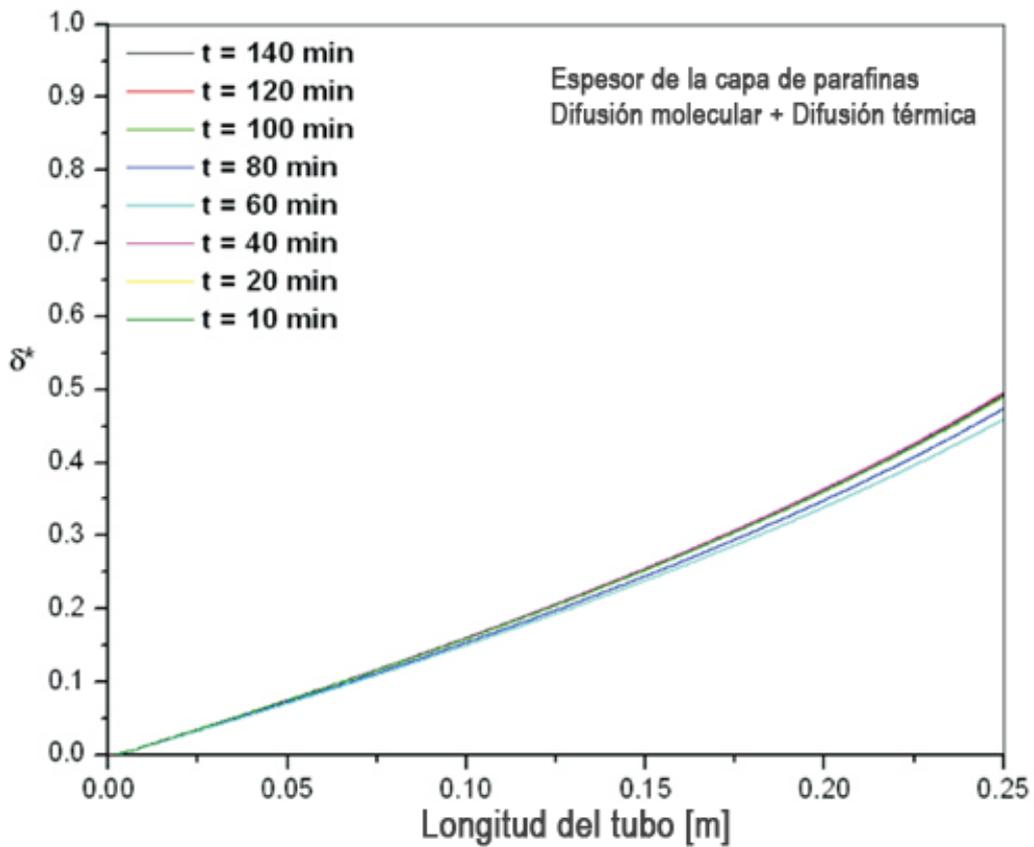
**Figura V.3 Comparación de los perfiles de depósito obtenidos con la ecuación de Fick contra los datos experimentales de Cordoba & Schall.**

Firoozabadi et al. en 2008, utilizaron un modelo de difusión molecular basado en la termodinámica irreversible y será utilizado en este trabajo como otra herramienta de comparación para verificar el comportamiento del modelo propuesto. En la Figura V.4, se observa el perfil de depósito generado por la ecuación de difusión de Firoozabadi, el cual se mantiene constante a lo largo del tubo observándose un ligero incremento en función del tiempo. Se puede adjudicar este comportamiento a que el gradiente de temperatura a lo largo del tubo es de  $0.17 \left[ \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{m}} \right]$ .



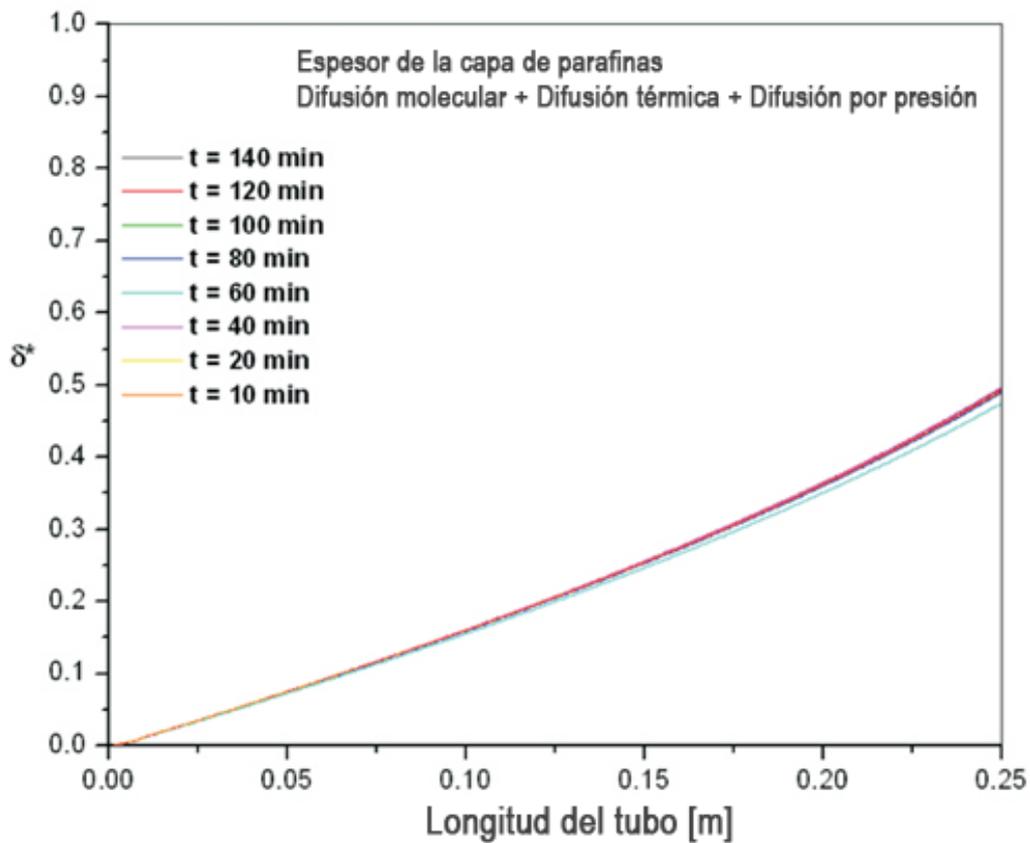
**Figura V.4 Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando únicamente la difusión molecular.**

La pequeña diferencia de temperatura que se genera a lo largo del tubo, tiene un fuerte impacto en el comportamiento del perfil de depósito cuando se considera únicamente la difusión molecular y térmica. En la Figura V.5 se observa la influencia que tiene el perfil de temperatura sobre el depósito, el cual modifica de manera sustancial el comportamiento del perfil de depósito.



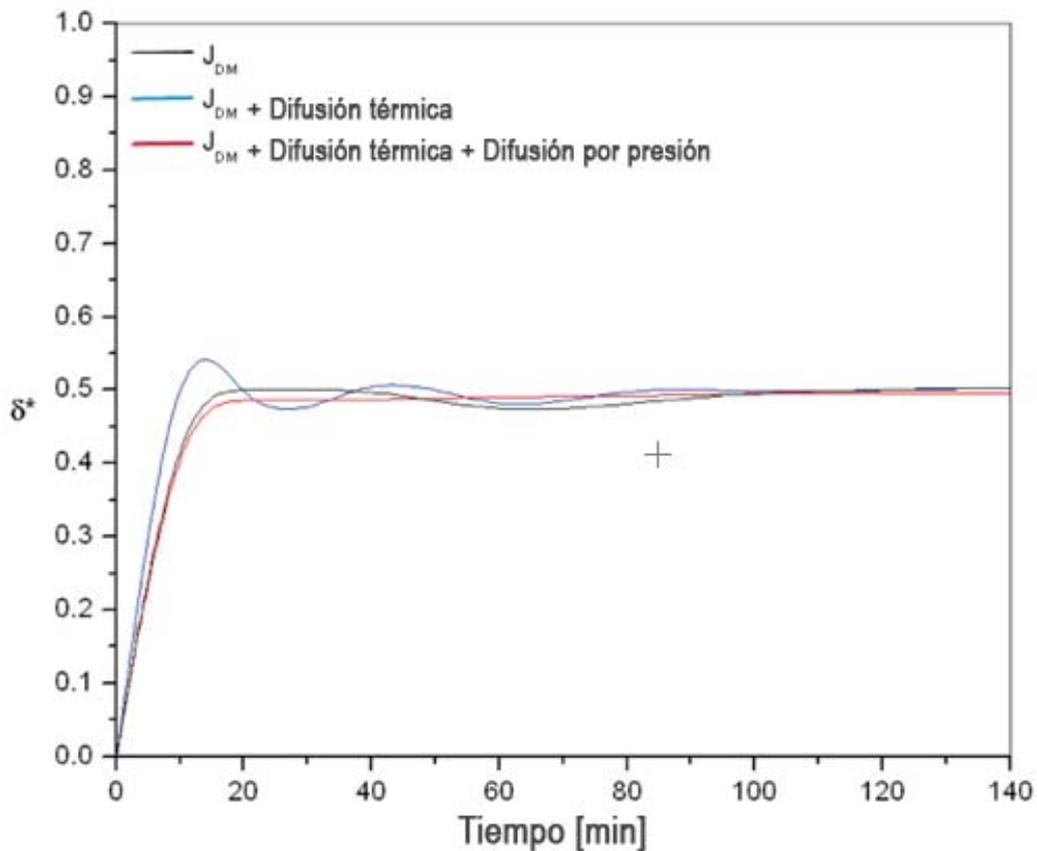
**Figura V.5 Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando la difusión molecular y térmica.**

En la Figura V.6, cuando se considera difusión molecular, difusión térmica y difusión por presión, el valor de la depositación aumenta ligeramente sin embargo puede considerarse despreciable. Además el comportamiento del perfil comienza a hacerse independiente del tiempo.



