

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL CRECIMIENTO DE GOTA DE
HIDROCARBUROS CONDENSADOS EN EL GAS NATURAL

SILVIA DANIELA TORRES CARVAJAL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2016

SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL CRECIMIENTO DE GOTA DE
HIDROCARBUROS CONDENSADOS EN EL GAS NATURAL

SILVIA DANIELA TORRES CARVAJAL

Trabajo de grado presentada como requisito para optar el título de
Ingeniera Química

Director

Arlex Chaves Guerrero
Ingeniero Químico, PhD

Co-director

Jose Augusto Fuentes
Ingeniero Mecánico
Corporación de Desarrollo Tecnológico de Gas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Hace unos años decidí comenzar esta nueva etapa de mi vida, y ahora que está culminando quiero dar mis más sinceros agradecimientos a:

DIOS, por ser parte del día a día, que siempre me da fortaleza para seguir adelante y guía mi camino para llenarme de aprendizajes, experiencia y sobre todo felicidad.

MIS PADRES, por ser el motor de mi vida, mi fuente de inspiración, mi apoyo incondicional durante todos estos años de estudio y lo más importante, ser parte de mi vida y mis más grandes aventuras.

MIS ABUELOS, a los que comparten conmigo cada día de mi vida, y a los que desde el cielo me guían y me cuidan.

Profesor ARLEX, por la confianza que deposito en mí durante toda mi carrera, su apoyo y dedicación. A demás, de todo el gran conocimiento que me brindó durante estos años.

JOSE FUENTES, por la confianza que deposito en mí para el desarrollo del proyecto y todo el conocimiento que como profesional del CDT me brindó durante estos meses de trabajo.

A MIS COMPAÑEROS DEL CDT, muchas gracias por hacer de estos últimos meses un gran aprendizaje. Ahora no seremos compañeros, seremos amigos de vida, fue una gran experiencia compartir con ustedes y muchas gracias por la ayuda y el apoyo que me brindaban a diario. Mucho éxito en su vida profesional y quizá nos encontremos de nuevo en el camino.

“Saber y saberlo demostrar es valer dos veces” Baltasar Gracián

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 Supersaturación.....	20
2.2 Modelo de Young.....	22
2.3 Modelo de Gyamarthy	27
2.4 Cálculo de variables de entrada requeridas en el desarrollo de los modelos de crecimiento de gota.	29
3. METODOLOGÍA	31
3.1 ETAPA 1: ECUACIONES DE ESTADO.....	32
3.1.1 Selección de la ecuación de estado	32
3.1.2 Selección de ecuaciones para el cálculo de las propiedades macroscópicas	33
3.2. ETAPA 2: SUPERSATURACIÓN.	33
3.2.1 Factor de ensanchamiento	33
3.2.2 Componentes potencialmente condensables.....	34
3.3.1 Número de Knudsen.....	35
3.3.2 El cálculo de la tensión superficial.....	36
3.3.3 Solución de los modelos matemáticos	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
4.1 ANÁLISIS DE CRECIMIENTO DE GOTA	39
4.2 VARIACIÓN DEL RADIO MÁXIMO DE GOTA ($R_{dm\acute{a}x}$)	41
4.2.1 Evaluación cualitativa de influencia de variables independientes en el radio de la gota – Análisis gráfico.....	41

4.2.2 Evaluación cualitativa de influencia de variables independientes en el radio de la gota – Análisis estadístico.	43
5. CONCLUSIONES	46
6. RECOMENDACIONES.....	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXOS.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cromatografía del gas natural.....	38
Tabla 2. Parámetros empleados en la evaluación de influencia.	44
Tabla 3. Resultados de la combinación factorial $R_{d\text{máx}}$ [m]	44
Tabla 4. Resultados del análisis de influencia	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética a nivel mundial y nacional.	14
Figura 2. Proceso de condensación de hidrocarburos.....	19
Figura 3. Esquema modelo de crecimiento de gota propuesto por Young.	23
Figura 4. Etapas Metodológicas.....	31
Figura 5. Régimen de desarrollo de Knudsen.....	35
Figura 6. Diagrama de fases P-T.....	38
Figura 7. Número de Knudsen versus. Presión a temperatura constante.....	39
Figura 8. Comparación de modelos de crecimiento a diferentes condiciones de operación.	40
Figura 9. Crecimiento de gota. $T=300\text{ K}$ y $P=6000\text{ kPa}$	41
Figura 10. Relación entre $R_{d\text{máx}}$ y Presión a temperatura constante.....	42
Figura 11. Relación entre $R_{d\text{máx}}$ Versus. Temperatura. Presión constante	43
Figura 12. Combinación factorial de los parámetros para la evaluación de la influencia en el crecimiento de gota.....	44

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Desarrollo de balances fenomenológicos del modelo de Young.....	52
ANEXO B. Desarrollo de balances fenomenológicos del modelo de Gyamarthy...	59
ANEXO C. Distribución de velocidad.....	62
ANEXO D. Propiedades termodinámicas de la mezcla.....	64
ANEXO E. Ecuación de estado SRK para mezclas multicomponentes.....	68
ANEXO F. Diagramas de flujo del modelo matemático.....	70
ANEXO G. Interfaz gráfica MATLAB.....	73

LISTA DE SIMBOLOS

T_m	Temperatura media	\dot{M}	Flujo másico
P	Presión del sistema	\dot{E}	Flujo de energía
T	Temperatura del sistema	ρ_m	Densidad a T_m
p^{sat}	Presión de saturación	D_m	Difusividad a T_m
f_e	Factor de ensanchamiento	$C_{p,v}$	Capacidad calorífica del vapor
φ_v	Coefficiente de fugacidad vapor	$C_{p,g}$	Capacidad calorífica del gas
φ_v^{eq}	Coefficiente de fugacidad en equilibrio	T_i	Temperatura de la interfase
k_m	Coefficiente de conductividad térmica	T_d	Temperatura de la gota
α_{con}	Probabilidad de condensación	α_{ev}	Probabilidad de evaporación
ρ_{vs}	Densidad del vapor saturado	ρ_{vi}	Densidad del vapor en la interfase
R	Constante universal de los gases ideales	R_v	Constante específica del vapor
R_g	Constante específica del gas	σ	Tensión superficial
z	Fracción de vapor en equilibrio	ρ_l	Densidad del líquido
h_{vs}	Entalpía del vapor saturado	L	Calor latente de condensación
V^l	Volumen del líquido	K_B	Constante de Boltzman

RESUMEN

TITULO: SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL CRECIMIENTO DE GOTA DE HIDROCARBUROS CONDENSADOS EN EL GAS NATURAL *

AUTOR: SILVIA DANIELA TORRES CARVAJAL.**

PALABRAS CLAVE: GAS NATURAL, HIDROCARBUROS, CRECIMIENTO DE GOTA, CONDENSADOS, SIMULACIÓN NUMÉRICA.

Dentro de la red de distribución y producción de gas natural es importante el cumplimiento de parámetros de calidad de gas normativos de la industria Colombiana. Uno de los más importantes es el punto de rocío de hidrocarburos, controlado principalmente mediante la separación de los hidrocarburos pesados presentes en el gas. En la última década han surgido diversas tecnologías de separación gas/líquido que operan a altas presiones con el fin de disminuir el costo asociado con la compresión requerida en procesos convencionales (Expansión de gas con válvulas Joule-Thomson), así como también obtener un mayor rendimiento en los procesos de separación. Sin embargo para generar un uso adecuado de estas tecnologías se requiere un amplio conocimiento de fenómenos de condensación de cadenas de hidrocarburos, y herramientas que permitan la predicción de dicho fenómeno mejorando estos procesos. El diámetro de la gota es uno de los datos claves dentro del modelo de separación a alta presión, por lo tanto para la predicción de este parámetro se requiere realizar un estudio de los modelos de crecimiento de gotas condensadas en la corriente de entrada al separador, con el fin de optimizar la eficiencia del proceso. Por esto se realizó una simulación numérica para la obtención de este parámetro a partir de modelos teóricos de crecimiento de gota a partir de suposiciones fenomenológicas. Al realizar el cálculo de la tasa de crecimiento a partir de un gas natural producido en Colombia, se observó que el modelo planteado representaba satisfactoriamente el crecimiento del diámetro de gota de condensados y se determinó que la presión del sistema es el parámetro que tiene una mayor influencia en el diámetro de gota máximo obtenido en el cálculo del crecimiento. Creando finalmente una ruta de entendimiento, interpretación e investigación acerca de este fenómeno poco estudiado en Colombia.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de ingenierías físico-Químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Arlex Chaves. Ingeniero Químico,PhD.

ABSTRACT

TITLE: NUMERICAL SIMULATION OF CONDENSED HYDROCARBONS DROPLET GROWTH IN NATURAL GAS*

AUTHOR: SILVIA DANIELA TORRES CARVAJAL.**

KEYWORDS: NATURAL GAS, HYDROCARBONS, DROPLET GROWTH, CONDENSATE, NUMERICAL SIMULATION.

Within distribution and production grid of natural gas, is important the fulfillment of certain Colombian industry regulatory requirements of the corresponding to the gas quality parameters. One of the most important requirement is the hydrocarbons dew point, which is mainly regulated through the separation systems of heavy hydrocarbons presents in natural gas. To improve the efficiency and the process operating cost, was proposed the gas/liquid high pressure separators use. In the last decade has been developed different gas/liquid separation technologies operating at high pressure with the purpose of decrease the cost of the compression required in the conventional process (gas expansion with Joule-Thomson valves), as well as improve the efficiency in this process. However to generate a correct use of the technologies is necessary an extensive knowledge of hydrocarbons condensation phenomena, and tools that allow their prediction to enhance this process. The droplet diameter is one of the key dates in the high-pressure separation models, so for predict this parameter is necessary a droplet growth model study on the separator's inlet flow, to improve the process efficiency. Therefore in the project a numerical simulation to obtain this parameter from theoretical models of growth drop from phenomenological assumptions was performed. In the droplet growth rate simulation from a natural gas produced in Colombia, was observed that the model proposed represented successfully the condensate droplet growth diameter. Also was determinate that the system pressure is the parameter that has a major influence in the calculation of maximum droplet diameter obtained in the growth rate. Finally created a knowledge path, interpretation and investigation about these phenomena, less studied in Colombia.

* Bachelor Thesis.

** Facultad de ingenierías físico-Químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Arlex Chaves. Ingeniero Químico,PhD.

INTRODUCCIÓN

Durante la última década, la industria del petróleo y gas ha tomado un rol fundamental para el sector productivo y la economía mundial, debido a la gran dependencia que tienen de esta las diversas cadenas de producción de bienes de consumo y energía. De acuerdo con un informe de la British Petroleum [1], el consumo de energía global en el 2014 obtuvo un aumento del 0.4%, como consecuencia de la recuperación de las economías de los países desarrollados, como en el caso de E.U.A (2.9% a -2.8%). En la Figura 1 se puede observar que la demanda en el consumo de petróleo sigue siendo la de mayor porcentaje (con una contribución del 33% del total de las fuentes), a pesar que su producción esté en disminución debido a la constante evolución en la explotación de shale-gas y el aprovechamiento de gas natural en el sector de transporte e industrial, un ejemplo es E.U.A. donde el consumo de petróleo disminuyó 36% en el 2013.

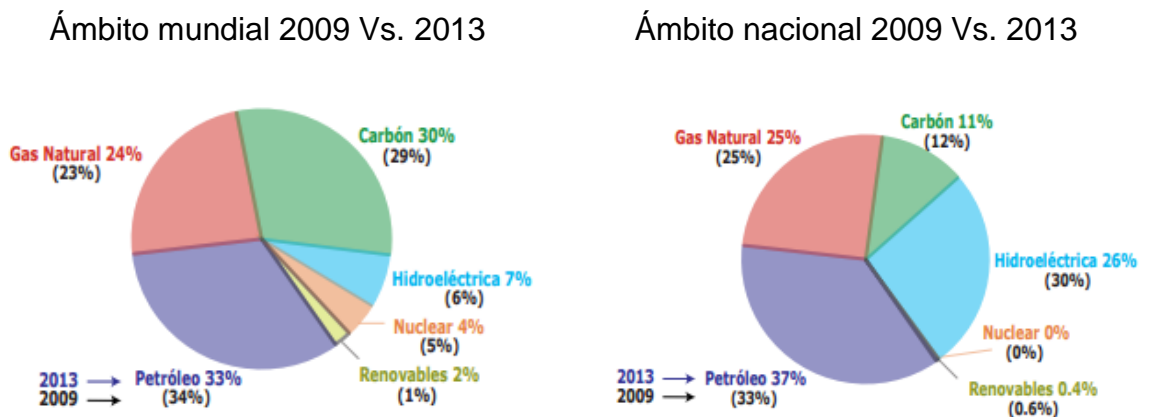


Figura 1. Matriz energética a nivel mundial y nacional.

Fuente: Cálculos Anif con base en BP-Statistical Review of World Energy 2014

El carbón corresponde a la segunda fuente energética más representativa a nivel mundial, con 30% en consumo total, y como tercera fuente energética se encuentra el gas natural, cuya participación llegó al 24% dentro del total de fuente en el 2013 (vs. 23% en 2009). Los países con mayor consumo de esta fuente energética son los E.U.A y el medio oriente. Mientras que en Europa se han registrado contracciones del -1.1% anual, debido a temores por posibles daños ambientales

que puede causar el fracking en las fuentes de agua y las deficiencias en la infraestructura del transporte y almacenamiento de gas líquido [32]. Así, los combustibles fósiles continúan contribuyendo en el 87% de la matriz energética mundial.

A diferencia de lo que ha ocurrido en el ámbito internacional, en Colombia el consumo de petróleo obtuvo un incremento representando el 37% de la matriz energética en 2013 como se evidencia en la Figura 1. Esto se debe al creciente uso de sus derivados en el sector de transporte, principalmente Diésel, a pesar de la integración de nuevos combustibles fósiles como el Gas Natural Vehicular. Con respecto al gas natural, este contribuye en un 25% al total de fuentes energéticas, gracias a: 1) al incremento de su demanda en promedio de 7.4% entre 2009-2013; 2) la gran inversión de recursos del gobierno en exploración y explotación de diversas fuentes no convencionales (metano obtenido de “camas de carbón” y la recuperación de pozos que contienen mezcla de gas natural e hidrocarburos líquidos denominados campos menores); 3) sus ventajas dentro del ámbito ambiental y económico; y 4) el aumento de la participación de la energía térmica al interior de la generación de casi el 10% al 24% entre 2005-2013, como parte de la estrategia de diversificación de las fuentes de energía eléctrica.

Sin embargo, uno de los problemas que ha surgido referente al desarrollo de fuentes energéticas alternativas (de gas natural), es que poseen considerables diferencias en cuanto a su composición con respecto al gas natural actualmente comercializado. Marcogaz [23] describe en sus estudios que la entrega sin precaución de gases de otras fuentes especialmente los no convencionales o los provenientes de campos menores en las redes de distribución y transporte, pueden ocasionar problemas técnicos y operativos (corrosión, rendimiento de aplicación y seguridad), así como también alteraciones en la salud de los consumidores (debido a la presencia de algunos componentes como compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, microorganismos, altos puntos de rocío de hidrocarburos, entre otros).

No obstante estas fuentes de gas no convencionales representan una gran alternativa de cambio en la fuente de producción de gas natural, lo cual conllevaría a la necesidad de implementar nuevos procesos que permitan realizar controles estrictos de los contaminantes y la calidad del gas natural final que será distribuido.

En Colombia los parámetros de calidad del gas natural se encuentran establecidos en la resolución de la CREG Número 071 de 1999 [12] (Reglamento único de transporte RUT); específicamente para el punto de rocío de hidrocarburos (PRHC), poder calorífico del gas, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, contenido de vapor de agua, sulfuro de hidrógeno y azufre total. Con el fin de cumplir con los parámetros requeridos los productores adecuan sus plantas de procesamiento para lograr disminuir la presencia de contaminantes dentro de las corrientes de gas por debajo de los límites establecidos por el RUT, siendo el PRHC uno de los parámetros más importantes por su afectación en la tubería, y el más complejo de controlar en la entrega del gas dentro de la cadena de producción (productor-transportador). El valor máximo permitido de PRHC en Colombia es de 7°C (45°F), el cual es regulado industrialmente mediante la separación de hidrocarburos pesados¹ del gas natural, principalmente por procesos de enfriamiento (típicamente expandiendo el gas) para condensación y posterior separación por gravedad (separadores gas/líquido). Sin embargo, este procedimiento tiene un alto costo debido al alto consumo energético requerido en la etapa posterior de re-compresión del gas para el transporte por tuberías. Como propuesta al mejoramiento de estos procesos de separación, se podría implementar un separador gas/líquido a alta presión teniendo en cuenta ciertas limitantes presentadas por Brigadeu [5] como lo son:

- *Baja eficiencia en las técnicas de separación* que afectan la operación de equipos de tratamiento de gas y generan incumplimiento de los estándares de calidad de gas y fallas en los compresores de gas produciendo altos costo de operación.

¹ Cadenas de hidrocarburos mayores a hexano (gas natural)

- *Dificultad de lograr una separación gas/líquido a alta presión*, debido a que la cantidad de líquido arrastrado (en forma de pequeñas gotas) es mayor que a bajas presiones. La causa principal de este arrastre es la disminución de la tensión superficial [10] y la disminución de la relación de densidad gas/líquido con la presión, generando la desintegración de capas de líquido que fluye a lo largo de las paredes produciendo un alto contenido de pequeñas gotas con bajas velocidades de transporte.
- *Reglas de diseño y de cálculos de eficiencia para los separadores*, provienen principalmente de desarrollos empíricos a partir de datos experimentales a presiones de orden de 1 bar y utilizando como fluidos de estudio aire y agua. Por lo tanto, los diseños basados en estas reglas pueden ser ineficientes y los cálculos de rendimientos inexactos en separadores a alta presión con fluidos reales como el gas natural.

