

01174

**ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE INHIBIDORES
DE CORROSIÓN EN DUCTOS QUE
TRANSPORTAN MEZCLAS DE CRUDO Y AGUA**

por:

Romeo Antonio Rojas Figueroa

**Tesis presentada a la
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México
Como requisito para obtener el grado de
Maestro
en
Ingeniería Petrolera**

299958

asesor:

Dr. Yuri V. Fairuzov

México, D. F., noviembre de 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	5
RESUMEN.....	7
LISTA DE TABLAS.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
NOMENCLATURA.....	12
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 El fenómeno de la corrosión.....	15
1.1.1 Metales y aleaciones.....	17
1.1.2 Ambiente electroquímico.....	19
1.1.3 Reacciones químicas típicas.....	21
1.1.4 Corrosión interna.....	22
1.1.5 Métodos tradicionales para determinar el patrón de flujo.....	25
1.1.6 Técnicas de aplicación de los inhibidores de corrosión.....	26
1.1.7 Factores que afectan la concentración del inhibidor.....	27
1.1.8 Efecto de la partición del inhibidor entre crudo y agua.....	28
1.1.9 Limitaciones de los simuladores comerciales.....	30
1.1.10 Importancia del problema resuelto en este trabajo.....	31

1.2 Revisión de la literatura.....	32
1.2.1 Modelos de flujo multifásico.....	34
1.2.2 Problemas en el análisis numérico.....	39
1.2.3 Transferencia de masa.....	39
1.3 Objetivos del trabajo.....	40
2. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO	
2.1 Modelo hidrodinámico.....	41
2.1.1 Ecuaciones básicas.....	42
2.1.2 Relaciones constitutivas.....	43
2.1.3 Condiciones iniciales y de frontera.....	46
2.1.4 Determinación del patrón de flujo.....	46
2.2 Modelo de transporte del inhibidor.....	48
2.2.1 Ecuaciones básicas.....	48
2.2.2 Relaciones constitutivas.....	49
2.2.3 Condiciones iniciales y de frontera.....	50
3. MÉTODOS NUMÉRICOS	
3.1 Selección de los métodos numéricos.....	52
3.2 Programa de computo.....	58
4. TRANSFERENCIA DE MASA	
4.1 Concentraciones.....	61
4.2 Coeficiente de transferencia de masa h_m	65
4.3 Correlaciones para la obtención del coeficiente de transferencia de masa.....	69
4.4 Difusión en líquidos.....	71
4.5 Propiedades de los inhibidores de corrosión.....	75
4.6 Transferencia de masa en flujo disperso.....	77
4.7 Ejemplo de cálculo de h_m	79

5. ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN OLEODUCTOS	
5.1 Ducto horizontal.....	82
5.1.1 Simulación de flujo.....	82
5.1.2 Simulación del transporte del inhibidor.....	88
5.2 Ejemplo de ducto con geometría compleja	93
5.3 Estudio de aplicación de esquemas numéricos de segundo orden.....	98
5.3.1 Esquema de Lax-Wendroff.....	98
5.3.2 Esquema de MacCormack.....	102
5.4 Validación del modelo y programa experimental.....	105
6. CLAUSURA	
6.1 Resumen.....	107
6.2 Contribuciones.....	108
6.3 Conclusiones	109
6.4 Recomendaciones para futuros trabajos.....	110
REFERENCIAS.....	111
ANEXO A.....	114

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación y desarrollo no pudo haberse logrado sin las enseñanzas de mis maestros y el apoyo de mis compañeros de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, UNAM, principalmente las de mi tutor Dr. Yuri V. Fairuzov, un ejemplo a seguir; a ellos un agradecimiento muy especial.

Debo agradecer y reconocer el esfuerzo de mi esposa Tere y de mis hijos David y Bruno, que aunque los privé de mi presencia, siempre apoyaron la atención que puse en los estudios y nunca vacilaron en brindarme todo su apoyo ¡gracias!

Quiero también agradecer la oportunidad de superación que me brindó PEMEX Exploración y Producción por medio del apoyo incondicional del Coordinador de diseño de Explotación: Ing. Héctor Salgado Castro, el Gerente del Activo Ek-Balam: Ing. Alejandro Peña Calderón, el Subdirector de la RMNE: Ing. Javier Hinojosa Puebla y de los Ingenieros Mario Osornio Vargas de la STDP y Amado Astudillo Abundes Coordinador de Operación del Activo Cantarell.

No debo pasar por alto la atención administrativa de la comisión y agradecer a las personas que la hicieron posible: Ing. Víctor López Figueroa, Lic. Yanire Gómez Sánchez, Sra. Olivia Sánchez Cabrera y a mi amigo, y compañero de trabajo Ing. Oscar Ruiz Maldonado.

Finalmente quiero mencionar especialmente a mis padres, Dr. David Rojas y Sra. Guadalupe Figueroa, quienes con su ejemplo y sabios consejos han logrado encaminar a sus hijos hacia la superación. ¡gracias!

RESUMEN

Se presenta un modelo numérico que describe el transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos. La formulación está basada en la ecuación de conservación de masa del inhibidor y una subdivisión del término fuente de la misma: inyección, partición y destrucción. Se usa el modelo hidrodinámico de flujo líquido-líquido basado en el modelo de dos fluidos, que consiste en dos ecuaciones transitorias de continuidad y una ecuación combinada de momentum en forma cuasi estática, aplicable para flujo segregado (estratificado), así como para flujo disperso. Se realizó un estudio para investigar la posibilidad de aplicación de métodos numéricos de segundo orden de precisión, esquemas de Lax-Wendroff y de MacCormack, para la resolver las ecuaciones diferenciales del modelo. El estudio reveló que el método de MacCormack puede ser aplicable en casos simples, como el de flujo en sistemas horizontales o verticales sin cambio en el patrón de flujo. Se propone una metodología para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa en cada una de las fases, así como para el total. Se creó un programa de cómputo que incluye el modelo hidrodinámico de flujo, el del transporte del inhibidor y tres esquemas numéricos explícitos de primer y segundo orden. Se analizaron casos hipotéticos simples en los que se estudió el comportamiento típico del flujo aceite,

agua e inhibidor de corrosión en una línea. Se presenta también un ejemplo con geometrías complejas y datos reales de campo. El modelo desarrollado promete ser una herramienta de gran utilidad para el diseño y análisis de programas de inhibición de la corrosión en ductos que transporten mezclas líquido-líquido.

LISTA DE TABLAS

4.1	Conversión de unidades de concentración para líquidos.....	64
4.2	Definiciones del coeficiente de transferencia de masa.....	67
4.3	Números adimensionales relacionados con transferencia de masa.....	70
4.4	Propiedades de los inhibidores de corrosión.....	76
4.5	Datos para ejemplo de cálculo de h_m	80
5.1	Datos de entrada utilizados en simulaciones numéricas.....	83
5.2	Datos de entrada utilizados en simulaciones para geometrías complejas....	93

LISTA DE FIGURAS

1.1	Valores de la fuerza electromotriz para la corrosión, pasivación e inhibición.....	16
1.2	Costo relativo de los diferentes metales.....	19
1.3	Estructura interna de los metales.....	20
1.4	Reacciones electroquímicas en las superficies anódica y catódica.....	21
1.5	Métodos tradicionales para determinar el patrón de flujo.....	25
1.6	Técnicas de aplicación de los inhibidores de corrosión.....	26
1.7	Efecto de contenido del inhibidor sobre el agua, inhibidor preferiblemente soluble en agua.....	29
1.8	Efecto de contenido del inhibidor sobre el agua, inhibidor preferiblemente soluble en aceite.....	29
1.9	Modelo de cuatro campos.....	35
2.1	Flujo de dos líquidos inmiscibles en una tubería.....	42
2.2	Patrones de flujo de una mezcla de agua y aceite, en tuberías horizontales.	47
3.1	Discretización de la tubería.....	54
4.1	Tubo mezclador de amonio.....	69
4.2	Gota de agua con inhibidor.....	77
5.1	Flujo disperso, incremento en la fracción volumétrica del agua.....	84

5.2	Flujo disperso, decremento en la fracción volumétrica del agua.....	85
5.3	Flujo segregado, decremento en la fracción volumétrica del agua.....	86
5.4	Flujo segregado, decremento de la fracción volumétrica del agua (V_w).....	86
5.5	Flujo segregado, incremento de la fracción volumétrica del agua.....	87
5.6	Flujo segregado, incremento de la fracción volumétrica del agua (V_w).....	88
5.7	Ejemplo de optimización (inhibidor preferiblemente soluble en agua).....	89
5.8	Inhibidor preferiblemente soluble en agua con variación del coeficiente de transferencia de masa h_m ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$).....	90
5.9	Ejemplo de optimización (inhibidor preferiblemente soluble en aceite).....	91
5.10	Inhibidor preferiblemente soluble en aceite con variación del coeficiente de transferencia de masa h_m ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$).....	92
5.11	Topografía del ducto.....	94
5.12	Fracción volumétrica del agua, esquema donador.....	95
5.13	Velocidad del agua, esquema donador.....	96
5.14	Velocidad del aceite, esquema donador.....	96
5.15	Concentración del inhibidor en agua, esquema donador.....	97
5.16	Concentración del inhibidor en aceite, esquema donador.....	98
5.17	Fracción volumétrica del agua, esquema de Lax-Wendroff.....	99
5.18	Velocidad del agua, esquema de Lax-Wendroff.....	100
5.19	Velocidad del aceite, esquema de Lax-Wendroff.....	100
5.20	Concentración del inhibidor en agua, esquema de Lax-Wendroff.....	101
5.21	Concentración del inhibidor en aceite, esquema de Lax-Wendroff.....	101
5.22	Fracción volumétrica del agua, esquema de MacCormack.....	102
5.23	Velocidad del agua esquema de MacCormack.....	103
5.24	Velocidad del aceite, esquema de MacCormack.....	103
5.25	Concentración del inhibidor en agua, esquema de MacCormack.....	104
5.26	Concentración del inhibidor en aceite, esquema de MacCormack.....	104
A.1	Volumen de control en la interfaz aceite-agua.....	115

NOMENCLATURA

- A = Área
 D = Diámetro interno de la tubería
 D = Coeficiente de difusión (L^2/t)
 f = Factor de fricción
 F_k^D = Fuerza de arrastre
 F_k^{VM} = Fuerza debida a masa virtual
 F_k^w = Fuerza de fricción sobre la pared
 g = Aceleración debido a la gravedad (L/t^2)
 h_m = Coeficiente de transferencia de masa
 h_m = Coeficiente de transferencia de masa (L/t)
 h_p^{sat} = Entalpía de saturación para la fase k
 h_{kk}^m = Entalpía llevada por las partículas
 K = Efecto de partición
 l = Longitud característica (L)
 m_k'' = Producción del campo k por intercambio de masa por efectos no térmicos
 P = Presión

ppm_m = Partes por millón con base másica

ppm_v = Partes por millón con base volumétrica

q_{ik}^{*w} = Flujo de calor interfacial

q_k^{*w} = Fracción de flujo de calor transferido desde la pared al campo k

T = Tiempo

U = Velocidad

\bar{u}_{ik} = Velocidad de la interfaz del campo k

\bar{u}_k^m = Velocidad de masa que sale del campo k debido al intercambio con otros campos

u^0 = Velocidad del fluido (L/t)

Y = Concentración del inhibidor

Símbolos griegos

α = Fracción volumétrica de la fase (colgamiento *in-situ*)

α_t = Difusividad térmica (L²/t)

β = Ángulo de inclinación

$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ = Cambio fraccional de densidad

Γ = Término fuente

Γ_k = Fuente del campo k por unidad de volumen debido al cambio de fase

κ = Ritmo de reacción constante de 1er. orden (t⁻¹)

ρ = Densidad

τ = Esfuerzo cortante

ν = Viscosidad cinemática (L²/t)

Subíndices

- e = Entrada
- i = Interfaz
- m = Mezcla
- o = Aceite (fase de menor densidad)
- s = Superficial
- w = Agua (fase de mayor densidad)
- o = Inicial

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 El fenómeno de la corrosión

La *corrosión* se define como una reacción química o electroquímica de un metal con el medio ambiente. El resultado final de la corrosión es la destrucción del metal. En toda reacción química se pueden considerar aspectos termodinámicos (factibilidad o imposibilidad de la reacción) y aspectos cinéticos (tiempo necesario para llevar a cabo la reacción). La viabilidad de una reacción química viene indicada, por lo tanto, por magnitudes termodinámicas y la velocidad de la reacción por magnitudes cinéticas.

La magnitud termodinámica escogida para discutir la posibilidad o imposibilidad de la reacción de corrosión, suele ser la fuerza electromotriz de la pila galvánica idealizada para explicar el mecanismo de la corrosión. Esta fuerza electromotriz está definida por la diferencia entre el potencial catódico (E_c) y el potencial anódico (E_a) de la citada pila.

$$E = E_c - E_a$$

Desde el punto de vista de la termodinámica clásica se sabe que toda reacción que implique una disminución de energía libre de Gibbs en el sistema (ΔG) es espontánea.

Pasivación: La corrosión es una reacción química. Si los productos de la corrosión se quedan en la superficie del metal que se está corroyendo y dificultan la evolución de esta reacción, se está produciendo un fenómeno de pasivación. La pasivación también se puede considerar desde el punto de vista termodinámico y desde el punto de vista cinético.

Si la fuerza electromotriz de la pila galvánica, que representa la corrosión, es negativa (ver Figura 1.1) la corrosión no ocurre. Si es positiva puede ocurrir corrosión o bien, inhibición o pasivación del metal.

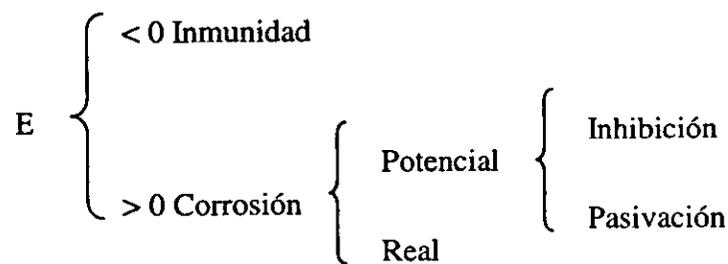


Figura 1.1 Valores de la fuerza electromotriz para la corrosión, pasivación e inhibición.

La pasivación es un tratamiento de las superficies de los metales que tiene como objetivo la producción de una capa delgada de producto de corrosión, suficiente para cambiar el metal del estado activo al estado pasivo: el metal queda protegido por un efecto de capa barrera-aislante.

La inhibición de los metales en un medio determinado se consigue añadiendo cierta proporción de aditivos que, al adherirse a la superficie de los metales, forman películas generalmente mucho más delgadas que las obtenidas por pasivación; estas barreras también actúan aislando al metal del medio que lo rodea.

1.1.1 Metales y aleaciones

Los setenta metales, que se encuentran entre los más de cien elementos químicos que constituyen el sistema periódico, se pueden clasificar, considerando su resistencia a la corrosión, en tres grandes grupos: los metales nobles (oro, platino, plata ...), los metales, como el hierro, que forman aleaciones resistentes a la corrosión a temperatura ambiente (aceros inoxidable) o a elevadas temperaturas (superaleaciones) y los metales que, como el aluminio y el titanio, presentan considerable resistencia a la corrosión en los ambientes más convencionales.

Algunos de los metales del primer grupo incluso se encuentran en la naturaleza en estado elemental: es el caso del oro y del platino. El estado más común de los demás metales en los yacimientos es formando óxidos, sulfuros, cloruros, sulfatos, etc. Esta condición de combinados se debe a que la energía libre de Gibbs, correspondiente a la reacción química de formación de un compuesto del metal, tiene un valor negativo.

Todas las reacciones químicas evolucionan de modo espontáneo hacia la disminución de la energía antes mencionada; por este motivo, existen muy pocos metales resistentes a la corrosión en la mayoría de los medios agresivos.

Los metales clasificados en el segundo grupo son los que consiguen unas condiciones de gran resistencia a la corrosión mediante los fenómenos de aleación con otro u otros elementos químicos. Seleccionando convenientemente los aleantes y sus proporciones se consiguen aleaciones muy eficaces para resistir la corrosión.

El tercer grupo de metales está constituido por aluminio, titanio, tungsteno, etc., que se encuentran en la naturaleza en estado combinado y, una vez conducidos al estado elemental, por aplicación de una serie de procedimientos extractivos, presentan una resistencia a la corrosión considerable, incluso a elevadas temperaturas.

Existe una discusión constante de las ventajas y desventajas que tiene el usar aceros resistentes a la corrosión (CRA) con respecto al uso de acero al carbón más un inhibidor de corrosión (CS/CI). En este sentido, es necesario hacer una valoración particular de cada caso y tomar la decisión más prudente en función de la aplicación, la accesibilidad de las instalaciones y sobre todo el costo.

En aplicaciones de alta temperatura y alto contenido de CO₂, el acero al carbón es altamente vulnerable. Además de que los inhibidores de corrosión no pueden ser diseminados adecuadamente, perdiendo así su eficacia. En estos casos la aleación de acero 13% Cr representa la opción estándar, aunque con mayor costo.

Una ventaja de uso de (CS/CI) con respecto a (CRA) es en instalaciones de gran longitud donde se requerirá menor capital para completar la instalación y podrán utilizarse parte de los ingresos de la producción para los gastos de operación y mantenimiento. En instalaciones de aceros resistentes a la corrosión (CRA) los costos de operación son menores, pero la inversión inicial es muy alta. Otras ventajas de (CS/CI) sobre los (CRA), es la disponibilidad en el mercado de diferentes diámetros, espesores, etc., mayor versatilidad del material y facilidad de soldadura durante la instalación.

El uso de aceros resistentes a la corrosión (CRA) en lugar de los de acero al carbón más un inhibidor de corrosión (CS/CI), se justifica por el desconocimiento del comportamiento del inhibidor bajo diferentes regímenes de flujo, más aun, de la distribución transitoria de la concentración del inhibidor en el ducto. En la Figura 1.2, se presentan los costos relativos aproximados de varios metales y aleaciones. Cabe señalar que los costos precisos dependerán de muchos factores, como la localización, cantidad, longitud, etc.

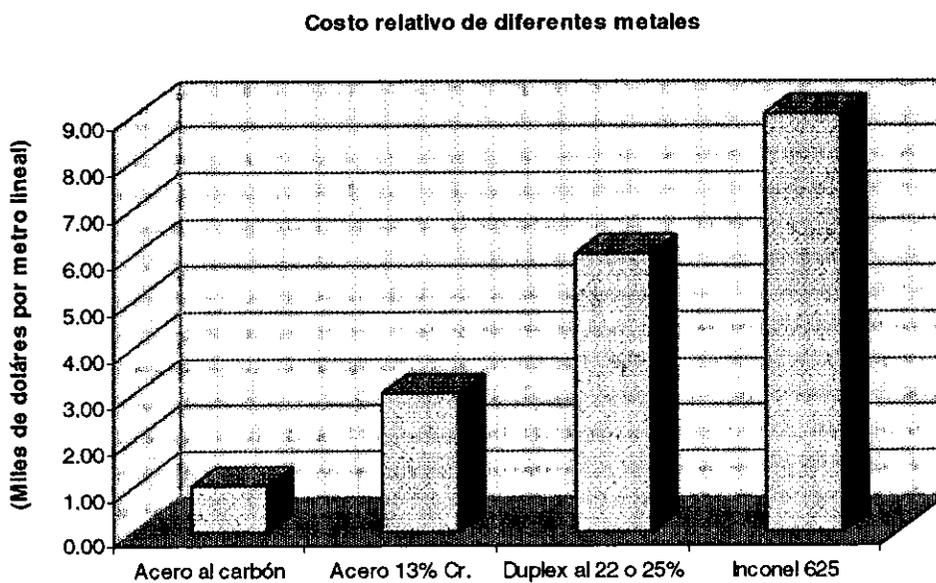


Figura 1.2 Costo relativo de los diferentes metales²².

1.1.2 Ambiente electroquímico

La estructura interna de los metales está formada por granos de estructura, tamaño y composición diferente a las aleaciones que lo conformaron. Ver Figura (1.3)

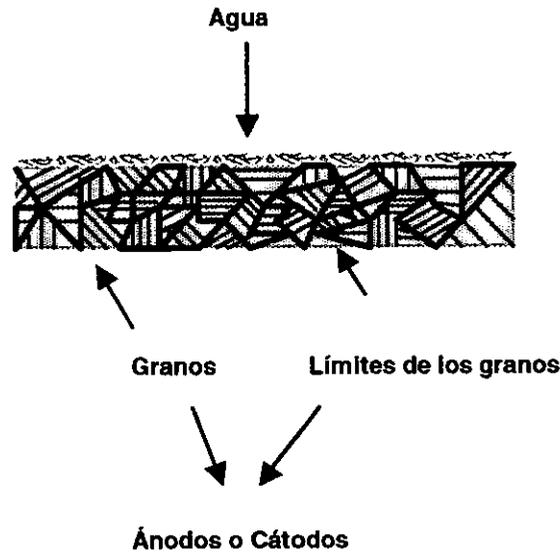


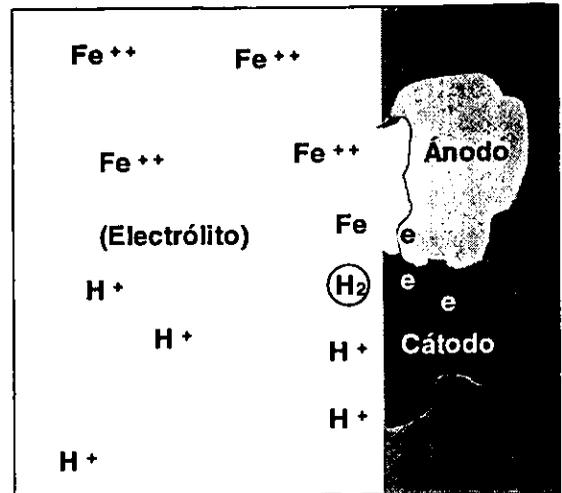
Figura 1.3 Estructura interna de los metales¹².

Si la superficie del metal se cubre con una película de electrolito, por ejemplo agua, con alto potencial de ceder hidrógeno, se produce un flujo diminuto de corriente eléctrica entre las áreas anódica y catódica de la superficie. Esto genera corrosión intercrystalina (formación de compuestos diferentes al metal que se alojan en los límites de los granos) y provoca el debilitamiento del metal.

La Figura 1.4. muestra en forma idealizada las reacciones electroquímicas en las superficies anódica y catódica. Los iones de hierro entran al agua desde el ánodo; los iones de hidrógeno en el agua se mueven hacia el cátodo, se combinan para formar moléculas, se elevan en forma de burbujas diminutas de gas y salen del electrolito.

El deterioro de la superficie del metal es lento y generalmente uniforme. Los productos de la corrosión, tales como la herrumbre, recubren la superficie y retardan la velocidad de la reacción. A pesar de que esta corrosión no es de mayor preocupación desde el punto de vista de pérdida del metal, el hidrógeno atómico puede causar fragilidad por hidrógeno en los aceros de alta resistencia sometidos a altos esfuerzos.

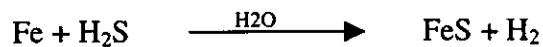
Figura 1.4 Reacciones electroquímicas en las superficies anódica y catódica¹².