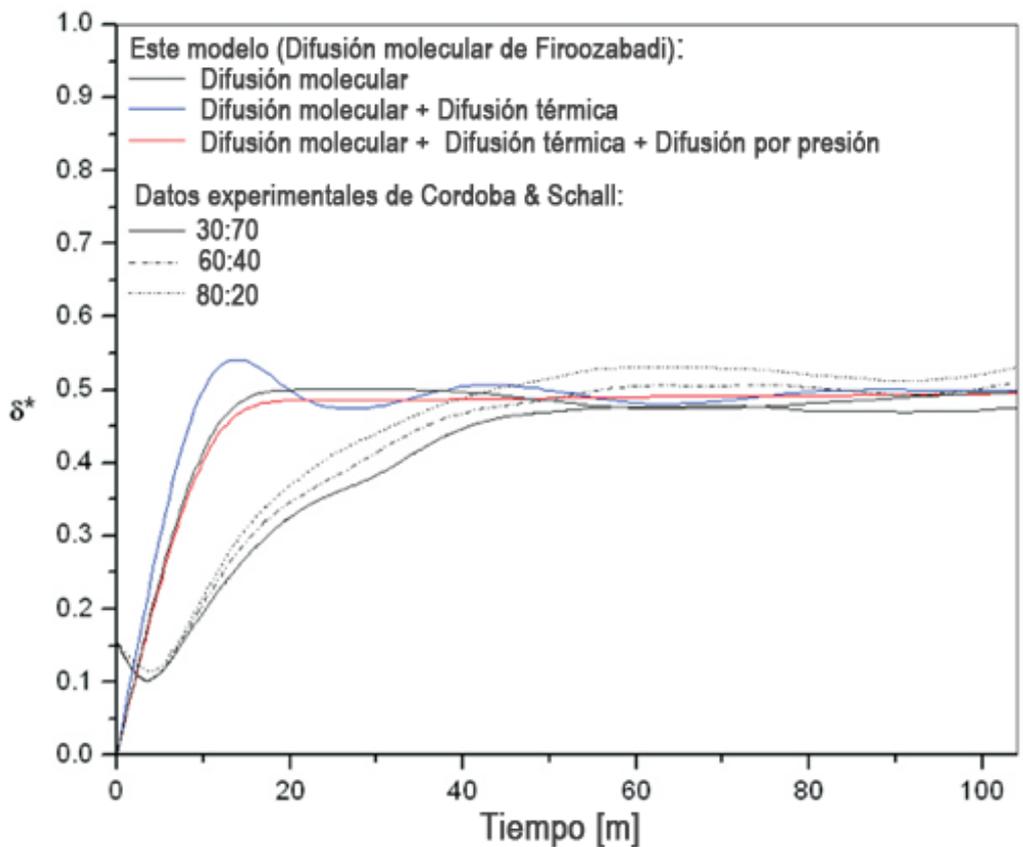
**Figura V.6 Perfil de depósito obtenido con la ecuación de Firoozabadi considerando la difusión molecular, térmica y de presión.**

Repitiendo el proceso, los datos obtenidos de los perfiles de depósito, con la ecuación de Firoozabadi, se ponen en función del tiempo y se grafican de tal modo que sea posible apreciar el comportamiento de las curvas al hacer las tres consideraciones (difusión molecular, difusión térmica y difusión por remoción), que intervienen en dicha ecuación (Figura V.7).



**Figura V.7 Comparación de los perfiles de depósito como función del tiempo para el modelo propuesto con la ecuación de Firoozabadi.**

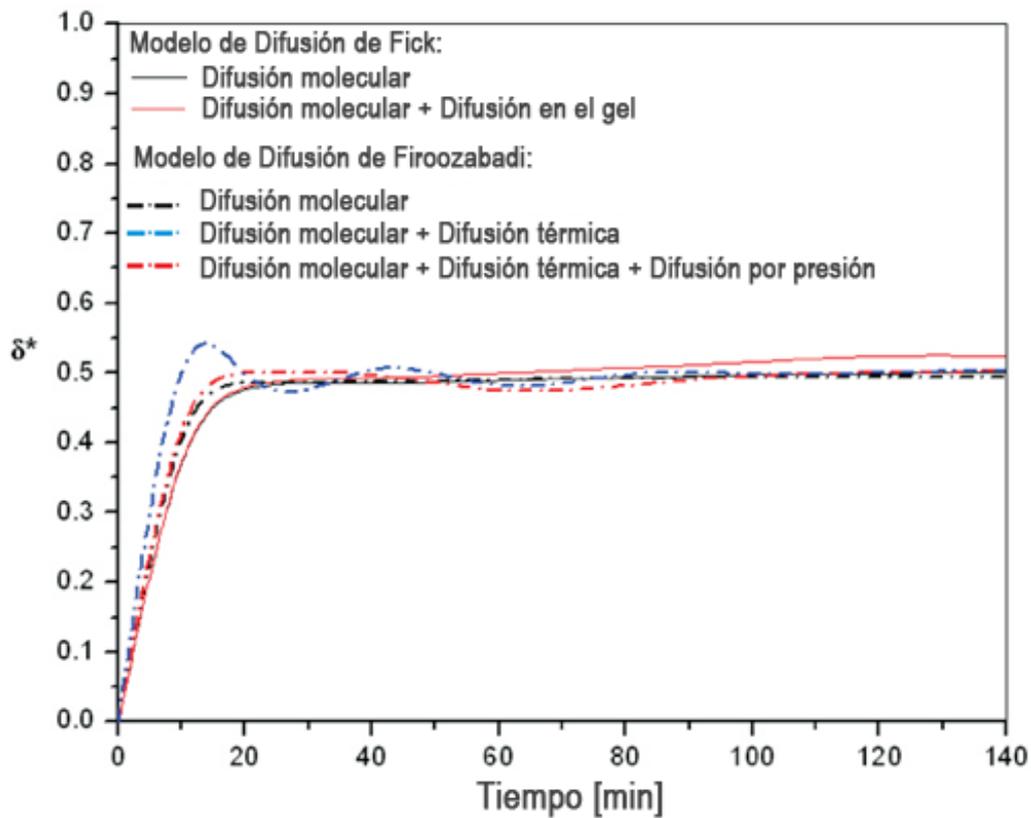
A continuación, se presenta la comparación de las curvas obtenidas a partir del modelo propuesto al utilizar la ecuación de Firoozabadi y los datos experimentales obtenidos por Cordoba & Schall, con las tres composiciones (30:70, 60:40, 80:20). La Figura V.8, muestra que cualitativamente tienen un comportamiento semejante, siendo más notorio después de los 50 primeros minutos. En el caso de los datos experimentales, en la misma grafica, se observa un decremento en el espesor del depósito en los primeros 5 minutos para comenzar a incrementar su valor hasta adquirir un comportamiento asintótico después de aproximadamente 50 minutos. Empleando la ecuación de Firoozabadi no se observa ninguna disminución y se alcanza dicho valor casi asintótico después de aproximadamente 20 minutos de simulación.



**Figura V.8 Comparación de los resultados obtenidos con el modelo propuesto utilizando la ecuación de Firoozabadi (difusión molecular, térmica y de presión) contra los datos experimentales de Córdoba & Schall.**

Finalmente, se compararon los cálculos del perfil de depósito a lo largo del tubo utilizando ambas ecuaciones, la de Firoozabadi y la de Fick. En la Figura V.9 se observa que al simular el modelo propuesto con las dos ecuaciones, se un comportamiento similar que se vuelve independiente del tiempo. La difusión térmica genera pequeñas fluctuaciones en el valor del espesor de la capa de depósito, sin embargo estas oscilaciones se deben al método empleado, pues no tienen ninguna relación con el fenómeno de la depositación.

En conclusión es posible decir que el modelo propuesto se comporta de manera semejante sin importar la ecuación que se emplee.



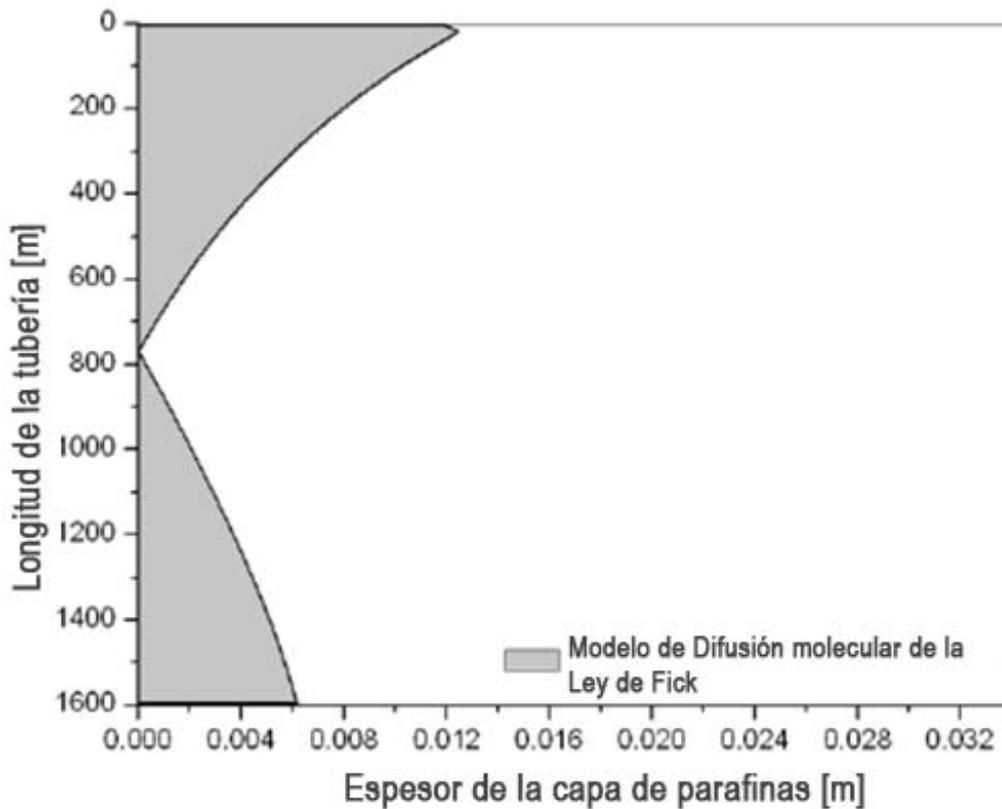
**Figura V.9** Comparación del perfil de depósito calculado con el modelo propuesto empleando la ecuación de Fick y la ecuación de Firoozabadi.

## CASO 2

Partiendo de la envolvente de precipitación de parafinas para la mezcla empleada y de los perfiles dinámicos de presión y temperatura que se obtuvieron, se seleccionaron las condiciones bajo las cuales se hizo la predicción del comportamiento del perfil de depósito a lo largo de la tubería en función del tiempo, y de algunas variables importantes que se modifican en función del depósito de parafinas.