Con el fin de superar estas limitaciones, diferentes centros de investigación como el *Departamento de Energía y de Ingeniería de Procesos de la Universidad Tecnológica de Ciencia y Tecnología* y el *Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad Tecnológica de Eindhoven* en los Países Bajos, han planteado nuevas investigaciones con el objetivo de mejorar los sistemas de separación, mediante estudios enfocados al desarrollo de tecnologías de bajo costo, y principalmente algoritmos de cálculo que permitan predecir con mayor exactitud las eficiencias de separación para mitigar errores en la toma de decisiones. Estos algoritmos cambian modelos matemáticos empíricos por modelos teóricos integrando un análisis a nivel de meso-escala (10nm - 10 μ m) de los principales fenómenos que se presentan en los procesos de separación. Como resultado obtuvieron modelos matemáticos finales que han generado resultados favorables para la industria del petróleo y gas en Noruega y Holanda.

Brigadeu [5] afirma que uno de los parámetros más importantes dentro del cálculo de eficiencia de los separadores es el diámetro de las gotas de condensado (principalmente en separadores de alta presión), el cual está influenciado por

diversos fenómenos como la coalescencia¹, y la ruptura y salpicaduras que generan gotas secundarias. Sin embargo, muchos de los modelos ya desarrollados implementan en sus procesos de simulación, diseño y cálculo de eficiencia, un diámetro de gotas de condensado obtenido a partir de tablas empíricas desarrolladas con pruebas de mezclas de aire y agua a presiones cercanas a un (1) bar [5], diferente al sistema en estudio (mezcla de hidrocarburos a presiones entre 20 y 50 bar), lo que genera desviaciones en la estimación de este parámetro. Por lo tanto algunos autores proponen incluir modelos de estimación adecuados para la obtención del diámetro de las gotas de condensados, mejorando el cálculo de eficiencia dentro de los algoritmos de separadores gas/líquido a alta presión.

Debido a la poca investigación que se ha realizado en Colombia sobre el tema, y con el fin de generar una ruta de entendimiento, análisis e interpretación de los fenómenos presentes en este sistema, se plantea como objetivo principal de este Trabajo de Grado, realizar una simulación numérica que permita obtener el tamaño de gota de los hidrocarburos condensados en corrientes de gas natural colombiano a presiones de operación en el transporte a partir de modelos teóricos de crecimiento de gota.

Para dar cumplimiento a lo propuesto se inició con un estudio y selección de los modelos termodinámicos más adecuados para predecir las propiedades termodinámicas de gas natural, así como un análisis de los fenómenos de transporte que gobiernan el comportamiento del crecimiento de gota a partir de la condensación de una mezcla multicomponente de gases. A demás de la interpretación de los modelos teóricos de crecimiento de gota, estos fueron implementados mediante algoritmos de simulación numérica, en un software de programación de lenguaje técnico (MATLAB) a partir de códigos matemáticos de solución.

¹ Propiedad de los líquidos que permite a partir de la unión de gotas pequeñas formar una mayor.

2. MARCO TEÓRICO

Para realizar el estudio del crecimiento de gota de los hidrocarburos potencialmente condensables en el transporte y procesamiento de gas natural, es importante conocer los fenómenos que se presentan en este tipo de sistemas, así como también las ecuaciones correspondientes necesarias para el cálculo de las propiedades de la mezcla. Por lo tanto a continuación se describen cada uno de los modelos de crecimiento de gota estudiados y los parámetros requeridos para su desarrollo.

De acuerdo con Muijten *et al.*, [22] cuando el gas natural es expandido y enfriado, puede ocurrir la formación de una gota microscópica. Para que se presente este fenómeno es necesario que el gas se encuentre en estado supersaturado (o de sobresaturación), es decir, que exista un componente en la mezcla gaseosa que contiene más moléculas por unidad de volumen de lo que es posible en el estado de equilibrio. Si este estado se mantiene durante un período de tiempo suficiente y el componente menos volátil está disponible para formar gotas estables, se presenta un proceso denominado nucleación, el cual consiste en la aglomeración de una cantidad pequeña de moléculas denominadas “clúster” Figura 2. Posteriormente las gotas continuarán teniendo un proceso de **crecimiento (fenómeno objeto de estudio)** hasta que finalmente se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

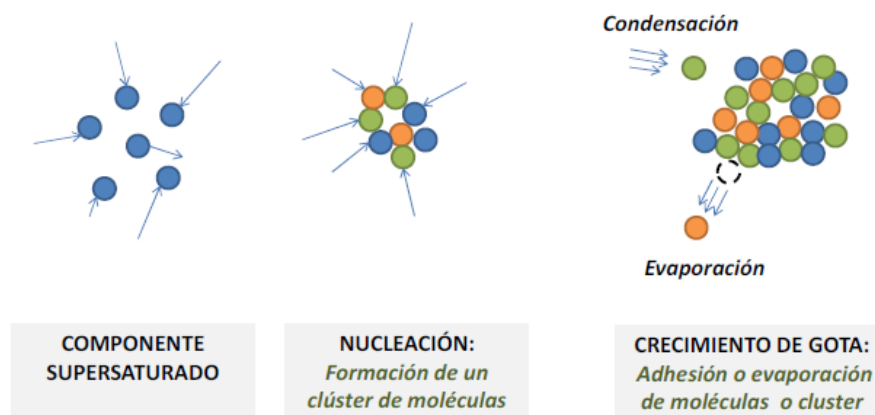


Figura 2. Proceso de condensación de hidrocarburos

Para realizar un análisis del proceso de crecimiento de gota, se requiere conocer y entender de manera general, los procesos de nucleación y supersaturación que se presenta en el gas, por lo tanto a continuación se describe teóricamente estos fenómenos así como las ecuaciones necesarias para su cálculo dentro de los algoritmos de simulación.

2.1 Supersaturación

Según Kalimanov [36], la nucleación implica la formación de clúster estables² de una población de moléculas de vapor en estado sobresaturado. Durante este proceso, las agrupaciones moleculares de todos los tamaños se están aglomerando y evaporando continuamente; en el caso de los clúster se requiere de un radio crítico mínimo ($R_{crit,min}$) para que estos continúen existiendo en el siguiente instante de tiempo para formar el núcleo y posteriormente se presente un crecimiento del tamaño de la gota, el cual consiste en la evolución de los clúster mediante la adición de nuevas moléculas, generando un aumento en el diámetro hasta alcanzar un tamaño macroscópico.

Un vapor coexistiendo en equilibrio con su propio líquido, ejercerá una presión de vapor P_v determinada únicamente por la temperatura del sistema, $P_v = P_{sat}(T)$. Donde P_{sat} representa la presión de saturación de cada uno de los componentes de la mezcla evaluado a una temperatura T . Sin embargo, si la temperatura disminuye (manteniendo P_v aproximadamente constante), el vapor contendrá en ese instante más moléculas por unidad de volumen de lo que es posible en el nuevo estado de equilibrio a la temperatura T , y por lo tanto se considera como sobresaturado o un vapor en estado de ***supersaturación***.

² Los clúster estables están definidos como la aglomeración final de moléculas de vapor en estado sobresaturado cuando alcanzan un estado de equilibrio termodinámico y su probabilidad de evaporarse es muy baja.

El nivel de sobresaturación se caracteriza por la diferencia de potencial químico (μ) entre el estado de no equilibrio existente y el equilibrio correspondiente. Para el caso de supersaturación a altas presiones se puede definir como:

$$S = \text{Exp} \left[\frac{\mu^v(p, T, y_v) - \mu^v(p, T, y_v^{eq})}{k_B T} \right] \quad (1)$$

En esta expresión, y_v denota la fracción inicial de vapor presente en la mezcla, que difiere de su valor de equilibrio y_v^{eq} y k_B es la constante de Boltzman.

Introduciendo el coeficiente de ensanchamiento (f_e) presentado en la ecuación (37), el cual representa la no idealidad de la mezcla y teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio la ecuación de supersaturación para una mezcla de gas natural puede ser rescrita como:

$$S = \frac{\varphi_v y_v p}{\varphi_v^{eq} y_v^{eq} p} = \frac{y_v p}{p^{sat}} \frac{1}{f_e} \frac{\varphi_v}{\varphi_v^{eq}} \quad (2)$$

Donde se puede determinar que S es proporcional a la razón entre la fugacidad real y la del estado de equilibrio. Los coeficientes de fugacidad φ_v y φ_v^{eq} , representan las fuerzas intermoleculares que experimenta el vapor con su alrededores y generalmente a altas presiones son menores a uno. Sin embargo, si las fracciones de vapor en el estado de supersaturación y de equilibrio son muy pequeñas ($y_v^{eq} \approx 0$ y $y_v \approx 0$), los coeficientes de fugacidad se pueden aproximar a uno y la Ecn. (2) puede ser expresada como [10]

$$S \cong \frac{y_v}{y_v^{eq}} = \frac{y_v p}{f_e(p, T) p^{sat}(T)} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta la presiones (10 - 100 barg) a la cual operan los sistemas de transporte y distribución del gas natural, es importante tener en cuenta el factor de ensanchamiento para representar la no idealidad del sistema.

Después de conocer los componentes potencialmente condensables en la corriente de gas natural es necesario definir el modelo que representa el crecimiento de la

gota a través del tiempo. Actualmente hay diferentes modelos que describen este fenómeno, sin embargo los dos modelos más utilizados y mejor evaluados en comparaciones experimentales en mezclas binarias y ternarias son: el modelo de Young [10] y el modelo de Gyamathy [10]. Las descripciones teóricas de crecimiento de gotas están basadas en la suposición de estado cuasi-equilibrio³ y una presión uniforme entre la gota y su entorno. Adicionalmente en los mencionados estudios, la gota es asumida totalmente esférica y en equilibrio termodinámico con su superficie. A continuación se describe cada uno de los modelos revisados.

2.2 Modelo de Young

En el modelo de Young [35], el crecimiento de gota está dividido en tres regiones como se muestra en la Fig. 3. La primera región comprendida entre $0 < r < r_d$ representa la gota de condensado con una temperatura uniforme T_d . En esta región se asume como válida la aproximación de material continuo en fase líquida para establecer las propiedades de la gota. La segunda región es denominada capa de Knudsen o capa de evaporación. Esta se caracteriza por ser una zona donde el camino libre de las moléculas tiene valor apreciable comparado con el tamaño de la gota y por lo tanto, los fenómenos que se presentan difieren de la aproximación del continuo. Finalmente la tercera región, es la región continua gaseosa, la cual se encuentra separada de la capa de Knudsen por una interfase imaginaria i ubicada a una distancia r_i del centro de la gota.

³ Para el estudio de procesos termodinámicos se considera que cualquier estado intermedio entre el estado inicial y final se encuentra muy cerca al equilibrio, por lo tanto se les denomina procesos de cuasi-equilibrio.

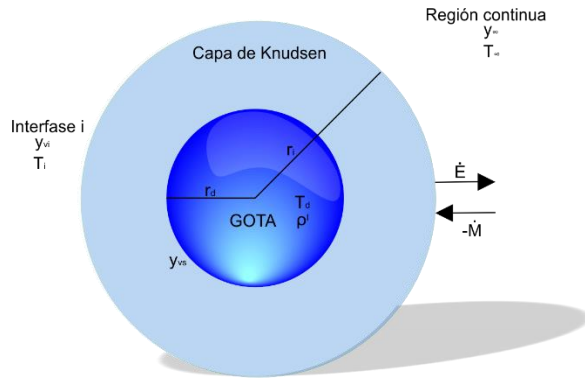


Figura 3. Esquema modelo de crecimiento de gota propuesto por Young. Fuente: Luitjen C, Nucleation and Droplet Growth at High Pressure. CIP- Data Library Technische Universiteit, Eindhoven. 1998

En la **región continua gaseosa**, los flujos de masa y energía (\dot{M} , \dot{E}) están relacionadas a los gradientes de temperatura y concentración (fracciones másicas, y_v) entre la interfase i y las condiciones distantes de la gota. El flujo másico de los componentes condensables puede obtenerse a partir de la expresión (Anexo A):

$$\frac{\dot{M}}{4\pi r_i^2 \rho D} = \ln\left(\frac{1 - \tilde{y}_{v\infty}}{1 - \tilde{y}_{vi}}\right) \quad (4)$$

Para pequeñas fracciones de vapor (caso típico en mezclas de gas natural) la Ecn. (4) puede ser linealizada obteniendo

$$\dot{M} = 4\pi r_i^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vi} - \tilde{y}_{v\infty}) \quad (5)$$

Donde ρ_m y D_m representan la densidad y el coeficiente de difusividad de la mezcla gas-vapor respectivamente evaluado a la temperatura media propuesta por Hubbard *et al.* [33] entre la temperatura de la gota y la temperatura del sistema T_m . (Ver cálculo de parámetros de entrada).

El flujo de energía (molecular y convectivo) se obtiene a partir de un balance de conservación de energía para una esfera en estado estacionario:

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + r^2 \dot{q} \right] = 0 \quad (6)$$

Definiendo \dot{E} como:

$$\dot{E} = 4\pi r^2 \rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + 4\pi r^2 \dot{q} = cte \quad (7)$$

Definiendo los límites en los cuales se representa la región continua (Ver Anexo A), la ecuación (6) es desarrollada para obtener

$$\ln \left(\frac{\dot{E} - \dot{M} C_{p,v} T_i}{\dot{E} - \dot{M} C_{p,v} T_\infty} \right) = \frac{-\dot{M} C_{p,v}}{4\pi r_i k} \quad (8)$$

En la Ecn. (8) $C_{p,v}$ representa la capacidad calorífica del vapor, T_i la temperatura de la interfase (límite externo de la capa de Knudsen), T_∞ Temperatura del gas de arrastre; el término $\dot{M} C_{p,v} T_i$ representa el flujo de energía por convección, mientras \dot{E} define el flujo total de calor por conducción y convección. En la región continua gaseosa, el flujo total de calor por conducción es dominante en el flux total de energía ($\dot{M} C_{p,v} T \ll \dot{E}$), por lo tanto la Ecn (6) puede ser expandida a una serie Taylor. Si se tienen en cuenta solo los dos primeros términos de la serie se obtiene:

$$\dot{E} = \frac{1}{2} (T_i - T_\infty) \dot{M} C_{p,v} + 4\pi r_i k_m (T_i - T_\infty) \quad (9)$$

El primer término de la definición de transporte de energía representa el flujo energético resultado del transporte de masa, y el segundo término es la contribución del calor por conducción. El término k_m representa el coeficiente de conductividad térmica evaluada a la temperatura T_m .

En la **capa de Knudsen** se aplica teoría cinética de los gases, suponiendo que las moléculas de vapor que abandonan la superficie de la gota tienen una distribución de velocidad Maxwelliana (Anexo C.) [4] con temperatura T_d (las moléculas que no se condensan, no contribuyen al flujo total de energía). Sin embargo Young [10] argumentó dentro de su modelo que en la interfase, la distribución de Maxwell de velocidad no es apropiada mientras exista una condición de no-equilibrio, por lo que propuso usar la distribución de velocidad de Grad [20] (Anexo C.) ya que proporciona una representación física más real de la difusión y el flujo convectivo de calor cerca de la interfase. Consecuentemente, se asume que las moléculas que

viajan a través de la capa de Knudsen no colisionan entre sí, y todas las moléculas tienen una distribución de velocidad de Grad a temperatura T_i . Teniendo en cuenta las condiciones apropiadas de las moléculas que se condensan y se evaporan, según la distribución de Grad, el flujo másico y de energía en la capa de Knudsen [3] están representados por: (Ver Anexo A)

$$\left(1 - \alpha_{con} \frac{r_d^2}{2r_i^2}\right) \dot{M} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\alpha_{ev} \rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\alpha_{con} \rho_{vi} R_v T_i}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} \right) \quad (10)$$

Cuando el número de Knudsen (Kn) es muy grande (Ecuación (15)), la interfase r_i se mueve al infinito. Si el coeficiente de evaporación (α_{ev}) y de condensación (α_{con}) son iguales a uno, la relación se transforma en la ecuación de Hertz-Knudsen [10].

$$\dot{M} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} \right) \quad (11)$$

El flujo de energía se calcula a partir de:

$$\begin{aligned} \dot{E} = 4\pi r_d^2 \left[\frac{\rho_{vi} R_v T_i \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} + \frac{\rho_{gi} R_g T_i \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_i}} \right] (T_d - T_i) + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{Q}_{ci} + \dot{M} c_{pv} T_d \\ - \dot{M} \frac{R_v}{2} T_d \left(1 - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \right) - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{M} c_{pv} (T_d - T_i) \end{aligned} \quad (12)$$

En la ecuación (10) $\dot{Q}_{ci} = \dot{Q}_{cvi} + \dot{Q}_{cgi}$;

Este flujo de conducción total está dado por: $\dot{Q}_{ci} = 4\pi k_m r_i (T_i - T_\infty)$ (13)

Donde R_v , R_g representan las constantes específicas del gas y del vapor respectivamente, $c_{p,g}$, $c_{p,v}$ representan las capacidades caloríficas de cada una de las fases, y α_{con} , α_{ev} denotan la probabilidad que una molécula se evapore o se condense con éxito. Según Luitjen [10], normalmente se asume esta probabilidad igual a 1 para describir y simplificar el sistema.