1.1.3 Reacciones químicas típicas

La exposición del metal a medios reductores de Hierro como el agua, ácido sulfúrico y oxígeno, compuestos comunes en la industria petrolera, propician la corrosión del metal. Las reacciones químicas que toman lugar en estos ambientes son:

1. Corrosión “ácida”:



2. Corrosión “dulce”:



3. Corrosión por oxígeno:



Los productos ferrosos obtenidos de las reacciones idealizadas de corrosión, alteran la composición del metal y lo debilitan. Las propiedades del nuevo metal serán diferentes que aquellas del de partida. Los compuestos ferrosos formados durante la reacción no son los únicos productos de preocupación para el transporte a través de ductos. El análisis de las incrustaciones de campo muestra la existencia de otros elementos químicos asociados con las salmueras y los componentes orgánicos del petróleo.

1.1.4 Corrosión interna

Existen en términos generales dos tipos de corrosión: la interna y la externa. El problema de corrosión interna es el más persistente en líneas que transportan mezclas bifásicas crudo – agua. Las causas de corrosión incluyen la presencia de CO₂, oxígeno residual y bacterias reductoras de sulfatos que ocasionan la corrosión bacterial. La corrosión externa es ocasionada principalmente por la exposición atmosférica o submarina de las líneas. Este problema es más fácil de controlar ya que la condición más severa se presenta en los “risers” (líneas descendentes de las plataformas marinas que conectan los ductos superficiales y submarinos), en donde se han reportado ritmos de corrosión de hasta 10 mm/año. Este tipo de corrosión se puede evitar fácilmente mediante mantenimiento preventivo y si ésta existe, se puede detectar por medios convencionales.

La corrosión interna es mucho más difícil de controlar ya que se encuentra difundida en muchos puntos de la línea, lo que dificulta su localización y tratamiento. Este tipo de corrosión ocurren en las aplicaciones siguientes:

- Flujo multifásico de aceite, gas y agua con contenidos de arena u otros sedimentos.

- Flujo bifásico aceite y agua con alto contenido de sal y sedimentos, arriba de los límites comerciales (bs&w (% de agua y sedimentos) < 1% y salinidad < 60 mg/l).
- Flujo de gas amargo conteniendo agua.
- Flujo de gas tratado para bombeo neumático.
- Transporte de agua de mar o agua dulce tratada para recuperación secundaria o mantenimiento de presión, etc.

Las causas principales de la corrosión interna son:

Soldadura inapropiada

El proceso de soldadura es muy importante durante la instalación de un ducto. El procedimiento incorrecto puede producir puntos débiles en los cuales la corrosión tomará lugar en forma muy severa. La existencia de gránulos de metal dentro del ducto, originará una zona de turbulencia que combinará los efectos dañinos de la corrosión con el flujo turbulento inducido, creando una zona de reflujo hacia la pared cercana al gránulo intensificando la corrosión en este punto.

Los elementos que pueden propiciar esta condición son la utilización de varillas incorrectas y/o la falta de un procedimiento adecuado de soldadura (mala costura). Hay que recordar que las costuras son discontinuidades de flujo que pueden incrementar el ritmo de corrosión.

Velocidad de flujo

La velocidad de flujo de la mezcla multifásica junto con el conocimiento de otras propiedades de los fluidos, permiten definir el patrón de flujo en la tubería. La velocidad de flujo puede ser demasiado alta o demasiado baja. Cuando la mezcla se mueve a muy alta velocidad puede originarse “corrosión acelerada por el flujo”, la cual es ocasionada por régimen de flujo turbulento. Las partículas residuales de la disolución del metal de la pared de la tubería son desprendidas y se transportan en forma coloidal originando erosión.

La condición contraria, demasiada baja velocidad, origina que el flujo sea estratificado (separación de fases), en donde la parte inferior estará ocupada por agua y la superior por el hidrocarburo. En este caso la parte inferior será mucho más susceptible a sufrir los efectos de la corrosión, con la posibilidad latente de que un cambio de condiciones de operación provoque el estancamiento del agua y la corrosión se intensifique significativamente.

Limpieza inadecuada

La limpieza interna de las líneas se realiza por medio de corridas de "diablos". Sin embargo, se ha observado que después de este procedimiento existe gran dificultad para que en las paredes de las líneas pueda volverse a formar “un espesor o capa” adecuada de inhibidor de corrosión, biocidas, etc., que impidan los problemas de corrosión y el crecimiento bacteriano.

También existe la tendencia a la acumulación de agua después de la corrida de "diablos" en las partes bajas del ducto. Este fenómeno puede durar incluso semanas antes de que las condiciones prevalecientes previas a la corrida del diablo puedan restaurarse. Esta condición expone nuevamente el metal al fenómeno de la corrosión.

Selección del inhibidor

La selección del inhibidor de corrosión adecuado se lleva a cabo en el laboratorio, con muestras de fluido, de metal y diferentes inhibidores. Las pruebas determinan el producto y las concentraciones que deberán aplicarse para lograr la inhibición del ducto. Sin embargo, en la práctica, las condiciones dinámicas del transporte de mezclas limitan considerablemente los resultados de laboratorio. Lo anterior provoca la selección incorrecta del inhibidor, de la dosis de inyección y de los puntos de inyección.

1.1.5 Métodos tradicionales para determinar el patrón de flujo

Los métodos existentes para determinar el patrón de flujo en tuberías horizontales no son muy precisos y se basan en reglas *de dedo*; a partir de rangos de velocidades se determinan tanto la configuración de flujo como el grado de separación de agua en el aceite (Endean y cols., 1989).

Para velocidades de 0 a 3 ½ pie/s el agua se separa del petróleo y fluye a puntos bajos, formando depósitos. A medida que se reduce el área de flujo por el incremento de la fase acuosa en el depósito, el agua inicia un ciclo de acumulación y flujo.

Para velocidades de 3 ½ a 7 pie/s se presenta el intervalo de velocidad de transición, en el cual el agua permanece suspendida en forma de gotas en el crudo, dependiendo de la densidad, viscosidad y tamaño de las gotas. Mientras más alta sea la diferencia entre las densidades de las fases, mayor será la tendencia de separación del agua.

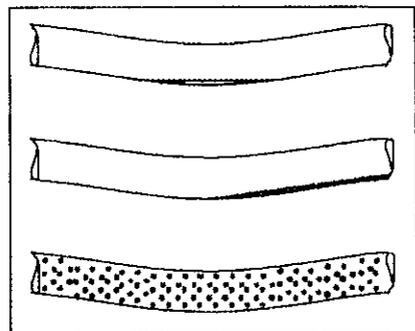


Fig. 1.5 Métodos tradicionales para determinar el patrón de flujo¹².

Para velocidades de 7 y más pie/s toda el agua permanece suspendida en forma de gotas en la corriente de petróleo, es decir, se tendrá flujo disperso (ver Figura 1.5).

En la realidad el patrón de flujo depende principalmente de los siguientes factores: el gasto volumétrico, la tensión interfacial, la densidad, la viscosidad, la temperatura, el ángulo de inclinación de la tubería, la dirección de flujo y la configuración de la tubería (topografía).

1.1.6 Técnicas de aplicación de inhibidores de corrosión

El comportamiento de los inhibidores de corrosión en aplicación continua o en bache es totalmente diferente. La inyección continua del inhibidor tiende a formar una película monomolecular en la superficie del metal, mientras que el tratamiento en bache se diseña para formar una macropelícula.

La macropelícula se logra usando componentes de alto peso molecular, que tienen una solubilidad parcial en el solvente que lo transporta. Cuando la mezcla (inhibidor – solvente) entra en contacto con los líquidos de producción el solvente es removido y el soluto se precipita como una capa insoluble sobre la superficie del tubo, (ver Figura 1.6).

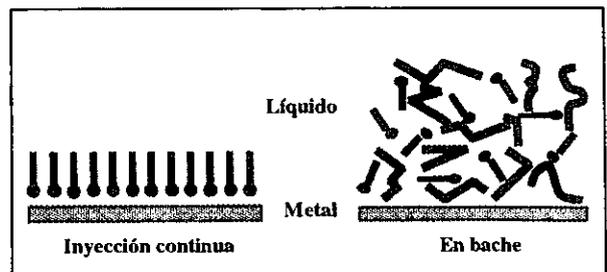


Fig. 1.6 Técnicas de aplicación de los inhibidores de corrosión²²

Antes de poner en contacto los fluidos producidos con la mezcla (inhibidor – solvente), se requiere una estimación preliminar del espesor de la película de inhibidor requerido para calcular el volumen de inhibidor necesario para cubrir una cierta área del ducto. Existen estimaciones que especifican espesores de 0.001 a 0.004 pg, como dato inicial, estos valores se obtuvieron de estudios realizados en la industria de la pintura, pero en la realidad pruebas experimentales de inmersión de cupones en aplicaciones de inhibidor por bache arrojaron espesores de solo 0.0006 pg.

La falta de conocimiento del comportamiento del inhibidor bajo cualquier esquema de tratamiento, amerita la investigación, estudio y creación de un modelo matemático transitorio que simule el transporte de los inhibidores de corrosión en flujo bifásico líquido-líquido y que prediga con certidumbre su comportamiento. Lo anterior permitirá a la industria petrolera diseñar mejores programas de prevención de la corrosión, aplicando el inhibidor adecuado en los sitios más idóneos.

1.1.7 Factores que afectan la concentración del inhibidor

La concentración del inhibidor en el ducto tiene un comportamiento variable en función del tiempo y la distancia. La concentración en equilibrio del inhibidor ocurre generalmente lejos del punto de inyección y en un tiempo dado. Este comportamiento está gobernado principalmente por los siguientes factores:

- Hidrodinámica del flujo (gastos del crudo y agua, fracción volumétrica *in-situ* de agua, patrón de flujo).
- Dosis del inhibidor.
- Partición del inhibidor entre fases (concentración del inhibidor en cada fase).
- Coeficiente de transferencia de masa h_m .
- Cambios en las condiciones de operación.

1.1.8 Efecto de la partición del inhibidor entre crudo y agua

La partición K se define como la relación a condiciones de equilibrio entre la concentración de inhibidor en la fase acuosa y la concentración de inhibidor en la fase oleosa.

$$K = \frac{y_{i,eq}}{z_{i,eq}}$$

El comportamiento de partición ideal de un inhibidor de corrosión, soluble en aceite, es que se transfiera suficiente cantidad del producto de una fase a otra para inhibir al agua. Esta condición es muy difícil de lograr en sistemas de aceites con bajas cantidades de agua.

Se dice que los componentes totalmente solubles en agua forman películas protectoras débiles por no tener carácter hidrofóbico; en contraste, los productos totalmente solubles en aceite serán bien dispersados pero no inhibirán al agua. Con base en lo anterior, lo mejor es tener un producto que combine afinidad con el agua y con el aceite. De esta manera se podrá dispersar en el aceite y también inhibirá el agua al encontrarla.

La **Figura 1.7** muestra el efecto teórico del contenido de agua en la partición del inhibidor, para un inhibidor preferentemente soluble en agua, con un coeficiente de partición $W/O = 2$, inyectado a 50 ppm con base en el gasto total. En la figura se puede observar que la concentración acuosa variará en forma inversamente proporcional al contenido de agua.

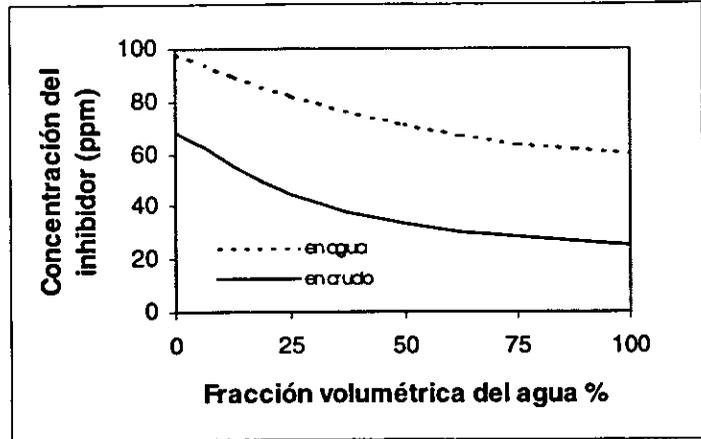


Fig. 1.7 Efecto teórico del contenido de agua en la partición del inhibidor, inhibidor soluble en agua²²

La **Figura 1.8** muestra el efecto teórico del contenido de agua en la partición del inhibidor, para un inhibidor preferentemente soluble en aceite, con un coeficiente de partición $W/O = 0.5$, inyectado a 50 ppm con base en el gasto total. En la figura se puede observar que la concentración acuosa variará en forma directamente proporcional al contenido de agua.

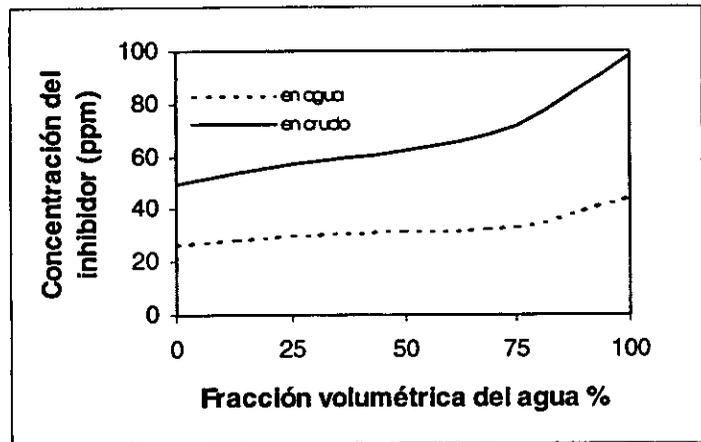


Fig. 1.8 Efecto teórico del contenido de agua en la partición del inhibidor, inhibidor soluble en aceite²²

1.1.9 Limitaciones de los simuladores comerciales

En la década de los años '90 surgieron varios simuladores comerciales de flujo multifásico; algunos tuvieron su aplicación principal en pozos y otros en ductos horizontales e inclinados. Cabe señalar que muchos de los simuladores de flujo multifásico están basados en correlaciones elaboradas para un tipo específico de crudo y observaciones de laboratorio en tuberías de diámetro reducido. Al utilizarlos, es conveniente tener puntos de control o de ajuste que se logran con el conocimiento del gasto, la caída de presión y muchos otros factores. En este sentido su aplicación generalizada y sin conocimiento absoluto de las consideraciones y geometrías para las cuales fueron desarrollados, puede acarrear errores importantes en los cálculos.

El otro grupo de simuladores son los de flujo transitorio. Estos son mucho más generales ya que se basan en leyes fundamentales. Sin embargo, la complejidad de estos modelos hace necesario hacer suposiciones para facilitar su solución.

Ejemplos de simuladores del primer grupo son el PIPESIM (Baker y cols, 1994) y PIPEPHASE (SimSci, 1992), marcas comerciales muy usadas en Petróleos Mexicanos. En el segundo grupo se tiene en el mercado el simulador OLGA (Bendiksen y cols, 1991) que puede predecir flujo transitorio, crudo-agua pero como un caso particular de flujo trifásico crudo-gas-agua base sobre el cual está desarrollado, y el simulador TACITE , que predice flujo transitorio, con base en el modelo de deriva, liquido-gas. En ninguno de los simuladores mencionados ni en los códigos conocidos hasta ahora se puede modelar el transporte de inhibidores, lo cual es básico para la solución del la problema de la corrosión en ductos.

1.1.10 Importancia del problema resuelto en este trabajo

La infraestructura instalada para el transporte de crudo de PEMEX es considerable al contar con alrededor de 60,000 km de líneas de acero al carbón de diferentes diámetros; todas estas líneas son susceptibles a la corrosión, independientemente de que se encuentren bajo un programa de inhibición.

La falta de conocimiento real del comportamiento del inhibidor es un problema generalizado de la industria petrolera internacional, por lo que mucho del trabajo de inhibición está sustentado en pruebas de laboratorio que no reproducen fielmente las condiciones de campo, o en estudios estadísticos basados en resultados de inhibidores y combinaciones de estos en diferentes volúmenes.

Esto convierte a las instalaciones en gigantescos laboratorios de pruebas, en las que los ingenieros de campo experimentan diferentes volúmenes de inyección y evalúan los resultados obtenidos en un periodo de tiempo hasta alcanzar resultados satisfactorios. Esta práctica de ensayo y error repercute en altos costos de operación, mantenimiento y reparación.

Los costos de reparación y reemplazo de ductos promedian \$ 500.00 a \$ 1000.00 dólares norteamericanos, por metro lineal, respectivamente, sin contar con los altos costos que genera el impacto ambiental y los pagos por afectaciones de tierras. Lo anterior hace urgente la creación de un modelo bifásico líquido-líquido, que establezca la hidrodinámica de flujo y que pueda combinarse con un modelo de transporte del inhibidor bajo los criterios más estrictos conocidos, a fin de garantizar la aplicabilidad generalizada del mismo así como su confiabilidad.

1.2 Revisión de la literatura

El fenómeno de transporte de inhibidores de corrosión en ductos que transportan aceite y agua, no ha sido estudiado formalmente. Existe un solo trabajo que aborda el tema del transporte de inhibidores de corrosión con algunas simplificaciones (Fairuzov, 2000) y numerosos trabajos sobre el monitoreo de la corrosión (Smart y col., 1995), (Ricca, 1991), la disolución del metal (Tyr, 1992) y el fenómeno de arrastre y erosión que provocan las gotas de líquido o inhibidor (Efird, 1998).

Para compensar la falta de información, la búsqueda se circunscribió al mismo fenómeno, solo que en mezclas de gas-líquido. A este respecto, se puede señalar que se tienen modelos transitorios y estacionarios para predecir el comportamiento del transporte de inhibidores en ductos.

Erickson y colaboradores (1991) modelaron el transporte de inhibidores de corrosión en una tubería de gas húmedo. Para ello utilizaron un simulador de flujo transitorio multifásico, basado en las descripciones Euleriana y Lagrangiana. El modelo incorpora las propiedades del fluido, la topografía del terreno, el comportamiento de fase del fluido y la transferencia de calor en la línea. Este modelo describe la disolución del inhibidor a lo largo de la línea debido a la condensación y al transporte del inhibidor en la parte superior del tubo.

Para la determinación de los parámetros, Erickson y colaboradores, utilizan secciones computacionales para representar la geometría del ducto, las cuales conservan las características de elevación y rumbo de las tuberías teniendo especial cuidado en aquellas secciones con grandes cambios de elevación. Esto sin duda reduce el número de secciones de tubería a un número equivalente en el cual solo las más importantes se toman en cuenta. Ellos señalan que el transporte de inhibidor a través de gotas dispersas

en la corriente de gas, puede ser el único medio de hacer llegar el inhibidor a la parte superior de la tubería. Sin embargo, puede tomar un buen número de semanas para lograr la concentración de película de inhibidor adecuada para la protección del metal. La limpieza por medio de “corrida de diablos” es un procedimiento benéfico para la remoción del agua estancada en las partes bajas de la tubería, pero también limpia la parte superior con la consecuencia de tener que esperar varios días para que ésta parte del ducto vuelva a ser protegida.

Efird (1998) analiza la influencia del régimen de flujo con el tipo y grado de corrosión que se presenta en el metal. En una tabla resumen muestra el régimen de flujo, la localización en el ducto del agua libre, la turbulencia en el sistema y finalmente el tipo de corrosión que se presenta. El trabajo considera que el elemento básico para que ocurra corrosión es la existencia de agua libre en contacto con las paredes de la tubería. Establece además, que el efecto de corrosión está gobernado por la transferencia de masa y los parámetros de corte existentes en la pared de la tubería. Finalmente enfatiza que las fallas por corrosión en un ducto que transporta hidrocarburos están normalmente asociadas con disturbios en el flujo, como resultado de restos de soldadura, huecos preexistentes, codos, bridas, válvulas, conexiones de tubos, etc.

Existen en la literatura estudios exhaustivos del flujo bifásico transitorio de un gas y un líquido. Se pueden encontrar amplias reseñas en esta área en los trabajos de Riebold (1981), Wallis, (1982) y Masella (1998). Se han desarrollado numerosos códigos de cómputo para la simulación de flujo gas – líquido, tales como TRAC (Jackson, 1981), PLAC (Black y col., 1990) y OLGA (Bendiksen y col.,1991). Sin embargo, en muchos casos no es posible utilizar los modelos y métodos de flujo de gas y líquido para flujos de dos líquidos. A pesar de la importancia de este problema, el flujo de dos líquidos inmiscibles ha recibido poca atención en la literatura. La mayoría de los trabajos en esta área se han concentrado en el análisis del colgamiento, la caída de presión en mezclas de agua y aceite (Angeli y Hewitt, 1998); (Trallero, 1995); (Flores, 1998) y en el desarrollo

de modelos para la predicción de transiciones en el régimen de flujo (Brauner y Maron, 1992, a, b, c); (Trallero, 1995).

Recientemente, Asheim y Grodal (1998) investigaron la propagación de la onda de colgamiento en un flujo de agua y aceite en un tubo vertical. Para ello, formularon un modelo de flujo de deriva que se basa en dos ecuaciones de continuidad. En su formulación matemática, el deslizamiento entre fases se predice mediante una modificación del modelo de Zuber y Findlay (1965). Asheim y Grodal (1998) sólo consideraron un patrón de flujo, dispersión de aceite en agua. Sin embargo, en un artículo publicado recientemente, Flores (1998) identificaron seis patrones de flujo para flujo vertical. Encontraron que el patrón de flujo tiene una fuerte influencia sobre el colgamiento del agua.

Fairuzov (2000) propone el uso del modelo de dos fluidos para estudiar el flujo transitorio de dos líquidos inmiscibles en una tubería. El modelo se basa en dos ecuaciones transitorias de conservación de masa y una ecuación combinada de momentum en forma cuasi-estacionaria. En su artículo utiliza en forma simplificada la ecuación de conservación de masa de inhibidor para modelar su transporte en mezclas de crudo y agua, supone que el término fuente de la ecuación anterior vale cero, es decir, no considera efectos de partición, transferencia de masa, destrucción ni inyección.

1.2.1 Modelos de flujo multifásico

Los modelos matemáticos de flujo multifásico se basan en leyes fundamentales de la naturaleza:

1. Conservación de masa
2. Conservación de momentum
3. Conservación de energía

El modelado estricto de flujo multifásico toma en cuenta estas leyes para describir el fenómeno. Según el número de ecuaciones necesarias para describirlo, se puede establecer la siguiente clasificación (Fairuzov, 1999):

- a) *Modelo de campos múltiples*
- b) *Modelo de dos fluidos*
- c) *Modelo de flujo de deriva*
- d) *Modelo homogéneo de equilibrio*

Modelo de campos múltiples (muchos fluidos)

En este modelo, un campo individual representa fluidos separados, fases o configuraciones de flujo geométrica/estructuralmente distintos, dentro de una fase o un fluido dado.