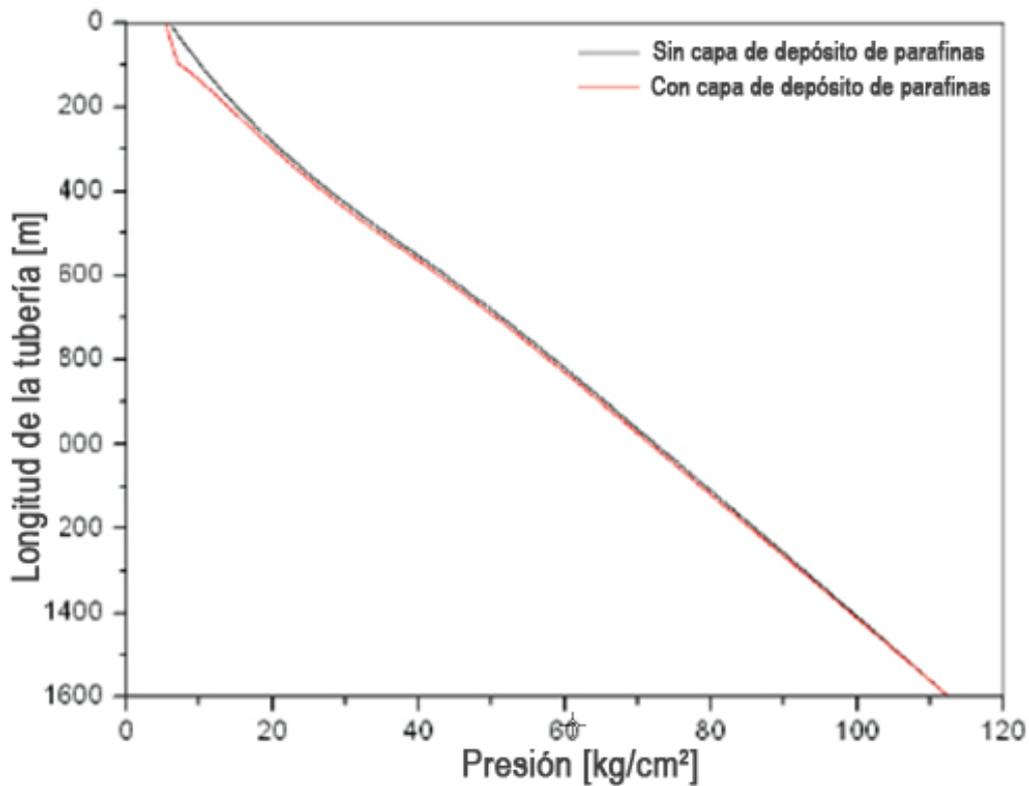
Con la ayuda de un simulador se aplicó la ecuación de Fick y la de Firoozabadi, al modelo propuesto, se fijó un tiempo de simulación de 100 días, los datos obtenidos de dicho cálculo se presentan en la Figura V.10, la cual representa el comportamiento del perfil de depósito, observándose que hay depositación a lo largo de la tubería.

A una profundidad aproximada de 800 [m], el depósito disminuye casi a cero para posteriormente volver a aumentar su valor, ocupando más del 25% del valor del radio interno de la tubería, es decir, el depósito hace que se reduzca más del 25% del área disponible al flujo.



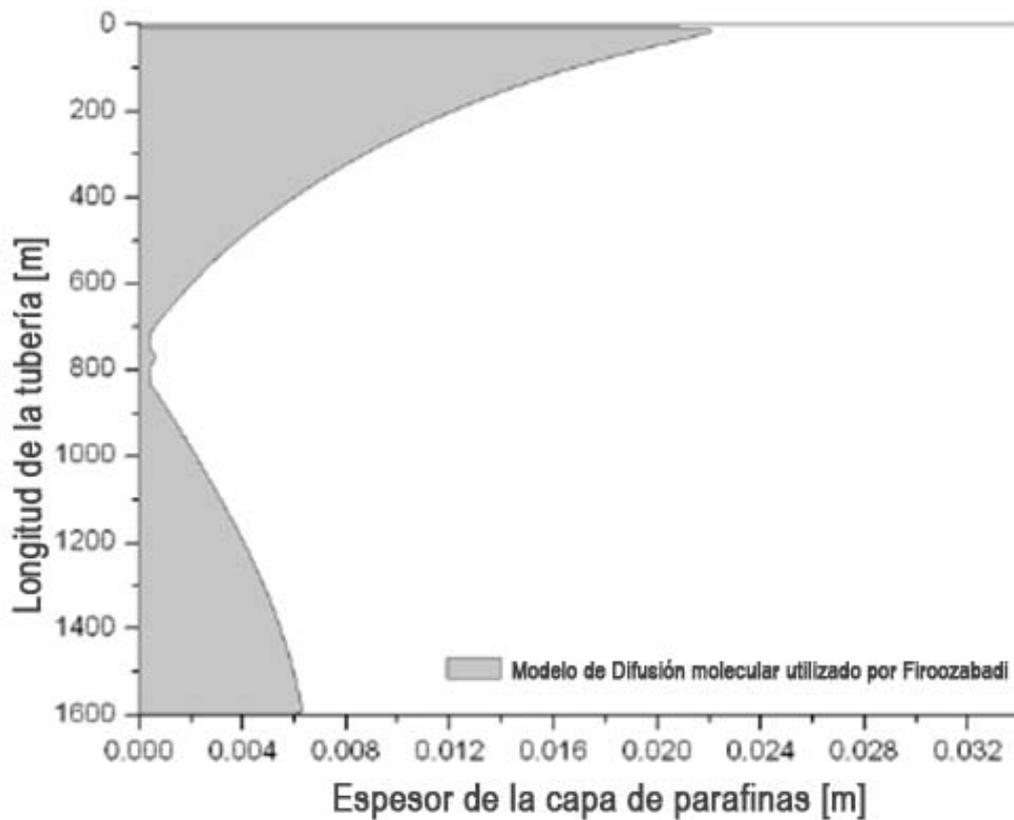
**Figura V.10 Gráfica del comportamiento del perfil de depósito empleando la ecuación de difusión de Fick.**

Debido a que el diámetro efectivo al flujo de la tubería disminuye como función del espesor del depósito, se observa una ligera disminución del valor de la presión de salida de aproximadamente 1%, dicho efecto se muestra en la Figura V.11. Esta caída de presión es pequeña y obedece al comportamiento del depósito de las parafinas. Hasta los primeros 800 [m] el depósito va disminuyendo en el sentido del flujo y a partir de ese punto comienza a aumentar generando una restricción que hace que sus efectos lleguen hasta la superficie.



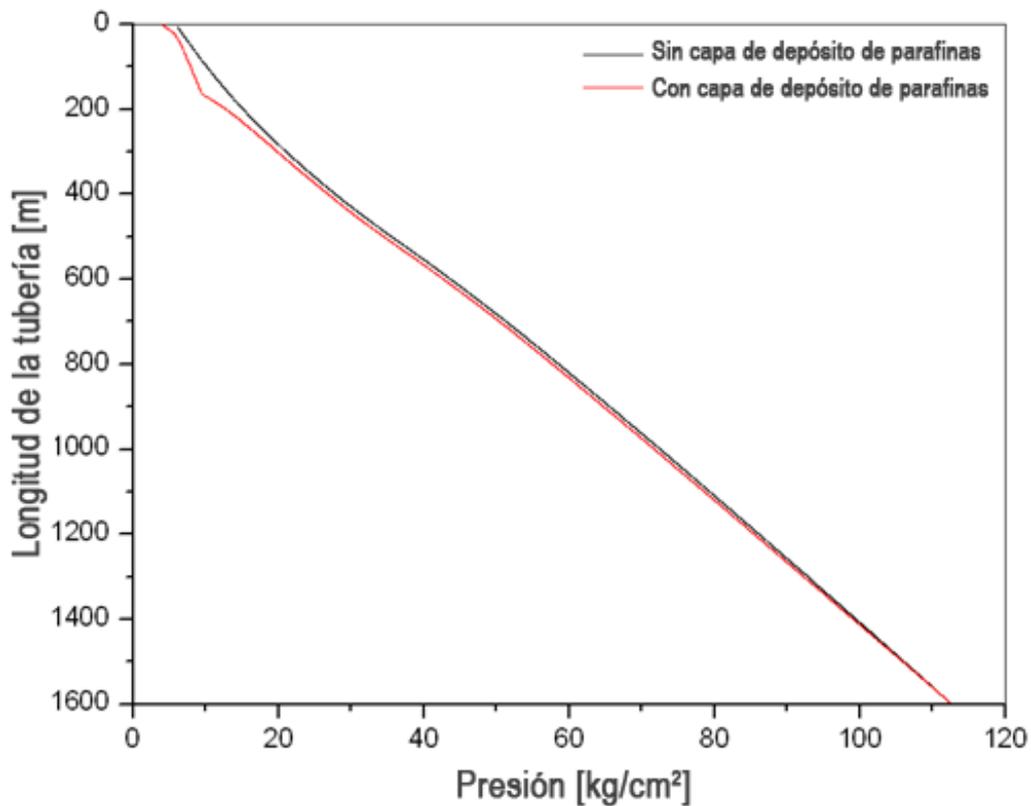
**Figura V.11 Efecto del depósito sobre el gradiente dinámico de presión empleando la ecuación de Fick.**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Firoozabadi al modelo propuesto. Igualmente se consideraron 100 días de simulación y el perfil del depósito resultante, ya en función del tiempo, se presenta en la Figura V.12. Se identifica un comportamiento cualitativamente semejante al obtenido después de utilizar la ecuación de Fick. Sin embargo, el espesor del depósito en la sección donde comienza a aumentar, ocupa más del 55% del radio efectivo al flujo de la tubería.



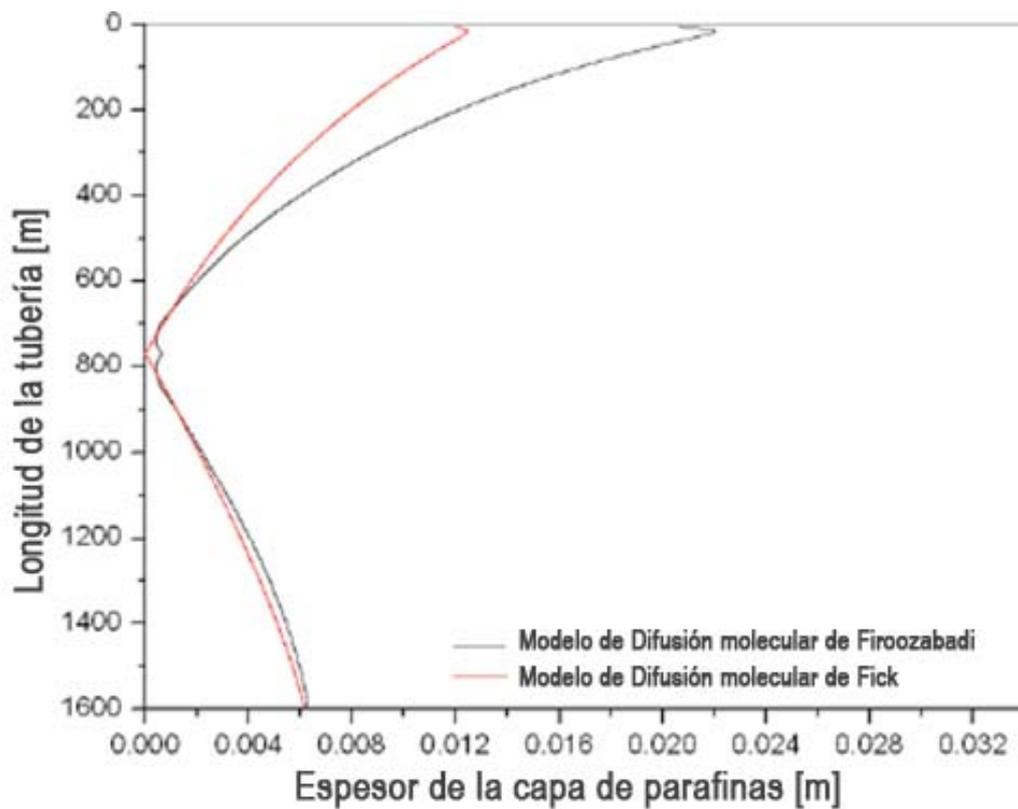
**Figura V.12 Gráfica del comportamiento del perfil de depósito utilizando la de Firoozabadi.**

La Figura V.13 representa el comportamiento del perfil de depósito sobre el gradiente dinámico de presión, se observa un cambio en la zona cercana a la superficie, que es donde ocurre una mayor caída de presión en comparación con el resto del perfil.