El radio r_i de la interfase está definido como

$$\frac{r_i}{r_d} = 1 + 2\beta Kn \quad (14)$$

Donde β es un coeficiente experimental igual a 0,75 [10] y el Kn (número de Knudsen) se calcula con *la distancia libre molecular promedio* λ

$$Kn = \frac{\lambda}{2r_d} \quad (15)$$

λ se puede calcular a partir de la relación con el diámetro de colisión dc [31] (Anexo D)

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi dc^2 P} \quad (16)$$

Como se puede evidenciar, el sistema de ecuaciones obtenido cuenta con un total de seis variables desconocidas: \dot{M} , \dot{E} , ρ_{vi} , ρ_{gi} , T_d , T_i . Sin embargo, para el desarrollo del modelo solamente se han planteado cuatro ecuaciones (5), (9), (10), (12), por lo que se hace necesario obtener dos ecuaciones más para completar el sistema. Una de estas relaciones es obtenida de un balance de energía dentro de la gota que tiene en cuenta el calor que se produce debido a la condensación de los compuestos. La relación entre el flujo másico y el flujo de calor es:

$$\dot{E} = \frac{d}{dt}(M_d h_d) = \dot{M} h_d + M_d \dot{h}_d \quad (17)$$

Donde M_d es la masa total de la gota y h_d es la entalpia del líquido a temperatura de la gota. Asumiendo pequeñas variaciones en las condiciones de la región lejana de la gota T_∞ y \tilde{y}_∞ , la temperatura de la gota T_d puede considerarse constante, por lo tanto el término de $M_d \dot{h}_d$ puede ser despreciable, obteniendo:

$$\dot{E} = -\dot{M}(h_{vs} - h_d) + \dot{M} h_{vs} = -\dot{M}L + \dot{M}h_{vs} \quad (18)$$

Donde L representa el calor latente de condensación. La suposición de cuasi-equilibrio entre la transferencia de masa y el calor latente de condensación es conocida como “aproximación de bulbo-húmedo”. La cual es válida si el flujo de calor dentro de la gota se desprecia.

La relación de las densidades del gas y vapor en la interfase representa la segunda ecuación adicional del modelo de Young y esta descrita por

$$\rho_{gi} + \rho_{vi} = \frac{P}{ZRT_i} \quad (19)$$

Para el factor de compresibilidad se considera que $Z \simeq Z_g$ y se calcula a condiciones P y T_∞ utilizando la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) [6].

Finalmente, para el cálculo de la tasa de crecimiento de gota en el modelo de Young, se establece a partir de la ecuación que relaciona el flujo másico y el radio de la gota a través del tiempo,

$$\frac{dr_d}{dt} = -\frac{\dot{M}}{4\pi\rho_l r_d^2} \quad (20)$$

2.3 Modelo de Gyamarthy

Gyamarthy [3] planteó un modelo de crecimiento de gota, teniendo en cuenta números de Knudsen grandes haciendo que la capa límite de moléculas libres tienda al infinito, ya que propone un flujos másicos y de calor relativos entre la gota y la mezcla de gas relacionándolo según el número de Nusselt⁴. El modelo de Gyamarthy tiene como base, resultados de comparación experimental de crecimiento de gota, y sugiere algunas modificaciones respecto al modelo de Young. Estas modificaciones son flujos de masa y energía reducidos a interpolaciones entre el límite de la región cinética (moléculas libres) y de la región continua representados como

$$\dot{M} = \frac{\dot{M}^{ct}\dot{M}^{fm}}{\dot{M}^{ct} + \dot{M}^{fm}} \quad (21)$$

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}^{ct}\dot{E}^{fm}}{\dot{E}^{ct} + \dot{E}^{fm}} \quad (22)$$

⁴ Número adimensional, que relaciona transferencia de calor o de masa por convección y la transferencia de calor o de masa por conducción respectivamente.

Donde \dot{M}^{ct} y \dot{E}^{ct} representan el flujo másico y el flujo de energía en el régimen continuo respectivamente. Por otro lado \dot{M}^{fm} y \dot{E}^{fm} son calculados en la capa de Knudsen definida por Gyamarthy (Capa límite de moléculas libres) (Anexo B).

El flujo másico y de energía en el régimen continuo y en la capa límite de moléculas libres, son calculados igual que en el modelo de Young, cambiando las condiciones de frontera teniendo en cuenta el modelo de Gyamarthy. Por lo tanto para el régimen continuo se obtiene

$$\dot{M}^{ct} = 4\pi r_d^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vs} - \tilde{y}_{v\infty}) \quad (23)$$

$$\dot{E}^{ct} = \frac{1}{2}(T_d - T_\infty)\dot{M}^{ct}c_{pv} + 4\pi r_d k_m (T_d - T_\infty) \quad (24)$$

Y en la capa límite de la región cinética (de moléculas libres)

$$\dot{M}^{fm} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\alpha_{ev} \rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\alpha_{con} \rho_{v\infty} R_v T_\infty}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} \right) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \dot{E}^{fm} = 4\pi r_d^2 & \left[\frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} + \frac{\rho_{g\infty} R_g T_\infty \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_\infty}} \right] (T_d - T_\infty) \\ & + \left\{ \dot{M}^{fm} \left(c_{pv} - \frac{R_g}{2} \right) T_d \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

En conclusión, este modelo plantea seis ecuaciones con siete incógnitas, \dot{M} , \dot{M}^{ct} , \dot{M}^{fm} , \dot{E} , \dot{E}^{fm} , \dot{E}^{ct} , T_d . Por tal razón, al igual que en el modelo de Young, se debe relacionar la temperatura de la gota con el sistema de ecuaciones utilizando un balance de energía dentro de la gota Ecn. (17).

Finalmente para obtener el crecimiento de gota a partir del modelo de Gyamarthy se utiliza la ecuación (20) para determinar el comportamiento de la relación entre el flujo másico y el radio de la gota con respecto al tiempo. En conclusión, en este

modelo se hace necesario resolver las Ecuaciones (17), (21) - (26) con el fin de obtener la velocidad de crecimiento de la gota.

2.4 Cálculo de variables de entrada requeridas en el desarrollo de los modelos de crecimiento de gota.

Como variables de entrada de los modelos de crecimiento de gota, se requiere una T_∞ y las densidades del vapor en la superficie de la gota ρ_{vs} , y del vapor ($\rho_{v\infty}$) y del gas lejos de la superficie ($\rho_{g\infty}$).

A partir de la temperatura de la región continua, con la ecuación de estado SRK para mezclas [6] (Anexo D), se obtiene el factor de compresibilidad Z_∞ del gas a condiciones de operación. Posteriormente, apoyados en que la presión total es uniforme y la diferencia de temperatura $T_d - T_\infty$ es pequeña (como lo es generalmente), el factor de compresibilidad se asume uniforme e igual a Z_∞ a través de toda la fase gaseosa.

La fracción inicial de vapor y_{v0}^m es obtenida a partir de la expresión:

$$y_{v0}^m = S_\mu(0) * y_0 \quad (27)$$

En este caso y_0 representa la fracción de vapor másica en equilibrio inicial de los componentes sobresaturados, la cual es obtenida con la ecuación de estado y se asume constante a las condiciones a las cuales se realiza el proceso. Además la supersaturación inicial se calcula a partir de la definición de Muijten *et. al* [22] como:

$$S_\mu(0) = \sum y_i M_i / y_{cx}^0 M_{cx} \quad (28)$$

Donde y_{cx}^0, M_{cx} son la fracción inicial del equilibrio de la fase vapor del primer componente que se condensa en la mezcla y su peso molecular respectivamente; la sumatoria se realiza sobre todos los componentes sobresaturados.

La disminución de la fracción de vapor a medida que el radio de la gota aumenta se encuentra relacionado a partir de la siguiente ecuación planteada por Peeters [26]:

$$y_\infty^m(t) = y_{v0}^m - \frac{Z_\infty R_v T_\infty}{P} * n_{d0} \frac{4}{3} \pi \rho_l r_d^3(t) \quad (29)$$

Donde n_{d0} se define como la densidad inicial de gotas determinada en el proceso de nucleación ($1/m^3$). Las densidades en la región continua del vapor y del gas son:

$$\rho_{v\infty} = y_{\infty}^m(t) \frac{P}{Z_{\infty} R_v T_{\infty}} \quad (30)$$

$$\rho_{g\infty} = [1 - y_{\infty}^m(t)] \frac{P}{Z_{\infty} R_g T_{\infty}} \quad (31)$$

La densidad del vapor en la superficie de la gota es igual a su valor en condiciones de saturación teniendo en cuenta el efecto de la tensión superficial mediante la aplicación de un factor de “corrección de curvatura”, el cual se puede observar en la siguiente ecuación con el término exponencial:

$$\rho_{vs} = \frac{f_e P_v^s}{Z_{\infty} R_v T_d} \exp\left(\frac{2\sigma}{\rho_l R_v T_d r_d}\right) \quad (32)$$

Donde P_v^s es la presión de saturación del vapor, $f_e(p, T)$ representa el factor de ensanchamiento calculado con la presión total del sistema, y σ es la tensión superficial de la gota. Para el cálculo de factor de ensanchamiento f_e , presión de vapor saturado P_v^s , tensión superficial σ , densidad del líquido ρ_l y el calor latente L deben ser evaluados a temperatura T_d . Todas las otras propiedades físicas necesarias para el desarrollo de los modelos son calculadas a la temperatura T_m . De acuerdo con Hubbard *et al.* [33], la regla de un tercio para el cálculo de T_m es apropiado, por lo tanto

$$T_m = \frac{1}{3}(2T_d + T_{\infty}) \quad (33)$$

3. METODOLOGÍA

En la figura 4 se presentan las tres etapas metodológicas que se llevaron a cabo durante el desarrollo del proyecto, inicialmente se realizó la selección de la ecuación de estado más óptima para la descripción del sistema, posteriormente se calculó la supersaturación de cada uno de los componentes presentes en el gas para finalmente seleccionar y desarrollar los modelos de crecimiento de gota para el cálculo del radio máximo de la gota de condensado de hidrocarburos.

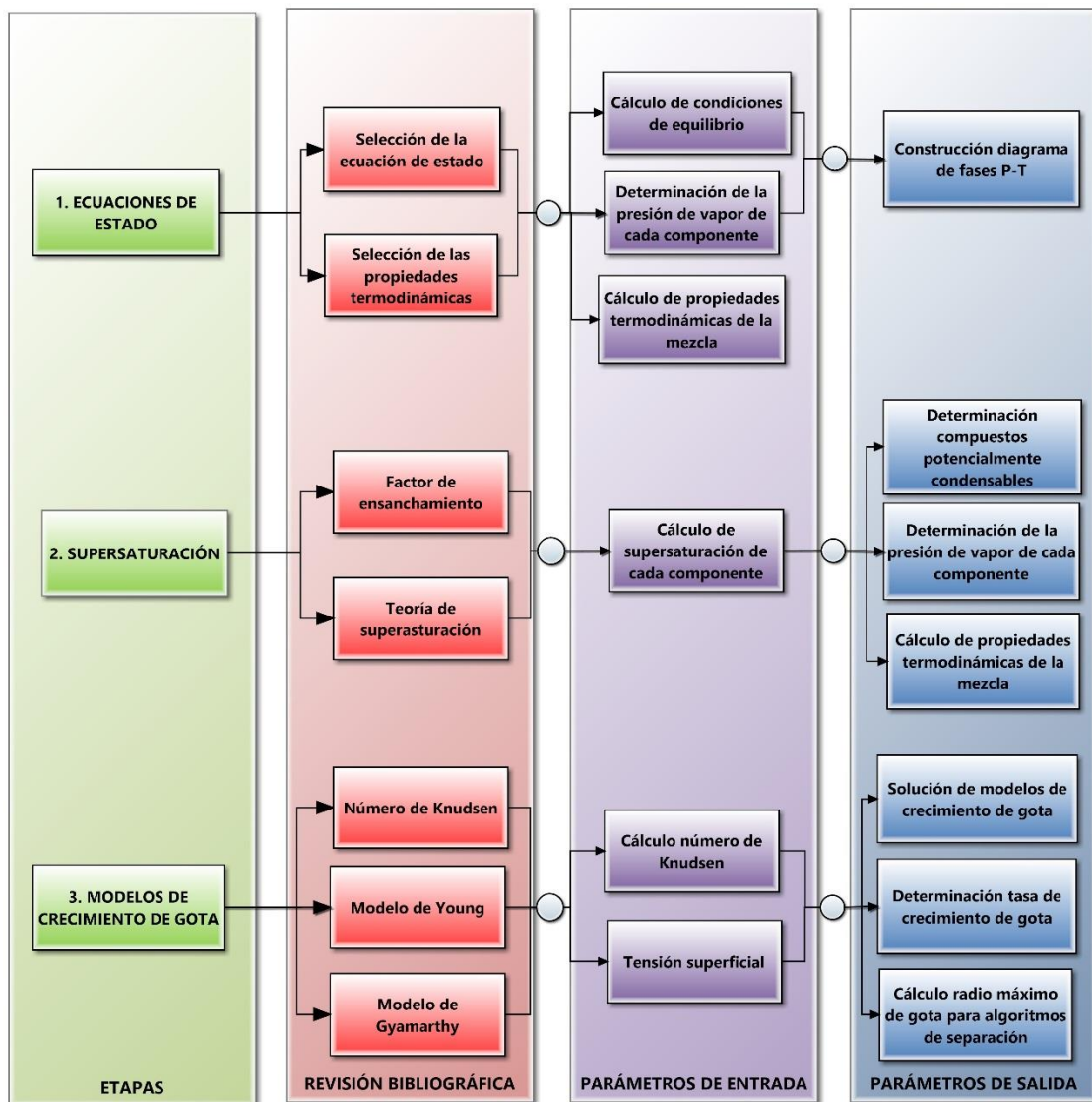


Figura 4. Etapas Metodológicas

3.1 ETAPA 1: ECUACIONES DE ESTADO

3.1.1 Selección de la ecuación de estado

Existen diferentes métodos para el cálculo de las propiedades físicas y termodinámicas de sustancias puras y mezclas en dos fases. Para el caso de gas natural, típicamente la selección de la ecuación de estado (EOS) se realiza tomando como criterio la exactitud en la estimación del punto de rocío de hidrocarburos (PRHC). En la implementación de modelos matemáticos las EOS más utilizadas son Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong (SRK). George [13] realizó aproximadamente 1800 comparaciones utilizando diferentes métodos de caracterización, ecuaciones de estado, composiciones y PRHC registrados en la literatura. Su meta fue determinar rangos de validación de las ecuaciones y los parámetros responsables de los errores en el cálculo de punto de rocío. Él encontró que la ecuación SRK presenta grandes ventajas en la predicción de PRHC, una de ellas, la posibilidad de uso en amplios rangos de puntos de rocío a condiciones reales de operación de transporte de gas natural por tuberías.

Barajas *et al.* [6], concluyeron a partir de comparación de datos experimentales con resultados teóricos de PRHC calculados mediante ecuaciones de estado, que para gases requeridos en etapas de distribución con altos porcentajes de hidrocarburos pesados (mayores al hexano), las EOS logran predecir máximo hasta 32°F (0°C) la temperatura cricondentérmica⁵ de los sistemas, sin embargo la ecuación SRK mitiga este límite de error, prediciendo PRHC mayores debido a su margen de predicción de hasta 23°F (-5°C).

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en la implementación dentro del código de programación propuesto, se utilizó la ecuación SRK (Anexo D) para el cálculo de las fracciones de equilibrio de gas y líquido, así como también la fracción de vapor presente en el equilibrio.

⁵ Temperatura máxima por arriba de la cual la fase líquida no se puede formar independientemente de la presión a la que se encuentre el sistema.

3.1.2 Selección de ecuaciones para el cálculo de las propiedades macroscópicas

Para el desarrollo de los modelos de crecimiento de gota es importante el previo cálculo de las propiedades tanto físicas como termodinámicas de la mezcla y la selección de las ecuaciones a implementar. Por ello se realizó un análisis bibliográfico para la determinación de estos parámetros obteniendo ecuaciones y correlaciones apropiadas para el sistema de gas natural que brindan valores adecuados de las propiedades requeridas en el desarrollo de cálculo de los modelos de crecimiento (Anexo C).

3.2. ETAPA 2: SUPERSATURACIÓN.

3.2.1 Factor de ensanchamiento

En modelamiento de sistemas de gases donde no se asume idealidad (gas natural a altas presiones), los efectos de los gases condensados y la presión de la fase condensada tienen gran influencia en las propiedades de la mezcla, por ello es necesario incluir dentro de los modelos, una corrección para describir la no idealidad de los sistemas denominada Factor de Ensanchamiento. Para su cálculo se debe identificar los componentes condensables y no condensables del gas, la presión total del sistema y su temperatura; y se determina a partir de los efectos de disolución de los gases (γ^{eq}, x^{eq}), la presión de la fase condensada y el efecto de las fuerzas intermoleculares en las propiedades de la mezcla.

La corrección de factor de ensanchamiento representa el incremento de la presión de vapor parcial de cada componente de la mezcla con respecto a su presión en el estado de vapor puro.

Según Luitjen [10] el factor de ensanchamiento puede ser expresado por la expresión:

$$f_e = \frac{\varphi^s}{\varphi^{eq}} \gamma^{eq} \chi^{eq} \exp \int_{p^s}^P \frac{V^l(p')}{k_B T} dp' \quad (34)$$

Donde γ^{eq} es un factor que define la no idealidad de la fase líquida presente, y, χ^{eq} representa la posibilidad de disolución de los componentes no condensables en el líquido. Si se asume que la solubilidad del gas es muy baja en la gota formada de compuestos condensables, estos dos factores adquieren un valor de uno, y asumiendo que la compresibilidad del gas es despreciable se obtiene que:

$$f_e = \frac{\varphi^s}{\varphi^{eq}} \exp \int_{P^s}^P \frac{V^l(p')}{k_B T} dp' = \frac{\varphi^s}{\varphi^{eq}} \exp \left[\frac{V^l(P - P^s)}{K_B T} \right] \quad (35)$$

$$\ln f_e = \ln \frac{\varphi^s}{\varphi^{eq}} + \left[\frac{V^l(P - P^s)}{K_B T} \right] \quad (36)$$

En el cálculo del factor ensanchamiento de la mezclas, se realiza a partir del cálculo del factor de ensanchamiento para sustancias puras y bajas fracciones de vapor. En estos casos, se puede asumir $\varphi^s y \varphi^{eq} = 1$ simplificando la ecuación (35) a:

$$\ln f_e = \left[\frac{V^l(P - P^s)}{RT} \right] \quad (37)$$

Por lo tanto dentro del modelo de cálculo fue implementada la ecuación (37) para el cálculo del factor de ensanchamiento de cada uno de los componentes de la mezcla de hidrocarburos a partir de sus respectivas propiedades y condiciones de equilibrio.