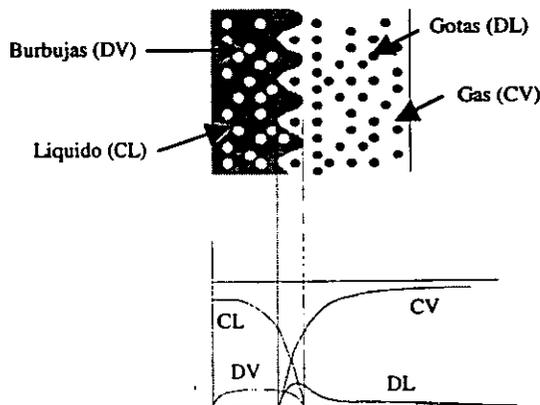


Figura 1.9 Modelo de cuatro campos ¹⁵

Ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_k(\alpha_k)] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k] = \Gamma_k + m_k^m$$

Ecuación de conservación de momentum:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k^2] = -(\alpha_k) \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} - \rho_k(\alpha_k)g - F_k^D - F_k^{VM} - F_k^W + \Gamma_k \bar{u}_{ik} + m_k^m \bar{u}_k^m$$

Ecuación de conservación de energía:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_k(\alpha_k)(\bar{h}_k)_k - \frac{\bar{p}}{\rho_k} \right] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k(\bar{h}_k)_k] = q_k^{*w} + q_{ik}^* + \Gamma_k h_k^{sat} + m_k^m (\bar{h}_k)_k^m$$

Modelo de dos fluidos

Se basa en el modelado de dos fluidos. Es un caso particular del “modelo de campos múltiples”, en el que se consideran solamente dos fases

Ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_k(\alpha_k)] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k] = \Gamma_k, \quad k = o, w$$

Ecuación de conservación de momentum:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k^2] = -(\alpha_k) \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} - \rho_k(\alpha_k)g - F_k^D - F_k^{VM} - F_k^W + \Gamma_k \bar{u}_{ik}$$

Ecuación de conservación de energía:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_k(\alpha_k)(\bar{h}_k)_k - \frac{\bar{p}}{\rho_k} \right] + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_k(\alpha_k)(\bar{u}_k)_k(\bar{h}_k)_k] = q_k^{*w} + \Gamma_k h_k$$

Modelo de flujo de deriva

En el modelo de flujo de deriva, el enfoque se centra en el cálculo de la velocidad relativa entre las fases. La ecuación de momentum se escribe para la mezcla; el efecto de deslizamiento entre fases se toma en cuenta por medio de una ecuación empírica o un modelo mecanístico.

Ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_k(\alpha_k)] + \frac{\partial}{\partial z} [Gx] = \Gamma$$

Ecuación de conservación de momentum para la mezcla:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} [\rho_l(1-\alpha)(\bar{u}_l)^2 + \rho_v(\alpha)(\bar{u}_v)^2] = -\frac{\partial p}{\partial z} - [\rho_l(1-\alpha) + \rho_v(\alpha)]g - F^w$$

Ecuación de conservación de energía:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_k(\alpha_k)(\bar{h}_k)_k - \frac{\bar{p}}{\rho_k} \right] + \frac{\partial}{\partial z} [Gx(\bar{h}_k)_k] = q_k^{*w} + \Gamma h_k$$

dónde:

$$G = \rho_l[1-\alpha](\bar{u}_l)_l + \rho_v(\alpha)(\bar{u}_v)_v$$

$$X = \frac{G_v}{G}$$

Modelo homogéneo de equilibrio

Es el modelo más sencillo de flujo multifásico, no toma en cuenta deslizamiento ni desequilibrio. Considera que las fases están en condiciones de equilibrio y que se mueven con la misma velocidad. Las ecuaciones se escriben para una sola fase

Ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial \rho_h}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial z} = 0$$

Ecuación de conservación de momentum para la mezcla:

$$\frac{\partial}{\partial t} [G] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{G^2}{\rho_h} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho_h g - F^w$$

Ecuación de conservación de energía para la mezcla:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_h h - \frac{p}{\rho_h} \right] + \frac{\partial}{\partial z} [Gh] = q^{*w}$$

dónde:

$$\rho_h = \rho_f [1 - (\alpha)] + \rho_g (\alpha) = \left(\frac{1-x}{\rho_f} + \frac{x}{\rho_g} \right)^{-1}$$

La ecuación para el cálculo de α se simplifica a:

$$(\alpha) = \left[1 + \frac{\rho_g}{\rho_f} \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right]^{-1}$$

Las principales desventajas de estos modelos son:

- a) Son más complejos de aplicar que las correlaciones
- b) No se tiene un criterio homogenizado en la definición del patrón de flujo
- c) Las ecuaciones de conservación requieren relaciones constitutivas de las cuales se conoce muy poco
- d) No se tiene la información suficiente para validar los modelos

A pesar de estos inconvenientes, se cuenta con algunas correlaciones que permiten su aplicación y que arrojan resultados satisfactorios.

1.2.2 Problemas en el análisis numérico

Fairuzov (2000) analiza los métodos numéricos aplicables a la ecuación de onda en la que la velocidad es una función no lineal a la fracción volumétrica de agua. Usa un esquema explícito de diferencias finitas de primer orden para resolver el problema. Sin embargo, este esquema introduce un término adicional de difusión, no presente en la ecuación original y que origina difusión numérica en la solución. Para minimizarlo Fairuzov, escoge un Δt y un tamaño de malla tales que el número de Courant se mantenga en la unidad. Describe en forma breve que el uso de esquemas numéricos de segundo orden provocan oscilaciones no físicas en la solución.

Roache (1998) cita métodos de primer y segundo orden de precisión y menciona, sin ejemplificar, que los métodos de segundo orden pueden causar oscilaciones no físicas en la solución.

La falta de análisis formal del comportamiento de los métodos de segundo orden en la solución de problemas de flujo multifásico, hace necesario el estudio y análisis de los mismos, para tener un criterio más sustentado en cuanto a su aplicación.

1.2.3 Transferencia de masa

La transferencia de masa es muy importante para describir el término fuente de la ecuación de conservación de masa del inhibidor. Sin embargo, muy poco se ha escrito sobre la utilidad de este coeficiente en el flujo multifásico. Existen métodos para determinar el coeficiente de difusión y transferencia de masa en líquidos Wilke (1949) y Cussler (1984), respectivamente, pero no para la transferencia de masa que ocurre entre un inhibidor de corrosión en una mezcla de dos líquidos inmiscibles.

1.3 Objetivos del trabajo

Con base en la revisión de la literatura presentada en la sección anterior, se formulan los siguientes objetivos para el presente trabajo:

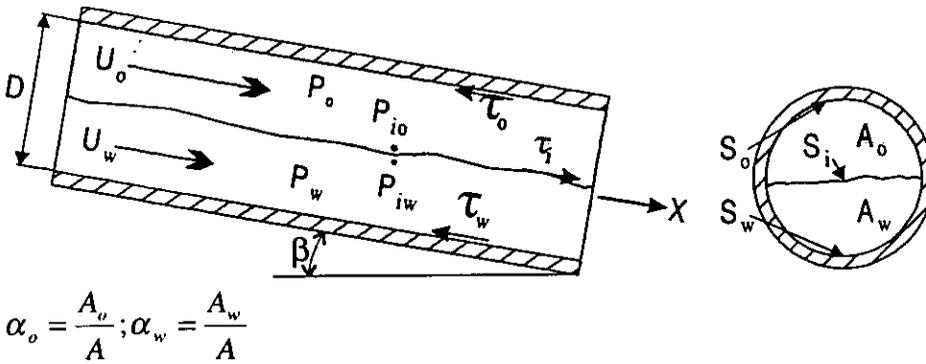
- 1) Desarrollar un modelo matemático para predecir el transporte de los inhibidores de corrosión en oleoductos.
- 2) Aplicar métodos numéricos explícitos de primer y segundo orden de precisión, para obtener una solución numérica del problema.
- 3) Desarrollar una metodología para discretizar el término fuente de la ecuación de conservación de masa del inhibidor, involucrando inyección, destrucción y transferencia de masa en la mezcla.
- 4) Proponer un método de cálculo para predecir, en condiciones transitorias y dependiendo del patrón de flujo, el coeficiente de difusión D y el de transferencia de masa h_m .
- 5) Analizar e interpretar, mediante ejemplos reales o de literatura, el transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

2.1. Modelo Hidrodinámico

La descripción de la hidrodinámica de flujo, en este trabajo, se basa en el modelo desarrollado por Fairuzov (2000). Mediante el planteamiento del *modelo de dos fluidos* se formulan las ecuaciones que gobiernan un flujo transitorio, isotérmico, de dos líquidos inmiscibles en una tubería. El modelo de dos fluidos para flujo bifásico, isotérmico, incluye dos ecuaciones de conservación de masa y dos ecuaciones de momentum. Para flujo estratificado (ver figura 2.1), estas ecuaciones se pueden escribir de la siguiente manera:



$$\alpha_o = \frac{A_o}{A}; \alpha_w = \frac{A_w}{A}$$

Figura 2.1 Flujo de dos líquidos inmiscibles en una tubería ¹⁴

2.1.1 Ecuaciones básicas

Ecuación de conservación de masa para el aceite (fase o)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_o \alpha_o) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_o \alpha_o U_o) = 0 \quad (2.1)$$

Ecuación de conservación de masa para el agua (fase w)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_w \alpha_w) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_w \alpha_w U_w) = 0 \quad (2.2)$$

dónde

$$\alpha_o + \alpha_w = 1 \quad (2.3)$$

Ecuación de momentum para el aceite (fase o)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_o \alpha_o U_o) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_o \alpha_o U_o^2) = -\frac{\tau_o S_o}{A} - \frac{\tau_i S_i}{A} + \rho_o \alpha_o g \sin \beta - \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_o P_o) + P_{io} \frac{\partial \alpha_o}{\partial x} \quad (2.4)$$

y para el agua (fase w)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_w \alpha_w U_w) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_w \alpha_w U_w^2) = -\frac{\tau_w S_w}{A} + \frac{\tau_i S_i}{A} + \rho_w \alpha_w g \sin \beta - \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_w P_w) + P_{iw} \frac{\partial \alpha_w}{\partial x} \quad (2.5)$$

Si se asume que los líquidos son incompresibles, entonces las ecuaciones de continuidad (2.1) y (2.2) se pueden escribir como

$$\frac{\partial \alpha_o}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_o U_o) = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial \alpha_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_w U_w) = 0 \quad (2.7)$$

sumando las ecuaciones (2.6) y (2.7) se llega a

$$\frac{\partial}{\partial x}(\alpha_o U_o) + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_w U_w) = 0 \quad (2.8)$$

Un examen minucioso de la ecuación (2.8) revela que en un flujo de dos líquidos inmiscibles e incompresibles, el valor de la suma de las velocidades superficiales se mantiene constante a lo largo de la tubería. Es más conveniente tener la ecuación (2.8) en la forma integrada

$$U_o \alpha_o + U_w \alpha_w = U_m \quad (2.9)$$

donde U_m es la velocidad de la mezcla (el gasto total dividido entre el área de sección transversal).

2.1.2 Relaciones constitutivas

Las ecuaciones de momentum, ecuaciones (2.4) y (2.5), se pueden combinar para formar una sola ecuación, de la siguiente manera (Trallero, 1995):

$$\rho_w \frac{\partial U_w}{\partial t} - \rho_o \frac{\partial U_o}{\partial t} + \rho_w U_w \frac{\partial U_w}{\partial x} - \rho_o U_o \frac{\partial U_o}{\partial x} + (\rho_w - \rho_o)g \cos \beta \frac{\partial h_w}{\partial x} + \frac{\partial (P_{iw} - P_{io})}{\partial x} = F \quad (2.10)$$

dónde

$$F = -\tau_w \frac{S_w}{\alpha_w A} \pm \tau_i S_i \left(\frac{1}{\alpha_o A} + \frac{1}{\alpha_w A} \right) + \tau_o \frac{S_o}{\alpha_o A} + (\rho_w - \rho_o)g \sin \beta \quad (2.11)$$

En transitorios lentos, los términos dominantes en la ecuación (2.10) son los términos fuente. Si se desprecian los términos restantes, la ecuación combinada de momentum (2.10) asume la siguiente forma:

$$-\tau_w \frac{S_w}{\alpha_w} \pm \tau_i S_i \left(\frac{1}{\alpha_o} + \frac{1}{\alpha_w} \right) + \tau_o \frac{S_o}{\alpha_o} + (\rho_w - \rho_o)Ag \sin \beta = 0 \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) representa una formulación cuasi estática de la ecuación combinada de momentum. Balances cuasi estacionarios de momentum para ambas fases se han utilizado con éxito en el modelado de transitorios lentos en flujos bifásicos de gas y líquido (Taitel, 1997).

El modelo requiere relaciones de cerradura para los esfuerzos cortantes. El esfuerzo cortante de la pared sobre cada una de las fases, se expresa en términos de la velocidad local de la fase respectiva y su factor de fricción correspondiente:

$$\tau_o = f_o \frac{\rho_o U_o |U_o|}{2}, \quad \tau_w = f_w \frac{\rho_w U_w |U_w|}{2} \quad (2.13)$$

Los factores de fricción f_o y f_w de la ecuación (2.13), se evalúan utilizando las definiciones ajustables de los diámetros hidráulicos equivalentes de Brauner y Maron (1992a).

El esfuerzo cortante en la interfaz se expresa como

$$\tau_i = f_i \frac{\rho(U_o - U_w)|U_o - U_w|}{2} \quad (2.14)$$

dónde el factor de fricción en la interfaz se calcula utilizando la correlación de Brauner y Maron (1992a).

El flujo bifásico de dos líquidos se caracteriza por altos ritmos de transferencia de momentum. Trallero (1995) estudió de forma experimental los patrones de flujo de mezclas de agua y aceite en tuberías horizontales y ligeramente inclinadas. En estos experimentos, encontró que el deslizamiento entre las fases sólo es importante en el caso de flujo estratificado. En las regiones de flujo disperso, el efecto del deslizamiento puede ser despreciado. Por lo tanto se supondrá en este trabajo que el flujo disperso de dos líquidos es homogéneo, de forma tal que se cumple la relación.

$$U_o = U_w = U_m \quad (2.15)$$

En el caso de flujo en tuberías verticales o fuertemente inclinadas el deslizamiento puede ser tomado en cuenta utilizando un modelo de flujo de deriva como, por ejemplo, el que fue propuesto por Flores y col. (1998).

Las ecuaciones (2.6), (2.9), (2.12) y (2.15) forman un sistema de ecuaciones que describen el flujo transitorio de dos líquidos inmiscibles en una tubería.

2.1.3. Condiciones iniciales y de frontera

Para que la formulación del modelo quede completa, es necesario especificar condiciones iniciales y de frontera. Se supone que la distribución inicial de fracción volumétrica del agua, es conocida (por ejemplo, tomándola de un modelo estacionario).

$$\alpha_w = \alpha_{w0}(x) \quad (2.16)$$

La formulación matemática desarrollada en este trabajo, solamente requiere especificar una condición de frontera a la entrada de la tubería. Se supone que, a la entrada, se conocen tanto la velocidad superficial del agua (fase w), como la velocidad de la mezcla:

$$U_m = U_m(t); \quad U_{ws} = U_{ws,e}(t) \quad (2.17)$$

2.1.4. Determinación del patrón de flujo

La determinación del patrón de flujo es un problema medular en el análisis de flujo bifásico. Gran parte del trabajo realizado con anterioridad se ha centrado en el análisis de las transiciones de régimen de flujo en flujos bifásicos de gas y líquido. Sin embargo, los métodos de predicción de patrón de flujo desarrollados para flujos bifásicos de gas y líquido no pueden ser extrapolados directamente a sistemas de dos líquidos. Algunas configuraciones de flujo en tuberías de mezclas bifásicas de dos líquidos son distintas de las que adoptan mezclas de un gas y un líquido; más aun, en la literatura publicada no existe un acuerdo general acerca de la clasificación de patrones de flujo para mezclas de dos líquidos. Trallero (1995) ofrece una revisión amplia del trabajo realizado en esta área.

Con base en resultados publicados y en sus propios experimentos con mezclas de agua y aceite, Trallero (1995) propuso seis patrones de flujo distintos (figura 2.2) y para clasificarlos los separó en dos categorías principales:

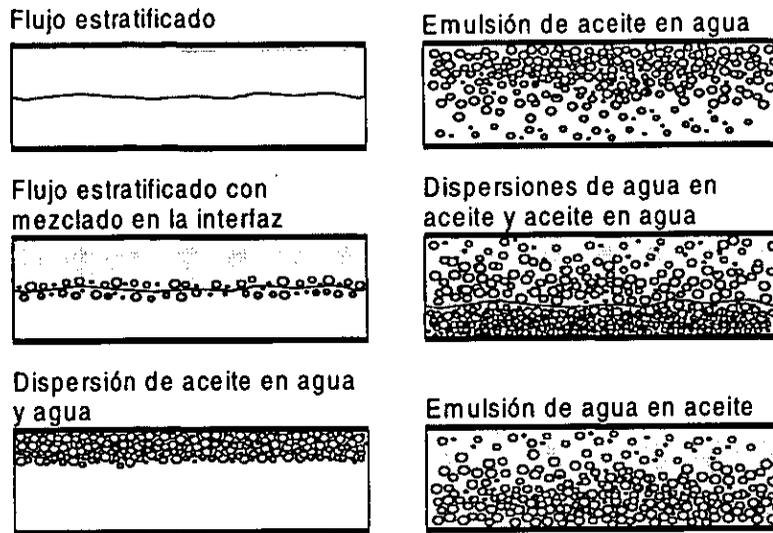


Figura 2.2 Patrones de flujo de una mezcla de agua y aceite, en tuberías horizontales, Trallero (1995).

Flujo segregado:

- Flujo estratificado.
- Flujo estratificado con mezclado en la interfaz.

Flujo disperso:

- Dominado por agua:
 - Dispersión de aceite en agua y agua.
 - Emulsión de aceite en agua.
- Dominado por aceite:
 - Dispersión de agua en aceite y aceite en agua.
 - Emulsión de agua en aceite.

En el presente trabajo, se adoptó esta clasificación de regímenes de flujo y se integró como una librería dentro del programa principal el modelo PATRON, Fairuzov y col. (2000).

2.2. Modelo de transporte del inhibidor

2.2.1 Ecuaciones básicas

La ecuación de conservación de masa del inhibidor describe el transporte de éste en la tubería, y está dado por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_k \alpha_k y_k) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_k \alpha_k y_k U_k) = \Gamma_k, \quad k = o, w \quad (2.18)$$

Si el inhibidor inyectado en la tubería no altera la viscosidad de los líquidos, entonces la concentración del inhibidor y las velocidades de las fases no se encuentran acopladas, de modo que la ecuación (2.18) se puede resolver por separado con respecto a las ecuaciones de flujo bifásico, ecuaciones (2.6), (2.9) y (2.12).

Se puede obtener una formulación conservadora de la ecuación de conservación de masa de inhibidor de la siguiente forma:

$$\frac{\partial y_k}{\partial t} + \frac{1}{\alpha_k} \frac{\partial}{\partial x}(\alpha_k y_k U_k) + \frac{y_k}{\alpha_k} \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = \frac{\Gamma_k}{\alpha_k \rho_k}, \quad k = o, w \quad (2.19)$$

2.2.2 Relaciones constitutivas

El término fuente Γ_k describe la transferencia de inhibidor de una fase hacia la otra. Este término puede ser usado para modelar la distribución transitoria del inhibidor entre las dos fases. Γ_k puede emplearse también para simular el crecimiento de la película de inhibidor que se forma sobre la superficie interior de la tubería. En este caso, para completar la formulación del problema, es necesario especificar las relaciones constitutivas correspondientes.

Una simplificación importante y útil para discretizar el termino fuente se logra al dividir la contribución de gamma total Γ_k en tres componentes:

1. Γ_{k1} = Rapidez de transferencia de masa del inhibidor entre fases ($\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$), ver anexo A y Capítulo 4.

$$\Gamma_{k1} = h_m(y_i - Kz_i)a_i \quad (2.20)$$

donde:

h_m = coeficiente de transferencia de masa ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$).

y_i, z_i = concentraciones del inhibidor en el agua y aceite, respectivamente (ppm).

K = coeficiente de partición.

a_i = densidad de área interfacial (m^{-1}).

2. Γ_{k2} = Rapidez de destrucción del inhibidor ($\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$), determinada en forma experimental, mediante muestras de inhibidor y cupones de sacrificio.

y

3. Γ_{k3} = Rapidez de inyección del inhibidor ($\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$)

$$\Gamma_{k3} = \frac{Q\rho}{AL} \quad (2.21)$$

donde:

Q = gasto de inyección (m^3/s).

ρ = densidad del inhibidor o solvente (kg/m^3).

A = área (m^2).

L = longitud (m).

La contribución total será entonces:

$$\Gamma_{kt} = \sum \Gamma_{ki} \quad (2.22)$$

2.2.3 Condiciones iniciales y de frontera

Para formular correctamente el modelo es necesario especificar condiciones iniciales y de frontera. Cuando no se tenga inhibidor en el ducto las condiciones iniciales para el agua y el aceite respectivamente estarán dadas por:

a $t = 0$, $0 < x < L$

$$\begin{aligned} y_i(x) &= 0 \\ z_i(x) &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Cuando se tenga inhibidor en el ducto, las condiciones iniciales deberán especificarse en función de la distribución de la concentración del inhibidor en (ppm) en cada fase y cuando éstas se encuentren en equilibrio.

a $t = 0$, $0 < x < L$

$$\begin{aligned}y_i(x) &= f(x) \\z_i(x) &= f(x)\end{aligned}\tag{2.24}$$

La condición de frontera necesaria para completar la formulación requiere, al igual que en el modelo hidrodinámico, especificar la velocidad a la entrada de la tubería. Se supone que, en la entrada, la mezcla de crudo y agua no tiene inhibidor.

en $x = 0$, $t > 0$

$$\begin{aligned}y_e &= 0 \\z_e &= 0\end{aligned}\tag{2.25}$$

CAPÍTULO 3

MÉTODOS NUMÉRICOS

3.1 Selección de los métodos numéricos

Para resolver la ecuación (2.6), con las condiciones de frontera establecidas por las ecuaciones (2.16) y (2.17), se utilizan tres esquemas numéricos explícitos: uno de primero y dos de segundo orden de precisión. La tubería se divide en una cantidad definida de volúmenes de control (celdas de la malla). Los parámetros de flujo, incluyendo las velocidades de las fases, se definen en los centros de las celdas.

Las ecuaciones algebraicas (2.9) y (2.12) fueron convertidas a una ecuación única no lineal del tipo $f(x)=0$, que permite calcular U_w para un valor determinado de α_w . Esta ecuación se resuelve utilizando un método numérico estándar.

La ecuación en diferencias finitas que describe el transporte de inhibidor se formula de la siguiente manera:

$$\frac{y_{k,i}^{n+1} - y_{k,i}^n}{\Delta t} = -\frac{1}{\alpha_{k,i}^n} \frac{(\alpha_k y_k U_k)_i^n - (\alpha_k y_k U_k)_{i-1}^n}{\Delta x} - \frac{y_{k,i}^n}{\alpha_{k,i}^n} \frac{\alpha_{k,i}^{n+1} - \alpha_{k,i}^n}{\Delta t} + \frac{\Gamma_{k,i}^n}{\alpha_{k,i}^n \rho_k} \quad (3.1)$$

La única incógnita de la ecuación (3.1) es $y_{k,i}^{n+1}$, ya que el modelo de flujo calcula las variables restantes.

La solución del problema para la descripción de flujo transitorio de crudo y agua en ductos se reduce esencialmente a la integración de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \alpha_w}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_w V_w}{\partial x} = 0 \quad (3.2)$$

La ecuación (3.2) es la *ecuación de onda*, en donde, la velocidad de propagación de la perturbación del colgamiento del agua (V_w) puede variar mucho, en particular cuando ocurre un cambio de patrón de flujo. Los métodos numéricos disponibles para la solución de esta ecuación no-lineal hiperbólica son:

- a) Método de características,
- b) Método de diferencias finitas.