**Figura V.13 Efecto del depósito sobre el gradiente dinámico de presión utilizando la ecuación de Firoozabadi.**

Los perfiles anteriormente obtenidos, se compararon (Figura V.14) entre sí, verificando que el comportamiento descrito por ambas ecuaciones es cualitativamente semejante hasta la zona que se encuentra cercana al final de la tubería, sección que presenta una diferencia importante en el espesor de la capa. La diferencia entre ambos perfiles es de más del 30%, es decir el espesor calculado con la ecuación de Firoozabadi es mayor que el calculado utilizando la de Fick.

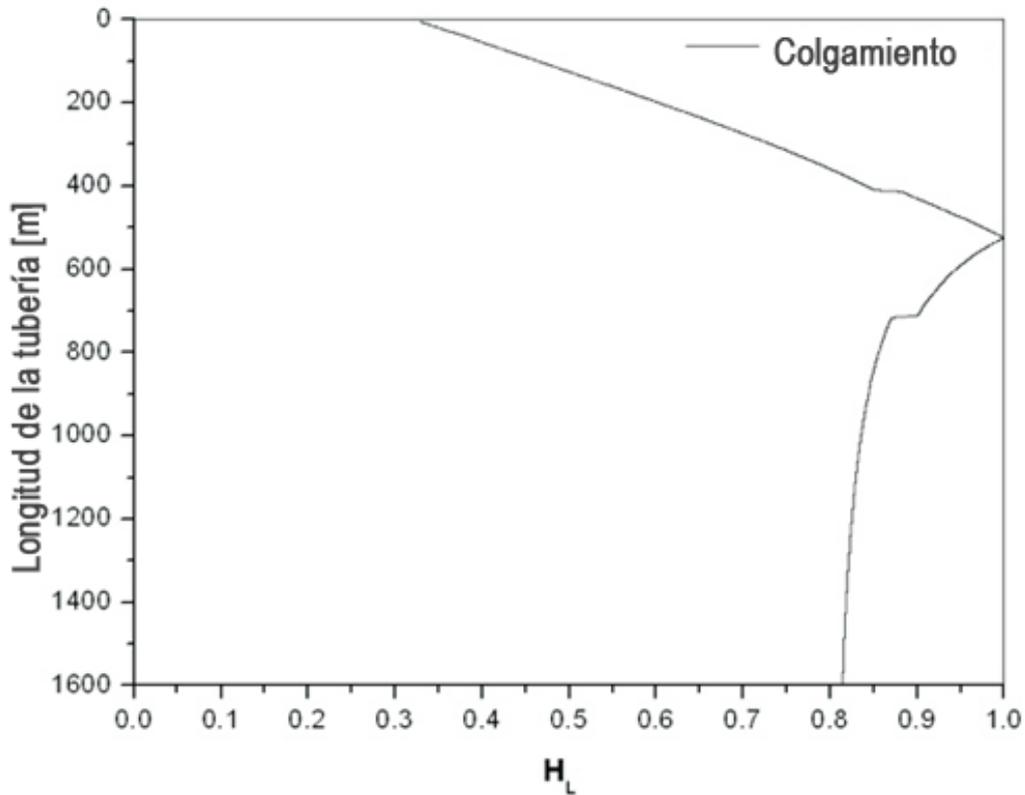


**Figura V.14 Comparación de los perfiles de depósito según el modelo propuesto empleando la ecuación de Fick contra la de Firoozabadi.**

La diferencia observada al aplicar las dos ecuaciones, es atribuible al hecho de que la ecuación de Firoozabadi incluye la difusión térmica. Justo en esta sección cercana al final de la tubería y de acuerdo a la Figura IV.7, se observa que cae totalmente dentro de la región de precipitación de parafinas a bajas temperaturas, haciendo congruentes estos resultados. También puede deberse al hecho de que conforme desciende la temperatura, el mecanismo de difusión molecular deja de ser el factor predominante de la depositación (Majeed et al. 1990).

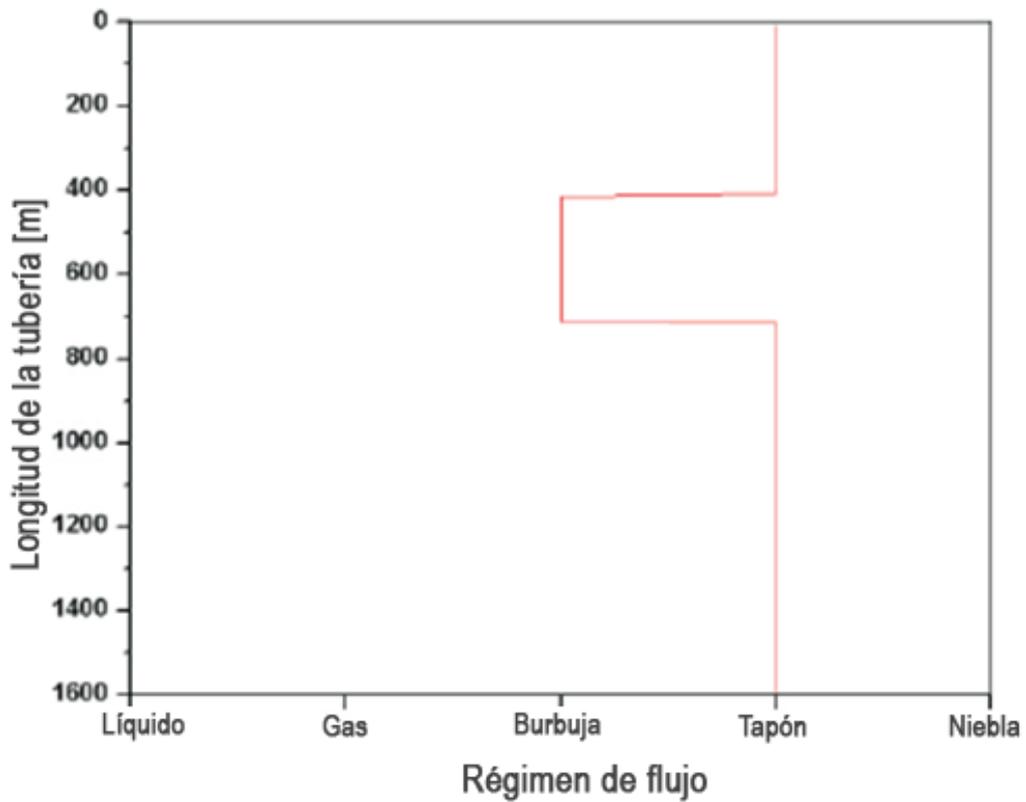
A continuación, se mostrarán los resultados del comportamiento de algunas variables en función del espesor y extensión del depósito de parafinas. La primera de estas variables es el colgamiento,  $H_L$ . Analizando y comparando los resultados, se observa una correspondencia entre el perfil de depósito y las variables obtenidas del sistema estudiado. En la Figura V.15, se observa que a una profundidad de 750 [m] el colgamiento ( $H_L$ ) presenta una alteración en su

comportamiento, generando un cambio en su tendencia y a 500 [m] alcanza su valor máximo y comienza a decrecer significativamente.



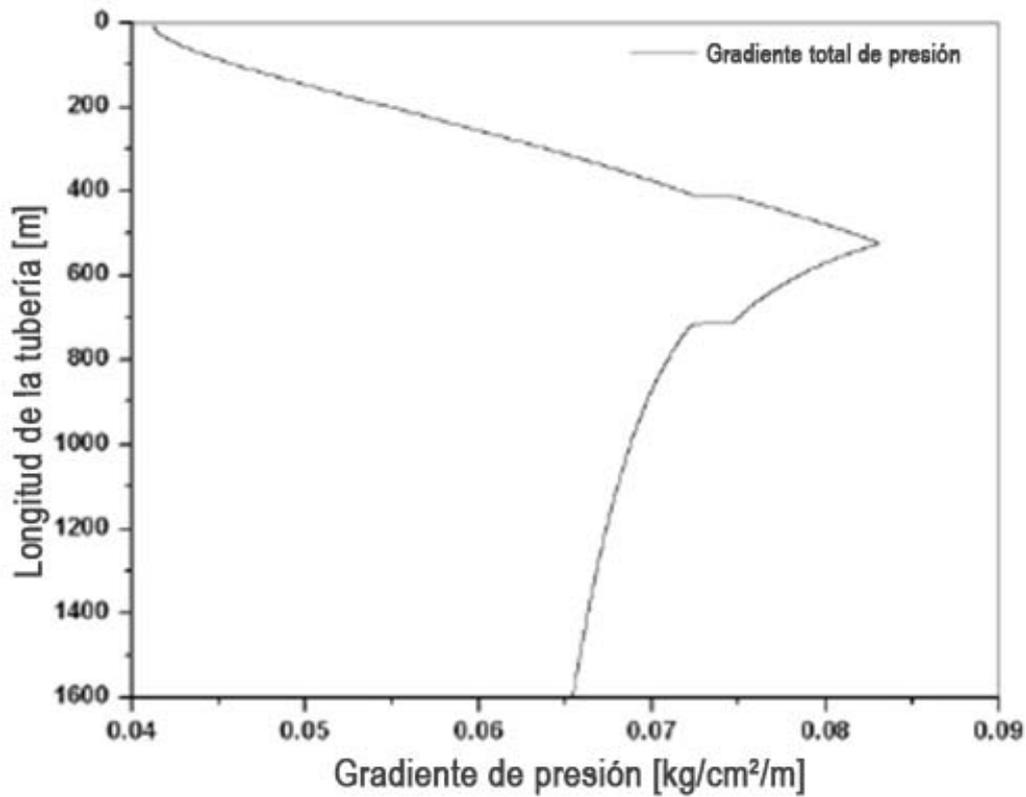
**Figura V.15 Comportamiento del colgamiento de líquido.**

La perturbación que el colgamiento presenta hacia los 750 [m] de profundidad, coincide con la zona de transición de flujo tapón a flujo burbuja (Figura V.16), lo que origina un cambio en la distribución del líquido dentro de la tubería.