3.2.2 Componentes potencialmente condensables

Para determinar los compuestos que se condensan, se implementó la ecuación (3) con la cual se calculó la supersaturación de cada uno de los componentes teniendo en cuenta la corrección de no idealidad determinada por el factor de ensanchamiento. Posteriormente los componentes que presentan un valor de saturación mayor o igual a 1.2 [22] (Principalmente hidrocarburos pesados, mayores a heptanos) se seleccionan para el cálculo de la supersaturación equivalente y el cálculo de la fracción inicial de condensado a partir de las ecuaciones (27) y (28) respectivamente.

3.3. ETAPA 3: MODELOS DE CRECIMIENTO DE GOTA

3.3.1 Número de Knudsen

Como se mencionó en el capítulo anterior existen dos modelos principales para el cálculo de crecimiento de gota el Modelo de Young y el Modelo de Gyamarthy. Estos se diferencian principalmente por el número de Knudsen en el que se desarrollan. Para seleccionar el modelo más indicado que describa el sistema de gas natural, es importante conocer el régimen en el cual se desarrollan: Young describe su modelo dentro del régimen continuo (de difusión) ($0 < Kn < 0.1$, Figura 5.), incluyendo una interfase (ver figura 3) denominada capa de Knudsen que se fundamenta en un régimen cinético debido al comportamiento disperso de las moléculas. Por otro lado, Gyamarthy describió su modelo dentro del régimen de transición (se presentan fenómenos característicos del régimen continuo y/o cinético) $0.1 < Kn < 10$, (Figura 5) aproximando sus ecuaciones de transferencia de masa a un modelo que asume una interacción directa entre la gota y el gas no condensable. Si se realiza el cálculo del tamaño de gota dentro de este modelo sin que el número de Knudsen se encuentre en el rango estimado, los coeficientes de transferencia de masa y energía son bajos, generando una alta incertidumbre en el valor de la temperatura y el radio máximo de la gota y por lo tanto, una probable desviación.

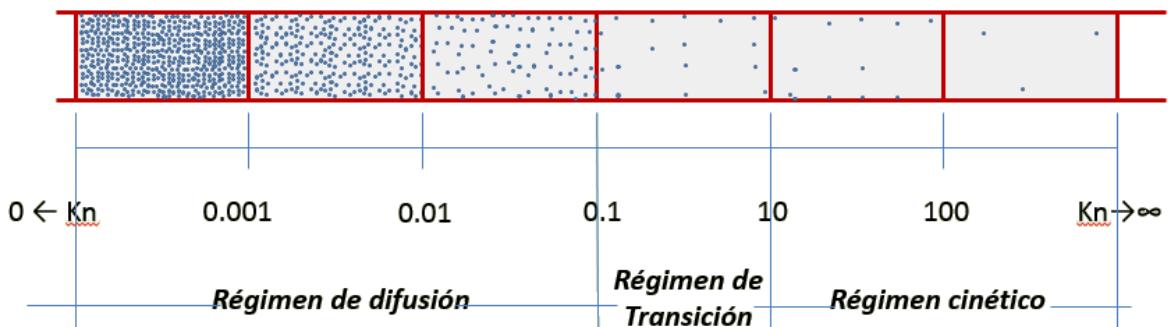


Figura 5. Régimen de desarrollo de Knudsen

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, para conocer cuál es el modelo óptimo que se debe implementar en el modelamiento para el cálculo de crecimiento de gota, se determinó el valor del número de Knudsen (Kn) en el cual se desarrolla el sistema a partir de la ecuación (15) a las condiciones de operación estudiadas, y

se seleccionó el modelo apropiado para la descripción del sistema de gas natural en tuberías a condiciones de operación.

3.3.2 El cálculo de la tensión superficial

La tensión superficial es importante dentro del desarrollo de los modelos de crecimiento de gota debido su influencia en los cálculos del radio de la gota. Por esta se realizó un análisis bibliográfico comparativo de diferentes modelos para el cálculo de la tensión superficial a partir del cual se pueda seleccionar el que describe apropiadamente el sistema de hidrocarburos líquidos teniendo en cuenta la dependencia de las ecuaciones con la temperatura de la gota.

En la revisión se identificó el propuesto por Poiling *et al.* [8] que establece la ecuación de Cruz & Pitzer para el cálculo de la tensión superficial para hidrocarburos líquidos, teniendo en cuenta sus características de moléculas apolares y evidenciando que la desviación en las estimaciones de tensión superficial no supera el 5%. Es importante que el término de temperatura dentro de la ecuación sea explícito, debido a la dependencia que tiene con la variación de la temperatura de la gota. Por lo tanto la ecuación que se utilizó en la programación para el cálculo de la tensión superficial fue:

$$\sigma = P_{cm}^{2/3} T_{cm}^{1/3} \frac{1.86 + 1.18\omega_m}{19.05} \left[\frac{3.75 + 0.91\omega_m}{0.291 - 0.08\omega_m} \right]^{2/3} (1 - T_r)^{11/9} \quad (38)$$

Donde P_{cm} , T_{cm} y ω_m son propiedades críticas de la mezcla y T_r es la relación entre la temperatura de la gota y la temperatura crítica de la mezcla.

3.3.3 Solución de los modelos matemáticos

La última fase de la tercera etapa, es la solución de los sistemas de ecuaciones algebraicas obtenidas en el capítulo anterior de conceptos teóricos. Inicialmente a partir de las propiedades termodinámicas calculadas en la primera etapa, se determinaron los parámetros iniciales de los modelos de crecimiento, calculados con las Ecms. (29) a (32). Posteriormente ya determinado el régimen de Knudsen

en el cual se desarrolla el sistema, mediante la herramienta **fsolve**⁶ de Matlab, se resuelve los sistemas de ecuaciones correspondientes a los modelos de crecimiento de gota, teniendo en cuenta parámetros y puntos iniciales obtenidos a partir del proceso de nucleación como lo son el radio inicial de la gota (R_{d0}) y la densidad inicial de gotas (N_{d0}). Para el modelo de Young el sistema de ecuaciones que se resuelve está compuesto por las Ecns. (5) (9) (10) (12) (17) (19) calculando los valores de \dot{M} , \dot{E} , ρ_{vi} , ρ_{gi} , T_d , T_i . y para el modelo de Gyarmathy se resuelven las ecuaciones (21) a (26), incluyendo la ecuación (17), calculando \dot{M} , \dot{M}^{ct} , \dot{M}^{fm} , \dot{E} , \dot{E}^{fm} , \dot{E}^{ct} , T_d .

Al obtener los valores finales de los sistemas de ecuaciones se calcula el radio de la gota, solucionando la ecuación diferencial (20) para un intervalo de tiempo de 0.01s (típicamente utilizado en otros estudios), a partir de:

$$Rd = \left(\frac{-3\dot{M}\Delta t}{4\pi\rho_l} + Rd_0^3 \right)^{1/3} \quad (39)$$

Finalmente se realizaron graficas de la tasa de crecimiento de la gota y la disminución de fracción de condensados con respecto al tiempo, teniendo en cuenta que el valor de supersaturación de los componentes condensables sea superior a 1.2, o, la variación de la composición con respecto al punto anterior sea inferior a 10^{-7} .

Los diagramas de flujo de la programación numérica se encuentran en el anexo E.

⁶ La función **fsolve** de Matlab utiliza en método de Levenberg-Marquardt [17] para la solución de sistemas algebraicos no lineales

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para realizar un análisis del crecimiento de gota de los hidrocarburos que se condensan en las corrientes de gas natural, se tomó un gas natural colombiano cuya composición fue obtenida a partir de análisis cromatográficos y presentados en la Tabla 1. Posteriormente se desarrolló el diagrama de fases que se muestra en la Figura 6 con el fin de determinar condiciones en las que se presenta condensación de hidrocarburos pesados.

Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	Hexano
0.9461	0.0214	0.0111	0.0030	0.0039	0.0021	0.0016	0.0021
Heptano	Octano	Nonano	Decano	Undecano	Dodecano	CO ₂	N ₂
0.0026	0.0016	0.0005	0.0003	0.0002	0.000	0.0002	0.0033

Tabla 1. Cromatografía del gas natural

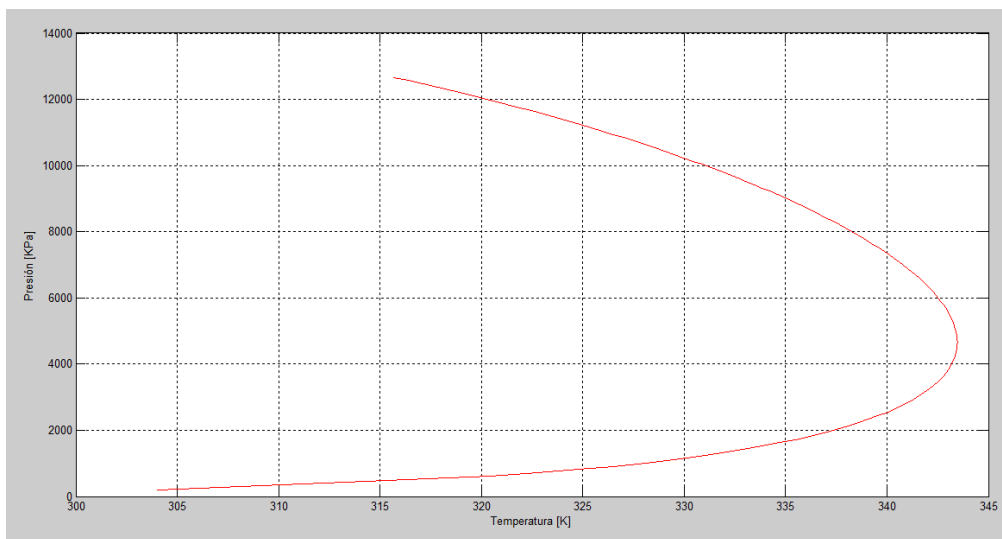


Figura 6. Diagrama de fases P-T. Desarrollado mediante la implementación de códigos matemáticos en MATLAB.

4.1 ANÁLISIS DE CRECIMIENTO DE GOTA

Inicialmente se realizó el cálculo del número de Knudsen para el gas en función de la presión, manteniendo constante el radio crítico de gota a diferentes temperaturas. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Figura 7. En ella se observa que el número de Knudsen disminuye con el incremento en el valor de la presión aproximadamente de forma cuadrática, y a su vez es inversamente proporcional a un incremento en la temperatura del sistema. En este caso los valores de Knudsen calculados se encuentran en un rango inferior a 0.1 ($Kn < 0.1$) por lo que el sistema puede ser descrito por un régimen de difusión, el cual es representado principalmente por el modelo de Young para la obtención del radio de crecimiento de hidrocarburos condensados.

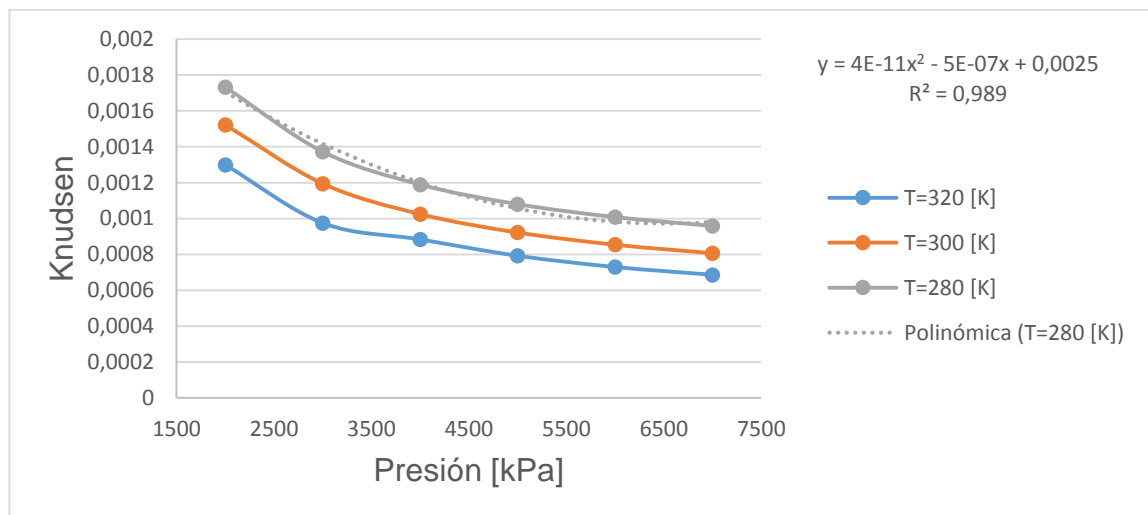


Figura 7. Número de Knudsen versus. Presión a temperatura constante

Posteriormente mediante la interfaz del programa desarrollado en MATLAB (Anexo F) se obtuvieron predicciones del radio de la gota y la fracción de gases condensables presentes en el gas natural, ambos como función del tiempo para valores constantes de temperatura y presión, mostradas en la Figura 8. Donde, dependiendo de la composición inicial del gas y las condiciones de operación en las que se encuentra, se calcula el radio máximo de gota y su punto de estabilización. En la Figura 8. se evidencia el crecimiento de gota de condensados a diferentes

condiciones de operación del sistema, observando que hay variación en la fracción de vapor de componentes condensables y valor final de radio máximo.

Debido a la falta de datos experimentales no se pudo realizar una comparación directa de los resultados numéricos obtenidos, no obstante una comparación con datos de la literatura de crecimiento del radio de la gota con respecto a la fracción de condensado mostró un buen comportamiento cualitativo Figura 9, es decir, disminución de la fracción de gases condensables en el gas conforme la gota del líquido crece hasta lograr un punto de estabilización, lo cual es el comportamiento esperado en el crecimiento de gota según Muijten Et.al [22].

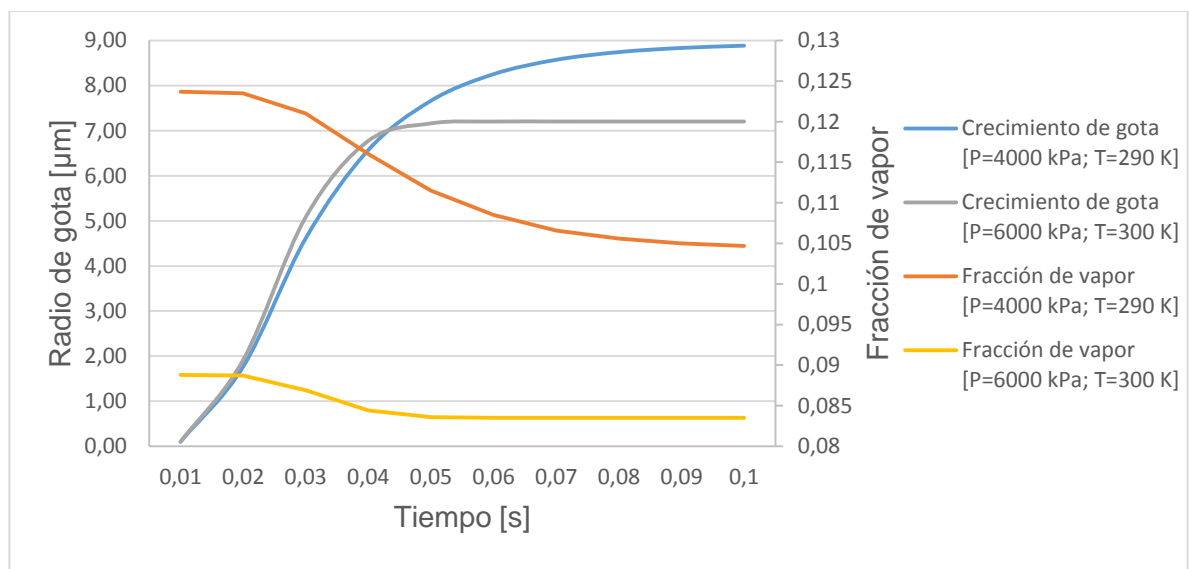


Figura 8. Comparación de modelos de crecimiento a diferentes condiciones de operación.

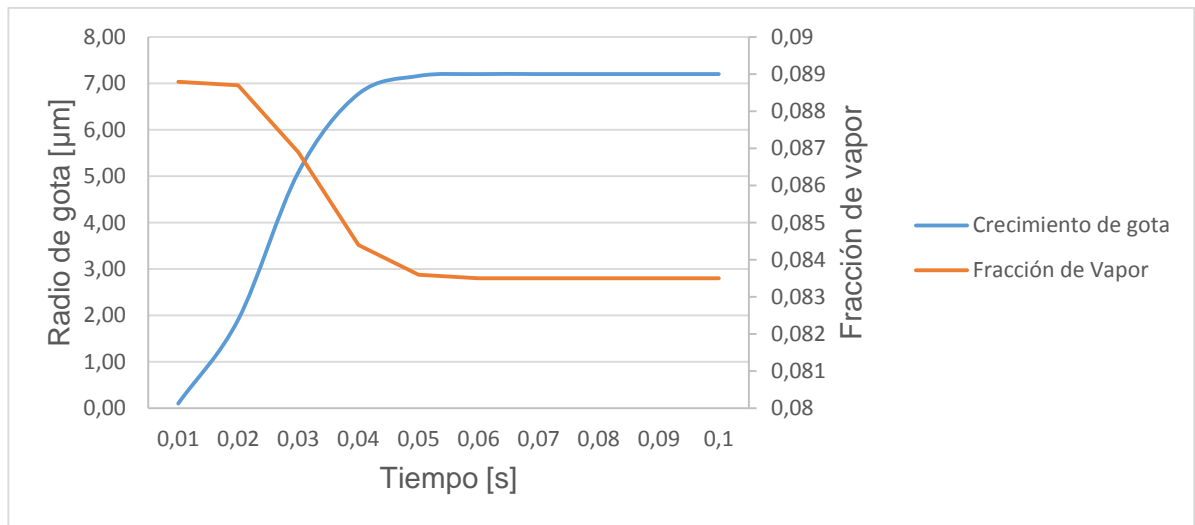


Figura 9. Crecimiento de gota. T=300 K y P=6000 kPa.