Como la velocidad del agua depende fuertemente del tiempo, no puede ser utilizada una malla fija en el método de características debido a que la malla fija requiere interpolación en cada intervalo de tiempo. Esto puede resultar en una suavización de picos agudos. Las interpolaciones pueden ser eliminadas usando una malla flexible. Sin embargo, si se forma una onda de choque (Chaudhry, 1979), el método falla debido a la intersección de curvas características. Esta dificultad puede ser resuelta por un aislamiento de la onda de choque en los cálculos. A pesar de que el aislamiento de la onda de choque es factible en el análisis de sistemas simples, el procedimiento es muy complicado para su uso en la práctica.

Método de diferencias finitas de primer orden de un paso explícito y dos niveles de tiempo: En el cálculo del término convectivo se usa la formulación donador. Esto hace estable al esquema numérico. El uso de este método para la solución del problema considerado, está justificado por la formulación matemática que describe el flujo transitorio crudo-agua.

La ecuación (3.2) puede ser escrita en la siguiente forma de diferencias finitas de primer orden (ver fig. 3.1)

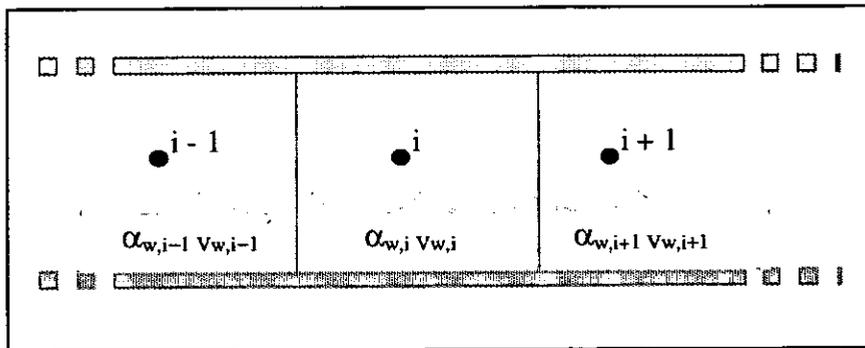


Figura 3.1 Discretización de la tubería.

$$\frac{\alpha_{w,i}^{n+1} - \alpha_{w,i}^n}{\Delta t} = - \frac{(\alpha_w V_w)_i^n - (\alpha_w V_w)_{i-1}^n}{\Delta x} \quad \text{para } V_w > 0$$

$$\frac{\alpha_{w,i}^{n+1} - \alpha_{w,i}^n}{\Delta t} = - \frac{(\alpha_w V_w)_{i+1}^n - (\alpha_w V_w)_i^n}{\Delta x} \quad \text{para } V_w < 0 \quad (3.3)$$

La ventaja adicional de la ecuación (3.3) consiste en que se usa la ecuación en forma conservadora y el balance de masa se cumple automáticamente.

El intervalo de integración fue limitado por el criterio de estabilidad de Courant ⁶:

$$\frac{|V_w|_{max} \Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (3.4)$$

El esquema numérico explícito de primer orden introduce un término no físico llamado viscosidad artificial

$$\alpha_e = \frac{1}{2} V_w \Delta x (1 - c) \quad (3.5)$$

dónde c es el número de Courant. Este término resulta en un error en el cálculo que conduce a una disipación de la solución. Este fenómeno a menudo se llama dispersión numérica. Para minimizar el efecto de la viscosidad artificial sobre los resultados de las predicciones en los cálculos, es necesario mantener el valor de “ c ” lo más cerca posible a 1 para disminuir α_e (ver ec. 3.5). Esto puede ser logrado por medio de una selección adecuada de la relación $\Delta t/\Delta x$.

En muchos casos es muy difícil satisfacer la condición $c \approx 1$ debido a que la velocidad del agua puede variar mucho a lo largo del ducto. Sin embargo, los procesos transitorios que ocurren en los sistemas de transporte de crudo son relativamente lentos (con tiempos característicos del orden de horas). En esas circunstancias es posible obtener predicciones aceptables.

Esquema de Lax-Wendroff de segundo orden de precisión. Las ecuaciones diferenciales resultantes basadas en este esquema, son consistentes con las ecuaciones diferenciales originales.

Para aplicar el esquema de Lax-Wendroff, es necesario que las ecuaciones gobernantes estén en la llamada forma conservativa, es decir:

$$\frac{\partial y_{1i}}{\partial t} + \frac{\partial y_{2i}}{\partial x} = y_{3i} \quad (3.6)$$

En la cual y_{ji} ($j=1, 2, 3$ e $i=1, 2$) es una función de la presión, velocidad, y fracción de vacío. Reemplazando las derivadas parciales por diferencias finitas dadas por el esquema de Lax se obtiene:

$$y_{1i}(x + \Delta x, t + \Delta t) = 0.5[y_{1i}(x + 2\Delta x, t) + y_{1i}(x, t)] + \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\Delta t}{2\Delta x} [y_{2i}(x + 2\Delta x, t) - y_{2i}(x, t)] \\ + \frac{\Delta t}{2} [y_{3i}(x + 2\Delta x, t) + y_{3i}(x, t)] \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

agregando el segundo paso a la ecuación anterior, se puede obtener una precisión de segundo orden:

$$y_{1i}(x, t + 2\Delta t) = y_{1i}(x, t) - \frac{\Delta t}{\Delta x} [y_{2i}(x + \Delta x, t + \Delta t) - y_{2i}(x - \Delta x, t + \Delta t)] + \Delta t [y_{3i}(x + \Delta x, t + \Delta t) + y_{3i}(x - \Delta x, t + \Delta t)] \quad (3.8)$$

Estas ecuaciones son conocidas como el esquema de dos pasos de Lax-Wendroff. La diferencia numérica introducida por este método es aceptable siempre y cuando Δx sea pequeña.

El esquema anterior escrito con las variables utilizadas en el modelo hidrodinámico y sustituyendo $2\Delta x$ por Δx , Δx por $\frac{1}{2}\Delta x$, $2\Delta t$ por Δt y Δt por $\frac{1}{2}\Delta t$ queda:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{k,i+\frac{1}{2}}^{t+\frac{1}{2}} = 0.5[\alpha_{k,i+1}^t + \alpha_{k,i}^t] - \frac{\Delta t}{2\Delta x} [(cu)_{k,i+1} - (cu)_{k,i}] \\ \alpha_{k,i}^{t+1} = \alpha_{k,i}^t - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[(cu)_{k,i+\frac{1}{2}}^{t+\frac{1}{2}} - (cu)_{k,i-\frac{1}{2}}^{t+\frac{1}{2}} \right] \end{array} \right\} \quad (3.9)$$

Es estable si se cumplen las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \Delta x &\geq \Delta t(a_1 + |V|) \\ \Delta t &< \frac{D}{\lambda|V|} \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde:

a_1 = velocidad de propagación de la onda.

V = velocidad de flujo.

D = diámetro de la tubería.

λ = coeficiente de fricción.

Cuando se presentan cambios de patrón de flujo, la solución obtenida por el método de Lax-Wendroff mostrará algunas oscilaciones no físicas, que son causadas por las no-linealidades de las ecuaciones gobernantes. Estas oscilaciones pueden ser suprimidas aplicando un operador de suavizamiento en los puntos de la malla en los cuales el parámetro θ_i , que caracteriza las oscilaciones en la variable y_{li} exceda un valor preestablecido, θ_r . El parámetro θ_i está definido como:

$$\theta_i(x,t) = \frac{0.5[y_{li}(x+2\Delta x,t) + y_{li}(x-2\Delta x,t)] - y_{li}(x,t)}{y_{ri}} \quad (3.11)$$

En el cual y_{ri} = intervalo de referencia de la variable $y_{li}(x,t)$; si $|\theta_i| < \theta_r$, el valor de suavizamiento de y_{li} se determina de la ecuación:

$$\bar{y}_{li}(x,t) = y_{li}(x,t) + 0.5y_{ri}\theta_i(x,t) \quad (3.12)$$

Sin embargo, si $|\theta_i| < \theta_r$, el valor de $y_{li}(x,t)$ no se suaviza (Kranenburg, 1974) recomienda utilizar un valor de referencia de $|\theta_r| = 0.01$

Esquema de MacCormack (1970), está basado en el esquema de Lax-Wendroff, por lo que es de segundo orden de precisión. El método usa alternativamente diferencias hacia delante y hacia atrás para completar los dos pasos. En una dimensión el esquema numérico escrito en las variables del modelo hidrodinámico es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{k,i}^{\bar{i}+1} = \alpha_{k,i}^i - \Delta t \left[\frac{(\alpha u)_{k,i+1}^i - (\alpha u)_{k,i}^i}{\Delta x} \right] \\ \alpha_{k,i}^{i+1} = \left\{ \alpha_{k,i}^i + \alpha_{k,i}^{\bar{i}+1} - \Delta t \left[\frac{(\alpha u)_{k,i}^{\bar{i}+1} - (\alpha u)_{k,i-1}^{\bar{i}+1}}{\Delta x} \right] \right\} \end{array} \right\} \quad (3.13)$$

Los criterios de estabilidad y suavizamiento son los mismos que se mencionaron para el esquema de Lax-Wendroff. La diferencia es que no se utilizan, en los cálculos, valores en el punto medio de la celda $\frac{1}{2} \Delta x$ o $\frac{1}{2} \Delta t$.

3.2 Programa de cómputo

Con base en el modelo propuesto se desarrolló un programa de cómputo en Digital Visual Fortran versión 5.0[®]. El modelo general de simulación dinámica de flujo crudo-agua y del transporte del inhibidor se logra a partir de la combinación del modelo hidrodinámico (modelo de dos fluidos) y un modelo de transporte del inhibidor.

Para llegar a la solución del modelo hidrodinámico, es necesario considerar las condiciones iniciales, las condiciones de frontera, las relaciones constitutivas (transferencia de momentum) y las propiedades de los fluidos. Para el caso del modelo del inhibidor, se requiere aplicar condiciones iniciales, de frontera y relaciones constitutivas (transferencia de masa). La partición del inhibidor entre la fase acuosa y

oleosa se trata como un término fuente que dependerá de las características y propiedades del inhibidor. El coeficiente de transferencia de masa se calcula por medio de las correlaciones de Wilke (1949), Cussler (1984) y consideraciones propuestas en el capítulo 4 del presente trabajo.

Los datos de entrada se dividen en cuatro grupos que facilitan organizar la información disponible y detectar la faltante.

- | | |
|--------------------------|---|
| Ducto | <ul style="list-style-type: none">• Geometría (diámetro nominal y cédula, longitud, rugosidad)• Topografía (elevaciones, ángulos de inclinación) |
| Fluidos | <ul style="list-style-type: none">• Propiedades termodinámicas (gravedad específica, temperatura)• Viscosidad• Peso molecular |
| Inhibidor | <ul style="list-style-type: none">• Solubilidad (en agua o en aceite)• Dosis (l/día)• Coeficientes de partición• Rapidez de degradación• Rapidez de transferencia de una fase a otra• Punto(s) y lugar(es) de inyección• Concentración requerida de inhibidor |
| Condiciones de operación | <ul style="list-style-type: none">• Variación de gasto volumétrico a la entrada del ducto• Variación de la fracción volumétrica de agua a la entrada |

El programa predice como función del tiempo y la posición los siguientes datos de salida:

- Velocidades del crudo y del agua, librería PATRÓN, Fairuzov y col. (2000)
- Fracción volumétrica de agua
- Cantidad total de agua acumulada en el ducto
- Patrón de flujo, librería PATRÓN, Fairuzov y col. (2000)
- Concentración del inhibidor en el crudo
- Concentración del inhibidor en el agua
- Datos adicionales (cantidad total de inhibidor inyectado, localización de puntos críticos, etc.)

CAPÍTULO 4

TRANSFERENCIA DE MASA

4.1 Concentraciones

Las concentraciones de sustancias disueltas en los líquidos se expresan frecuentemente en términos de masa de la sustancia por unidad de volumen de la mezcla. Las unidades más frecuentes son miligramos (mg) o microgramos (μg) de la sustancia por litro (l) de mezcla, inclusive se pueden expresar en (g/m^3).

Alternativamente, las concentraciones en los líquidos pueden expresarse como masa de la sustancia por masa de la mezcla, siendo las unidades más comunes: partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb). Como las concentraciones de inhibidores son pequeñas, un litro de mezcla pesa esencialmente 1000 g, así, para propósitos prácticos se puede escribir:

$$1 \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] = 1 [\text{ppm}]_m \quad (4.1)$$

$$1 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right] = 1 \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] = 1 [\text{ppb}]_m \quad (4.2)$$

En los casos en que la concentración de inhibidor sea alta, es necesario hacer una corrección a las ecuaciones anteriores a través de la densidad relativa del inhibidor.

$$\frac{mg}{l} = \rho_i [ppm]_v \quad (4.3)$$

La fracción másica del inhibidor en cualquiera de las fases está dada por:

$$y = \frac{m_i}{m_k + m_i} \quad (4.4)$$

Dado que la masa del inhibidor en el denominador es muy pequeña en comparación con la masa de la fase o solvente, ésta puede ser despreciada quedando:

$$y = \frac{m_i}{m_k} \quad (4.5)$$

La fracción másica del inhibidor puede fácilmente convertirse a partes por millón (ppm) de la siguiente manera:

$$C_{k,i} [ppm]_m = y \times 10^6 \quad (4.6)$$

Por otro lado se puede expresar la concentración como una relación de volúmenes, es decir, volumen del inhibidor entre el volumen de la mezcla. Nuevamente se puede considerar despreciable el volumen del inhibidor en el denominador quedando:

$$C_{k,i} [ppm]_v = \frac{v_i}{v_k} \times 10^6 \quad (4.7)$$

y en términos de densidad:

$$C_{k,i} [ppm]_v = \frac{\rho_k m_i}{\rho_i m_k} \times 10^6 \quad (4.8)$$

Sustituyendo la fracción másica del inhibidor queda:

$$C_{k,i} [ppm]_v = \frac{\rho_k}{\rho_i} \times y \times 10^6 \quad (4.9)$$

Introduciendo ahora la definición de concentración ecuación (4.1) y sustituyendo la masa del inhibidor por su densidad y volumen correspondiente, se obtiene:

$$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{m_i}{v_k} = \rho_i \frac{v_i}{v_k} = \frac{\rho_i C_{k,i}}{10^6} [ppm]_v \quad (4.10)$$

Pero: $\rho_w \approx 10^6 \left[\frac{mg}{l} \right]$ y $\rho_{ri} = \frac{\rho_i}{\rho_w}$

Por lo tanto:

$$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right] = \rho_{ri} C_{k,i} [ppm]_v \quad (4.11)$$

Partiendo de la misma relación de masa/volumen y sustituyendo el volumen de la fase por su densidad y volumen correspondiente queda:

$$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{m_i}{v_k} = \rho_k \frac{m_i}{m_k} = \frac{\rho_k C_{k,i}}{10^6} [ppm]_m \quad (4.12)$$

$$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right] = \rho_{rk} C_{k,i} [ppm]_m \quad (4.13)$$

Despejando la fracción másica del inhibidor:

$$y = \frac{C_{k,i}}{\rho_k} \left[\frac{mg}{l} \right] \times 10^6 \quad (4.14)$$

Con base en el desarrollo anterior, se puede observar que existen varias formas de expresar las concentraciones en los líquidos. Su aplicación adecuada y consistente evitará errores indeseables en el proceso de diseño y aplicación en campo.

Derivado de lo anterior, en la Tabla 4.1, se presenta una guía de conversión de unidades de concentración para líquidos que se obtuvo con las consideraciones anteriormente señaladas:

Tabla 4.1
 Conversión de unidades para líquidos

De:	A:	Multiplicar por:
y	$C_{k,i} [ppm]_m$	10^6
y	$C_{k,i} [ppm]_v$	$\frac{\rho_k \times 10^6}{\rho_i}$
$C_{k,i} [ppm]_m$	y	$\frac{1}{10^6}$
$C_{k,i} [ppm]_v$	y	$\frac{\rho_i}{\rho_k \times 10^6}$
y	$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	ρ_k
$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	y	$\frac{1}{\rho_k}$
$C_{k,i} [ppm]_m$	$C_{k,i} [ppm]_v$	$\frac{\rho_k}{\rho_i}$
$C_{k,i} [ppm]_v$	$C_{k,i} [ppm]_m$	$\frac{\rho_i}{\rho_k}$
$C_{k,i} [ppm]_v$	$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	ρ_{ri}
$C_{k,i} [ppm]_m$	$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	ρ_{rk}
$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	$C_{k,i} [ppm]_m$	$\frac{1}{\rho_{rk}}$
$C_{k,i} \left[\frac{mg}{l} \right]$	$C_{k,i} [ppm]_v$	$\frac{1}{\rho_{ri}}$

4.2 Coeficiente de transferencia de masa h_m

La transferencia de masa de un inhibidor de corrosión en una mezcla bifásica crudo y agua está gobernada por el coeficiente de difusión cuando el flujo es disperso y por el coeficiente de transferencia de masa cuando el flujo es segregado.

La difusión es el proceso por medio del cual las moléculas, iones u otras partículas pequeñas se mezclan espontáneamente, moviéndose de regiones de alta concentración a las de baja. Este proceso puede analizarse de dos maneras. Primero, puede ser descrito por la ley de Fick y un coeficiente de difusión; segundo, puede ser explicado en términos del coeficiente de transferencia de masa (h_m), una idea ingenieril que ofrece una descripción más sencilla y con buena aproximación.

Analizar la difusión con el coeficiente de transferencia de masa requiere suponer que los cambios en concentración están limitados a esa pequeña parte del volumen del sistema cercana a su interfaz. Por ejemplo, en la absorción de un gas en un líquido, se supone que todos los gases y los líquidos están bien mezclados excepto cerca de la interfaz gas-líquido. Este análisis es conocido como “modelo de parámetros concentrados” (Cussler, 1984) para distinguirlo del “modelo de parámetros distribuidos” en el cual se usan los coeficientes de difusión.

Al inicio de un estudio de difusión, se puede tener el problema de toma de decisión sobre que modelo utilizar. Se recomienda utilizar la aproximación del coeficiente de transferencia de masa si la difusión ocurre a través de la interfaz, aunque esto tiene algunas excepciones (Cussler, 1984).

La definición del coeficiente de transferencia de masa se basa en argumentos empíricos como los usados en el desarrollo de la ley de Fick. Si se desea calcular la transferencia de masa de la interfaz al resto de la solución, se tendrá que la cantidad transferida es proporcional a la diferencia de concentración y al área interfacial:

$$(\text{Cantidad de masa transferida}) = h_m \times (\text{diferencia de concentraciones}) \times (\text{área interfacial})$$

Donde la constante de proporcionalidad h_m es llamada coeficiente de transferencia de masa. Si se dividen ambos lados de la ecuación por el área interfacial, se puede escribir la ecuación de la siguiente manera:

$$N_1 = h_m (c_{1i} - c_1) \quad (4.15)$$

Donde:

- N_1 Flujo de masa desde la interfaz
- C_{1i} Concentración en la interfaz
- C_1 Concentración en el resto de la solución

Este resultado muestra que si la diferencia de concentraciones se duplica, el flujo de masa también se duplica. Además, si el área crece, la cantidad total de masa transferida sufrirá el mismo efecto, pero el flujo de masa por unidad de área no cambiará. En otras palabras, esta definición sugiere una forma fácil de organizar las ideas por una simple relación de proporcionalidad. La Tabla 4.2 señala algunas otras definiciones del coeficiente de transferencia de masa.

Tabla 4.2

Definiciones del coeficiente de transferencia de masa

Ecuación básica	Unidades típicas	Comentarios
$N_1 = h_m \Delta c_1$	cm/seg	Común en literatura, se usa aquí por su significado físico simple.
$N_1 = h'_m \Delta p_1$	mol/cm ² -seg-atm	Común para absorción de gases; se tienen formas equivalentes en problemas biológicos.
$N_1 = h''_m \Delta x_1$	mol/cm ² -seg	Preferido para algunos cálculos teóricos, especialmente en gases
$N_1 = h'''_m \Delta c_1 + c_1 u^\circ$	cm/seg	Usada en un esfuerzo de emplear difusión inducida por convección

En la primera definición de h_m , se supuso que el coeficiente de transferencia de masa sería una cantidad física bien definida; como lo es la densidad o la viscosidad. Sin embargo, el coeficiente de transferencia de masa es un concepto ambiguo que tiene diferencias en su definición básica. Este coeficiente muestra contrastes curiosos, una combinación de difusión y dispersión. Debido a que involucra una diferencia de concentraciones, tiene dimensiones diferentes que los coeficientes de difusión y dispersión.

Desafortunadamente, en la definición del coeficiente de transferencia de masa, dada anteriormente, no está bien aceptado que sus dimensiones varíen. Esto se cumple para otros procesos. Por ejemplo, las dimensiones del coeficiente de difusión son siempre (L²/t). Si la concentración se expresa en términos de fracción molar o presión parcial, se aplica una conversión apropiada de unidades para asegurar que el coeficiente de difusión tenga las mismas dimensiones.

Este no es el caso del coeficiente de transferencia de masa, donde se tiene una gran variedad de definiciones aceptadas. Esta variedad se debe a que la concentración puede ser medida en muchas unidades diferentes incluyendo presión parcial y fracciones molar, y másica.

La definición básica del coeficiente de transferencia de masa, h_m , dada con anterioridad es ambigua porque la diferencia de concentraciones no está completamente definida. Para explorar la ambigüedad más claramente, considerar un tubo vertical lleno de un material inerte como cuentas de vidrio en cuyo extremo inferior se comprime aire + amonio y en su extremo superior se deja escurrir agua (ver figura 4.1). El flujo de amonio dentro del agua es proporcional a la concentración de amonio en la interfaz aire agua, menos la concentración de amonio en el resto del agua. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de transferencia de masa. Desafortunadamente, la diferencia de concentraciones entre la interfaz y el resto del agua no es constante porque varía a lo largo de la columna; entonces ¿cual valor de diferencia de concentraciones se debe de usar?

Se recomienda en la literatura, utilizar la diferencia local de concentraciones en un punto particular de la tubería. A este coeficiente se le llama coeficiente de transferencia de masa local para distinguirlo del coeficiente de transferencia de masa promedio.

Otra fuente potencial de ambigüedad en la definición del coeficiente de transferencia de masa es el área interfacial. Como ejemplo, considerando nuevamente el tubo vertical y suponiendo que el área superficial entre el agua y el gas es desconocida, por lo que el flujo de masa por unidad de área es desconocido también, entonces el coeficiente de transferencia de masa no puede ser encontrado con facilidad. Este problema se evita agrupando el área dentro del coeficiente de transferencia de masa y experimentalmente se determina el producto de los dos.