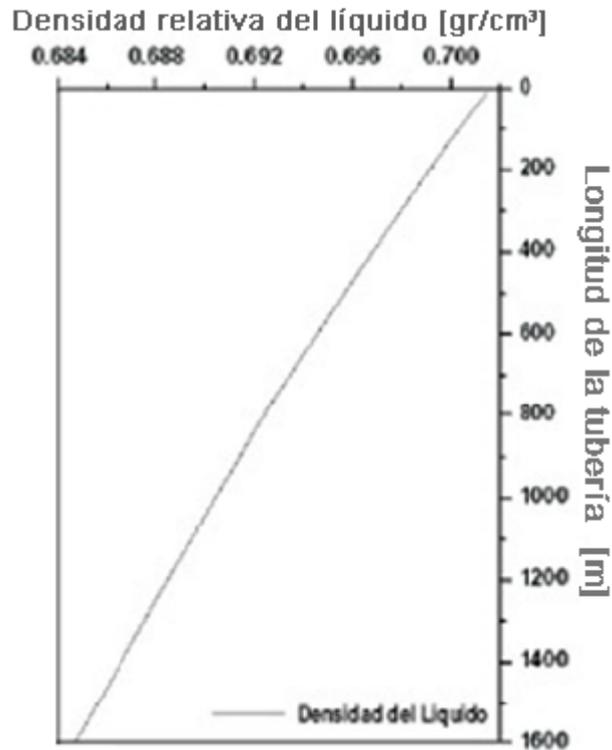
**Figura V.16 Comportamiento del régimen de flujo.**

La transición de flujo tapón a burbuja, se puede relacionar con el perfil del gradiente de presión en la tubería (Figura V.17). Observándose que aumenta hasta una profundidad aproximada de 500 [m] y decrecen también a medida que el fluido asciende hacia la superficie.



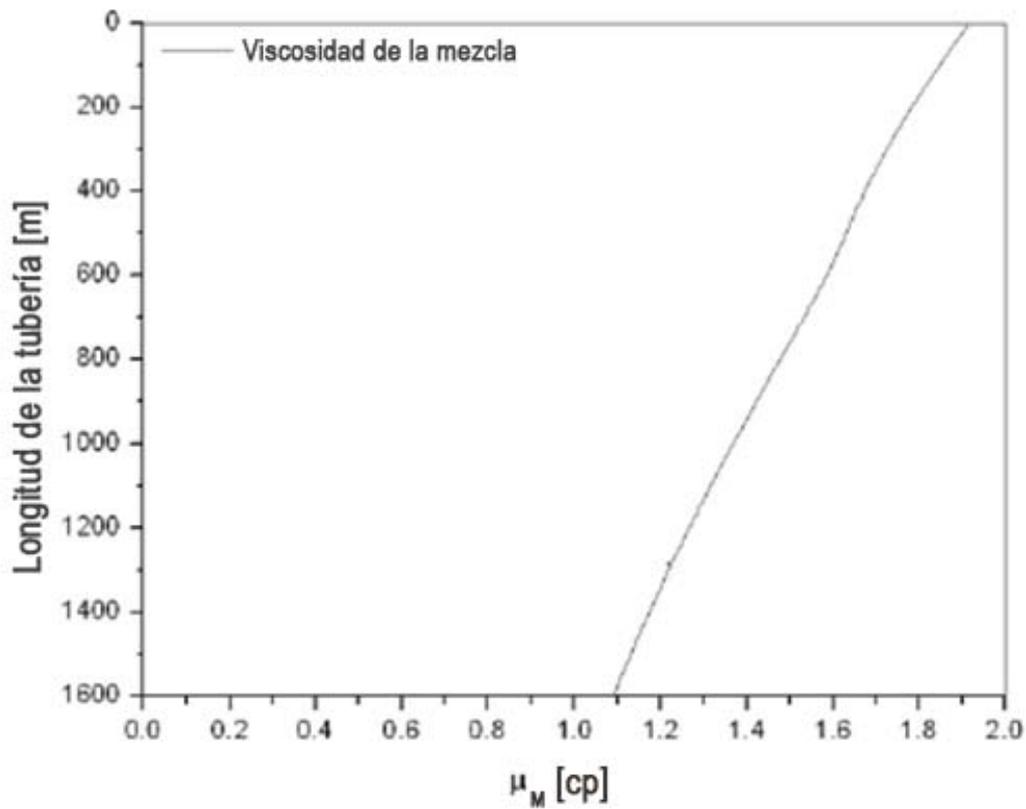
**Figura V.17 Comportamiento de las caídas de presión en la tubería.**

A continuación se describirá el comportamiento de la reología del fluido en la tubería. La Figura V.18 muestra el comportamiento de la densidad para la fase líquida, de la cual, se sabe que aumenta a medida que el fluido asciende debido a la volatilización de los componentes ligeros del aceite.



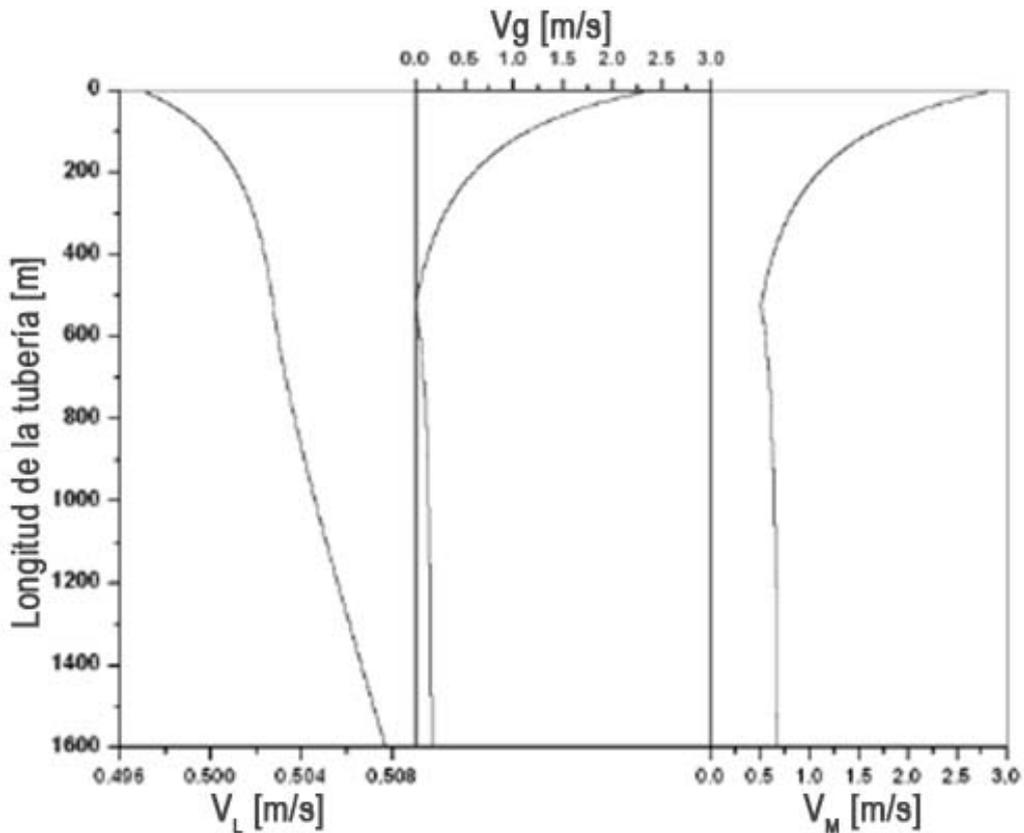
**Figura V.18 Comportamiento de la densidad.**

Por otro lado, el comportamiento de la viscosidad de la mezcla aumenta en toda la longitud del tubo, observándose en la Figura V.19. Este comportamiento se debe a la liberación de gas y la consecuente formación de la capa de depósito de parafinas en la pared de la tubería.



**Figura V.19 Comportamiento de la viscosidad.**

En la Figura V.20 se presenta el comportamiento de las velocidades del líquido, el gas y la mezcla. La velocidad del líquido disminuye a medida que asciende por la tubería, esto debido al aumento de la densidad y la viscosidad del fluido (liberación de gas y depósito orgánico). Contrariamente, la velocidad del gas disminuye ligeramente hasta los 750 [m], formación del flujo burbuja, mientras que aumenta marcadamente hasta llegar a la superficie. La velocidad de la mezcla es la suma de las velocidades de cada una de las fases, por lo que su comportamiento está mayormente influenciado por la fase gas que es la que tiene una mayor variación.



**Figura V.20 Comportamiento de la velocidad del líquido, del gas y de la mezcla.**

En resumen, la depositación y la forma que adquiere el depósito son los factores responsables de los cambios de tendencia de las variables debido a que funciona como una restricción al flujo, es decir, se comporta como un estrangulador. Primero el flujo se abre hacia la zona donde disminuye el depósito para después verse restringido por su posterior crecimiento. El efecto de estrangulamiento del flujo se presenta a partir de los 800 [m] que es la zona donde el depósito comienza a aumentar sin embargo, las reacciones que provoca dicho estrangulamiento se presentan a partir de este punto y dejan de observarse alrededor de los 400 [m]. Por ejemplo, el cambio de la velocidad de la mezcla coincide con el estrangulamiento del flujo, pues a medida que disminuye el radio efectivo de la tubería, la velocidad de la mezcla tiende a aumentar.

$$V_m = \frac{q_m}{A_p} \tag{5.1}$$

Donde:

$V_m$  : *velocidad de la mezcla en*  $\left[\frac{m}{s}\right]$ ,

$q_m$  : *gasto de aceite en*  $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ ,

$A_p$  : *área transversal de la tubería en*  $[m^2]$ .

En la Figura V.17, se observa que el comportamiento del gradiente de presión tiene una zona de transición que coincide con la sección donde se presenta el efecto de estrangulamiento. Hacia los 750 [m], la curva presenta una alteración, a partir de la cual hay un cambio en su tendencia, esto es debido a la forma del depósito, sin embargo el efecto de estrangulamiento se presenta hacia los 600 [m] de profundidad donde se observa un cambio brusco en el comportamiento de dicha curva. Se observa que el efecto de la zona de transición hacia los 150 [m] después de que se presenta el estrangulamiento, esto puede ser atribuido a la saturación del líquido a causa de la compresión del gas.

### **Conclusiones.**

En la actualidad, la industria petrolera mexicana se está enfrentando a dos grandes problemas que involucran el fenómeno de la depositación. Uno de ellos es que la producción terrestre, en su mayoría es de aceite pesado proveniente de campos maduros y que su composición tiende a depositar parafinas a lo largo de todo el Sistema Integral de Producción. El otro problema, viene con la incursión costa fuera debido a que los fluidos al llegar al lecho marino sufren un choque térmico ocasionando que el material parafínico se precipite y deposite a causa de que este fenómeno depende de la temperatura.

El problema de la depositación se vuelve más preocupante con el desarrollo de los campos costa fuera, debido a que, por un lado, los fluidos están sometidos a cambios bruscos de temperatura y, por otro están los altos costos de producción, siendo las intervenciones a pozos poco recomendables debido a todas las dificultades que representan para la operación. Por ello, cuando se hace el diseño de las instalaciones se deben tomar en cuenta todas las problemáticas que pudieran suscitarse durante la vida productiva de los pozos, tal es el caso de la depositación de parafinas, fenómeno que ha generado la necesidad de desarrollar modelos matemáticos que nos permitan determinar las condiciones bajo las cuales aparecerá el depósito y así tomar medidas preventivas para retardar su aparición.