4.2 VARIACIÓN DEL RADIO MÁXIMO DE GOTA ($R_{dm\acute{a}x}$) ⁷

Con el fin de realizar un análisis de influencia de los parámetros más representativos en el algoritmo de cálculo del radio máximo de gota, se desarrolló una evaluación cualitativa a partir de un método gráfico y un método estadístico presentados a continuación.

4.2.1 Evaluación cualitativa de influencia de variables independientes en el radio de la gota – Análisis gráfico

A. Influencia de la presión del sistema

Para evaluar la influencia de la presión del sistema en el radio máximo de gota, se calculó el valor de dicho radio, variando la presión desde 4000 kPa hasta 7500 kPa (condiciones típicas de operación en campo) con valores constantes de temperatura, obteniendo los resultados graficados en la Figura 10. En esta se puede observar que con un aumento en la presión, el radio final de la gota de condensados decrece aproximadamente 10% del tamaño inicial por cada 1000 kPa.

⁷ Estos análisis se realizaron manteniendo constante el Radio inicial de crecimiento $R_{do}=1E-06$. El cual es obtenido en el modelamiento de nucleación.

Teniendo en cuenta lo anterior, el modelo predice que el radio máximo de gota que obtiene en el rango más bajo de presiones y temperatura estudiado es 8,5 y 9,0 μm .

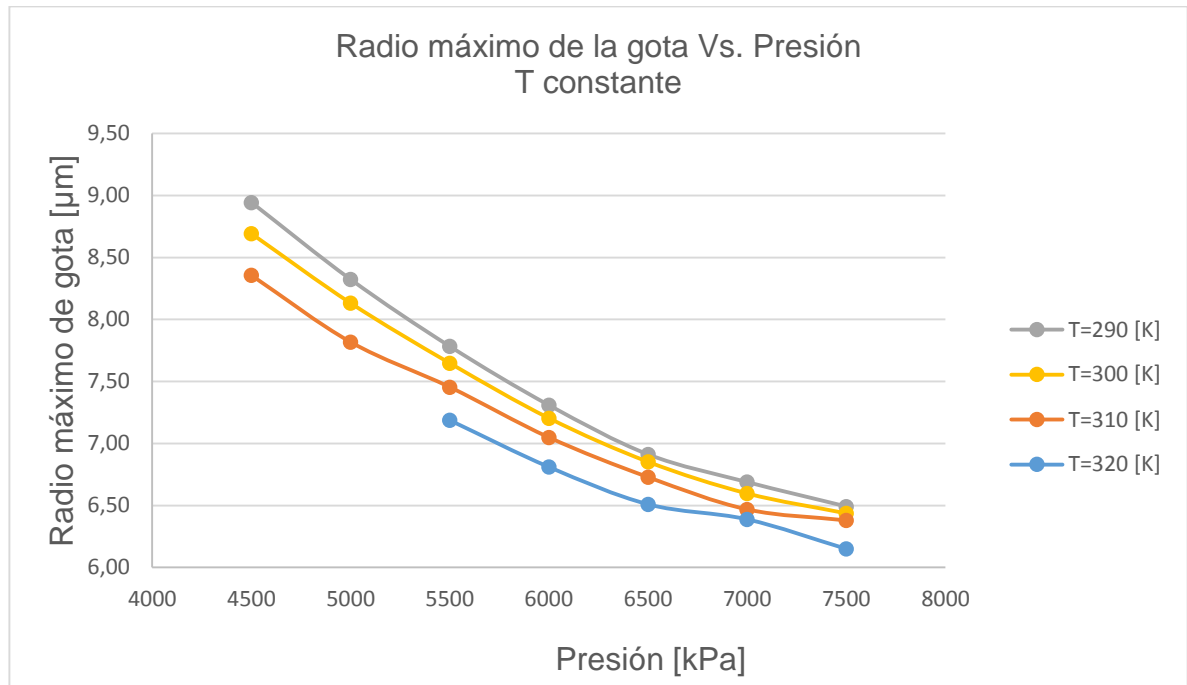


Figura 10. Relación entre $R_{dm\acute{a}x}$ y Presión a temperatura constante

B. Influencia de la Temperatura del sistema

Se realizó otra prueba manteniendo constante la presión del sistema a partir de variaciones en la temperatura de operación desde 280K hasta 320K (condiciones típicas de operación), como se observa en la figura 11. En esta se evidencia una menor variación entre el radio máximo inicial y el final siendo de aproximadamente 1,5 μm . En este caso el radio de gota máximo encontrado es de 8,4 μm y se encuentra, confirmando el análisis anterior, en las condiciones de presión y temperatura más bajas del sistema.

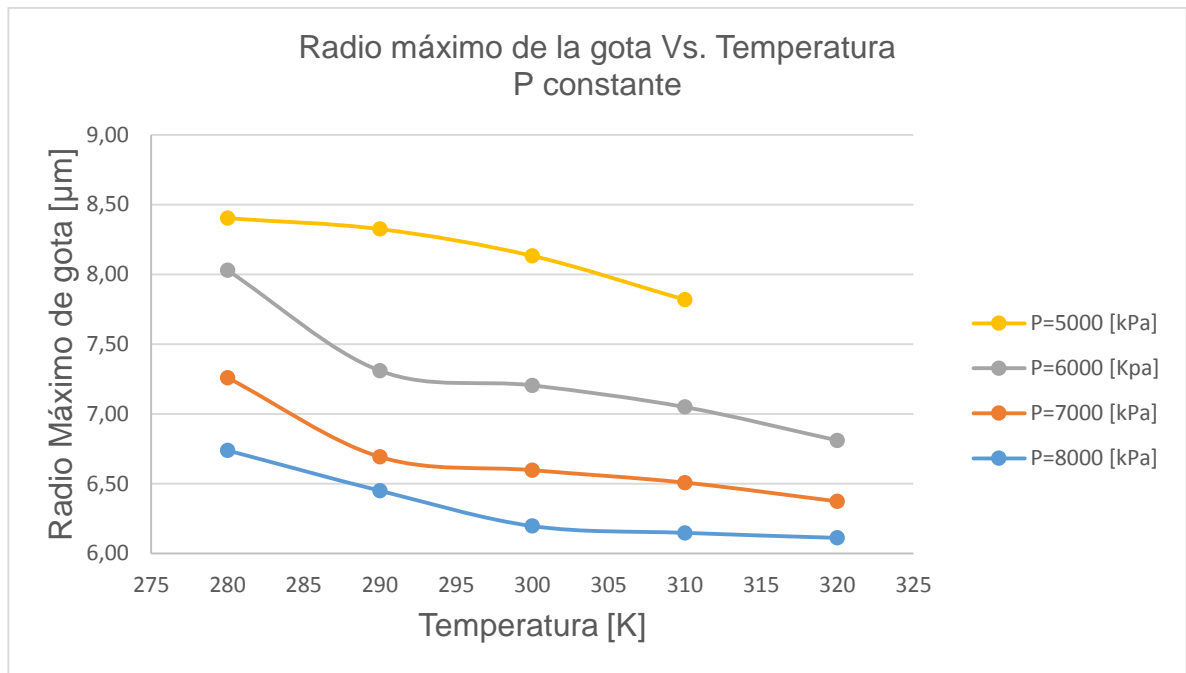


Figura 11. Relación entre Rdmáx Versus. Temperatura. Presión constante

4.2.2 Evaluación cualitativa de influencia de variables independientes en el radio de la gota – Análisis estadístico.

Para enriquecer el análisis descrito anteriormente, se realizó una evaluación utilizando herramienta estadísticas mediante una matriz de probabilidad teniendo en cuenta el test de Youden [9] el cuál a partir de siete parámetros analíticos se llevan a cabo ocho pruebas en una combinación factorial que permite determinar la influencia de cada parámetro en el resultado final. Cada prueba es desarrollada bajo una condición o valor nominal y una variación de cada parámetro.

En el caso objeto de estudio, se realizó una variación del test de Youden implementando solamente cuatro parámetros importantes en el cálculo del crecimiento de gota como lo son: presión (P) del sistema, temperatura (T) del sistema, tensión superficial (σ) y la viscosidad del líquido (Gota condensada, μ).

Adicionalmente, para definir la variación de cada parámetro se propuso para el caso de la tensión superficial y la viscosidad del líquido, variaciones dentro de los límites de desviación dados por Poiling [8] para estas propiedades.

En la tabla 2. se presenta los parámetros y el rango de valores para la evaluación de la influencia de las variables definidas anteriormente, y posteriormente se realizaron seis pruebas teniendo en cuenta la matriz representada en la Figura 12 (donde las letras mayúsculas representan la máxima condición y las letras minúsculas la mínima condición).

Designación	Parámetro	Condición Máxima	Condición Mínima
A/a	Presión Sistema (P)	8000 [kPa]	5000 [kPa]
B/b	Temperatura sistema (T)	310 [K]	280 [K]
C/c	Tensión superficial (σ)	$\sigma+5\%\sigma$	$\sigma-5\%\sigma$
D/d	Viscosidad líquido (μ)	$\mu+8\%\mu$	$\mu-8\%\mu$

Tabla 2. Parámetros empleados en la evaluación de influencia.

Designación	Parámetro	Combinación Factorial					
		1	2	3	4	5	6
A/a	P	A	a	A	a	A	a
B/b	T	B	b	b	B	B	b
C/c	Ts	C	c	C	c	c	C
D/d	μ	D	d	d	D	d	D
	Rdmáx	x1	x2	x3	x4	x5	x6

Figura 12. Combinación factorial de los parámetros para la evaluación de la influencia en el crecimiento de gota

A partir de las pruebas realizadas en Matlab realizando las combinaciones propuestas se obtuvo los siguientes resultados

Rdmáx [μm]	x1	x2	x3	x4	x5	x6
	6,145	8,398	6,738	7,818	6,148	8,401

Tabla 3. Resultados de la combinación factorial Rdmáx [m]

Para determinar la influencia de las variaciones de cada parámetro en el resultado final, el promedio de los tres valores correspondientes a las letras mayúsculas (condición máxima) es comparado con el promedio de los tres valores correspondientes a las letras minúsculas (condición mínima). Entre mayor sea esta diferencia, mayor es la influencia de este parámetro en el algoritmo de cálculo.

Según la determinación de la influencia a partir de la Tabla 4. se puede observar que la presión del sistema representada por el efecto A/a es la que genera una

mayor variación en el cálculo del radio máximo de gota de condensados (confirmando el análisis gráfico), dado que presenta una diferencia de 1,8632 [μm] siendo esta la mayor en el cálculo. Por otro lado los efectos C/c y D/d que corresponden a la tensión superficial y viscosidad son los que menos generan una variación directa en el cálculo del radio final de la gota, ya la correcta selección de las ecuaciones para su cálculo benefician la poca variación en el desarrollo de los modelos matemáticos.

Por lo tanto es muy importante tener en cuenta las condiciones de operación en las cuales se desarrolla el sistema teniendo en cuenta el diagrama de fases (depende de la composición del gas natural de estudio) para determinar la condensación de hidrocarburos pesados y su posterior cálculo adecuado del radio máximo de gota.

Efecto	Asignación	Cálculo	Diferencia $\Delta X-x $
Efecto A/a	J	$[(x1+x3+x5)/3]-[(x2+x4+x6)/3]$	1,8632E-06
Efecto B/b	K	$[(x1+x4+x5)/3]-[(x2+x3+x6)/3]$	1,1437E-06
Efecto C/c	L	$[(x1+x3+x6)/3]-[(x2+x4+x5)/3]$	3,5857E-07
Efecto D/d	M	$[(x1+x4+x6)/3]-[(x2+x3+x5)/3]$	3,6101E-07

Tabla 4. Resultados del análisis de influencia

5. CONCLUSIONES

- Se implementó un modelo fenomenológico para estimar la tasa de crecimiento de la gota (hidrocarburos condensados), su radio máximo y la concentración de vapores condensables presente en mezclas de gas natural.
- Se desarrolló una simulación numérica en Matlab para dar solución a los modelos implementados.
- A partir de los modelos de crecimiento de gota y el cálculo de número de Knudsen para el sistema de transporte de gas natural se determinó que este tipo de fluido típicamente está descrito dentro del **régimen de difusión ($Kn < 0.1$)**, por lo tanto el modelo de Young es el más apropiado para la predicción del radio de gota de condensado.
- Se encontró que los resultados de tasa de crecimiento de gota, radio máximo y fracción de vapores en el gas natural representan adecuadamente el fenómeno de condensación, de acuerdo a una comparación cualitativa con el modelo de Muijten et. al., [4,23].
- A partir del análisis gráfico de los resultados obtenidos y de la aplicación de un análisis estadístico se determinó que la presión del sistema es el parámetro que tiene una mayor influencia en el cálculo del radio máximo de gota de condensados de hidrocarburos presentes en el gas. Ratificando la importancia de este estudio en condiciones de operación de sistemas de transporte de gas natural, ya que la mayoría de los modelos implementados en estimar el radio de gota en equipos de separación de condensados de gas natural se realizan a condiciones de bajas a moderadas presiones.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un análisis de velocidad de crecimiento de gota para gases naturales obtenidos de diferentes pozos.
- Es importante incluir modelos de nucleación que permitan estimar correctamente la densidad de gotas y el radio nucleación a fin de evitar suponerlos como datos de entrada.
- Se sugiere la implementación de un trabajo de investigación que permita determinar de valores experimentales del radio de gota máximo de forma que se puedan validar el modelo a presiones de operación de gasoductos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] «Bp Statical Review of World Energy June 2014,» *British Petroleum Bp.*, pp. 20-29, 2015.
- [2] «ENGR,» 2007. [En línea]. Available: <http://www.engr.umd.edu/~nsw/ench250/antoine.dat>. [Último acceso: 08 2015].
- [3] «Gas and Oil Propierties and Correlations,» *Phase Behavior*, pp. 18-46.
- [4] «The Maxwell distribution,» [En línea]. Available: <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/node72.html>. [Último acceso: Junio 2015].
- [5] A. Brigadeu, «Modeling and numerical investigation of high pressure gas liquid separation,» *Norwegian University of Science and Technology*, 2007.
- [6] A. M. Barajas, R. C. Burkey y D. L. George, «The Need For Accurate Hydrocarbon Dew Point Determination,» *Pipeline & Gas Journal*, 2005.
- [7] A. V. H. G. C Luitjen, «Multicomponent nucleation and droplet growth in natural gas,» *Journal Of Chemical Physics*, vol. 109, nº 9, 1998.
- [8] B. E. Poiling, J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell, «Cap. 12 Surface Tension,» de *The propierties of Gases and Liquids*, Quinta ed., McGraw-Hill, 2004, pp. 12.1-12.27.
- [9] C. Isabela da Costa y G. A. Pianetti, «Robustness evaluation of the chromatographic methos for the quantitation of lumefantrine using Youden´s test,» *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 45, nº 2, pp. 235-240, 2009.
- [10] C. Luitjen, Nucleation and Droplet Growth at High Pressure, Universiteit Eindhoven: CIP-Data Library Technische, 1998.
- [11] CIT, «Información Tecnológica,» vol. 10, Chile, Centro de información tecnológica, 1999, pp. 101-108.
- [12] CREG, «Resolución CREG 071 de 1999- Reglamento Unico de Transporte,» 1999.
- [13] D. L. George, *Development of Accurate Methods for predicting Hydrocarbon Dew Points*, San Antonio, Texas, USA, 2007.

- [14] E. Mason y S. Saxena, «Approximate formula for the thermal conductivity of gas mixtures,» *The Physics of Fluids*, vol. 1, n° 5, pp. 361-369, 2010.
- [15] G. Gyamathy, «The spherical droplet in gaseous carrier streams: Review and synthesis, Handbook of Chemistry and Physics.,» New York, Multiphase Science and Technology. McGraw-Hill, 1982, pp. 99-279.
- [16] H. Grad, «Principles of the kinetic theory of gases,,» de *Encyclopedia of Physics*, Berlin, Springer, 1958, pp. 205-294.
- [17] H. P. Gavin, «The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems,» Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, 2015.
- [18] I. Owczarek y K. Blazej , «Recommended Critical Temperatures. Part I Aliphatic Hydrocarbons,» *Journal of Physics*, vol. 32, n° 4, pp. 1411-1427, 2003.
- [19] I. Owczarek y K. Blazej, «Recommended Critical Pressures. Part I. Aliphatic Hydrocarbons,» *Journal of Physics*, vol. 35, n° 4, pp. 1461-1472, 2003.
- [20] K. Mathies y F. Theil , «A semigroup approach to the justification of kinetic theory,» *Siam Journal on mathematical analysis*, vol. 44, pp. 4345-4379, 2012.
- [21] K. Nasrifar y O. Bolland, «Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state,» Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Noruega, 2006.
- [22] K. V. Muijten M, «On mist formation in natural gas,» vol. 49, n° 1, 1994.
- [23] MARCOGAZ, «Towards a harmonised EU specification on Gas Quality: Marcogaz contribution,» Technical Association of The European Natural Gas Industry, 2007.
- [24] O. L. Corre y K. Loubar, «Natural Gas: Physical Proprieties and Combustion Features,» InTech, 2010.
- [25] P. Peeters, «Nucleation and condensation in Gas-Vapour mixtures of Alkanes and water.,» CIP-Data Library Technische Universiteit, Eindhoven, 2002.
- [26] P. Peeters, Transitional droplet growth and diffusion coefficients, 44 ed., *International Journals of Heat and Mass Transfer*, 2001, pp. 181-193 .