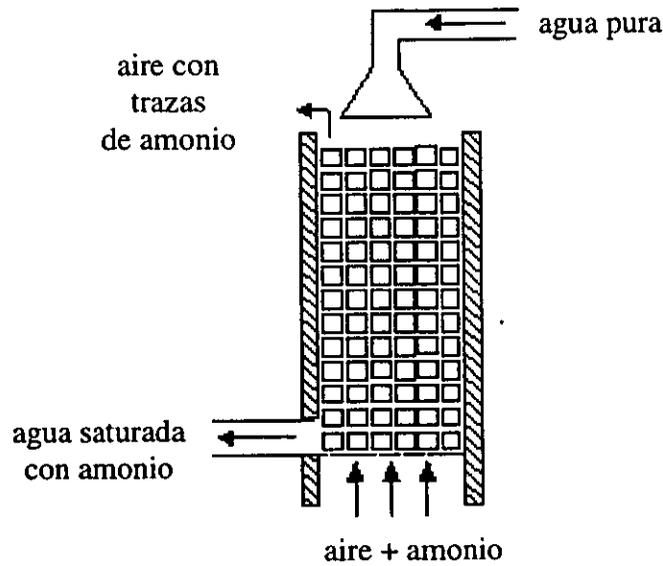


Figura 4.1 Tubo mezclador de amonio

4.3. Correlaciones para la obtención del coeficiente de transferencia de masa

La idea de correlacionar el coeficiente de transferencia de masa es muy útil para predecir el comportamiento de los sistemas que se están analizando. La correlación surge de experimentos de laboratorio del tipo: extracción líquido-líquido, absorción de gas y destilación.

Las correlaciones más utilizadas en el flujo de fluidos a través de tuberías (Cussler, 1984) son:

Flujo turbulento:

$$\frac{h_m d}{D} = 0.026 \left(\frac{du^0}{\nu} \right)^{0.8} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \quad (4.16)$$

Flujo laminar:

$$\frac{h_m d}{D} = 1.86 \left(\frac{du^0}{D} \right)^{0.8} \quad (4.17)$$

donde:

- d diámetro de la tubería (cm)
- D coeficiente de difusión (cm²/seg)
- u⁰ velocidad promedio en la tubería (cm/seg)
- v viscosidad cinemática (cm²/seg)

El error observado en estas correlaciones es de ± 10%.

Este tipo de correlaciones están asociadas con coeficientes, los cuales son difíciles de encontrar como valores individuales, pero si como correlaciones de números adimensionales. Estos números son una herramienta de mucha utilidad para representar fenómenos de flujo de fluidos, transferencia de masa y flujo de calor entre otras aplicaciones. Las características de los grupos adimensionales más comúnmente utilizados en las correlaciones de transferencia de masa, difusión y flujo se presentan en la tabla 4.3.

Los números de Sherwood y Stanton involucran directamente el coeficiente de transferencia de masa. Los números de Schmidt, Lewis y Prandtl refieren diferentes tipos de difusión. Los números de Reynolds, Grashöf y Pécelet describen el flujo. El número segundo Damköhler es uno de los muchos grupos usados para difusión con reacción química.

Tabla 4.3

Números adimensionales relacionados con transferencia de masa

Numero	Grupo adimensional	Significado físico
Sherwood	$\frac{h_m l}{D}$	<u>Velocidad de transferencia de masa</u> velocidad de difusión

Stanton	$\frac{h_m}{u^0}$	<u>Velocidad de transferencia de masa</u> velocidad de flujo
Schmidt	$\frac{\nu}{D}$	<u>Difusividad de momentum</u> difusividad de masa
Lewis	$\frac{\alpha_i}{D}$	<u>difusividad de energía</u> difusividad de masa
Prandtl	$\frac{\nu}{\alpha_i}$	<u>Difusividad de momentum</u> difusividad de energía
Reynolds	$\frac{lu^0}{\nu}$	<u>fuerzas inerciales</u> fuerzas viscosas
Grashöf	$\frac{l^3 g \Delta\rho / \rho}{\nu^2}$	<u>fuerzas de flotación</u> fuerzas viscosas
Péclet	$\frac{u^0 l}{D}$	<u>Velocidad de flujo</u> Velocidad de difusión
Second Damköhler	$\frac{\kappa^2}{D}$	<u>Velocidad de reacción</u> Velocidad de difusión

4.4 Difusión en líquidos

A falta de una teoría rigurosa para la difusión en líquidos, existen dos aproximadas que resultan útiles para conocer el orden de magnitud de los cálculos: la teoría hidrodinámica y la teoría de Eyring.

La *teoría hidrodinámica* toma como punto de partida la ecuación de Nernst-Einstein, que establece que la difusividad de una partícula aislada o molécula del soluto A a través del medio B es:

$$D_{AB} = \kappa T \frac{u_A}{F_A} \quad (4.18)$$

En la que u_A/F_A es la movilidad de la partícula A (es decir, la velocidad en estado estacionario que alcanza la partícula cuando se somete a la acción de una unidad de fuerza).

Mediante la hidrodinámica se puede obtener una relación entre la fuerza y la velocidad para una esfera rígida que se mueve con “flujo reptante”, es decir, $Re \ll 1$. Si se tiene en cuenta la posibilidad de deslizamiento en la interfaz esfera-fluido:

$$F_A = 6\pi\mu_B u_A R_A \left(\frac{2\mu_B + R_A \beta_{AB}}{3\mu_B + R_A \beta_{AB}} \right) \quad (4.19)$$

en la que μ_B es la viscosidad del disolvente puro, R_A el radio de la partícula que se difunde, y β_{AB} el coeficiente de fricción deslizante. Existen dos casos límite de interés:

- a. Si el fluido no tiende a deslizarse en la superficie de la partícula que se difunde ($\beta_{AB} = 0$), la ecuación anterior se convierte en la ley de Stokes:

$$F_A = 6\pi\mu_B u_A R_A \quad (4.20)$$

y sustituyéndola en la ecuación (4.18), se obtiene:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{\kappa T} = \frac{1}{6\pi R_A} \quad (4.21)$$

que se conoce, generalmente, con el nombre de ecuación de Stokes-Einstein. Se ha comprobado que esta ecuación describe muy bien la difusión de partículas esféricas grandes o moléculas esféricas grandes, en cuyo caso el disolvente se comporta como si fuese un medio continuo para la especie que se difunde.

- b. Si el fluido no tiene tendencia a adherirse sobre la superficie de la partícula que se difunde ($\beta_{AB} = 0$), la ecuación (4.19) se transforma en:

$$F_A = 4\pi\mu_B u_A R_A \quad (4.22)$$

y sustituyéndola en la ecuación (4.18) queda:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{\kappa T} = \frac{1}{4\pi R_A} \quad (4.23)$$

Si las moléculas son todas iguales (es decir, autodifusión) y se admite que están dispuestas en una red cúbica tocándose entre sí, $2R_A$ puede tomarse igual a

$$\left(\frac{V_A}{N}\right)^{1/3}, \text{ y}$$

$$\frac{D_{AA}\mu_A}{\kappa T} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{N}{V_A}\right)^{1/3} \quad (4.24)$$

Se ha comprobado que la ecuación (4.24) predice los datos experimentales de la auto difusión para numerosos líquidos con un error del orden de $\pm 12\%$.

La *teoría de la velocidad, de Eyring*, trata de explicar los fenómenos de transporte con base en un modelo sencillo para el estado líquido. En esta teoría se supone que existe algún proceso de velocidad unimolecular en función del cual puede describirse el proceso de difusión y que, a su vez, en dicho proceso existe alguna configuración que puede identificarse como el estado activado. A este proceso elemental se le aplica la teoría de las velocidades de reacción de Eyring.

Suponiendo la configuración cúbica de la red, esta teoría conduce a la siguiente relación entre el coeficiente de autodifusión y el coeficiente de viscosidad:

$$\frac{D_{AA}\mu_A}{\kappa T} = \left(\frac{N}{V_A}\right)^{1/3} \quad (4.25)$$

Esta relación se diferencia en el factor 2π de la ecuación (4.24), que es la expresión del coeficiente de autodifusión de acuerdo con la teoría hidrodinámica. Sin embargo, la ecuación (4.24) se adapta mejor a los datos experimentales que la ecuación (4.25). Li y Chang (1955) sugirieron una modificación de la teoría de Eyring con el fin de tener en cuenta esta discrepancia.

Debido al carácter aproximado de las teorías anteriores, se han propuesto varias relaciones empíricas, de las que se hará mención a una de ellas. Wilke (1949) desarrolló una correlación para los coeficientes de difusión basada en la ecuación de Stokes-Einstein. Sus resultados pueden resumirse en la siguiente relación analítica de carácter aproximado, que expresa el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2\text{seg}^{-1}$ para bajas concentraciones de A y B:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\Psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu \bar{V}_A^{0.6}} \quad (4.26)$$

Siendo \bar{V}_A el volumen molar del soluto A en $\text{cm}^3\text{g-mol}^{-1}$ como líquido a su temperatura normal de ebullición, μ la viscosidad de la solución en centipoises, Ψ_B un parámetro de asociación para el disolvente B y T la temperatura absoluta en $^\circ\text{K}$. Los valores de Ψ_B que se recomiendan son 2.26 para el agua, 1.9 para el metanol, 1.5 para el etanol, y 1.0 para el benceno, éter, heptano y otros disolventes no asociados. Esta ecuación conduce a buenos resultados sólo para diluciones de solutos no disociados, en cuyo caso el error está, generalmente, comprendido entre $\pm 10\%$.

Con base en las ecuaciones (4.26), (4.16) o (4.17) se puede establecer un procedimiento de cálculo para obtener el coeficiente de transferencia de masa, pero es necesario conocer algunas propiedades del inhibidor de corrosión como lo es el peso molecular M y la densidad ρ , para calcular el volumen molar \bar{V}_{inh} necesario en la estimación del coeficiente de difusión D_{AB} ec. (4.26).

4.5 Propiedades de los inhibidores de corrosión:

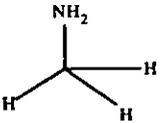
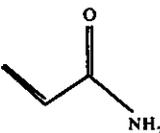
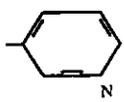
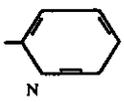
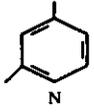
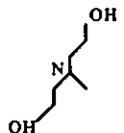
Los métodos más comunes de control de corrosión en la industria petrolera pueden clasificarse como (Xiao y col., 1998):

1. Protección anódica y catódica.
2. Uso de inhibidores.
3. Uso de recubrimientos en la pared interna y externa de los ductos.
4. Selección del material apropiado, etc.

Debido a que la mayor parte de los ductos se encuentran en operación, el método de control de corrosión idóneo es el uso de inhibidores. La aplicación de cualquiera de los otros métodos señalados, implicará costos adicionales en adecuación, tratamiento y sustitución de instalaciones y provocará interrupción en la producción de hidrocarburos con la consecuente suspensión de ingresos por la venta de los mismos.

Algunos de los inhibidores de corrosión comúnmente utilizados en la industria se presentan en la Tabla 4.4, incluyendo el valor calculado del volumen molar (relación del peso molecular y la densidad relativa del inhibidor).

Tabla 4.4
Propiedades de los inhibidores de corrosión ³²

Inhibidor:	Formula:	Esquema gráfico:	Propiedades:
Methylamine	CH_5N		M = 31.0572 $\rho = 0.902$ $\bar{V} = 34.43 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Soluble en agua
Polyacrylamide	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$		M = 71.0786 $\rho = 1.302$ $\bar{V} = 54.59 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		M = 79.1012 $\rho = 0.982$ $\bar{V} = 80.56 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Miscible en agua
3-picoline	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$		M = 93.128 $\rho = 0.957$ $\bar{V} = 97.31 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Muy soluble en agua
2-picoline	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$		M = 93.128 $\rho = 0.943$ $\bar{V} = 98.76 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Miscible en agua
4-picoline (4-methylpyridine)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$		M = 93.128 $\rho = 0.9504$ $\bar{V} = 97.99 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Volátil
2,4-lutidine 2,4-dimethylpyridine	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$		M = 107.1548 $\rho = 0.927$ $\bar{V} = 115.6 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$
n-hexylamine	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		M = 101.1912 $\rho = 0.766$ $\bar{V} = 132.1 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Soluble en agua
n-methyldiethanolamine	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$		M = 119.1632 $\rho = 1.038$ $\bar{V} = 114.8 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$ Muy soluble en agua

Con los datos de volumen molar del inhibidor puede fácilmente calcularse el coeficiente de difusión, D , y el de transferencia de masa, h_m .

4.6 Transferencia de masa en flujo disperso

Como se ha señalado anteriormente, las correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa dependen de la velocidad relativa y del coeficiente de difusión. Cuando se tiene flujo disperso la velocidad a la que viajan las fases es la misma, por lo que el procedimiento anterior no puede ser aplicado. En su lugar se supone que existen gotas esféricas de agua conteniendo inhibidor (ver figura 4.2), sobre las cuales se realiza un balance de masa en la superficie:

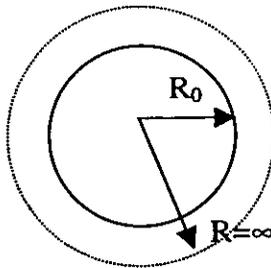


Figura 4.2 Gota de agua con inhibidor

Realizando un balance de masa sobre la película se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} (4\pi r^2 \Delta r C_1) = 0 = (4\pi r^2 j_i)_r - (4\pi r^2 j_i)_{r+\Delta r} \quad (4.27)$$

Dividiendo ambos lados de la ecuación por el volumen de la película esférica y tomando el límite cuando $\Delta r \rightarrow 0$:

$$-\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 (r^2 j_i) = 0 \quad (4.28)$$

Combinando con la ecuación de Fick queda:

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dC_1}{dr} = 0 \quad (4.29)$$

Con las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} r = R_0 &\rightarrow C_1 = C_1(\text{sat}) \\ r = \infty &\rightarrow C_1 = C_2 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Resolviendo:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dr} &= \frac{a}{r^2} \\ C_1 &= b - \frac{a}{r} \end{aligned} \quad (4.31)$$

aplicando condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} C_1(\text{sat}) &= b - \frac{a}{R_0} \\ C_2 &= b \end{aligned} \quad (4.32)$$

restando:

$$\begin{aligned} C_1(\text{sat}) - C_2 &= -\frac{a}{R_0} \\ a &= -R_0 [C_1(\text{sat}) - C_2] \end{aligned} \quad (4.33)$$

sustituyendo en ec.(4.31)

$$C_1 = C_2 + \frac{R_0 [C_1(\text{sat}) - C_2]}{r} \quad (4.34)$$

derivando con respecto a (r)

$$\frac{dC_1}{dr} = -\frac{R_0 [C_1(\text{sat}) - C_2]}{r^2} \quad (4.35)$$

sustituyendo en la ley de Fick

$$j_i = D \frac{R_0 [C_1(\text{sat}) - C_2]}{r^2} \quad (4.36)$$

en $r=R_0$

$$j_i = \frac{D}{R_0} [C_1(sat) - C_2] \quad (4.37)$$

Donde:

- j_i flujo de masa por unidad de área (L/t)
- D coeficiente de difusión (L²/t)
- R_0 radio de la gota de agua + inhibidor (L)
- $C_1(sat)$ concentración uniforme de la gota
- C_2 concentración en el medio fuera de la gota

La ecuación (4.37) resuelve la necesidad de involucrar la velocidad en un proceso puramente difusivo, en cuyo caso podría calcularse el coeficiente de transferencia de masa mediante la relación del coeficiente de difusión entre el radio de la gota de agua + inhibidor.

$$h_m = \frac{D}{R_0} \quad (4.38)$$

y la ecuación (4.37) se podría escribir como:

$$j_i = h_m [C_1(sat) - C_2] \quad (4.39)$$

4.7 Ejemplo de cálculo de h_m

La Tabla 4.5 presenta los datos considerados para calcular el coeficiente de transferencia de masa h_m :

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 4.5

Datos para ejemplo de cálculo de h_m

Diámetro	36 pg
Espesor	0.75 pg
Gasto de flujo	500 MBPD
% de agua	15 %
ρ_w	1 g/cm ³
μ_w	1 cp
T	28 °C
Inhibidor	Methylamine

Aplicando la ecuación (4.26) y las propiedades del inhibidor y del agua queda:

$$D_{i,w} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(2.26 \times 18.0152)^{1/2} \times 301}{0.01 \times (34.43)^{0.6}}$$

$$D_{i,w} = 1.7 \times 10^{-3} \left(\frac{cm^2}{seg} \right)$$

Cálculo del número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$$

Con el diámetro del ducto, el espesor y el gasto de flujo de agua se obtiene la velocidad del agua:

$$U_w = 22.88 \text{ cm/seg}$$

La velocidad real se obtiene dividiendo la superficial entre la fracción volumétrica de la fase correspondiente por lo tanto:

$$U_w = 152.53 \text{ cm/seg}$$

y

$$Re = 1336620 \text{ (flujo turbulento)}$$

Aplicando la ecuación (4.16) y multiplicando por la densidad del inhibidor y por 10 para cambio de unidades se tiene:

$$h_m = 0.026 \left(\frac{87.63 \times 152.53}{0.01} \right)^{0.8} \left(\frac{0.01}{1.7 \times 10^{-3}} \right)^{1/3} \left(\frac{1.7 \times 10^{-3}}{87.63} \right) \times \rho_i \times 10$$

$$h_m = 0.653 \left(\frac{kg}{m^2 \text{ seg}} \right)$$

que es el valor final del procedimiento de cálculo.

Para aplicaciones reales, se deberá considerar la velocidad relativa entre las fases en los cálculos del número de Reynolds y del coeficiente de transferencia de masa.

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN OLEODUCTOS

5.1 Ducto horizontal

5.1.1 Simulación de flujo

Se realizaron una serie de simulaciones numéricas de flujo transitorio aceite-agua en una tubería horizontal. En la Tabla 5.1 se presentan los datos sobre la geometría del ducto y las condiciones de operación de la línea:

Tabla 5.1 Datos de entrada utilizados en simulaciones numéricas

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Longitud total (m)	20,000	20,000	20,000	20,000
Diámetro externo/interno (pg)	36 / 34	36 / 34	36 / 34	36 / 34
Densidad del aceite (°API)	34	34	34	34
Densidad del agua (kg/m ³)	1000	1000	1000	1000
Gasto (MBPD)	1100	1100	400	400
Fracción volumétrica inicial de agua	5	10	20	5
Fracción volumétrica de agua a la entrada	10	5	5	20
Número de celdas	200	200	200	200

Caso 1:

La velocidad superficial del aceite es de 3.28 m/s. La del agua en la entrada es de 0.17 m/s y se incrementa linealmente hasta 0.35 m/s en un periodo de una hora. Bajo estas condiciones el modelo predice flujo disperso durante todo el proceso transitorio. En la figura 5.1 se observa que un incremento en la fase acuosa en la entrada del ducto produce una onda de colgamiento de agua (onda de densidad) que se propaga a lo largo de la tubería sin que el frente de la onda se distorsione. En el modelo homogéneo la velocidad de la fase acuosa no depende del colgamiento del agua y es igual a la velocidad de la mezcla.

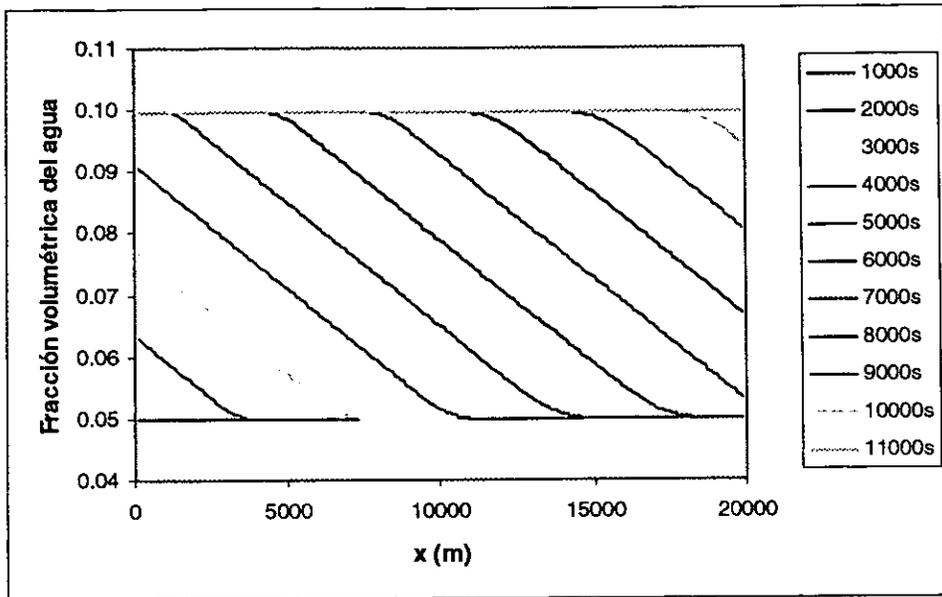


Figura 5.1 Flujo disperso, incremento en la fracción volumétrica del agua

Caso 2:

La velocidad superficial del aceite es de 3.11 m/s. La del agua a la entrada es de 0.35 y se disminuye linealmente hasta 0.17 m/s en un periodo de una hora. Bajo estas condiciones el programa predice nuevamente flujo disperso durante todo el proceso transitorio. En la figura 5.2 se observa una onda de disminución del colgamiento del agua que, como en el caso anterior, no presenta distorsión del frente de la onda debido a que en el flujo homogéneo, la rapidez de propagación de la onda no depende del colgamiento del agua. El diámetro de la gota de agua suspendida en aceite cuando se encuentra en flujo disperso, se calculó a través del modelo de Hinze (1955) y Levich (1962).

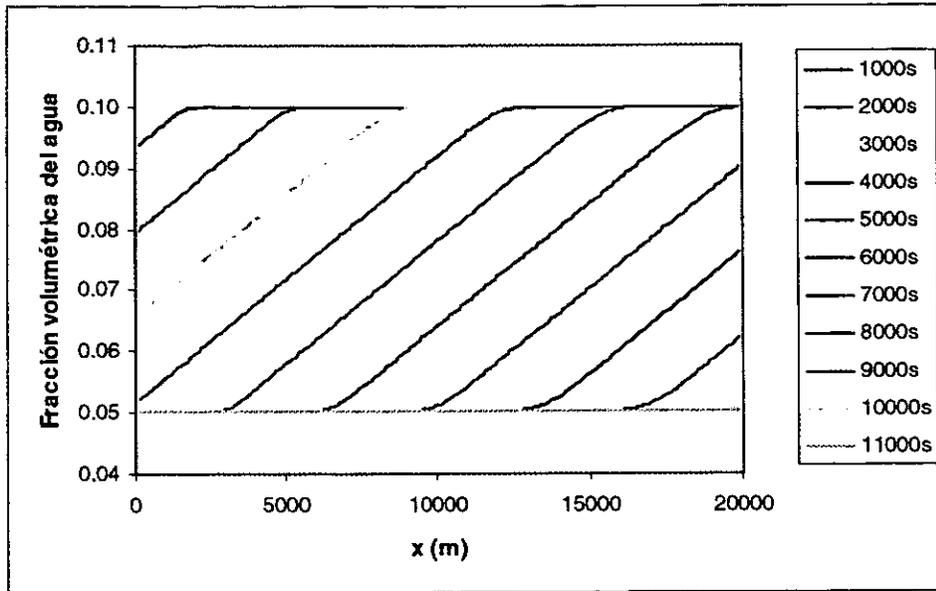


Figura 5.2 Flujo disperso, decremento en la fracción volumétrica del agua

Caso 3:

La velocidad superficial del aceite es de 1.01 m/s. La del agua en la entrada es de 0.25 m/s y disminuye linealmente hasta 0.06 m/s en un periodo de una hora. El modelo predice flujo segregado durante todo el proceso transitorio. En las figuras 5.3 y 5.4 puede observarse el efecto de la disminución de entrada de agua en la fracción volumétrica del agua y en la velocidad de la fase acuosa. La onda de colgamiento de agua se deforma a medida que viaja a lo largo de la tubería. En flujo estratificado la velocidad de la fase acuosa depende fuertemente de la fracción volumétrica por lo que un decremento en de este parámetro se reflejara en un decremento de la velocidad de esta fase. En el frente de la onda, partículas de agua corriente arriba se moverán a velocidades superiores que las que se encuentren corriente abajo. Debido a esto, el frente de la onda de colgamiento se suaviza.