En este trabajo, se propone un modelo que cuantifica la cantidad de masa total de parafina depositada en una tubería, el cual fue desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Con el fin de verificar el comportamiento del modelo, en el modulo de difusión molecular se utilizaron dos ecuaciones Fick y Firoozabadi, para lo cual se propusieron dos casos de estudio. En el primero, los comportamientos del modelo, utilizando las dos ecuaciones de difusión, se ajustaron a los datos experimentales obtenidos por medio del loop de flujo desarrollado por Cordoba & Schall. En el segundo caso, una vez logrado el ajuste, suponiendo una mezcla de hidrocarburos de composición definida y una serie de condiciones de flujo de fluido en tuberías, se hizo una predicción del

perfil de depósito aplicando el modelo propuesto y haciendo las corridas correspondientes utilizando las ecuaciones de Fick y Firoozabadi. Para finalizar el caso, con una comparación del comportamiento que tiene el modelo propuesto utilizando una ecuación respecto a la otra.

El modelo propuesto es una herramienta extra para el tratamiento del problema de la depositación de parafinas, su principal aporte radica en el tratamiento que le da al depósito, pues considera que es una red a través de la cual también se lleva a cabo la difusión molecular.

Para el caso 1, al ajustar el modelo propuesto a los datos experimentales, y utilizando la ecuación de Fick se observa que el comportamiento es cualitativamente satisfactorio después de 40 minutos de simulación, presentándose el mismo escenario utilizando la ecuación de Firoozabadi. Esto se debe a que el ritmo de depositación a lo largo de dicho tiempo de simulación tiene un comportamiento asintótico para después volverse constante.

En el caso 2, el comportamiento del modelo propuesto bajo ambas ecuaciones (Fick y Firoozabadi) es idéntico durante la primera mitad de la tubería, sin embargo, en los últimos 800 metros los modelos presentan una disparidad notoria, debido a que a bajas temperaturas, la difusión molecular deja de ser el mecanismo predominante en el fenómeno de depositación (Majeed, 1990).

Resultó evidente, que la depositación es la principal causa de que las variables que intervienen en la producción se modifiquen, esto debido a que el depósito tiene un comportamiento tipo estrangulador, provocando, por ejemplo, que la restricción al flujo genere caídas adicionales de presión, con ello viene el aumento en la velocidad de la mezcla y debido a la pérdida de componentes ligeros y al depósito de los pesados, la densidad del líquido también es afectada.

En conclusión, el modelo propuesto se puede utilizar para el estudio del fenómeno de depositación, sin embargo, es necesario tener en cuenta que tiene limitaciones debido a que es un modelo matemático producto de la investigación y basada desarrollos matemáticos de varios autores y que se

trabajo con características y condiciones supuestas. Por ello, se requiere ajustar este modelo a datos de un pozo real, para verificar su efectividad fuera del laboratorio.

Durante la predicción, el principal problema que se enfrentó fue la falta de más modelos o puntos de comparación para cotejar si las variables involucradas en el desarrollo del modelo son suficientes o si es necesaria la inclusión o eliminación de otras.

Se recomienda que se haga una prueba piloto aplicando este modelo utilizando las ecuaciones de difusión empleadas en este trabajo, con la intención de conseguir nuevos resultados y con ellos volver a comparar el comportamiento del modelo al incluir una u otra ecuación y así discernir la efectividad del modelo propuesto en este trabajo. Para la prueba se propone trabajar con datos históricos de pozos reales que representen dos situaciones diferentes, la primera, que refleje el comportamiento de la presión y la producción antes de la existencia del depósito y la segunda, donde ya se haya presentado el fenómeno.

Trabajar con datos históricos de pozos reales, no solo permite saber las condiciones de flujo sino también las propiedades del fluido con el que se trabaja. Entonces, el estudio comenzaría con el cálculo del a envolvente de precipitación, apoyado en el análisis PVT del pozo en cuestión. Con las condiciones de flujo (presión y temperatura) y el estado mecánico del pozo, se simularía el modelo propuesto aplicando las ecuaciones de Fick y Firoozabadi, para hacer el ajuste a los datos históricos de producción y terminaría con la comparación de los resultados de los datos obtenidos al utilizar una u otra ecuación.

Una última recomendación es que las investigaciones para desarrollar modelos matemáticos, que se emplean en la industria petrolera y que muchas veces son la base de los avances tecnológicos se hicieran de la mano de personal directamente relacionado con la producción de los pozos, esto facilitaría la comprensión del problema y la aplicación a casos reales de estudios como el

presentado en este trabajo. Con esto, realmente, se aprovecharían los estudios de este tipo.

**Glosario de términos.**

**ALCANOS:** Son hidrocarburos, es decir que tienen sólo átomos de carbono e hidrógeno. La fórmula general para alcanos alifáticos (de cadena lineal) es  $C_nH_{2n+2}$  y para cicloalcanos es  $C_nH_{2n}$ . También reciben el nombre de hidrocarburos saturados.

**ALIFÁTICO:** Compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno, en los cuales los átomos de carbono forman cadenas abiertas. Los hidrocarburos alifáticos de cadena abierta se clasifican en alcanos, alquenos y alquinos.

**ALQUENOS:** Hidrocarburos que tienen doble enlace carbono-carbono en su molécula, y por eso son denominados insaturados. La fórmula general es  $C_nH_{2n}$ . Se puede decir que un alqueno no es más que un alcano que ha perdido dos átomos de hidrógeno produciendo como resultado un enlace doble entre dos carbonos.

**ALQUINOS:** Hidrocarburos alifáticos con al menos un triple enlace entre dos átomos de carbono. Se trata de compuestos metaestables debido a la alta energía del triple enlace carbono-carbono. Su fórmula general es  $C_nH_{2n-2}$ .

**ANÁLISIS SARA:** Método para la caracterizar aceite pesado basado en el fraccionamiento, mediante el cual se toma una muestra de aceite pesado y se separa en cantidades más pequeñas o fracciones, en cada fracción se tiene una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de los hidrocarburos en varios disolventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consiste en una clase de solubilidad, que contiene un rango de diferentes pesos moleculares. En este método, el petróleo crudo se fracciona en cuatro clases de solubilidad, a que se refiere colectivamente como SARA: ácidos grasos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes).

**CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR:** Es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. En una forma menos formal es la energía necesaria para aumentar 1 [K] la temperatura de una determinada cantidad de una sustancia, (usando el SI). Indica la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor.

La capacidad calorífica molar aumenta moderadamente a medida que aumenta la temperatura.

**CICLO-ALCANOS:** Son hidrocarburos saturados, cuyo esqueleto es formado únicamente por átomos de carbono unidos entre ellos con enlaces simples en forma de anillo. Su fórmula genérica es  $C_nH_{2n}$ .

**COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR:** Este coeficiente se define en términos de la resistencia térmica total para la transferencia de calor entre dos fluidos.

**COLGAMIENTO:** Es la fracción del área transversal de la tubería ocupada por el líquido.

**COLOIDE:** Partículas tan finas que no sedimentan si no se someten a una coagulación previa. Su tamaño oscila entre 10 y 1000 [angstroms].

**CONVECCIÓN:** Una de las tres formas de transferencia de calor y se caracteriza porque se produce por intermedio de un fluido (aire, agua) que transporta el calor entre zonas con diferentes temperaturas. La convección se produce únicamente por medio de materiales fluidos. Éstos, al calentarse, aumentan de volumen y, por lo tanto, disminuyen su densidad y ascienden desplazando el fluido que se encuentra en la parte superior y que está a menor temperatura. Lo que se llama convección en sí, es el transporte de calor por medio de las corrientes ascendente y descendente del fluido.

**DIFUSIÓN BROWNIANA:** Movimiento aparentemente aleatorio de las partículas suspendidas en un fluido (es decir, un líquido o gas) o el modelo matemático utilizado para describir esos movimientos al azar, a menudo se denomina la teoría de partículas.

El movimiento browniano es el movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido (por ejemplo polen en una gota de agua). Recibe su nombre en honor al escocés Robert Brown biólogo y botánico quien lo observa en 1827 este fenómeno, él observó que pequeñas partículas de polen se desplazaban en movimientos aleatorios sin razón aparente.

**DIFUSIÓN TÉRMICA:** La difusión térmica utiliza el intercambio de calor a través de una delgada capa de líquido o gas para conseguir la separación de isótopos. El proceso se beneficia del hecho de que las más ligeras moléculas de gas del  $^{235}\text{U}$ , se difundirán hacia la superficie caliente, mientras que las más pesadas del  $^{238}\text{U}$ , lo harán hacia la superficie más fría. Durante la Segunda Guerra Mundial se utilizó la planta de Oak Ridge para preparar el material requerido para el proceso EMIS (ver más abajo: Separación electromagnética de isótopos). El proceso fue abandonado en favor del uso de la difusión gaseosa.

**DISOLUCIÓN:** En química, una solución (del latín *disolutio*) es una mezcla homogénea, la cual a nivel molecular o iónico de dos o más especies químicas que no reaccionan entre sí; cuyos componentes se encuentran en proporción que varía entre ciertos límites. Toda disolución está formada por un soluto y un medio dispersante denominado solvente. También se define disolvente como la sustancia que existe en mayor cantidad que el soluto en la disolución y en la cual se disuelve el soluto. Si ambos, soluto y disolvente, existen en igual cantidad (como un 50% de etanol y 50% de agua en una disolución), la sustancia que es más frecuentemente utilizada como disolvente es la que se designa como tal (en este caso, el agua).

Una disolución puede estar formada por uno o más solutos y uno o más disolventes. Una disolución será una mezcla en la misma proporción en cualquier cantidad que se tome (por pequeña que sea la gota), y no se podrán separar por centrifugación ni filtración.

**ENERGÍA COHESIVA:** Energía total necesaria para trasladar una molécula de un líquido o sólido a una posición alejada a sus vecinas. La energía cohesiva por unidad de volumen, llamada algunas veces energía cohesiva específica o densidad de energía cohesiva, y su variación con la estructura molecular, ilustran los efectos de las fuerzas intermoleculares sobre las propiedades físicas de la materia.

**ENERGÍA DE MOVIMIENTO MOLECULAR:** Las moléculas interactúan entre sí en grados muy diferentes, que van desde el movimiento libre sin interacción a vibraciones entorno a una posición de equilibrio. Se puede realizar las siguientes correlaciones entre el movimiento y los estados en que se encuentre la materia.

**ENERGÍA LIBRE DE GIBBS:** En termodinámica, la energía libre de Gibbs (o energía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

**ENTALPÍA:** : Magnitud termodinámica, simbolizada con la letra  $h$ , cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, o sea, la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno.

Es una función de estado de la termodinámica donde la variación permite expresar la cantidad de calor puesto en juego durante una transformación isobárica (es decir, a presión constante) en un sistema termodinámico (teniendo en cuenta que todo objeto conocido puede ser entendido como un sistema termodinámico), transformación en el curso de la cual se puede recibir o aportar energía (por ejemplo la utilizada para un trabajo mecánico).

En este sentido la entalpía es numéricamente igual al calor intercambiado con el ambiente exterior al sistema en cuestión.

Usualmente la entalpía se mide, dentro del Sistema Internacional de Unidades, en [*julios*].