- [27] R. Marcano, *Viscosidad*,
<https://marcanord.files.wordpress.com/2013/01/viscosidad-rdmc.pdf>.
- [28] R. Perry y D. Green, *Chemical Engineers Handbook*, seventh ed., McGraw Hill, 1999.
- [29] S. Clavijo, «Tendencias Energéticas Mundiales y de Colombia.,» Centro de estudios económicos, Colombia, 2014.
- [30] S. Punshon-Smith , «The Boltzmann-Grad Limit for Particles Interacting via Short-Range Potentials,» 2013.
- [31] *Teoría cinética de gases, colisiones Intermoleculares y recorrido libre medio. Cap 3.*
- [32] The Economist, «“Europe’s dirty secret:The unwelcome renaissance”.,» 2013.
- [33] V. Denny, G. Hubbard y A. Mills, «Int. J. Heat Mass Transfer,» vol. 18, p. 1003, 1975.
- [34] V. F. Vought, «Numerical Simulation of Condensation in Transonic Flows,» Universitet Twente, Twente, 2003.
- [35] V. Kalimanov y M. Betting, «New developments in nucleation theory and their impact on natural gas separation,» Delf University Technology, 2007.
- [36] V. Kalimanov, *Nucleation Theory-Lecture Notes in Physics 860*, Delft University Technology: Springer, 2013, pp. 79-112.
- [37] Wauquier, «Métodos de cálculo de las propiedades físicas de los hidrocarburos. 4.2.3 Ley de estados correspondientes,» *El refino del petróleo*, vol. 1, pp. 109-112.

BIBLIOGRAFÍA

A. Brigadeu, «Modeling and numerical investigation of high pressure gas liquid separation,» *Norwegian University of Science and Technology*, 2007.

A. V. H. G. C Luitjen, «Multicomponent nucleation and droplet growth in natural gas,» *Journal Of Chemical Physics*, vol. 109, nº 9, 1998.

C. Luitjen, *Nucleation and Droplet Growth at High Pressure*, Universiteit Eindhoven: CIP-Data Library Technische, 1998.

K. V. Muijten M, «On mist formation in natural gas,» vol. 49, nº 1, 1994.

O. L. Corre y K. Loubar, «Natural Gas: Physical Properties and Combustion Features,» InTech, 2010.

P. Peeters, «Nucleation and condensation in Gas-Vapour mixtures of Alkanes and water.,» CIP-Data Library Technische Universiteit, Eindhoven, 2002.

V. F. Vought, «Numerical Simulation of Condensation in Transonic Flows,» Universitet Twente, Twente, 2003.

V. Kalimanov y M. Betting, «New developments in nucleation theory and their impact on natural gas separation,» Delf University Technology, 2007.

ANEXOS

ANEXO A. DESARROLLO DE BALANCES FENOMENOLOGICOS MODELO DE YOUNG

1. Región continua:

- Se asume crecimiento cuasi-estacionario (el tiempo característico de cambio de estado de los alrededores es mucho mayor que el necesario para que el proceso de crecimiento alcance un estado estacionario).
- Conservación de masa para una esfera en estado estacionario.

$$\frac{d}{dr}(r^2 \rho u) = 0 \quad (\text{A.1})$$

- Conservación de energía para una esfera en estado estacionario.

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + r^2 \dot{q} \right] = 0 \quad (\text{A.2})$$

Se asume que

$$\left| \frac{u}{\sqrt{2RT}} \right| \approx |Ma| \ll 1 \quad (\text{A.3})$$

La conservación de momento proviene de la presión uniforme a través de la fase gaseosa.

FLUJO MÁSSICO

La conservación de masa puede ser reescrita usando el hecho que $\rho = \rho_v + \rho_g$, y teniendo en cuenta la influencia de las velocidades que son: la velocidad media del flujo mássico total u , y las velocidades de difusión del vapor y del gas de arrastre v_v y v_g respectivamente. Por definición se puede obtener que:

$$\rho_v v_v + \rho_g v_g = 0 \quad (\text{A.3})$$

La ecuación (A.1) puede ser reescrita como

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \rho_v (u + v_v) + r^2 \rho_g (u + v_g) \right] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Como el gas no se condensa, la velocidad neta $u + v_g = 0$. Por lo tanto redefiniendo la ecuación anterior:

$$\frac{d}{dr} [r^2 \rho_v (u + v_v)] = 0 \quad (\text{A.5})$$

Integrando la ecuación (A.1) y (A.6) se obtiene el flujo másico \dot{M} igual a

$$\dot{M} = 4\pi r^2 \rho u = 4\pi r^2 \rho_v (u + v_v) = cte \quad (\text{A.6})$$

Teniendo en cuenta la ley de Fick para difusión en la forma

$$\rho_v v_v = -\rho D \frac{d}{dr} \left(\frac{\rho_v}{\rho} \right) \quad (\text{A.7})$$

Donde D representa el coeficiente binario de difusión.

Reemplazando la ecuación (A.8) en (A.7)

$$\dot{M} \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho} \right) = -4\pi r^2 \rho D \frac{d}{dr} \left(\frac{\rho_v}{\rho} \right) \quad (\text{A.8})$$

Si $\frac{\rho_v}{\rho}$ es la fracción másica de vapor \tilde{y}_v entonces

$$\dot{M} (1 - \tilde{y}_v) = -4\pi r^2 \rho D \frac{d\tilde{y}_v}{dr} \quad (\text{A.9})$$

Asumiendo que las fracciones de vapor son pequeñas, la masa molar efectiva de la mezcla es muy cercana a la del gas, por lo tanto el producto de la densidad másica y la difusividad es aproximadamente constante. También se desprecia la variación de D con respecto a la temperatura, desde que los gradientes de temperatura en la región continua tienen a ser pequeños.

Integrando la ecuación (A.10) se obtiene que

$$\int \frac{\dot{M}}{-4\pi r^2 \rho D} dr = \int \frac{d\tilde{y}_v}{1 - \tilde{y}_v} \quad (\text{A.10})$$

Condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \tilde{y}_v &= \tilde{y}_{vi} & r &= r_i \\ \tilde{y}_v &= \tilde{y}_{v\infty} & r &\rightarrow r_\infty \end{aligned}$$

$$\frac{\dot{M}}{4\pi r_i^2 \rho D} = \ln\left(\frac{1 - \tilde{y}_{v\infty}}{1 - \tilde{y}_{vi}}\right) \quad (\text{A.11})$$

Para pequeñas fracciones de vapor la ecuación (12) puede ser linealizada para obtener

$$\dot{M} = 4\pi r_i^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vi} - \tilde{y}_{v\infty}) \quad (\text{A.12})$$

Donde ρ_m y D_m son evaluados a la temperatura media T_m . (Ver anexo D).

FLUJO DE ENERGÍA

La ecuación (A.2) de conservación de energía puede ser integrada a

$$\dot{E} = 4\pi r^2 \rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + 4\pi r^2 \dot{q} = cte \quad (\text{A.134})$$

$$\dot{E} = \dot{M} \left(h + \frac{u^2}{2} \right) + 4\pi r^2 \dot{q} = cte \quad (\text{A.15})$$

Donde h es la entalpía específica y \dot{q} es el flujo de calor molecular y conductivo por unidad de área. El primer término de la derecha denota el transporte convectivo de energía.

Utilizando la ecuación (A.4) el flujo de calor puede ser expresado como

$$\dot{q} = -k \frac{dT}{dr} + (h_v - h_g) \rho_v v_v \quad (\text{A.146})$$

El primer término de la parte derecha de la ecuación denota la energía que se transporta por conducción, mientras el segundo término es la energía transportada por difusión. La entalpía de la mezcla está dada por

$$h = \left(\frac{\rho_v}{\rho}\right) h_v + \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho}\right) h_g \quad (\text{A.157})$$

Reemplazando las ecuaciones (A.16), (A.17), (A.7) en (A.15). Teniendo en cuenta que $h_v = C_{pv}T$, y despreciando la energía cinética de la velocidad másica de la mezcla gaseosa, resulta

$$\dot{E} = \dot{M} C_{pv} T - 4\pi r^2 k \frac{dT}{dr} = cte \quad (\text{A.18})$$

La ecuación puede ser integrada

$$\int \frac{1}{-4\pi r^2 k} \delta r = \int \frac{1}{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T} dT \quad (\text{A.19})$$

Condiciones límite

$$\begin{aligned} T &= T_i & r &= r_i \\ T &= T_\infty & r &\rightarrow r_\infty \end{aligned}$$

Se obtiene

$$\ln \left(\frac{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_i}{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_\infty} \right) = \frac{-\dot{M}C_{pv}}{4\pi r_i k} \quad (\text{A.20})$$

Si es asumido que el flujo total de calor por conducción es dominante en el transporte total de energía entonces $\dot{M}C_{pv}T \ll \dot{E}$ por lo tanto (A.20) puede ser expandida en una serie de segundo orden de Taylor obteniendo

$$\dot{E} = \frac{1}{2}(T_i - T_\infty)\dot{M}C_{pv} + 4\pi r_i k_m (T_i - T_\infty) \quad (\text{A.21})$$

El primer término de la definición de transporte de energía representa el flujo energético resultado del transporte de masa, y el segundo término es la contribución del calor por conducción. El término k_m representa la conductividad térmica evaluada a la temperatura T_m .

2. Capa de Knudsen:

- Las moléculas que abandonan la superficie de la gota tienen una distribución de velocidad Maxwelliana con temperatura T_d .

Para el vapor la distribución es

$$f_{v+} = \frac{1}{(2\pi R_v T_d)^{3/2}} \exp \left(-\frac{\xi_{vr}^2 + \xi_{v\theta}^2 + \xi_{v\varphi}^2}{2R_v T_d} \right) \quad (\text{A.22})$$

Donde $\xi_{vr}, \xi_{v\theta}, \xi_{v\varphi}$ son las velocidades de los componentes en coordenadas esféricas. Para las moléculas de gas que se reflejan la distribución es igual a la de vapor reemplazando el subíndice v por g .

Si se asume que las moléculas que pasan por la capa de Knudsen no colisionan entre sí entonces las moléculas entrantes tienen una distribución de velocidad que corresponde a la de la interface, la cual se asume como una distribución de Grad la cual es descrita por [30]:

$$f_{v-} = \frac{1}{(2\pi R_v T_i)^{3/2}} \left\{ 1 - \frac{\dot{q}_{vi}(\xi_{vr} - u_i)}{\rho_{vi} R_v^2 T_i^2} \left[1 - \frac{(\xi_{vr} - u_i)^2 + \xi_{v\theta}^2 + \xi_{v\varphi}^2}{5R_v T_i} \right] + \frac{v_{vi}(\xi_{vr} - u_i)}{R_v T_i} \left[\frac{7(\xi_{vr} - u_i)^2 + \xi_{v\theta}^2 + \xi_{v\varphi}^2}{2R_v T_i} \right] \right\} \exp\left(-\frac{(\xi_{vr} - u_i)^2 + \xi_{v\theta}^2 + \xi_{v\varphi}^2}{2R_v T_i}\right) \quad (\text{A.23})$$

La distribución del gas transportador entrante también se describe por la distribución de Grad reemplazando el subíndice por v por g .

FLUJO MÁSSICO

La tasa de flujo másico de transferencia de masa de la gota hacia la mezcla gaseosa está dado por

$$\dot{M} = \alpha_{ev} \dot{M}_{v+} - (1 - \alpha_{con}) \dot{M}_{v-} + \dot{M}_{v-} = \alpha_{ev} \dot{M}_{v+} + \alpha_{con} \dot{M}_{v-} \quad (\text{A.24})$$

Donde α_{ev} y α_{con} denotan la probabilidad de condensación o de evaporación que se presenta en la gota. Las moléculas del gas transportador no contribuyen al flujo neto másico si no se presenta condensación o evaporación.

El flux másico puede ser calculado usando la función de distribución de velocidad.

Para el vapor saliente el resultado es

$$\dot{M}_{v+} = 4\pi r_d^2 \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \rho_{vs} \xi_{vr} f_{v+} \delta \xi_{vr} \delta \xi_{v\theta} \delta \xi_{v\varphi} = 4\pi r_d^2 \frac{\rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} \quad (\text{A.25})$$

Para el vapor entrante el resultado es

$$\begin{aligned} \dot{M}_{v-} &= 4\pi r_d^2 \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \rho_{vi} \xi_{vr} f_{v-} \delta \xi_{vr} \delta \xi_{v\theta} \delta \xi_{v\varphi} \\ &\approx -4\pi r_d^2 \frac{\rho_{vi} R_v T_i}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} \left[1 - \frac{(u_i + v_{vi})\sqrt{\pi}}{\sqrt{2R_v T_i}} \right] \\ &= -4\pi r_d^2 \frac{\rho_{vi} R_v T_i}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} + \left(\frac{r_d^2}{2r_i^2} \right) \dot{M} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo la ecuación (A.25) y (A.26) en (A.24)

$$\left(1 - \alpha_{con} \frac{r_d^2}{2r_i^2}\right) \dot{M} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\alpha_{ev} \rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\alpha_{con} \rho_{vi} R_v T_i}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} \right) \quad (A.27)$$

Cuando el número de Knudsen (Kn) se vuelve grande, la interface r_i se mueve al infinito. Cuando el coeficiente de evaporación y de condensación son iguales a uno la relación se transforma en la fórmula de Hertz-Knudsen [10]

$$\dot{M} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} \right) \quad (A.28)$$

FLUX ENERGÍA

Para el cálculo del flux de energía en la capa de Knudsen se asume que la energía traslacional de las moléculas es correlacionada a su energía rotacional y vibracional. Las moléculas de gas no contribuyen al flujo másico, contribuyen al flujo de energía, desde que las moléculas de entrada tienen distribución de Grad a una temperatura T_i y las moléculas salientes una distribución Maxwelliana con temperatura T_d . El flujo total de energía en la capa de Knudsen está dada por

$$\begin{aligned} \dot{E} = & \left\{ \alpha_{ev} \dot{M}_{v+} - (1 - \alpha_{con}) \dot{M}_{v-} \right\} \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right) T_d \left. \right\} \\ & + \left\{ \dot{E}_{v-} + \dot{M}_{v-} \left(c_{pv} - \frac{5R_v}{2} \right) T_i \right\} + \left\{ -\dot{M}_{g-} \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right) T_d \right\} \\ & + \left\{ \dot{E}_{g-} + \dot{M}_{g-} \left(c_{pg} - \frac{5R_g}{2} \right) T_i \right\} \end{aligned} \quad (A.29)$$

Los flujos de \dot{E}_{v-} y \dot{E}_{g-} pueden ser calculados usando la función de distribución de Grad:

$$\begin{aligned} \dot{E}_{v-} = & \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \rho_{vi} \xi_r (\xi_r^2 + \xi_\theta^2 + \xi_\phi^2) f_{v-} \delta \xi_r \delta \xi_\theta \delta \xi_\phi \\ & \approx -4\pi r_d^2 \frac{\rho_{vi} R_v^2 T_i^2}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \left[\left(\frac{5R_v T_i}{2} \right) \dot{M} + \dot{Q}_{cvi} \right] \end{aligned} \quad (A.30)$$

Donde $\dot{Q}_c = 4\pi r_d^2 \dot{q}_c$

Similarmente,

$$\dot{E}_{g-} = -4\pi r_d^2 \frac{2\rho_{gi}R_g^2T_i^2}{\sqrt{2\pi R_gT_i}} + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{Q}_{cgi} \quad (\text{A.31})$$

Teniendo en cuenta que $u_i + u_{gi} = 0$ el flujo de gas entrante está dado por:

$$\dot{M}_{g-} = -4\pi r_d^2 \frac{\rho_{gi}R_gT_i}{\sqrt{2\pi R_gT_i}} \quad (\text{A.32})$$

Substituyendo \dot{M}_{v-} , \dot{M}_{v+} , \dot{M}_{g-} , \dot{E}_{g-} , \dot{E}_{v-} , y la ecuación (A.26) en (A.29) obtenemos

$$\begin{aligned} \dot{E} = 4\pi r_d^2 \left[\frac{\rho_{vi}R_vT_i \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_vT_i}} + \frac{\rho_{gi}R_gT_i \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_gT_i}} \right] (T_d - T_i) + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{Q}_{ci} \\ + \dot{M}c_{pv}T_d - \dot{M} \frac{R_v}{2} T_d \left(1 - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \right) - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{M}c_{pv}(T_d - T_i) \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

En la ecuación (A.33) se usa $\dot{Q}_{ci} = \dot{Q}_{cvi} + \dot{Q}_{cgi}$; este flujo de conducción total está dado por

$$\dot{Q}_{ci} = 4\pi k r_i (T_i - T_\infty) \quad (\text{A.34})$$

ANEXO B. DESARROLLO DE BALANES FENOMENOLOGICOS MODELO DE GYAMARTHY

1. Región continua

FLUX MÁSIKO

A partir de la ecuación (A.11) se obtiene el flujo másico de este modelo aplicando las siguientes condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \tilde{y}_v &= \tilde{y}_{vs} & r &= r_d \\ \tilde{y}_v &= \tilde{y}_{v\infty} & r &\rightarrow r_\infty \end{aligned}$$

$$\frac{\dot{M}}{4\pi r_d^2 \rho D} = \ln\left(\frac{1 - \tilde{y}_{v\infty}}{1 - \tilde{y}_{vs}}\right) \quad (\text{B.1})$$

Para valores pequeños de fracción de vapor se obtiene

$$\dot{M} = 4\pi r_d^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vs} - \tilde{y}_{v\infty}) \quad (\text{B.2})$$

FLUX ENERGÍA

A partir de la ecuación (A.19) se obtiene la ecuación de flujo de energía aplicando las siguientes condiciones de frontera

$$\begin{aligned} T &= T_d & r &= r_d \\ T &= T_\infty & r &\rightarrow r_\infty \end{aligned}$$

Se obtiene

$$\ln\left(\frac{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_d}{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_\infty}\right) = \frac{-\dot{M}C_{pv}}{4\pi r_d k} \quad (\text{B.3})$$

Si es asumido que el flujo total de calor por conducción es dominante en el transporte total de energía entonces $\dot{M}C_{pv}T \ll \dot{E}$ por lo tanto (21) puede ser expandida en una serie de segundo orden de Taylor obteniendo

$$\dot{E} = \frac{1}{2}(T_d - T_\infty)\dot{M}C_{pv} + 4\pi r_d k_m (T_d - T_\infty) \quad (\text{B.4})$$

2. Regimen de Knudsen

La transferencia de masa y energía están gobernadas por la condensación de las moléculas a la superficie de la gota. Para el cálculo de los flujos se utiliza distribución de velocidad de Maxwell dada por la ecuación (A.22).