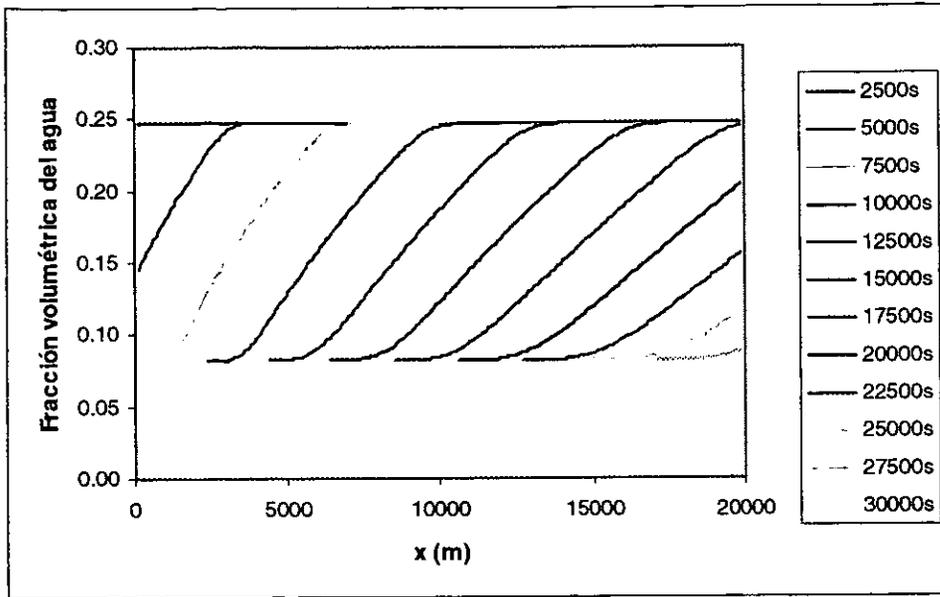


Figura 5.3 Flujo segregado, decremento en la fracción volumétrica del agua

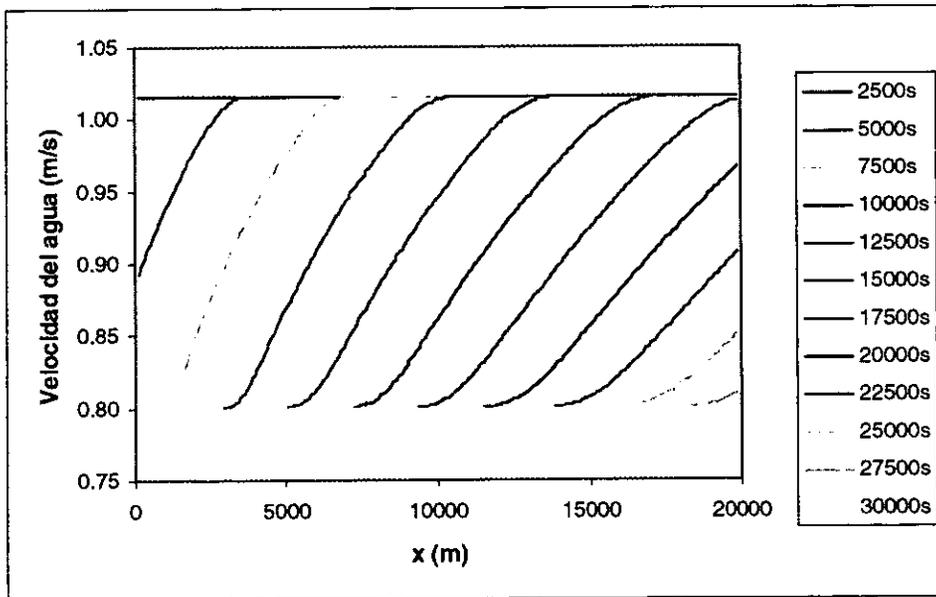


Figura 5.4 Flujo segregado, decremento de la fracción volumétrica del agua

Caso 4:

La velocidad superficial del aceite es de 1.19 m/s. La del agua en la entrada es de 0.06 m/s y se incrementa linealmente hasta 0.25 m/s en un periodo de una hora. El modelo predice nuevamente flujo segregado en todo el proceso transitorio. En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran los perfiles de velocidad y fracción volumétrica del agua para el caso de incremento en la fracción volumétrica del agua a la entrada del ducto. Como se puede observar, el incremento de fracción de agua resulta en la formación de una onda de choque (cambio abrupto en el colgamiento de agua). El fenómeno análogo fue observado en los experimentos de Asheim y Grodal (1997) para flujo vertical de aceite-agua.

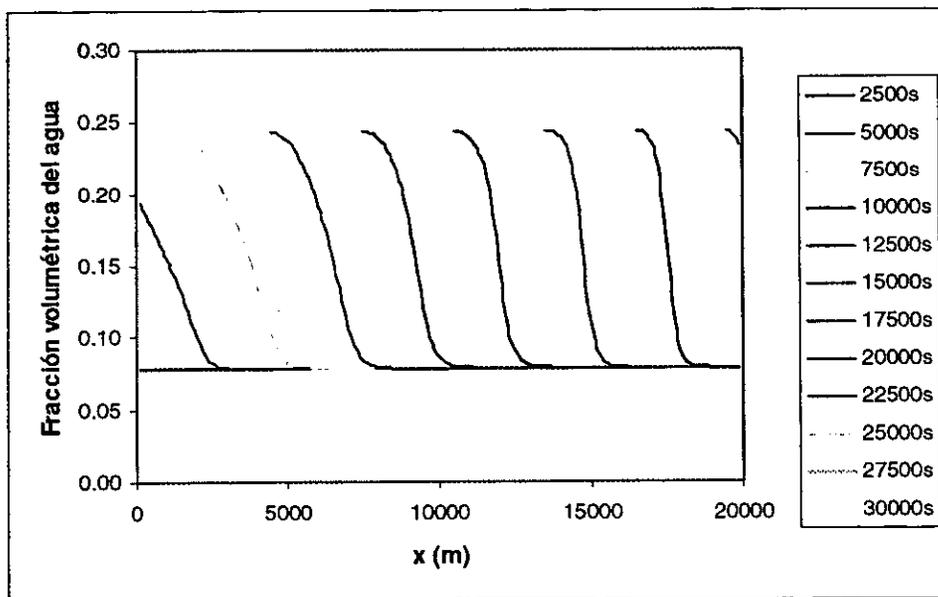


Figura 5.5 Flujo segregado, incremento de la fracción volumétrica del agua

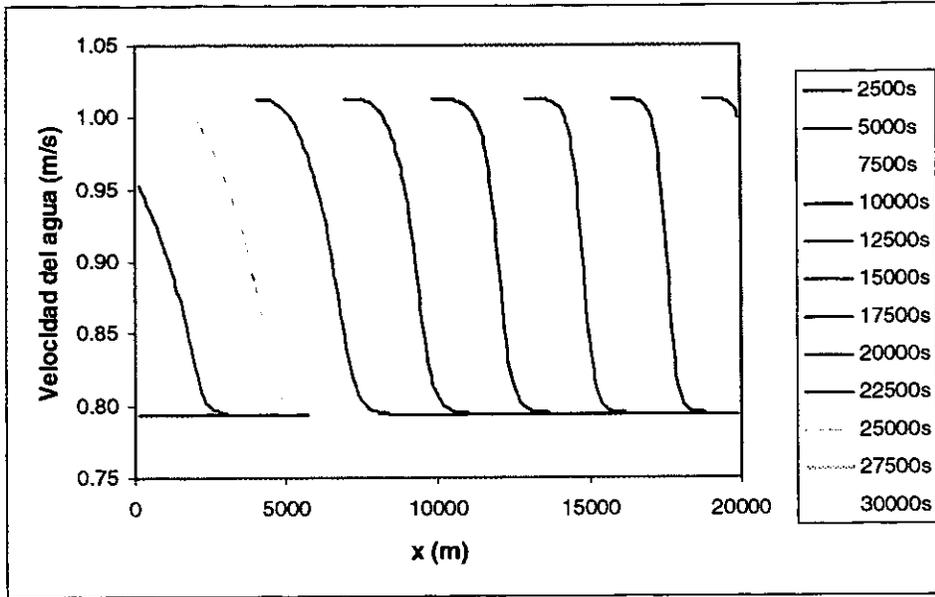


Figura 5.6 Flujo segregado, incremento de la fracción volumétrica del agua

5.1.2 Simulación del transporte del inhibidor

Otro aspecto importante de la simulación de casos de interés, es el establecimiento de la dosis óptima de inhibidor a ser inyectado en la línea para lograr una concentración mínima necesaria para protegerla de la corrosión. Se realizaron una serie de simulaciones numéricas adicionales para mostrar la aplicación del modelo desarrollado en el presente estudio.

Caso 5:

Este ejemplo de cálculo incluye una consideración hipotética de diseño, que consiste en mantener una concentración del inhibidor en la fase acuosa de 16 ppm. Los datos adicionales a los presentados en la Tabla 5.1 incluyen un coeficiente de transferencia de masa (h_m) de $0.001 \left(\frac{kg}{m^2s} \right)$ y un factor de partición de 2. El flujo de aceite y agua es estacionario y el patrón de flujo es segregado.

En la figura 5.7 se puede observar que un gasto de 1000 l/día de un inhibidor con estas características mantiene una concentración de 11.8 ppm. en el agua, la cual es menor a la de diseño por lo que no proveerá protección anticorrosiva al ducto. Si el ritmo de inyección se incrementa a 1500 l/día se tendrá una concentración de inhibidor en el agua de 17.7 ppm, lo cual no garantiza necesariamente una sobreprotección del ducto. Un gasto de inyección de 1400 l/día permite lograr una concentración en la fase agua de 16.5 ppm, muy cercana a la concentración requerida en las especificaciones de diseño.

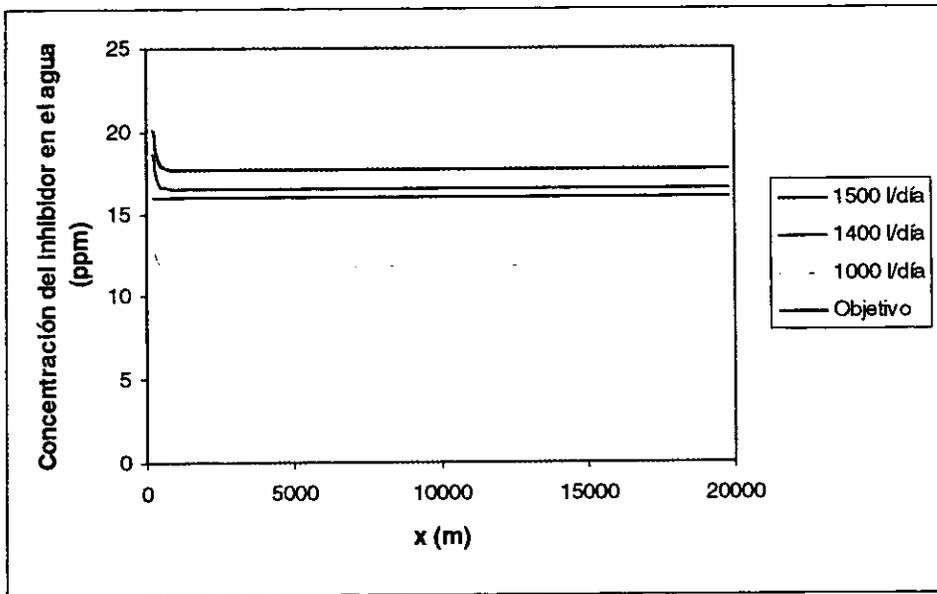


Figura 5.7 Ejemplo de optimización (inhibidor preferiblemente soluble en agua, $K=2$)

Caso 6:

Este ejemplo de cálculo muestra el efecto de h_m sobre la concentración del inhibidor en el agua. Los coeficientes de transferencia de masa del inhibidor considerados son 0.001, 0.002, 0.0001 y 0.00001 ($\frac{kg}{m^2s}$). En la figura 5.8 se observa el fenómeno de transferencia de masa del agua al aceite. Para valores de coeficiente de transferencia de masa grandes 0.001 ($\frac{kg}{m^2s}$), la concentración de inhibidor alcanza la requerida por diseño en los primeros metros del ducto. Para valores pequeños 0.00001 ($\frac{kg}{m^2s}$) la concentración de diseño no puede alcanzarse.

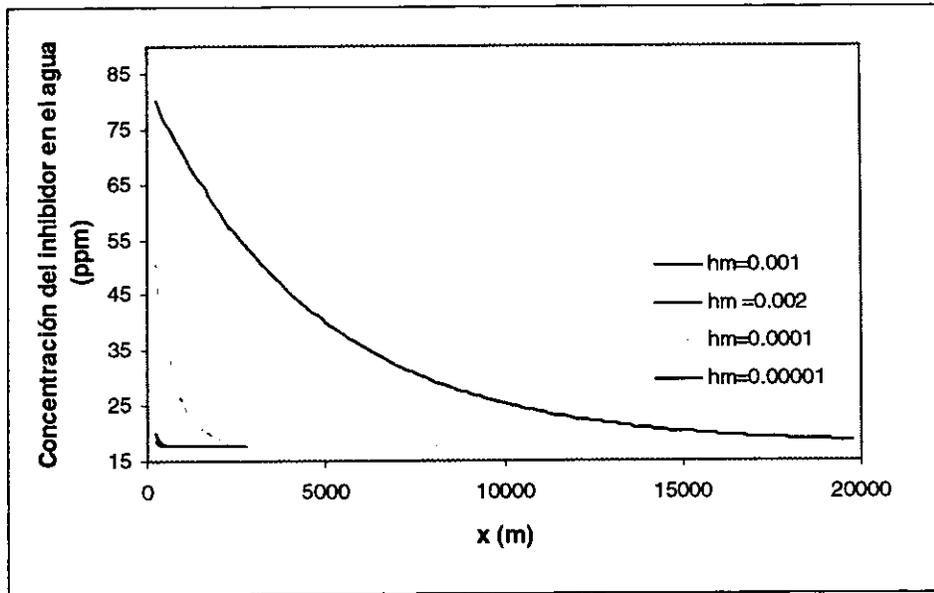


Figura 5.8 Inhibidor preferiblemente soluble en agua con variación del coeficiente de transferencia de masa h_m (kg/m^2s), $K=2$

Caso 7:

En el ejemplo siete se analiza el efecto que tiene el uso de inhibidores preferiblemente solubles en aceite, bajo el mismo esquema de optimización del gasto de inyección de inhibidor y considerando las mismas condiciones de diseño estipuladas en el caso 5. Adicionalmente a los datos de la Tabla 5.1, se considera un coeficiente de transferencia de masa de $0.001 \left(\frac{kg}{m^2s}\right)$ y un coeficiente de partición de 0.5 (inhibidor preferiblemente soluble en crudo).

La figura 5.9 muestra el efecto de diferentes dosis de inyección sobre la concentración del inhibidor en la fase acuosa. De acuerdo con estos cálculos, se requiere una dosis de 6000 l/día para obtener la concentración especificada.

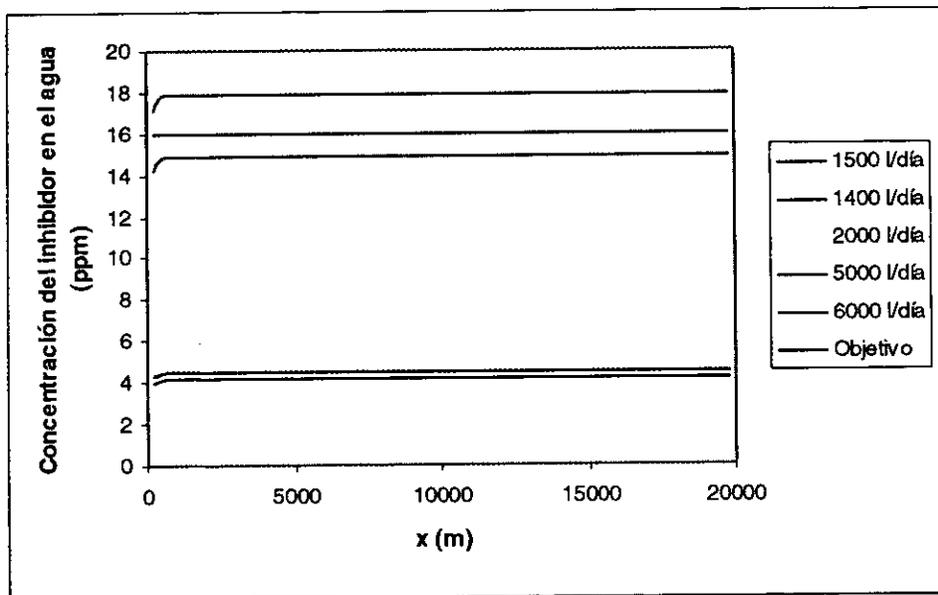


Figura 5.9 Ejemplo de optimización (inhibidor preferiblemente soluble en aceite, $K=0.5$)

Caso 8:

Una vez seleccionada la dosis del inhibidor de 6000 l/día, se simuló el efecto que tiene el coeficiente de transferencia de masa en inhibidores preferiblemente solubles en aceite. Los valores de h_m considerados fueron de 0.001, 0.002, 0.0001 y 0.00001 ($\frac{kg}{m^2s}$). Los resultados presentados en la figura 5.10 muestran un efecto parecido al descrito en la simulación del caso 6. Se ve que valores bajos de h_m ($0.00001 \frac{kg}{m^2s}$), no permiten obtener la concentración requerida. Esto representa un peligro latente de no tener protección anticorrosiva en el ducto de interés.

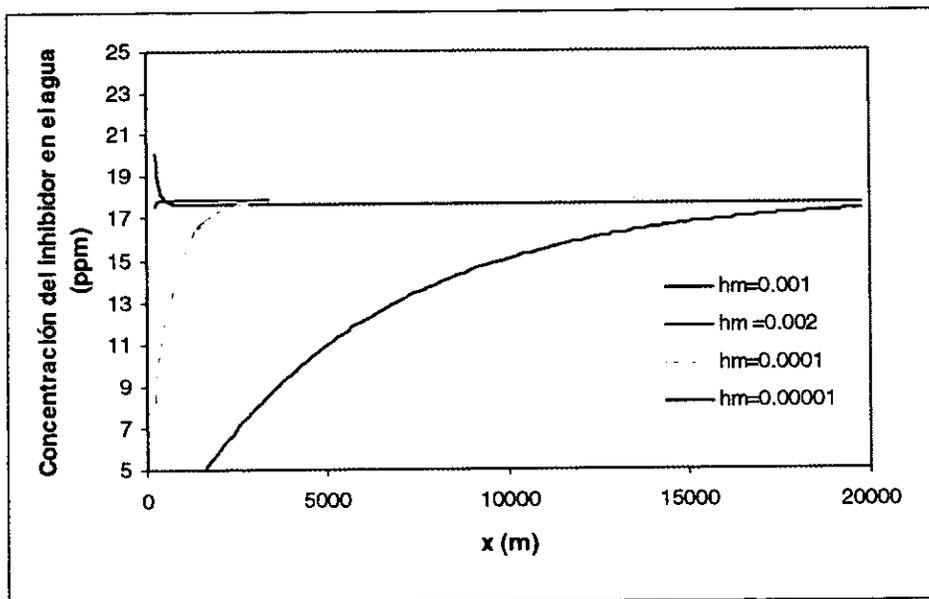


Figura 5.10 Inhibidor preferiblemente soluble en aceite con variación del coeficiente de transferencia de masa h_m (kg/m^2s), $K=0.5$

5.2 Ejemplo de ducto con geometría compleja

En esta sección se estudia el transporte de inhibidores de corrosión en ductos de geometría compleja. El método numérico aplicado es el explícito de primer orden, esquema donador. Los datos adicionales necesarios son los ángulos de elevación del ducto y las longitudes correspondientes a los mismos.

Para aplicar el modelo propuesto a una geometría compleja, se consideró la longitud, las propiedades de los fluidos y del inhibidor de corrosión utilizados en un ducto del campo Ek-Balam de la RMNE de PEMEX, PEP. El gasto, la fracción de agua y la topografía son parámetros típicos de otras regiones petroleras del mundo. Los datos considerados son los mostrados en la Tabla 5.2 y en la figura (5.11)

Tabla 5.2 Datos de entrada utilizados en simulaciones para geometrías complejas

Longitud total (m)	4,608
Diámetro externo/interno (pg)	24 / 23
Densidad del aceite (API)	27
Densidad del agua (kg/m ³)	1000
Gasto (MBPD)	120
Fracción volumétrica inicial de agua	10
Número de celdas	200
Inhibidor AT-3045 Qinh (l/día)	30
Densidad inhibidor (kg/m ³)	1010
Peso molecular del inhibidor	90
Temperatura de flujo (°C)	64

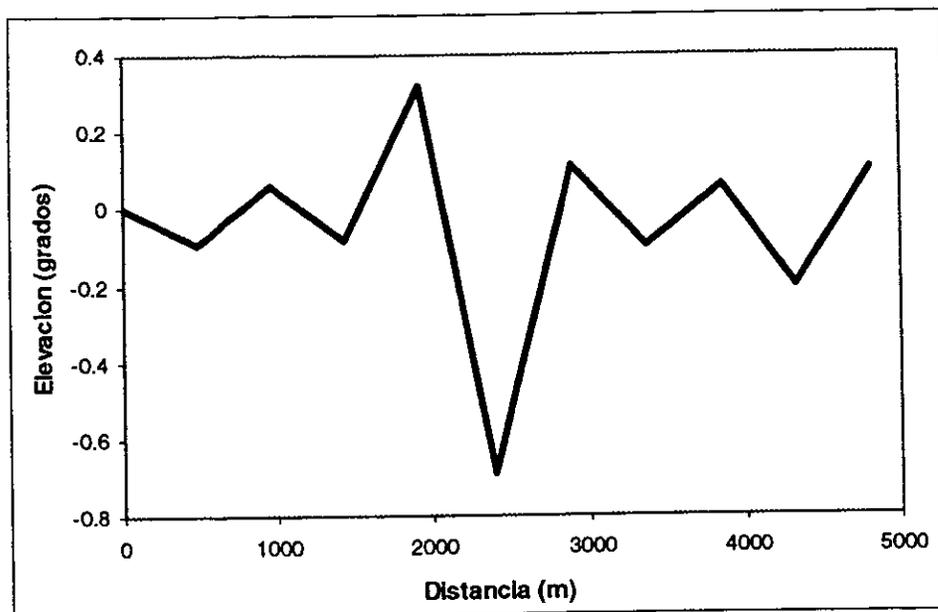


Figura 5.11 Topografía del ducto

Con los datos anteriormente señalados se calculó de distribución del inhibidor en cada sección del ducto, en condiciones transitorias y estacionarias.

La figura 5.12 muestra el comportamiento de la fracción volumétrica del agua. Se observa que la fracción volumétrica de la fase mas pesada aumenta en las secciones con inclinación negativa y disminuye en los tramos con ángulo positivo. El incremento o decremento de la fracción volumétrica está gobernada por la geometría, la gravedad y el deslizamiento entre fases.