**ENTROPÍA:** La entropía describe lo irreversible de los sistemas termodinámicos. En termodinámica, la entropía (simbolizada como S) es la magnitud física que mide la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Es una función de estado de carácter extensivo y su valor, en un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se dé de forma natural.

**EQUILIBRIO QUÍMICO:** Estado en el que las actividades químicas o las concentraciones de los reactivos y los productos no tienen ningún cambio neto en el tiempo. Normalmente, este sería el estado que se produce cuando el proceso químico evoluciona hacia adelante en la misma proporción que su reacción inversa. La velocidad de reacción de las reacciones directa e inversa por lo general no son cero, pero, si ambas son iguales, no hay cambios netos en cualquiera de las concentraciones de los reactivos o productos. Este proceso se denomina equilibrio dinámico.

**EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE FASES:** En termodinámica, se dice que un sistema se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, si es incapaz de experimentar espontáneamente algún cambio de estado cuando está sometido a unas determinadas condiciones de contorno, (las condiciones que le imponen sus alrededores). Para ello ha de encontrarse simultáneamente en equilibrio mecánico y equilibrio químico.

**ESTADO SUPERCRÍTICO:** Transición a la fase Supercrítica (Por encima del punto crítico).

**ESTRANGULADOR:** Accesorio instalado en pozos productores para establecer una restricción al flujo de fluidos y así obtener el gasto deseado.

**EXPANSIÓN ADIABÁTICA:** Proceso termodinámico en el cual un gas se hace pasar de una presión mayor a otra inferior sin que tome o ceda calor al medio, realizando un trabajo sobre su entorno y bajando su temperatura, la cual no debe confundirse con el intercambio de calor que, por definición de proceso adiabático, es nulo.

**FASE:** En termodinámica y química, se denomina fase a cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema. Los sistemas monofásicos se denominan homogéneos, y los que están formados por varias fases se denominan mezclas o sistemas heterogéneos.

Los sistemas de hidrocarburos generalmente se presentan en dos fases: gaseosa y líquida.

**FLOCULACIÓN:** Proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado.

**FLUENCIA:** Pérdida de estabilidad dimensional que se produce en algunos materiales cuando las tensiones aplicadas crecen por encima de un determinado valor, denominado límite de fluencia. Cuando se alcanza la fluencia el material se deforma inicialmente de modo creciente y rápido sin apenas cambio en las tensiones aplicadas y parte de la deformación producida permanecerá ya siempre aunque cesen las fuerzas que ocasionaron su fluencia.

**FLUIDO NEWTONIANO:** Fluido cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo. La curva que muestra la relación entre el esfuerzo o cizalla contra su tasa de deformación es lineal y pasa por el origen, es decir, el punto [0,0]. El mejor ejemplo de este tipo de fluidos es el agua en contraposición al pegamento, la miel o los geles que son ejemplos de fluido no newtoniano.

**FLUIDO NO NEWTONIANO:** Es aquél fluido cuya viscosidad varía con la temperatura y presión, pero no con la variación.

**FUGACIDAD:** Medida del potencial químico en la forma de "presión ajustada". Está directamente relacionada con la tendencia de una sustancia de preferir una fase (líquida, sólida o gas) frente a otra. A una temperatura y presión fijas, el agua (por ejemplo) tendrá una fugacidad diferente para cada fase. Aquella fase con la menor fugacidad será la más favorable; la sustancia minimiza entonces la Energía libre de Gibbs

**HIDROCARBUROS AROMÁTICOS:** Hidrocarburos derivados del benceno. El benceno se caracteriza por una inusual estabilidad, que le viene dada por la particular disposición de los dobles enlaces conjugados.

Los hidrocarburos aromáticos o de serie bencénica son no saturados y de cadena cerrada, cuyo tipo es el benceno. Su fórmula química es  $C_nH_{2n-6}$ .

Todos estos hidrocarburos se encontrarán en estado gaseoso, líquido y aún sólido según sean las condiciones de temperatura y presión y según su peso molecular.

**HIDROCARBUROS NAFTÉNICOS:** Son hidrocarburos saturados, pero de cadena cerrada, denominándose con el prefijo ciclo, ejemplo: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, etc. Su fórmula general es  $C_nH_{2n}$ .

**HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS:** Responden a la fórmula  $C_nH_{2n+2}$  y sus átomos de carbono están dispuestos según una cadena abierta recta.

Son hidrocarburos saturados, su denominación posee una raíz que indica el número de átomos de carbono y una terminación común *ano*.

**HIDROCARBUROS SATURADOS:** Son hidrocarburos lineales con todos sus enlaces simples, por lo que se les denomina hidrocarburos saturados. Se nombran anteponiendo un prefijo griego que indica el número de átomos de

carbono a la terminación *ano*. Los primeros de la serie son: (Los siguientes llevan por nombre pentano, hexano y heptano, octano, nonano y decano).

**HIDRODINAMICA:** Estudia la dinámica de fluidos incompresibles. Por extensión, dinámica de fluidos.

Etimológicamente, la hidrodinámica es la dinámica del agua, puesto que el prefijo griego "hidro" significa "agua". Aun así, también incluye el estudio de la dinámica de otros fluidos. Para ello se consideran entre otras cosas la velocidad, presión, flujo y gasto del fluido. Para el estudio de la hidrodinámica normalmente se consideran tres aproximaciones importantes:

- Que el fluido es un líquido incompresible, es decir, que su densidad no varía con el cambio de presión, a diferencia de lo que ocurre con los gases.
- Se considera despreciable la pérdida de energía por la viscosidad, ya que se supone que un líquido es óptimo para fluir y esta pérdida es muy menor comparándola con la inercia de su movimiento.
- Se supone que el flujo de los líquidos es en régimen estable o estacionario, es decir, que la velocidad del líquido en un punto es independiente del tiempo.

El gasto o caudal es una de las magnitudes principales en el estudio de la hidrodinámica.

**HOMOGÉNEO:** Es aquel sistema que está formado por una sola fase, es decir, que tiene igual valor de propiedades intensivas en todos sus puntos o de una mezcla de varias sustancias que da como resultado una sustancia de estructura y composición uniforme. Una forma rudimentaria de comprobarlo es mediante su visualización. Si no se pueden distinguir las distintas partes que lo forman, éste será, pues, homogéneo.

Un sistema homogéneo es, por ejemplo, la mezcla de sal común sobre una base de agua. La sal se disuelve en el agua de tal forma que es imposible verla a simple vista. El sistema constará de una sola fase y será homogéneo.

**IRREVERSIBILIDAD:** En termodinámica, el concepto de irreversibilidad se aplica a aquellos procesos que, como la entropía, no son reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles. El fenómeno de la irreversibilidad resulta del hecho de que si un sistema termodinámico de moléculas interactivas es trasladado de un estado termodinámico a otro, ello dará como resultado que la configuración o distribución de átomos y moléculas en el seno de dicho sistema variará.

Cierta cantidad de "energía de transformación" se activará cuando las moléculas del "cuerpo de trabajo" interaccionen entre sí al cambiar de un estado a otro. Durante esta transformación, habrá cierta pérdida o disipación de energía calorífica, atribuible al rozamiento intermolecular y a las colisiones.

Lo importante es que dicha energía no será recuperable si el proceso se invierte.

**ISOMERIZACIÓN:** Proceso químico mediante el cual una molécula es transformada en otra que posee los mismos átomos pero dispuestos de forma distinta. De este modo, se dice que la primera molécula es un isómero de la segunda, y viceversa. En algunos casos y para algunas moléculas, la isomerización puede suceder espontáneamente. De hecho, algunos isómeros poseen aproximadamente la misma energía de enlace, lo que conduce a que se presenten en cantidades más o menos iguales que se interconvierten entre sí. La diferencia de energía existente entre dos isómeros se denomina energía de isomerización.

**MODELO HIDRODINÁMICO:** Modelos mecanísticos se deducen a partir de mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en el sistema, principalmente el estudio de flujo multifásico en tuberías.

**MOMENTUM:** El producto de la masa del cuerpo y su velocidad en un instante determinado.

**NUCLEACIÓN:** Comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable. El cambio de estado puede ser la formación de gas o cristal a partir de un líquido.

**POTENCIAL ELECTRICO:** Trabajo que debe realizar una fuerza eléctrica para mover una carga positiva  $q$  desde la referencia hasta ese punto, dividido por unidad de carga de prueba. Dicho de otra forma, es el trabajo que debe realizar una fuerza externa para traer una carga unitaria  $q$  desde la referencia hasta el punto considerado en contra de la fuerza eléctrica.

**POTENCIAL QUÍMICO:** El potencial químico de un sistema termodinámico es el cambio de energía que experimentaría el sistema si fuera introducida en éste una partícula adicional, con la entropía y el volumen mantenidos constantes. Si un sistema contiene más de una especie de partículas, hay un potencial químico diferente asociado a cada especie, definido como el cambio en energía cuando el número de partículas de esa especie se incrementa en una unidad. El potencial químico es un parámetro fundamental en termodinámica y se asocia a la cantidad de materia.

**POTENCIAL TERMODINÁMICO:** Variable de estado asociada a un sistema termodinámico que tiene dimensiones de energía. El calificativo de “potencial” se debe a que en cierto sentido describe la cantidad de energía potencial disponible en el sistema termodinámico sujeta a ciertas restricciones (relacionadas con las variables naturales del potencial). Además los potenciales sirven para predecir bajo las restricciones impuestas que cambios termodinámicos serán espontáneos y cuales necesitarán aporte energético.

**PRECIPITACIÓN:** Sólido que se produce en una disolución por efecto de una reacción química o bioquímica. A este proceso se le llama precipitación. Dicha precipitación puede ocurrir cuando una sustancia insoluble se forma en la disolución debido a una reacción química o a que la disolución ha sido sobresaturada por algún compuesto, esto es, que no acepta más soluto y que al no poder ser disuelto, dicho soluto forma el precipitado.

**RECUPERACIÓN PRIMARIA:** Extracción del petróleo utilizando únicamente la energía natural disponible en los yacimientos para desplazar los fluidos, a través de la roca del yacimiento hacia los pozos.

**RECUPERACIÓN SECUNDARIA:** Técnicas de extracción adicional de petróleo después de la recuperación primaria. Esta incluye inyección de agua, o gas con el propósito en parte de mantener la presión del yacimiento.

**RECUPERACIÓN Terciaria:** También llamada mejorada, es aquella en donde la inyección del fluido al yacimiento, incide en la modificación de características originales de la roca y 10 fluidos involucrados en el desplazamiento, tales como; reducción de viscosidad del aceite, modificación favorable del comportamiento de fases, reducción de tensión interfacial, cambios composicionales en componentes no hidrocarburos, cambios de mojabilidad, entre otros.

Evidentemente el hecho de modificar propiedades originales involucra cuestiones físicas, químicas y térmicas de detalle, las cuales hacen que los procesos de recuperación mejorada sean mucho más complejos y costosos

**PUNTO DE FLUIDEZ:** Propiedad de los cuerpos cuyas moléculas tienen entre sí poca cohesión, y toman siempre la forma del recipiente donde están contenidos. Un fluido con cero viscosidad, se le llama fluido ideal.