Las moléculas que se evaporan de la superficie tienen temperatura T_d y su flujo está expresado por la ecuación (A.26). El flujo de vapor hacia las gotas es similar (sentido opuesto), con densidad $\rho_{v\infty}$ y T_∞ . El flujo total másico está dado por la ecuación (A.24). Asumiendo que los coeficientes de condensación y de evaporación son iguales a uno, se obtiene la expresión de Hertz-Knudsen para crecimiento molecular libre:

$$\dot{M}^{fm} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} \right) \quad (\text{B.5})$$

Para el flujo de moléculas de gas:

$$\dot{M}^{fm} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\rho_{gs} R_g T_d}{\sqrt{2\pi R_g T_d}} - \frac{\rho_{g\infty} R_g T_\infty}{\sqrt{2\pi R_g T_\infty}} \right) \quad (\text{B.6})$$

El flujo de energía generado por las moléculas está dado por

$$\begin{aligned} \dot{E} = & \left\{ [\alpha_{ev} \dot{M}_{v+} - (1 - \alpha_{con}) \dot{M}_{v-}] \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right) T_d \right\} + \left\{ \dot{M}_{v-} \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right) T_\infty \right\} \\ & + \left\{ -\dot{M}_{g-} \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right) T_d \right\} + \left\{ \dot{M}_{g-} \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right) T_\infty \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Substituyendo el flujo de masa se obtiene

$$\begin{aligned} \dot{E}^{fm} = & 4\pi r_d^2 \left[\frac{\rho_{v\infty} R_v T_\infty \left(c_{pv} - \frac{R_v}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_v T_\infty}} + \frac{\rho_{g\infty} R_g T_\infty \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_\infty}} \right] (T_d - T_\infty) \\ & + \left\{ \dot{M}^{fm} \left(c_{pv} - \frac{R_g}{2} \right) T_d \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

3. Modelo de transición y de crecimiento

Números de Nusselt para flujo másico y de energía

$$Nu_{\dot{M}} = \frac{\dot{M}}{2\pi r_d \rho D (\tilde{y}_{vs} - \tilde{y}_{v\infty})} \quad (\text{B.9})$$

$$Nu_{\dot{E}} = \frac{\dot{E}}{2\pi r_d k (T_d - T_\infty)} \quad (\text{B.10})$$

Numero de Nusselt intermedio (para números intermedios de Knudsen o crecimiento transicional)

$$Nu^{tr} = \frac{Nu^{ct} Nu^{fm}}{Nu^{ct} + Nu^{fm}} \quad (\text{B.11})$$

Teniendo en cuenta la definición de número de Nusselt los flujos de transferencia de masa y energía pueden ser descritos por

$$\dot{M} = \frac{\dot{M}^{ct} \dot{M}^{fm}}{\dot{M}^{ct} + \dot{M}^{fm}} \quad (\text{B.12})$$

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}^{ct} \dot{E}^{fm}}{\dot{E}^{ct} + \dot{E}^{fm}} \quad (\text{B.13})$$

ANEXO C. DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDAD

1. Distribución de velocidad de Maxwell

La distribución de Maxwell-Boltzmann es una distribución de probabilidad de las velocidades de un gas asociada a la estadística para dicho sistema.

Es la distribución de una variable aleatoria escalar $X = \sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}$, cada una de las cuales se distribuye según una distribución normal $X \sim N(0, a^2)$

El módulo de la velocidad de una molécula v es igual a la raíz de la suma de los cuadrados de las velocidades de coordenadas de la partícula $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ donde cada una de ellas sigue distribuciones gaussianas, entonces v debe seguir una distribución de Maxwell-Boltzmann explícitamente

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (\text{C.1})$$

En la ecuación (C.1) se puede evidenciar que la ley de distribución de Maxwell presenta la distribución de velocidades moleculares de un gas en función de la masa y la temperatura. Por lo tanto a una temperatura dada, la fracción de partículas con velocidades que exceden un valor fijo aumenta a medida que la masa disminuye.

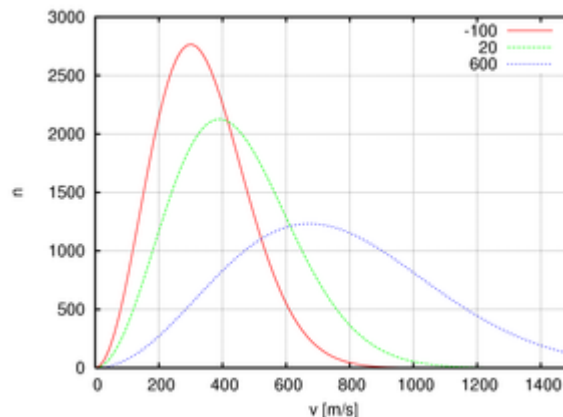


Figura 13. Distribución de velocidad de Maxwell-Boltzmann

2. Límite de distribución de Boltzmann-Grad

El límite de Boltzmann-Grad es el procedimiento por el cual la limitación de la ecuación de Boltzmann de la teoría cinética de los gases se deduce de la dinámica de Hamilton N-cuerpos, es decir a partir de las ecuaciones de Newton que rigen la dinámica de las moléculas de gas.

Se requiere que una molécula interactúe con el infinito, pero que no desaparezcan en el tiempo $t=0$. Particularmente esto significa que el camino libre medio $\lambda \sim N^{-1} \epsilon^{1-D}$ permanezca de orden 1. Por lo tanto la escala en la que se desarrolla el sistema es $N \epsilon^{D-1} \equiv 1$.

ANEXO D. PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA

1. La densidad de la fase vapor a una temperatura intermedia de la mezcla es obtenida a partir de la relación de gases con la corrección del factor de compresibilidad Z_v

$$\rho_m = \frac{P}{Z_v R_v T_m} \quad (C.1)$$

2. Para el cálculo de la conductividad térmica *Le Corre Olivier y Loubar Khaled* [24] proponen un modelo matemático a partir de las propiedades críticas de cada uno de los componentes de la mezcla y la relación entre las conductividades de cada compuesto puro.

$$k_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}} \quad (C.2)$$

Mason y Saena [14] propusieron la siguiente expresión para el cálculo del coeficiente A_{ij}

$$A_{ij} = \frac{\varepsilon \left[1 + (k_{tr,i}/k_{tr,j})^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4} \right]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (C.3)$$

Donde $k_{tr,i}$ representa la conductividad térmica de un gas monoatómico y el factor ε fue propuesto como 1.065. La relación entre las conductividades térmicas de los gases monoatómicos debido a la traslación de las moléculas es obtenido por

$$k_{tr,i}/k_{tr,j} = \frac{\Gamma_j [e^{0.0464T_{r,i}} - e^{0.2412T_{r,i}}]}{\Gamma_i [e^{0.0464T_{r,j}} - e^{0.2412T_{r,j}}]} \quad (C.4)$$

Con
$$\Gamma_i = 210 \left(\frac{T_{c,i} M_i^3}{P_{c,i}^4} \right)^{1/6} \quad (C.5)$$

3. El cálculo de la difusión molecular en mezclas multicomponentes es compleja. Por lo tanto para cálculos en ingeniería se utiliza el coeficiente efectivo de difusión por componente i en una mezcla, el cual puede ser obtenido a partir de los coeficientes de difusión binaria o de las propiedades de cada componente de la mezcla y su viscosidad. Para el cálculo del coeficiente de difusión de gas natural *Renner* [3] propuso una correlación general para hidrocarburos livianos y CO₂ la

cual es muy útil en el cálculo del coeficiente de difusividad en el gas natural, ya que está compuesto de hidrocarburos livianos (Concepto de crudo),

$$D_m = 10^{-9} \mu_o^{-0.4562} M^{-0.6898} \rho_M^{1.706} P^{-1.831} T^{4.524} \quad (C.6)$$

Donde D_m es cm^2/s y μ_o es la viscosidad del líquido en Cp, M representa el peso molecular de la mezcla, ρ_M densidad molar calculada a temperatura P y T en gmol/cm^3 , la presión del sistema P en psia y la T en K. Esta correlación es basada en 141 datos experimentales en los siguientes rangos de propiedades: $0.2 < \mu_o < 134$ cP; $16 < M < 44$; $0.04 < \rho_M < 7$ Kmol/m^3 ; $14.7 < P < 2560$ psia y $273 < T < 333$ K.

Ya que para el cálculo del coeficiente de difusividad es necesario calcular la densidad molar de la gota se utiliza la ecuación de Czerny que nos permite obtener este dato a partir de las propiedades pseudocríticas de cada uno de los componentes de la mezcla [27].

$$\mu_o = 0.0172 \frac{M^{0.5} P_{cm}^{0.87}}{T_{cm}^{0.167} P_v^{0.238}} \quad (C.7)$$

M Representa el peso molecular de la mezcla, P_{cm} y T_{cm} son las propiedades pseudocríticas en atm y K respectivamente y P_v es la presión de vapor calculada a la temperatura del líquido (mm Hg).

4. Las propiedades pseudocríticas de la mezcla se calculan siguiendo la ley de estados correspondientes, la cual expresa que una propiedad reducida se expresa como una función de dos variables Tr y Vr (Temperatura y Volumen Reducidos) junto con el factor acéntrico ω . Para mezclas se requieren de las coordenadas pseudocríticas para el cálculo de sus propiedades por lo tanto las correlaciones de Lee-kesler (1975) [37] proporcionan ecuaciones para el cálculo de volumen, presión, y temperatura reducida de una mezcla obteniendo

$$Tr = \frac{T}{T_{cm}} \quad y \quad Vr = \frac{V}{V_{cm}} \quad (C.8)$$

-Volumen pseudocrítico: Ponderación de los volúmenes críticos de cada componente

$$V_{cm} = \frac{1}{4} \sum (x_i V_{ci}) + \frac{3}{4} \sum (x_i V_{ci}^{2/3}) * \sum (x_i V_{ci}^{1/3}) \quad (C.9)$$

El volumen molar crítico se define a partir del factor acéntrico por las siguientes relaciones:

$$V_{ci} = \frac{z_{ci}RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (C.10)$$

$$z_{ci} = 0.291 - 0.08\omega_i \quad (C.11)$$

Con

ω_i Factor acéntrico del componente i

z_{ci} Factor de compresibilidad crítico del componente i

P_{ci} Presión crítica de componente i

T_{ci} Temperatura crítica del componente i

V_{ci} Volumen molar crítico del componente i

R Constante universal de los gases

-Temperatura pseudocrítica de la mezcla: se obtiene ponderando las temperaturas y volúmenes pseudocríticos de cada componente

$$T_{cm} = \frac{(S_1 + 3S_2S_3)}{4V_{cm}} \quad (C.12)$$

$$S_1 = \sum (x_i V_{ci} T_{ci})$$

$$S_2 = \sum (x_i V_{ci}^{2/3} T_{ci}^{1/2})$$

$$S_3 = \sum (x_i V_{ci}^{1/3} T_{ci}^{1/2})$$

El cálculo del factor acéntrico de la mezcla se calcula por relación

$$\omega_m = \sum x_i \omega_i \quad (C.13)$$

La presión pseudocrítica se calcula a partir de las propiedades anteriores con la siguiente relación

$$P_{cm} = 4.32 \frac{z_{cm}RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (C.14)$$

5. Para el cálculo de la presión de vapor de cada componente se utilizó la ecuación de Antoine teniendo en cuenta los rangos de temperatura de cada uno de los componentes [2]. Posteriormente se realizó un cálculo flash determinando los

puntos iniciales para el desarrollo de la ecuación de estado y la obtención de los parámetros de equilibrio (Fracciones de gas y líquido a T y P de operación).

6. El Diámetro de colisión es calculado a partir de la relación del volumen y la presión pseudocrítica de la mezcla.

$$dc = 2.44 \left(\frac{T_{cm}}{P_{cm}} \right)^{1/3} \quad (C.15)$$

ANEXO E. ECUACIÓN DE ESTADO SRK PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTE

La ecuación Soave-Redlich-Kwong esta descrita mediante la siguiente ecuación

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (D.1)$$

Donde:

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c}$$

Las propiedades termodinámicas se calculan a través del factor de compresibilidad ($Z=PV/RT$). De las relaciones anteriores y a partir de la definición, se pueden calcular según:

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

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}; \quad B = \frac{bP}{RT}$$

Las constantes a y b de la mezcla se obtienen mediante las siguientes reglas de mezclado válidas para mezclas de sustancias no polares:

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i$$

k_{ij} Representa los coeficientes de interacción binaria entre cada uno de los componentes de las mezcla de gas natural [21]

Donde

$$a_i = \frac{0.42748 (RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \left[1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r_i}}) \right]^2$$

$$b_i = \frac{0.08664 (R T_{c_i})}{P_{c_i}}$$

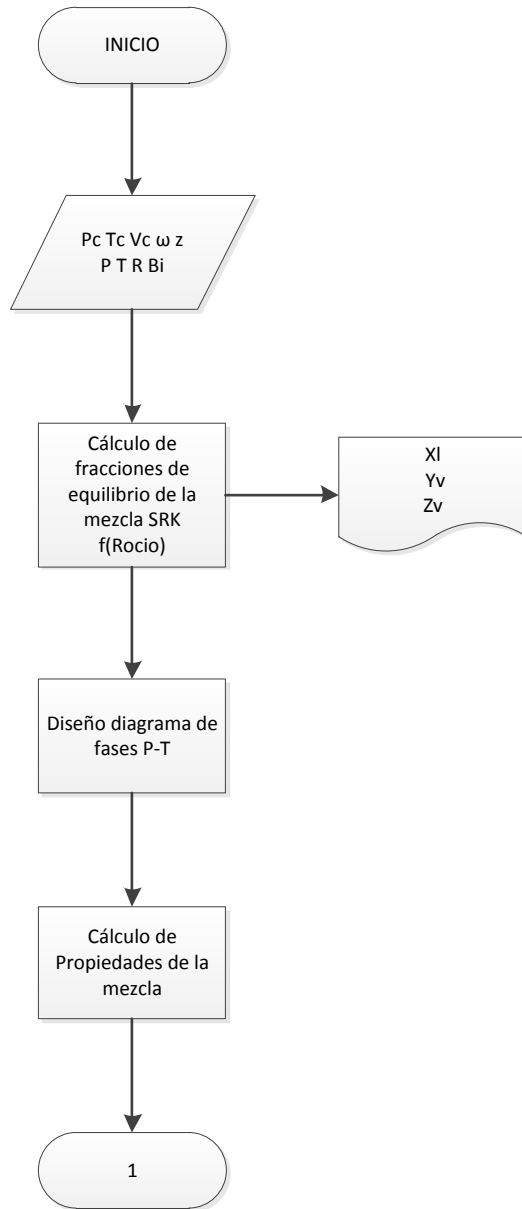
$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

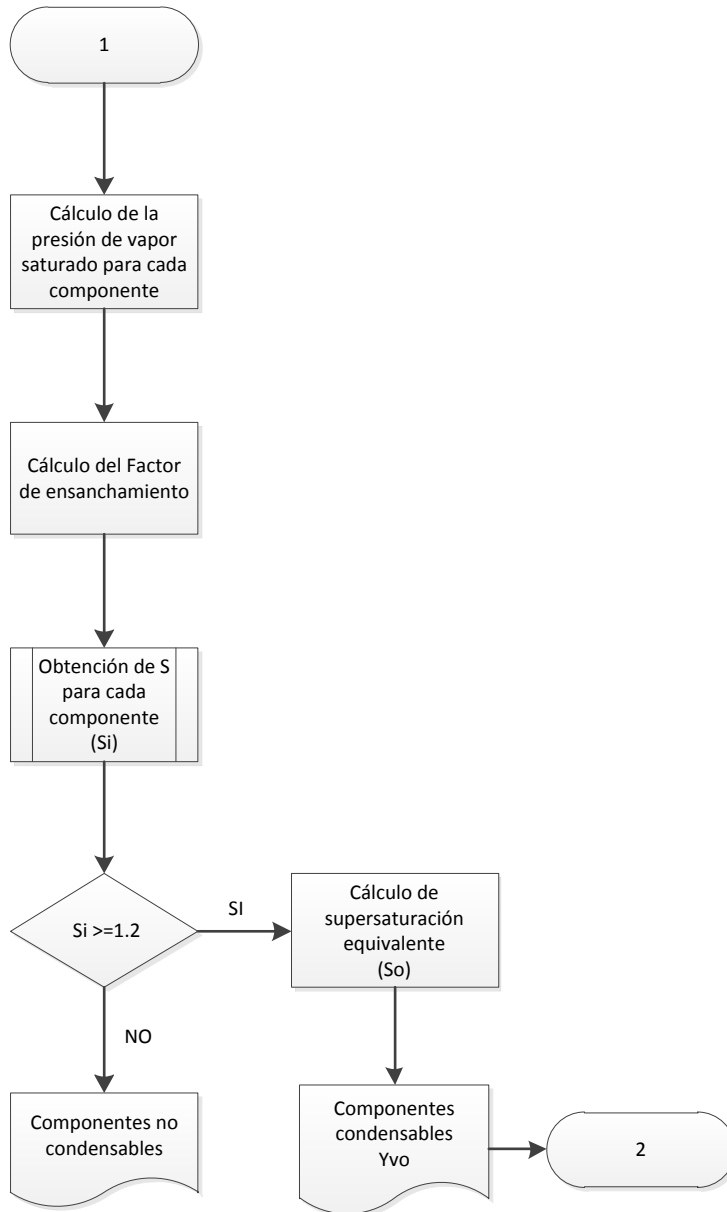
La ecuación (D.2) debe desarrollarse por un procedimiento iterativo. Para la condición de equilibrio liquido-vapor se obtienen dos raíces reales, que corresponden al factor de compresibilidad Z_v para la fase vapor y para cada componente se pueden calcular el coeficiente de fugacidad del componente i puro y el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla ϕ_i^v a partir de las siguientes ecuaciones:

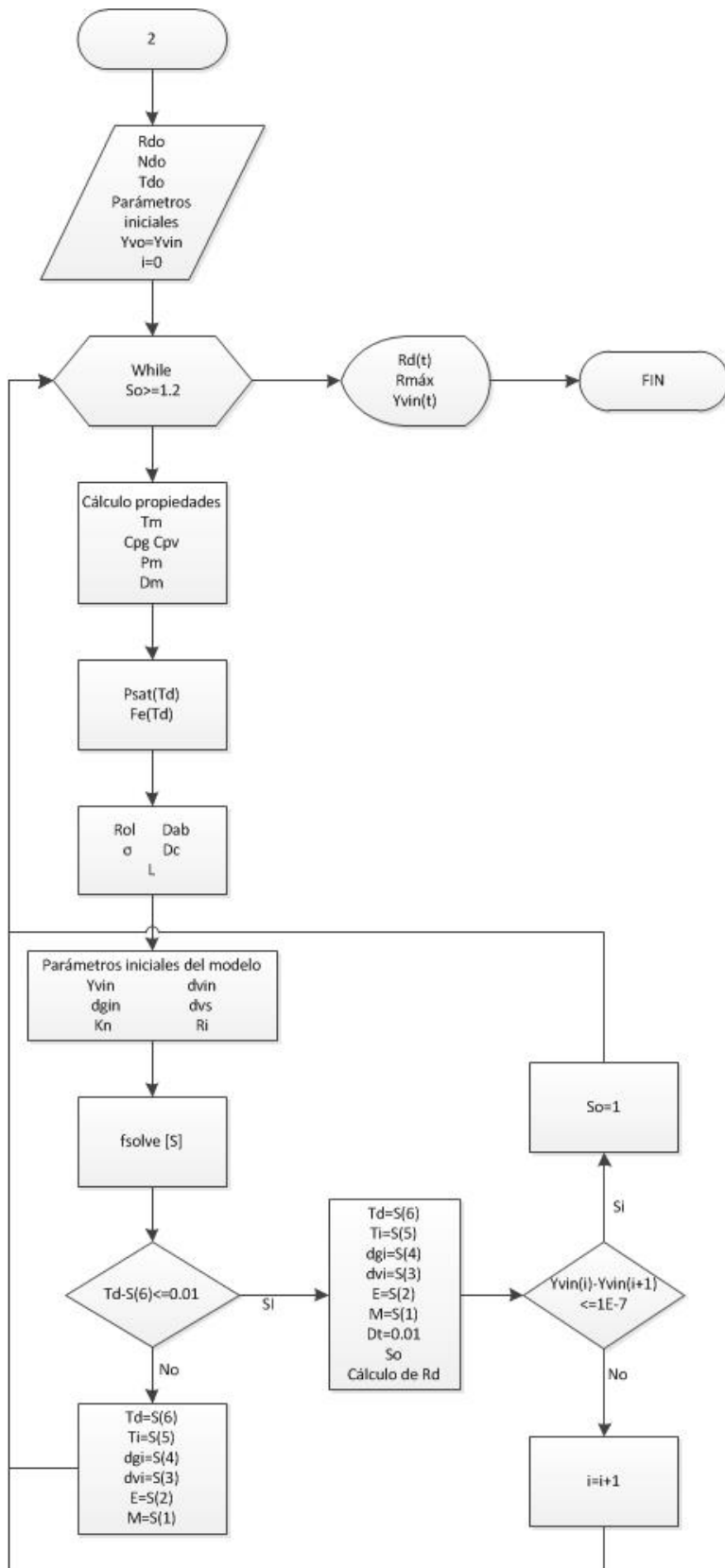
$$\phi_i^0 = \text{Exp} \left[(Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \right] \quad (\text{D.3})$$

$$\phi_i^v = \text{Exp} \left[(Z - 1) \frac{b_i}{b} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2\sqrt{a_i}}{\sqrt{a}} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \right] \quad (\text{D.4})$$

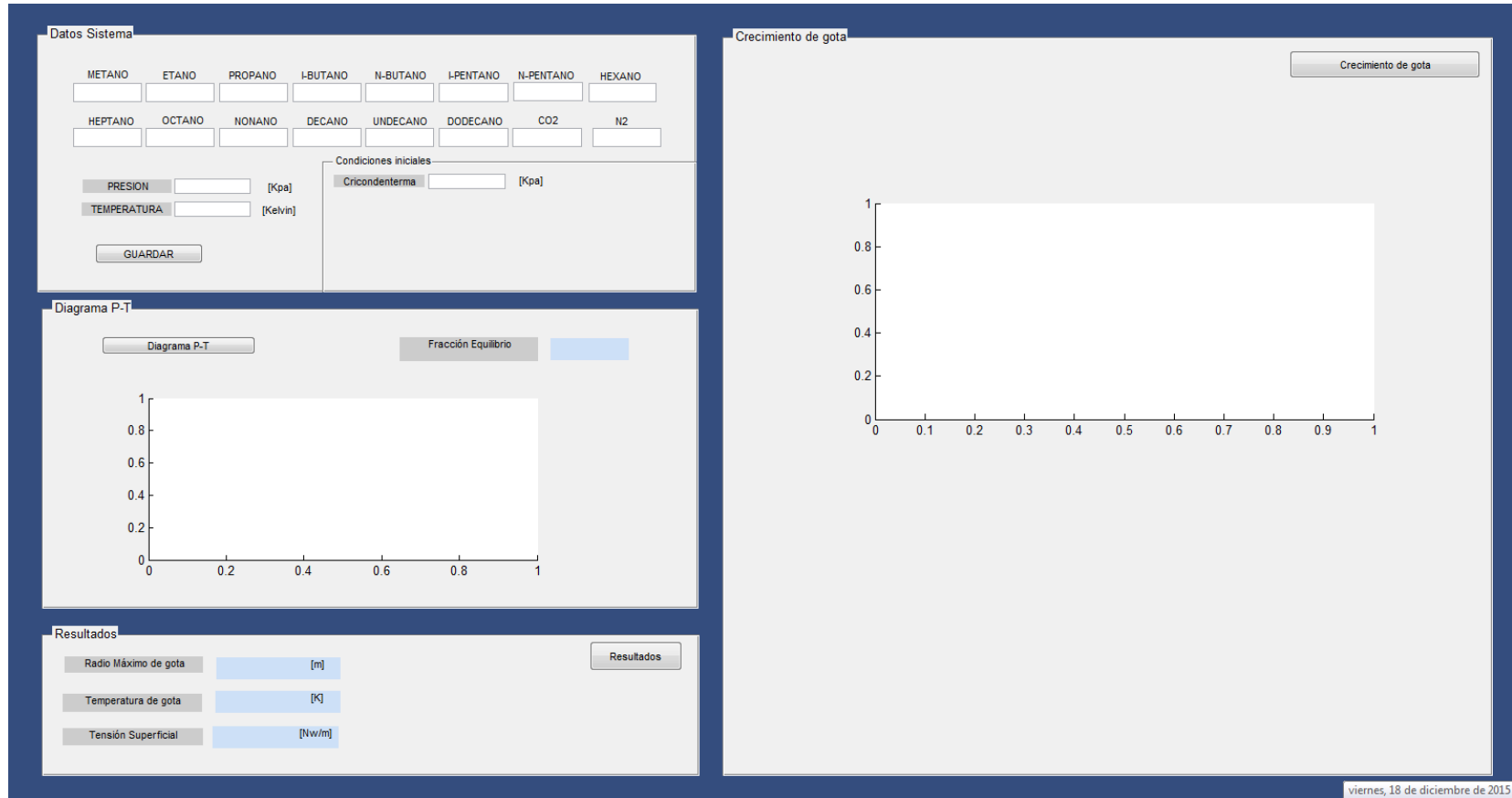
ANEXO F. DIAGRAMAS DE FLUJO DEL MODELO MATEMÁTICO







ANEXO G. INTERFAZ GRAFICA MATLAB



G.1

- Introducir los datos del sistema. Composición del gas (z), Presión y Temperatura del sistema de operación.

The screenshot shows a software interface titled "Datos Sistema". It contains two main sections: "Datos Sistema" and "Condiciones iniciales".

Datos Sistema:

METANO	ETANO	PROPANO	I-BUTANO	N-BUTANO	I-PENTANO	N-PENTANO	HEXANO
0.9461	0.0214	0.0111	0.0030	0.0039	0.0021	0.0016	0.0021
HEPTANO	OCTANO	NONANO	DECANO	UNDECANO	DODECANO	CO2	N2
0.0026	0.0016	0.0005	0.0003	0.0002	0.0000	0.0002	0.0033

Below the table, there are two input fields:

PRESION: 4500 [Kpa]
TEMPERATURA: 290 [Kelvin]

A "GUARDAR" button is located below these fields.

Condiciones iniciales:

Cricondenterma: 3000 [Kpa]

- Presionar el botón **Guardar** para que el programa desarrolle los algoritmos de cálculo

This screenshot is identical to the one above, but the "GUARDAR" button is circled in red to indicate it should be pressed.

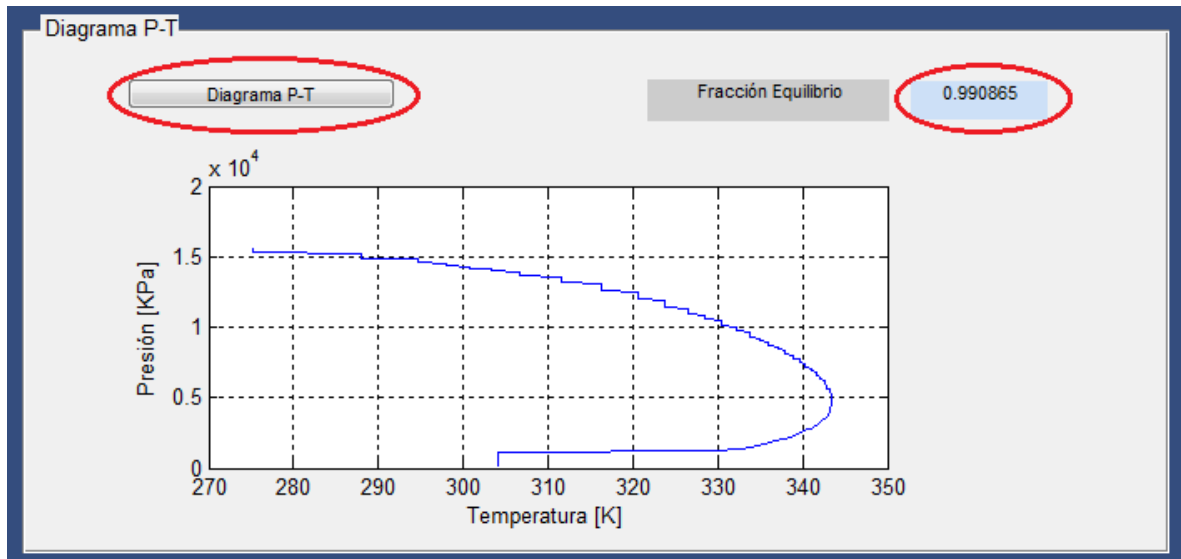
- Esperar que la barra se complete 100%

The screenshot shows a software interface with several panels. The top-left panel, 'Datos Sistema', contains a table of component mole fractions and initial conditions. The top-right panel, 'Crecimiento de gota', shows a graph with a red progress bar that is nearly full. A 'Please wait...' dialog box is overlaid on the interface, indicating a loading or processing phase. The bottom-left panel, 'Diagrama P-T', shows a blank graph area. The bottom-right panel, 'Resultados', contains input fields for 'Radio Máximo de gota', 'Temperatura de gota', and 'Tensión Superficial'.

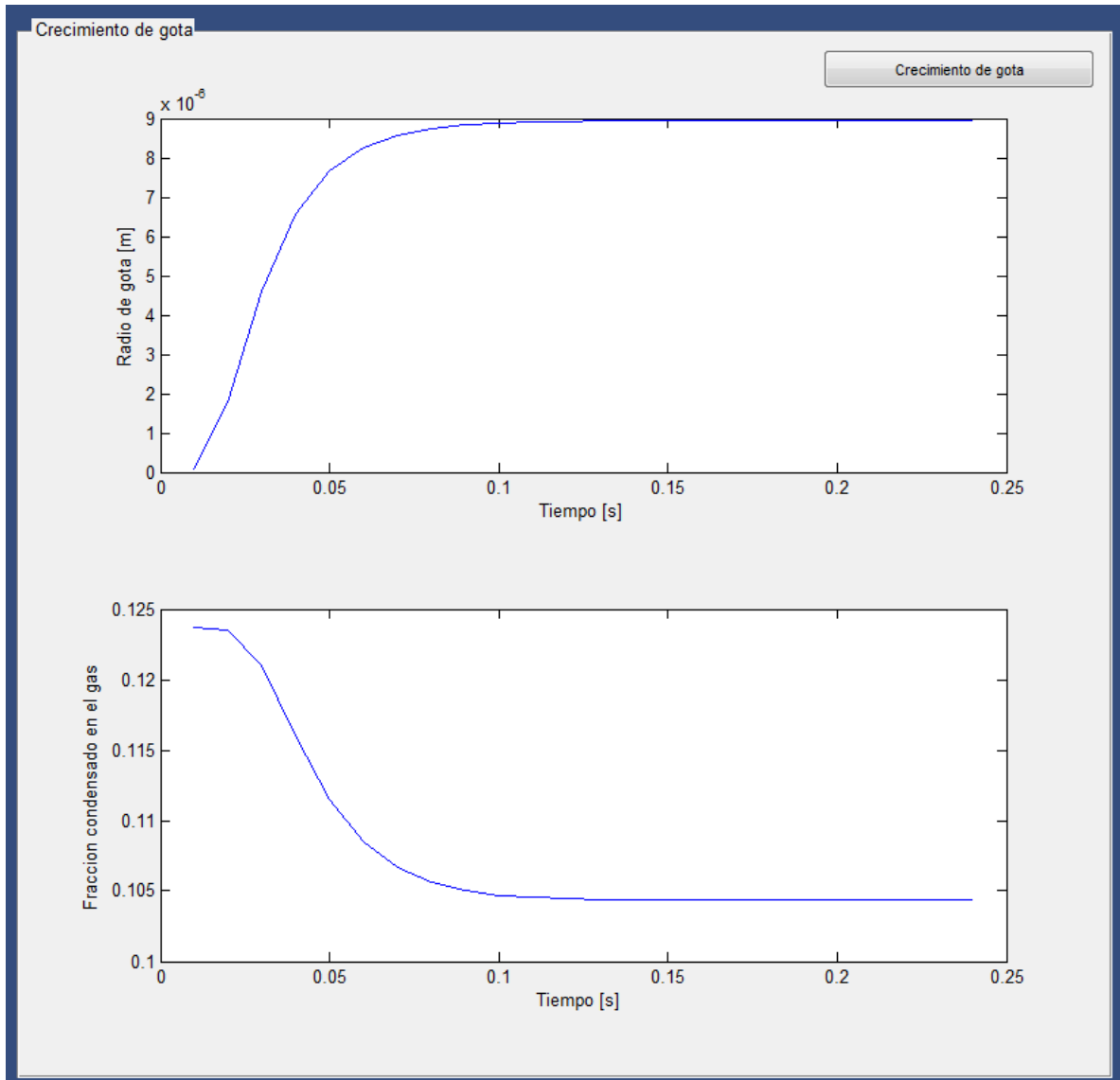
METANO	ETANO	PROPANO	I-BUTANO	N-BUTANO	LPENTANO	N-PENTANO	HEXANO
0.9461	0.0214	0.0111	0.0030	0.0039	0.0021	0.0016	0.0021
HEPTANO	OCTANO	NONANO	DECANO	UNDECANO	DODECANO	CO2	N2
0.0026	0.0016	0.0005	0.0003	0.0002	0.000	0.0002	0.0033

Condiciones iniciales:
 Presión: 4500 [Kpa]
 Temperatura: 290 [Kelvin]
 Cricodentema: 3000 [Kpa]

- Con el botón **Diagrama P-T** se muestra el diagrama de fases y la fracción de vapor Z^V en el equilibrio



- Botón de **crecimiento de gota**, presenta las gráficas de crecimiento del radio de gota de hidrocarburos condensados con respecto al tiempo, así como el comportamiento de la fracción de líquido condensado que se presenta en la mezcla.



-Botón de resultados para conocer: Radio máximo de la gota, Temperatura del condensado y la tensión superficial.

The screenshot shows a software interface with a dark blue header and a light gray main area. The header contains the word "Resultados" in white. The main area contains three rows of data, each with a label in a gray box, a numerical value in a light blue box, and a unit in a gray box. A red oval highlights a button labeled "Resultados" in the top right corner of the main area.

Label	Value	Unit
Radio Máximo de gota	8.94418e-06	[m]
Temperatura de gota	233.331	[K]
Tensión Superficial	0.0133145	[Nw/m]

Resultados

Resultados