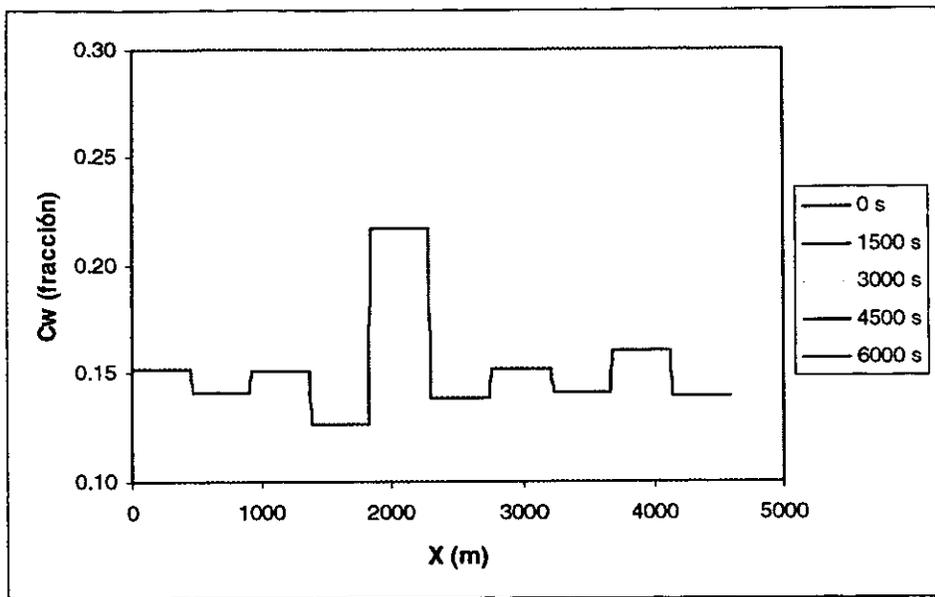


Figura 5.12 Fracción volumétrica del agua
Esquema donador

Las figuras 5.13 y 5.14 muestran el comportamiento de las velocidades de cada una de las fases agua y aceite en m/s, respectivamente. Se observa que la velocidad de la fase acuosa se incrementa en las secciones con ángulo positivo y decrece en las secciones con ángulo negativo por la tendencia a estancarse. Este fenómeno está gobernado por la gravedad, la topografía y el deslizamiento entre fases. Cuando la fase acuosa incrementa su velocidad mayor cantidad de aceite permanece en la sección del tubo, originando que la fracción volumétrica del agua disminuya.

En las figuras 5.15 y 5.16 se muestra el comportamiento de la concentración del inhibidor en el agua y en el aceite, respectivamente. Se consideró inyección a la fase acuosa con una partición de 2 y un coeficiente de transferencia de masa variable, ver capítulo 4. En las figuras se observa que el agua cede inhibidor al aceite hasta alcanzar el equilibrio que ocurre a una distancia de 3000 m y 4500 s con una concentración de 3.0 (ppm) aproximadamente. El aceite recibe inhibidor de la fase acuosa y alcanza el equilibrio a esta misma distancia y tiempo pero con una concentración de 1.3 (ppm).

El tener altas concentraciones de inhibidor en la fase oleosa, no beneficia al programa de inhibición de corrosión, debido a que ésta fase no es corrosiva. El conocimiento correcto de la partición entre fases permite diseñar adecuadamente la dosis, los puntos y el tipo de inhibidor a inyectarse en los ductos.

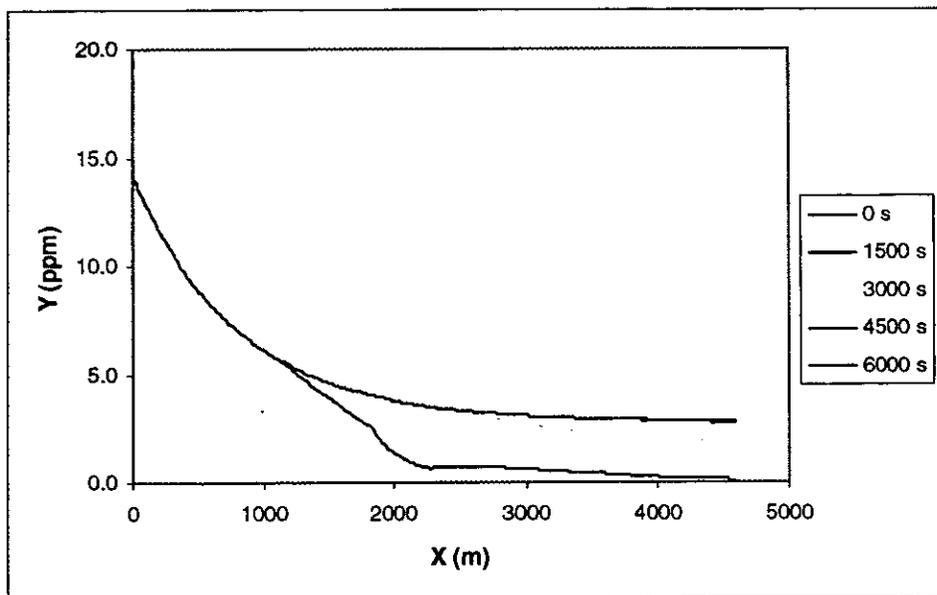


Figura 5.15 Concentración del inhibidor en agua, esquema donador

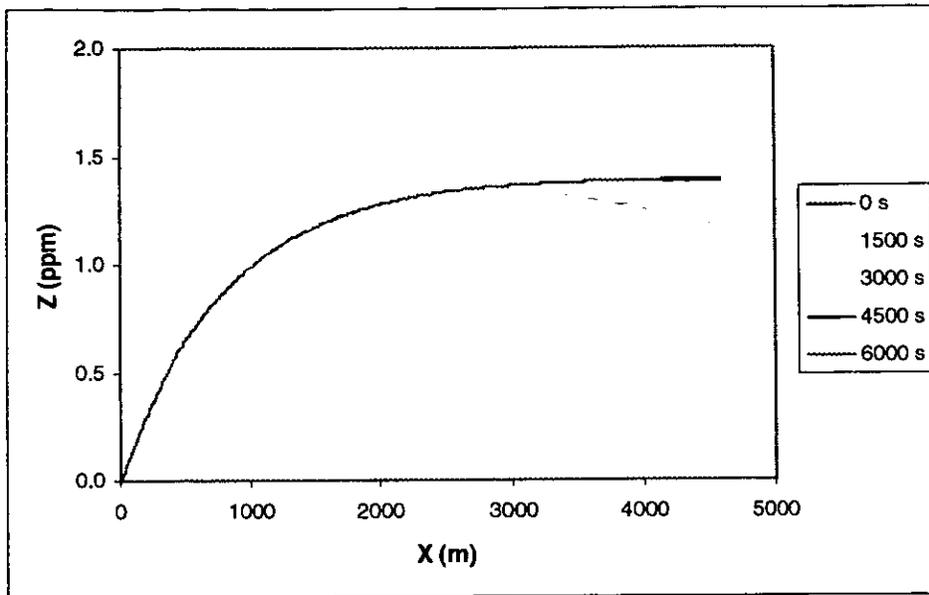


Figura 5.16 Concentración del inhibidor en aceite, esquema donador

5.3 Estudio de aplicación de esquemas numéricos de segundo orden

Con los mismos datos de la sección anterior, se calcularon la fracción volumétrica del agua, la velocidad y concentración de cada fase con base en esquemas numéricos de segundo orden de precisión (ver Capítulo 3). Los métodos considerados en este análisis son el esquema de Lax-Wendroff y el esquema de MacCormack.

5.3.1 Esquema de Lax-Wendroff

La figura 5.17 muestra el comportamiento de la fracción volumétrica del agua. El resultado es similar, en tendencia, al obtenido con el esquema donador. Sin embargo, el método introduce oscilaciones no físicas que conducen a errores en el cálculo.

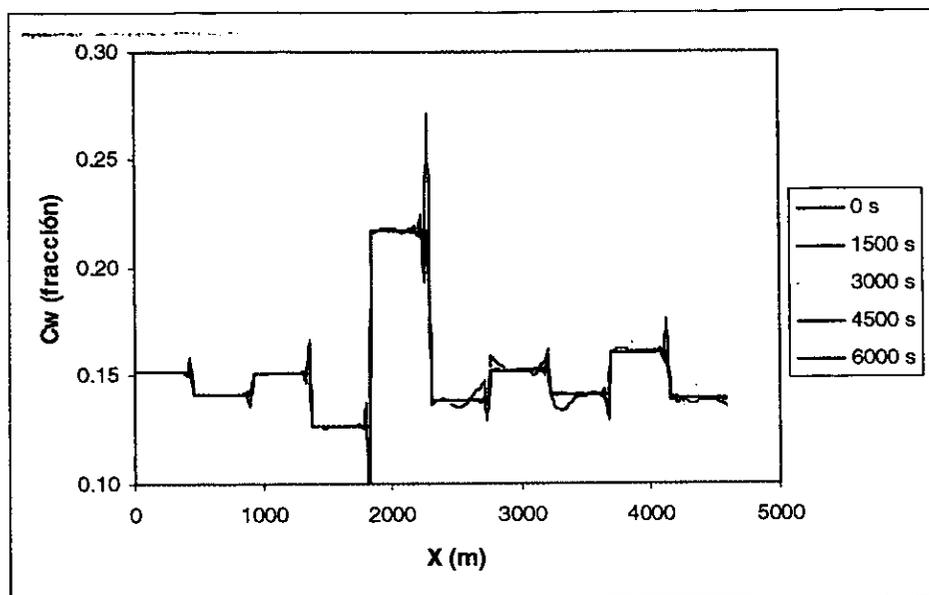


Figura 5.17 Fracción volumétrica del agua, esquema de Lax-Wendroff

Las figuras 5.18 y 5.19 muestran el comportamiento de las velocidades de cada una de las fases agua y aceite en m/s, respectivamente. Como en el caso anterior, se observan oscilaciones crecientes cuando existe cambio en la elevación del ducto. Las oscilaciones pueden ser suprimidas aplicando un operador de suavizamiento (ver Capítulo 3). Sin embargo, es necesario tener puntos de control en varias celdas de la malla de simulación para lograrlo.

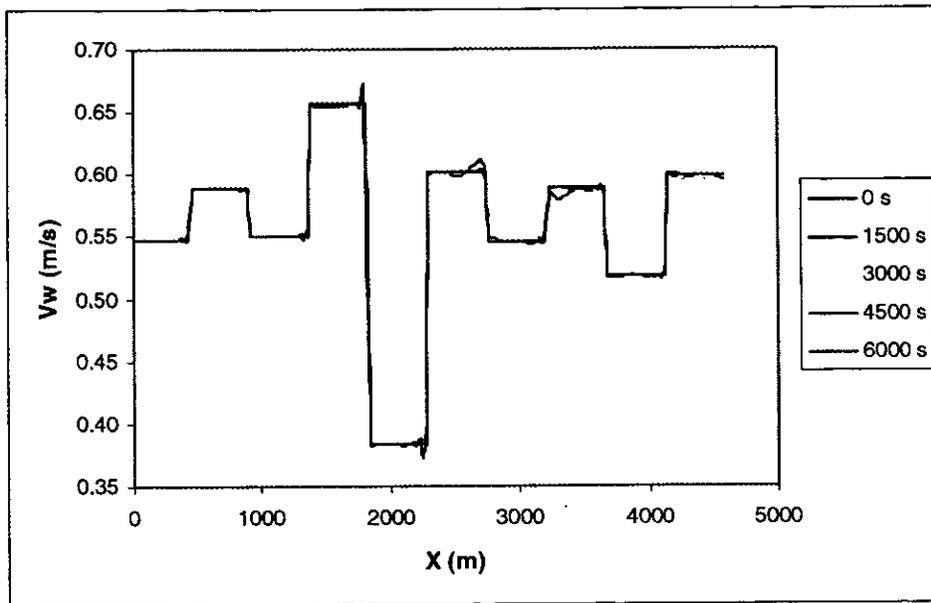


Figura 5.18 Velocidad del agua, esquema de Lax-Wendroff

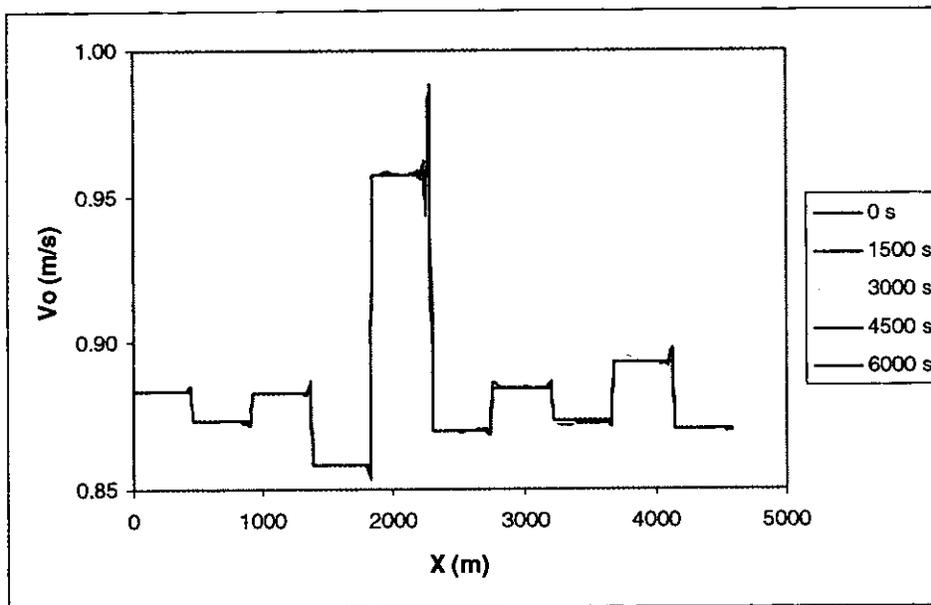


Figura 5.19 Velocidad del aceite, esquema de Lax-Wendroff

En las figuras 5.20 y 5.21 se muestra el comportamiento de la concentración del inhibidor en el agua y en el aceite, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores se presentan oscilaciones no físicas con las mismas características antes mencionadas.

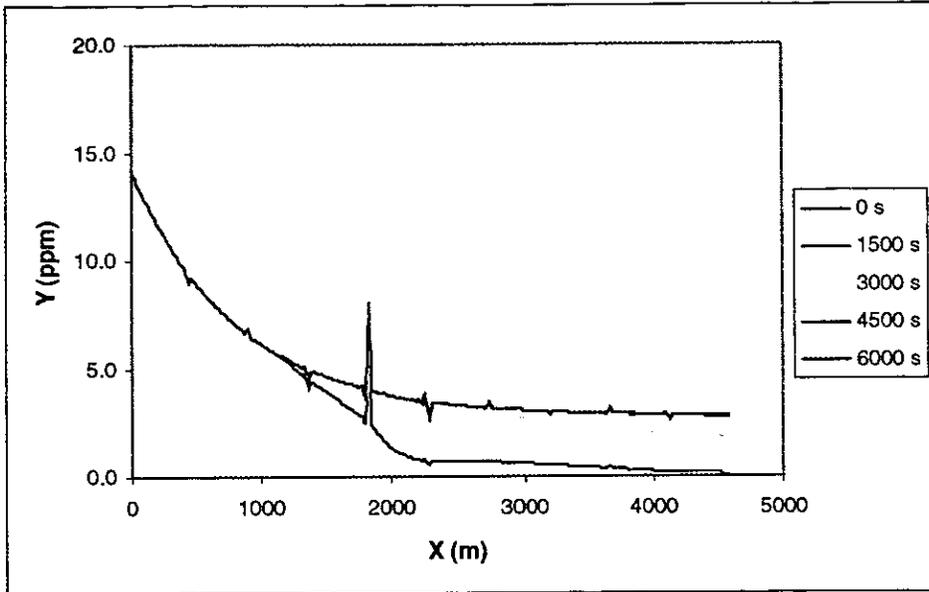


Figura 5.20 Concentración del inhibidor en agua, esquema de Lax-Wendroff

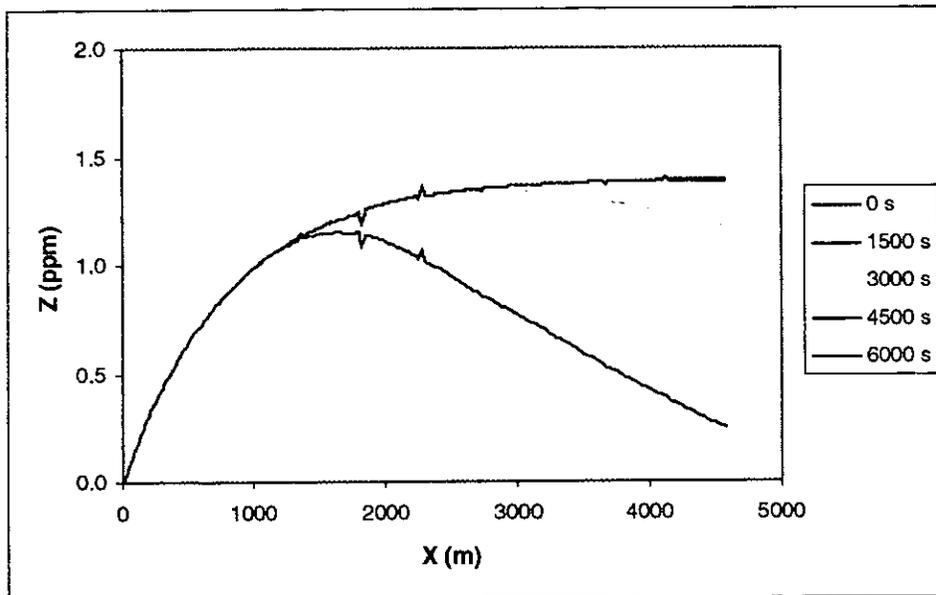


Figura 5.21 Concentración del inhibidor en aceite, esquema de Lax-Wendroff

5.3.2 Esquema de MacCormack

La figura 5.22 muestra el comportamiento de la fracción volumétrica del agua. El resultado es idéntico al obtenido con el esquema donador. El método no presenta oscilaciones no físicas a pesar de ser de segundo orden de precisión.

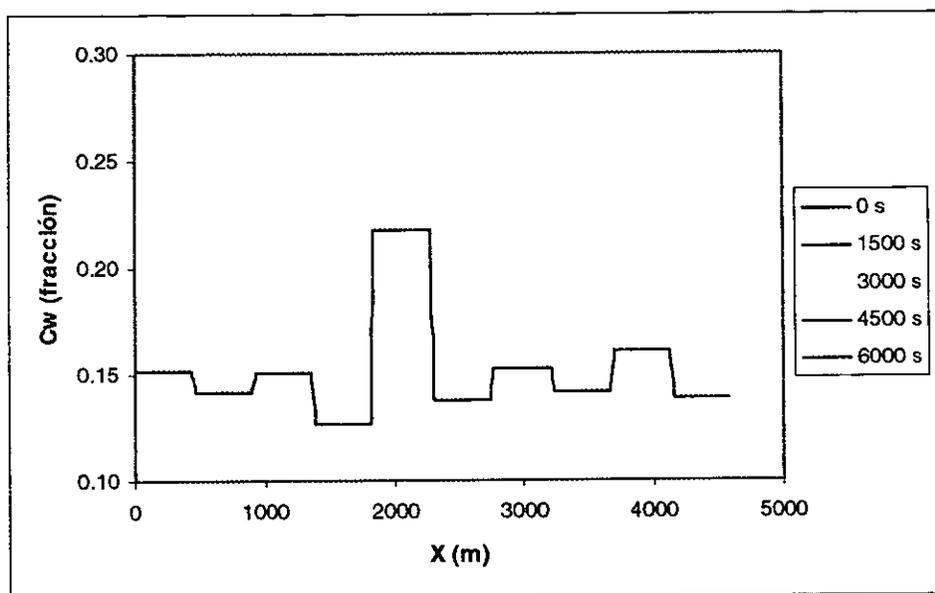


Figura 5.22 Fracción volumétrica del agua, esquema de MacCormack

Las figuras 5.23 y 5.24 muestran el comportamiento de las velocidades de cada una de las fases agua y aceite en m/s, respectivamente. Se observa una coincidencia total entre los cálculos efectuados con los esquemas donador de primer orden y MacCormack de segundo orden de precisión.

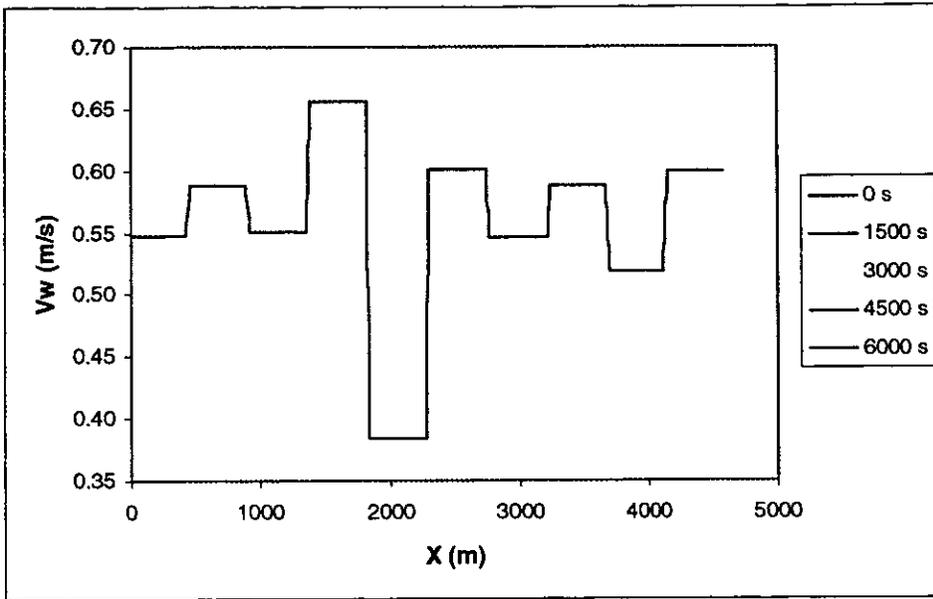


Figura 5.23 Velocidad del agua, esquema de MacCormack

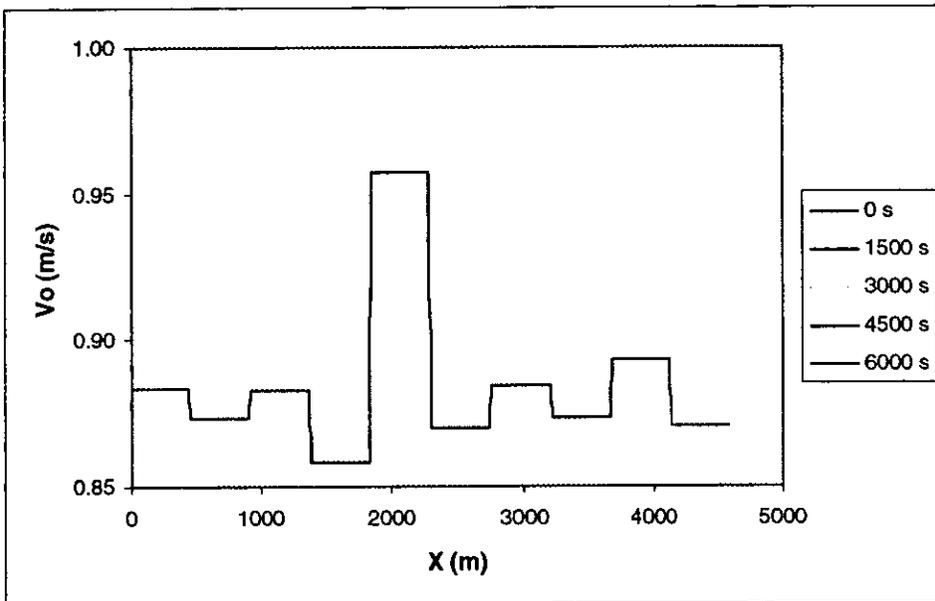


Figura 5.24 Velocidad del aceite, esquema de MacCormack

En las figuras 5.25 y 5.26 se presenta el cálculo de la concentración del inhibidor en el agua y en el aceite, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, esquema donador y MacCormack coinciden en la predicción.