**PUNTO DE FUSIÓN:** El punto de fusión es la temperatura a la cual la materia pasa de estado sólido a estado líquido es decir se funde.

**PUNTO DE NUBE:** Punto de nube de un líquido está la temperatura en la cual disolvió los sólidos está no más totalmente el soluble, precipitándose como segunda fase que daba al líquido un aspecto nublado. Este término es relevante a varios usos con diversas consecuencias.

Es el punto de presión y temperatura al cual comienzan a aparecer los cristales de parafinas.

**REGÍMENES DE FLUJO:** Existen básicamente 3 regímenes de flujo, que se deben identificar para poder describir el comportamiento del flujo de fluidos y la distribución de presión como una función del tiempo. Estos son: Flujo transitorio, flujo pseudoestacionario y flujo estacionario.

**RESBALAMIENTO:** Se usa para describir el fenómeno natural del flujo a mayor velocidad de una de las dos fases.

**SOLUBILIDAD DE LAS PARAFINAS** Solubilidad es un valor numérico que nos indica la solvencia relativa de una sustancia que actúa como solvente, medida de la presión interna que ejercen las moléculas en una solución. (Las moléculas del aceite crudo tienen mayor energía interna que las de las parafinas, esto hace que al encontrarse mezcladas, las moléculas del aceite obliguen a las moléculas de las parafinas a salir fuera de la matriz de la mezcla las cuales al encontrar las paredes de la tubería, que tienen una temperatura menor a la del punto de nube, se adhieren formando una capa de ceras.

**SOLVENTE:** Un disolvente es una sustancia que permite la dispersión de otra en su seno. Es el medio dispersante de la disolución. Normalmente, el disolvente establece el estado físico de la disolución, por lo que se dice que el disolvente es el componente de una disolución que está en el mismo estado físico que la disolución. También es el componente de la mezcla que se encuentra en mayor proporción.

**SUPERSATURACIÓN:** e refiere a una solución que contiene más de los materiales disueltos de lo que podría ser disuelto por el solvente en circunstancias normales. También puede referirse a un vapor de un compuesto que tiene un mayor (parcial) de la presión que la presión de vapor de ese compuesto.

**TEMPERATURA CRÍTICA DE GASES LIVIANOS:** Temperatura límite por encima de la cual un gas miscible no puede ser licuado por compresión. Por encima de esta temperatura no es posible condensar un gas aumentando la presión. A esta temperatura crítica, si además se tiene una presión crítica (la

presión de vapor del líquido a esta temperatura), se encontrará el punto crítico de la sustancia.

**TRANSFERENCIA DE MASA:** Esta cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por transferir una sustancia a través de otra u otras a escala molecular. Cuando se ponen en contacto dos fases que tienen diferente composición, la sustancia que se difunde abandona un lugar de una región de alta concentración y pasa a un lugar de baja concentración

**VOLATILIDAD:** La volatilidad en el contexto de la química, la física y la termodinámica es una medida de la tendencia de una sustancia a pasar a vapor. Se ha definido también como una medida de la facilidad con que una sustancia se evapora. A una temperatura dada, las sustancias con mayor presión de vapor se evaporan más fácilmente que las sustancias con una menor presión de vapor.

Para poder volatilizar todos los combustibles deben estar gasificados.

***Bibliografía.***

1. Acevedo Alvarez, V. "Predicción de envoltantes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales". Tesis licenciatura UNAM, 2010.
2. Azevedo. L. F. A. & Texeira, A. M. "A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanism". Petroleum Science and Technology, Vol. 21, No. 3 & 4, 2003.
3. Aziz, K.; Govier, G. W. y Fogarasi, M. "Pressure Drop in Wells Producing Oil And Gas Wells". Journal of Canadian Petroleum Technology. 1972.
4. Bailey, D.G. "Migration of Disks in Couette Flow and Application to Blood Oxygenator Design". Mech. Eng. Thesis, Massachusetts Inst. Of Tech. Cambridge. 1975.
5. Baxendell, P. B. y Thomas, R. "The calculation of pressure gradients in high-rate flowing wells". Journal of Petroleum Tech, 1961.
6. Bern, P.A.; Withers, V.R. y Cairns, J.R. "Wax Deposition in Crude Oil Pipelines". Proceeding of the European Offshore Petroleum Conference. London, England. 1980.
7. Betancourt Correa, Alejandro. "Efecto de los orgánicos pesados (asfaltenos y parafinas) en la producción de hidrocarburos". Tesis Licenciatura UNAM, 1998.
8. Bird, R. Byron., Stewart, Warren E. & Lightfoot, E.N. "Fenómenos de transporte". Ediciones Repla. México, 1987.
9. Brill, J. P. y S. J. Arirachakaran. "State of Art in Multiphase Flow". Journal of Petroleum Technology, 1992.
10. Brown, T. S., Nielsen V. G. y D.D. Erickson. "Measurement and Prediction of Kinetics of Paraffin Deposition". SPE 26548, 1993.

11. Burger, E. D., Perkins, T. K. y J. H. Striegler. "Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipelines". *Journal of Petroleum Technology*, 1981.
12. Cordoba, A.J. & Schall, C.A. "Solvent migration in paraffin deposit". Elsevier, 2001.
13. Duns, H. y N.C.J. Ros. "Vertical Flow of Gas and Liquid Mixtures in Wells", 1963.
14. Eckestein, E.C. "Particle Migration in a Linear Shear Flow". PhD. Thesis Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, Ma. 1975.
15. Elphinstone, G.M.; Greenhill, K.L. y J.J.C. Hsu. "Modeling Multiphase Wax Deposition". *Journal of Energy Resources Technology*, 1999.
16. Fancher, G. H. y Brow, K. E. "Prediction of pressure gradients for multiphase flow in tubing". *SPE Journal*, 1963.
17. Firoozabadi, A. "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs". McGraw-Hill. New York. 1999.
18. Firoozabadi, A., Ghorayeb, K. & Shukla, K. "Theoretical Model of Thermal Diffusion Factors in Multicomponent Mixtures". *AIChE Journal*, , Vol.46, No.5, Mayo 2000.
19. Firoozabadi A., Banki R. & Hoteit, H. "Wax Deposition and Anging in Flowlines from Irreversible Thermodynamics". *Energy & Fuels*, Vol. 22, No.4, 2008.
20. Garaicochea Petirena, F., Huicochea Bernal, C. y Ortiz López, O. "Transporte de hidrocarburos por ductos". CIPM 1990.
21. Hagedorn, A.R. y K.E. Brown. "Experimental Study of Pressure Gradients Occurring During Continuous Two-Phase Flow in Small Diameter Vertical Conduits". *Journal of Petroleum Technology*, Abril 1965.
22. Hansen J.H., Fredenslund A., Pedersen K.S. y Ronningsen H.P. "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils". *AIChE Journal*. Vol. 34, No. 12.

23. Hunt, E.B. "Laboratory Study of Paraffin Deposition". Journal of Petroleum Technology, Noviembre 1962.
24. Koh, Carolyn A. & Sloan, Dendy. "Natural Gas Hydrates: Recent Advances and Challenges in Energy and Environmental Applications". AIChE Journal, Julio 2007, Vol. 53, No.7.
25. Lindeloff, N. "Formation of Solid Phases in Hydrocarbon Mixtures". PhD. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 1999.
26. Lira-Galeana, C. & Firoozabadi, A. "Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures". AIChE Journal, Enero 1996, Vol. 42, No.1.
27. Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A. y J.M. Prausnitz. "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", AIChE Journal, vol. 42, 1996.
28. Majeed, A.; Bringedal, B. y Overa, S. "Model Calculates Wax Deposition for N. Sea Oils". Oil and Gas Journal. No. 18, 1990.
29. Orkiszewski, J. "Predicting two-phase pressure drops in vertical pipes". Journal of Petroleum Technology, 1967.
30. Pedersen, K.S. y H.P. Ronningsten. "Effect of Precipitated Wax on Viscosity. A Model for Predicting non-Newtonian Viscosity of Crude Oils". Energy and Fuels, 2000.
31. Pérez García, Tomás. "Aplicación de un modelo composicional en la predicción de la depositación de parafinas en campos del activo cinco presidentes". Tesis Maestría UNAM, 2006.
32. Poettman, F. H. y Carpenter, P. G. "The multiphase flow of gas, oil and water through vertical flow strings with application to the design of gas-lift installations". Drilling and production practice API, 1952.

33. Ramírez Jaramillo, Edgar. "Modelación Matemática de la depositación de sólidos orgánicos (ceras y asfaltenos) en tuberías de producción y transporte de hidrocarburos". Tesis Doctoral UNAM, 2001.
34. Ramírez-Jaramillo, E.; Lira-Galeana, C. y O. Manero. "Numerical Model for Wax Deposition in Oil Wells". *Petroleum Science and Technology*, 2001.
35. Ramírez-Jaramillo, E.; Lira-Galeana, C. y O. Manero. "Modeling Wax Deposition in Pipelines". *Petroleum Science and Technology*, vol. 22, 2004.
36. Ramírez Sabag, J., Villajuana Lozano, G. y Tavares Carlos Pérez, R. "Productividad de pozos petroleros". México, UNAM, Facultad de Ingeniería, 2007.
37. Singh, P.; Venkatesan, R.; Fogler, H.S. y N. Nagarajan. "Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels". *AIChE Journal*, No. 46, 2000.
38. Singh, P.; Venkatesan, R.; Fogler, H.S. y N. Nagarajan. "Morphological Evolution of Thick Wax Deposits During Aging". *AIChE Journal*, No. 47, 2001a.
39. Singh, P.; Youyen, A. y H.S. Fogler. "Existence of a Critical Number in the Aging of a Wax-Oil Gel". *AIChE Journal*, No. 47, 2001b.
40. Snyder, R.G.; M.C. Goh; V.J.P. Srivatsavoy; H.L. Strauss y D.L. Dorset. "Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains Binary n-Alkane Solid Solution by Infrared Spectroscopy". *Journal of Phys. Chem.* No. 96, 1992.
41. Snyder, R.G., Conti, H.L., Strauss, H.L. y D.L. Dorset. "Thermally-Induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkane Crystals", *Journal of Phys. Chem.*, vol. 97, 1993.
42. Snyder, R.G.; Srivatsavoy, V.J.P.; Cates, H.L.; Strauss, H.L.; White, J.W. y D.L. Dorset. "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on Microphase Separation in Unstable Crystalline Mixtures of Binary n-Alkanes". *Journal of Phys. Chem.*, vol. 98, 1994.
43. Svendsen, J.A. "Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipelines Systems". *AIChE Journal*, No. 39, 1993.

44. Thomas S. Golczynski y Elijah C. Kempton. "Flow assurance impacts on deepwater developments". PetroMin Subsea Conference, 2004.
45. Werner, A.; De Hemptinne, J.C.; Behar, F.; Behar, E. y C. Boned. "A New Viscosity Model for Petroleum Fluids with High Asphaltenes Content". Fluid Phase Eq., No. 147, 1998.
46. Won, K.W. "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures". Fluid Phase Equilibria. Vol. 30, 1986.