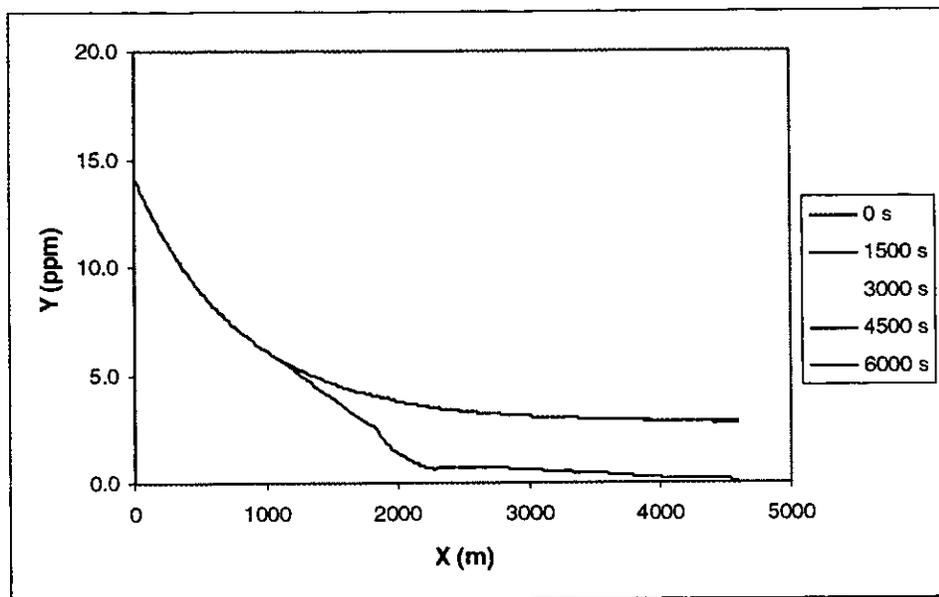


Figura 5.25 Concentración del inhibidor en agua, esquema de MacCormack

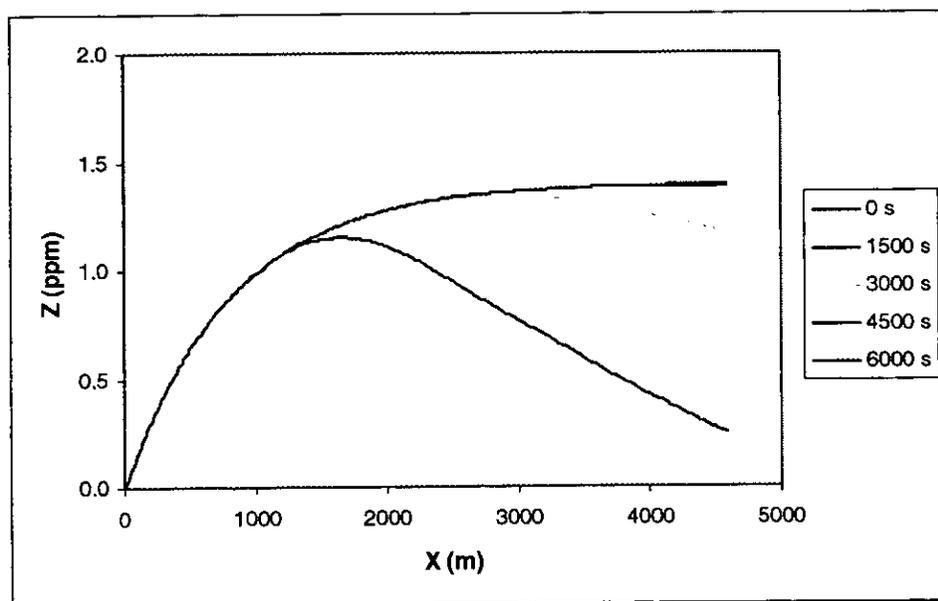


Figura 5.26 Concentración del inhibidor en aceite, esquema de MacCormack

El ejemplo aquí presentado demuestra que el esquema donador, diferencias finitas de primer orden, puede ser aplicado para el análisis del transporte de inhibidores de corrosión con excelentes resultados. Sin embargo, en algunos casos puede provocar dispersión numérica. Si ocurre, se recomienda utilizar el esquema de MacCormack. La búsqueda de métodos más precisos, de segundo orden, puede provocar oscilaciones no físicas, en particular para aplicaciones complejas y cuando ocurre transición del patrón de flujo o cambios en la topografía del ducto.

El esquema de MacCormack, derivado del de Lax-Wendroff, comprobó que para estas geometrías y rango de gastos, no se requiere tener un método numérico de grado mayor que uno para mejorar los resultados. Esto está respaldado por el teorema de Godunov (1959), que establece que para ecuaciones hiperbólicas (inviscidas), no existen métodos lineales no-oscilatorios de orden mayor que uno.

5.4 Validación del modelo y programa experimental

En la actualidad no existen datos experimentales de la concentración residual de inhibidor en cada una de las fases. La información que con que se cuenta es la proporcionada por “diablos instrumentados” o por “cupones de sacrificio”, que determinan la velocidad de pérdida de metal en mpy (milésimas de pulgada por año).

La validación del modelo propuesto requiere desarrollar un programa experimental que incluya:

1. Diseño del equipo de muestreo
2. Selección del fluido de prueba
3. Selección de los inhibidores de corrosión
4. Selección de la instalación adecuada (preferiblemente de ciclo abierto)
5. Metodología de determinación de la concentración residual del inhibidor en cada una de las fases
6. Diseño de la prueba de destrucción de inhibidor

Los datos obtenidos de estos experimentos podrían compararse con los resultados del modelo propuesto y permitirían el ajuste y validación del mismo. La aplicación generalizada del modelo, después de su validación, cambiará radicalmente la forma de diseñar los programas de inhibición de la corrosión y se tendrá un importante ahorro de recursos económicos por concepto de compra de químicos innecesarios o bien por la protección adecuada de los ductos.

El alcance de este trabajo no abarcó la etapa experimental por la complejidad del modelado y por las limitaciones de tiempo. Sin embargo, se considera que el seguimiento de este trabajo pudiera ser una excelente contribución como tesis de maestría con los beneficios a la industria anteriormente señalados.

CAPÍTULO 6

CLAUSURA

6.1 Resumen

Se desarrolló un modelo para simular el transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos. El modelo se estableció con base en la ecuación de conservación de masa, el término fuente de ésta ecuación se dividió en tres: inyección, partición y destrucción. Para la descripción hidrodinámica de flujo se adoptó el modelo desarrollado por Fairuzov (2000). Se realizó un programa de cómputo que combina los modelos antes mencionados y una librería para la determinación del patrón de flujo. Se emplearon tres esquemas numéricos para la solución de la ecuación diferencial: uno de primer y dos de segundo orden de precisión. Se desarrolló un método para predecir el coeficiente de transferencia de masa, basado en las correlaciones de Wilke (1949), Cussler (1984), el modelo de Hinze (1955) y Levich (1962), y la aplicación de la ley de Fick. Se simuló el transporte de un inhibidor de corrosión en una tubería que transporta una mezcla de agua y aceite, se estudiaron diferentes escenarios para optimizar la dosis del inhibidor, para definir el impacto que tiene el coeficiente de transferencia de masa y el efecto de partición en la

selección de un inhibidor de corrosión determinado y se estudió su efecto en regímenes de flujo disperso y segregado. Se aplicó el modelo a un caso real con geometría compleja. Se utilizó la metodología para el cálculo variable del coeficiente de transferencia de masa para flujo segregado.

6.2 Contribuciones

Las contribuciones del presente trabajo han sido en términos del modelado hidrodinámico de flujo y de inhibidores de corrosión en oleoductos.

Con respecto al modelo hidrodinámico, las principales contribuciones se pueden resumir en:

1. El estudio de aplicabilidad de métodos numéricos de segundo orden de precisión.
2. El estudio de flujo en líneas con geometrías complejas.

Con relación a aspectos de modelado de inhibidores de corrosión las principales contribuciones son:

1. El desarrollo de un modelo para la simulación transitoria del transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos.
2. Un método para predecir el coeficiente de difusión y de transferencia de masa para flujo estratificado y disperso.
3. El análisis de aplicabilidad de tres esquemas numéricos para la solución del problema del transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos.

La predicción de términos fuentes en el modelo desarrollado se basa en la predicción de la rapidez de inyección, transferencia de masa y destrucción del inhibidor. El método propuesto es aplicable tanto para flujo estratificado como para disperso.

6.3 Conclusiones

Las principales conclusiones de este trabajo son:

1. La hidrodinámica de flujo afecta el comportamiento del inhibidor de corrosión en oleoductos.
2. El transporte de inhibidor depende de la transferencia de masa interfacial.
3. La rapidez de transferencia de masa entre el inhibidor y las fases depende del patrón de flujo.
4. Los métodos numéricos de segundo orden de precisión pueden ser aplicados a casos simples, flujo en sistemas horizontales o verticales sin cambio del patrón de flujo. El cambio del patrón de flujo resulta en cambios bruscos de los parámetros de flujo, en particular en la velocidad de flujo que ocasiona inestabilidad numérica.
5. Los altos coeficientes de transferencia de masa, h_m , en la interfaz, pueden limitar el intervalo de integración Δt .

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto mejoran el entendimiento de los flujos transitorios de dos líquidos y del transporte de un inhibidor. La formulación propuesta puede ser utilizada como base para el modelado del transporte de inhibidores de corrosión o hidratos en tuberías que transportan dos líquidos inmiscibles. El diseño correcto del gasto de inhibidor de corrosión, del o los puntos de inyección y del tipo de inhibidor adecuado permitirán optimizar los trabajos de inhibición de la corrosión con las ventajas adicionales en el ahorro económico, la prevención de accidentes y la preservación del medio ambiente.

6.4 Recomendaciones para futuros trabajos

El objetivo de desarrollar un modelo para predecir el transporte de inhibidores de corrosión en oleoductos se ha logrado. Sin embargo, es necesario complementarlo con otros estudios. Las recomendaciones para trabajos futuros incluyen:

1. Obtener datos experimentales para validar el modelo hidrodinámico.
2. Obtener información sobre propiedades de los inhibidores de corrosión utilizados en la industria petrolera, en particular la partición en mezclas multicomponentes.
3. Obtener datos experimentales sobre la rapidez de degradación de los inhibidores de corrosión en fluidos estancados.

Además, el presente estudio permite dar recomendaciones prácticas para mejorar los programas de inhibición de la corrosión usados actualmente en la industria petrolera.

1. Monitorear, no solamente la entrada y salida del ducto, sino que también los puntos intermedios del mismo.
2. Para determinar la dosis de inhibidor óptima se recomienda utilizar el modelo desarrollado junto con datos experimentales obtenidos para condiciones reales. Los estudios de laboratorio que actualmente se usan, pueden servir como una estimación inicial de la dosis requerida.

REFERENCIAS

1. Angeli, P., y G. F. Hewitt, "Pressure Gradients in Horizontal Liquid-Liquid Flows," *Int. J. Multiphase Flow*, 24, 1183 (1998).
2. Asheim, H., y E. Grodal, "Holdup Propagation Predicted by steady-state drift flux models," *Int. J. of Multiphase Flow*, 24, 757 (1998).
3. Bendiksen, K., D. Malnes, R. Moe, y S. Nuland, "The Dynamic Two-Fluid Model OLGS: Theory and Application", *SPE Production Engineering*, 6, 171 (1991).
4. Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N., "Fenómenos de Transporte", Reverte, México, D. F., (1997)
5. Black, P. S., L. C. Daniels, N. N. Hoyle, y W. P. Jepson, "Studying Transient Multiphase Flow Using the Pipeline Analysis Code (PLAC)," *J. of Energy Resources Technology*, 112, 25 (1990).
6. Brauner, N. y Maron, D. M, "Stability Analysis of Stratified Liquid-Liquid Flow," *Int. J. Multiphase Flow*, 18, 103 (1992a).
7. Brauner, N. y Maron, D. M, "Flow Pattern Transitions in Two-Phase Liquid-Liquid Flow in Horizontal Tubes," *Int. J. Multiphase Flow*, 18, 123 (1992b).
8. Brauner, N. y D. M. Maron, "The Role of Interfacial Shear Modeling in Predicting Stability of Stratified Two-Phase Flow," *Chem. Eng. Sci.*, 48, 2867 (1993c).

9. Chaudhry, M. H., "Applied Hydraulic Transients," Van Nostrand Reinhold Company, (1979).
10. Cussler, J.J., "Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems," Cambridge University Press, New York, (1984)
11. Efirid, K. D., "Disturbed Flow and Flow Accelerated Corrosion in Oil and Gas Production", Transactions of the ASME, 120, 72-77 (1998)
12. Endean, H.J., "Detección y Control de Corrosión en Campos Petroleros," Champion Chemicals, Inc. Houston, Texas. 1989.
13. Erikckson, D., E. Buck, y J. Kolts, "Corrosion Inhibitor Transport in a Wet-Gas Pipeline," *Materials Performance*, 13, 49 (1993).
14. Fairuzov, Y.V., "Numerical Simulation of Transient Flow of Two Immiscible Liquids in Pipeline," *AIChE Journal*, (in press), (2000).
15. Fairuzov, Y.V., "Condiciones de operación y seguridad en instalaciones de producción," Apuntes de clase, semestre 1999-1 (1999).
16. Flores, J. G., C. Sarica, T. X. Chen, y J. P. Brill, "Investigation of Holdup and Pressure Drop Behavior for Oil-Water Flow in Vertical and Deviated Wells," *J. of Energy Resources Technology*, 120, 8 (1998).
17. Hinze, O. J., "Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes," *AIChE journal*, 3, 289-295 (1955)
18. <http://www.chemfinder.com> "Internet chemical elements properties"
19. Jackson, J. F., Liles, D. R., Ransom, V. H. y Ybarrondo, L. J., "LWR System Safety Analysis," *Nuclear Reactor Safety Heat Transfer*, Edited by Jones, O.C., Hemisphere, 415 (1981).
20. Levich, V. G., "Physicochemical Hydrodynamics," *Prentice-Hall, Inc., N.J.*, (1962)
21. Masella, J. M., Q. H. Tran, D. Ferre, y C. Pauchon, "Transient Simulation of Two-Phase Flow in Pipes," *Int. J. of Multiphase Flow*, 24, 739 (1998).
22. McMahon, A. J., S. Groves, "Corrosion Inhibitor Guidelines," British Petroleum Co. (1996).

23. Reibold, W. L., Reocreux, M., y Jones, O. C., "Blowdown Phase," *Nuclear Reactor Safety Heat Transfer*, Edited by Jones, O.C., Hemisphere, 415-478 (1981).
24. Ricca, P.M., "Ultrasonic Inspection Prompts of Chemical Inhibitor Program," *Oil & Gas J.*, April 22, 73 (1991).
25. Roache, P. J., "Fundamentals of Computational Fluid Dynamics," Hermosa Publishers, 1998.
26. Smart, J. S. y Pickthall, T., "Online System Developed for Measuring Internal Corrosion," *Pipe Line & Gas Industry*. 78, 3 (1995)
27. Taitel Y., y D. Barnea, "Simplified Transient Simulation of Two Phase Flow Using Quasi-Equilibrium Momentum Balances," *Int. J. Multiphase Flow*, 23, 493 (1997).
28. Trallero, J. L., "Oil-Water Flow Patterns in Horizontal Pipes," Ph.D. Dissertation, The University of Tulsa (1995).
29. Tyr, S.G., Glushko, I. D. y Medvedeva, N.V., "On Equations of Steel Dissolution in Presence of Acid Corrosion Inhibitors," *Zashchita Metallov*. 28, 263-268 (1992).
30. Wallis, G. B., "Review-Theoretical Models of Gas-Liquid Flows," *J. of Fluid Engineering*, 104, 279 (1982).
31. Wilke, C. R., "Chem. Eng. Prog.," 45, 218-224 (1949)
32. Xiao-Ci, Y., Hong, Z., Ming-Dao, L., "Quantum Chemical Study of the Inhibition properties of Pyridine and its Derivatives at an Aluminum Surface," *Corrosion Science*, 42, 645-653 (1999).
33. Zuber, N., y J. Findlay, "Average Volumetric Concentration in Two-Phase Flow Systems," *J. Heat Transfer*, Ser. C 87, 453 (1965).

ANEXO A

Subtérmino fuente por transferencia de masa y partición.

El termino fuente se puede expresar a través del producto de la velocidad másica por la densidad del área interfacial:

$$\Gamma = G_k a_i \quad (\text{A.1})$$

La densidad del área interfacial está definida como la relación entre el área interfacial entre el volumen del fluido:

$$a_i = \frac{A_i}{V} \quad (\text{A.2})$$

La velocidad másica se puede expresar como el producto de un coeficiente de transferencia de masa por la diferencia de concentraciones (interfaz-resto de la solución).

$$G_k = h_m (C_k - C_{k,i}) \quad (\text{A.3})$$

La partición entre las fases se puede determinar por la relación de las concentraciones en equilibrio del inhibidor en el agua y en el aceite respectivamente.

$$K = \frac{C_{wi}}{C_{oi}} \quad (\text{A.4})$$

Por conservación de masa la suma de los términos fuente en la fase acuosa y la oleosa es igual a cero (ver figura 4.3), por lo tanto:

$$\Gamma_w = -\Gamma_o \quad (\text{A.5})$$

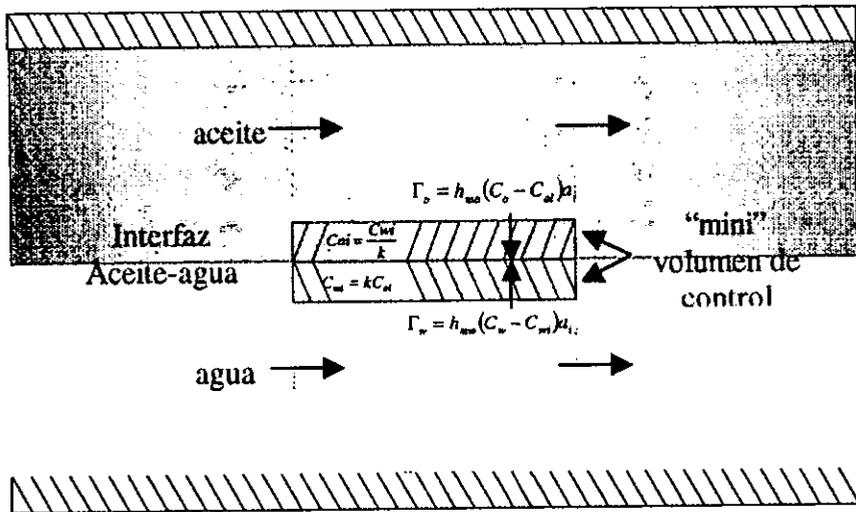


Figura A.1 Volumen de control en la interfaz aceite-agua

Sustituyendo la ecuación (A.3) en (A.1) para ambas fases queda:

$$\Gamma_w = h_{mw}(C_w - C_{wi})a_i \quad (\text{A.6})$$

$$\Gamma_o = h_{mo}(C_o - C_{oi})a_i \quad (\text{A.7})$$

Igualando ecuaciones (A.6) y (A.7) según la ec (A.5)

$$h_{mw}(C_w - C_{wi})a_i = -h_{mo}(C_o - C_{oi})a_i$$

Simplificando y substituyendo $C_{oi} = \frac{C_{wi}}{K}$

$$h_{mw}(C_w - C_{wi}) = -h_{mo}\left(C_o - \frac{C_{wi}}{K}\right)$$

$$h_{mw}C_w - h_{mw}C_{wi} = -h_{mo}C_o + \frac{h_{mo}C_{wi}}{K}$$

$$-h_{mw}C_{wi} - \frac{h_{mo}C_{wi}}{K} = -h_{mo}C_o - h_{mw}C_w$$

$$-C_{wi}\left(h_{mw} + \frac{h_{mo}}{K}\right) = -(h_{mo}C_o + h_{mw}C_w)$$

Despejando C_{wi} queda:

$$C_{wi} = \frac{h_{mo}C_o + h_{mw}C_w}{h_{mw} + \frac{h_{mo}}{K}} \quad (\text{A.8})$$

$$C_{wi} = \frac{Kh_{mo}C_o + Kh_{mw}C_w}{Kh_{mw} + h_{mo}} \quad (\text{A.9})$$

Substituyendo ecuación (A.9) en (A.6)

$$\Gamma_w = h_{mw}\left(C_w - \frac{Kh_{mo}C_o - Kh_{mw}C_w}{Kh_{mw} + h_{mo}}\right)a_i \quad (\text{A.10})$$

Desarrollando

$$\Gamma_w = \left(h_{mw}C_w - \frac{Kh_{mw}h_{mo}C_o - Kh_{mw}^2C_w}{Kh_{mw} + h_{mo}}\right)a_i$$

$$\Gamma_w = \left(\frac{C_wKh_{mw}^2 + C_w h_{mw}h_{mo} - Kh_{mw}h_{mo}C_o - Kh_{mw}^2C_w}{Kh_{mw} + h_{mo}}\right)a_i$$

Simplificando

$$\Gamma_w = \frac{h_{mw}h_{mo}}{Kh_{mw} + h_{mo}}(C_w - KC_o)a_i \quad (\text{A.11})$$

Tomando el límite cuando $h_{mo} \rightarrow \infty$, en la ecuación (A.11), lo cual implica que se tenga instantáneamente la concentración en equilibrio en la fase aceite:

$$\lim_{h_{mo} \rightarrow \infty} \frac{h_{mw} \frac{h_{mo}}{h_{mo}}}{K \frac{h_{mw}}{h_{mo}} + \frac{h_{mo}}{h_{mo}}} (C_w - KC_o) a_i$$

$$\Gamma_w = h_{mw} (C_w - KC_o) a_i \quad (A.12)$$

La ecuación (A.12) representa una simplificación del sub-término fuente en la fase acuosa debido al coeficiente de transferencia de masa y al fenómeno de partición entre fases .

Para generalizar el modelo es necesario conocer el coeficiente de transferencia de masa en la fase acuosa y oleosa, (ver Capítulo 4). El coeficiente de masa total está dado por:

$$h_{mt} = \frac{h_{mw} h_{mo}}{K h_{mw} + h_{mo}} \quad (A.13)$$

por lo que:

$$\Gamma_w = h_{mt} (C_w - KC_o) a_i \quad (A.14)$$

y

$$\Gamma_o = -h_{mt} (C_w - KC_o) a_i \quad (A.15)$$

Las ecuaciones (A.14) y (A.15) representan de manera rigurosa el sub-término fuente por transferencia de masa y partición.