

**REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARAFINA MEDIANTE UN SISTEMA DE
REACCIÓN EXOTÉRMICA**

**YELITZA NORAI DA SUESCÚN BOLÍVAR
ISMAEL ANDRES BETANCOURT CASTAÑEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2013

**REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARAFINA MEDIANTE UN SISTEMA DE
REACCIÓN EXOTÉRMICA**

**YELITZA NORADA SUESCÚN BOLÍVAR
ISMAEL ANDRES BETANCOURT CASTAÑEDA**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director

M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno

Codirector

M.Sc. Fernando Enrique Calvete

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestros más sinceros agradecimientos a:

M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, Asesor para proyectos, docente de Daño a la formación en la Escuela de Ingeniería de Petróleos (Universidad Industrial de Santander) y director de nuestro proyecto de investigación; por el tiempo, dedicación y orientación, por su exigencia y respaldo.

M.Sc. Fernando Calvete, docente de Métodos de Producción en la Escuela de Ingeniería de Petróleos (Universidad Industrial de Santander) y codirector de nuestro proyecto de investigación; por su compromiso y total disposición.

A todo el personal del Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación de la Universidad Industrial de Santander (Sede Guatiguará); por su indispensable colaboración y apoyo durante todo el transcurso de nuestra investigación. En especial a Atala Buendía, por su paciencia y total disposición en la realización de las pruebas de laboratorio.

Al Grupo de Modelamiento de Procesos de Hidrocarburos (GMPH) de la Universidad Industrial de Santander, por generar espacios y oportunidades de investigación y progreso; en especial a la M.Sc. Olga Patricia OrtízCancino y al M.Sc. Emiliano Ariza León por sus aportes, críticas constructivas, sugerencias e importantes recomendaciones hechas a lo largo de nuestro proyecto.

Al Campo Escuela Colorado por su patrocinio y total respaldo a este proyecto de investigación. A la Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería de Petróleos y sus docentes por contribuir en la formación ética y profesional de sus estudiantes.

DEDICATORIA

Primeramente a DIOS todo la Honra, por su amor incondicional, sus bendiciones, por la vida, por ser mi guía y fortaleza en este largo camino que en ocasiones se tornaba difícil. A mis padres por confiar en mí, por su apoyo, por luchar junto a mí en la construcción de este sueño, por ser la más grande expresión de amor en mi vida. A tí mamá, porque eres la amiga que no espera nada a cambio pero lo entregas todo por mí, gracias por enseñarme a luchar por lo que quiero, a levantarme luego de caer, pero sobre todo, gracias por amarme y dar lo mejor de tí por el bienestar de mis hermanos y el mío. A tí papí, por tener siempre las mejores palabras de corrección, de aliento, gracias porque me has enseñado que no existen momentos difíciles, porque siempre es un buen momento para sonreír y seguir adelante. A los dos gracias por ser los padres de los cuales me siento infinitamente orgullosa y agradecida. Los amo, ustedes son la razón de ser de este sueño.

A mi hermano Lucho, por ser mi mejor ejemplo de dedicación y excelencia, mi mayor orgullo, gracias mamá porque tú también haces parte de la realización de este sueño. A mi hermana Yaque por ser la cómplice en el cumplimiento de mis caprichos y por estar a mi lado cuando, inesperadamente, nadie más lo ha estado. Gracias DIOS por la familia que me regalaste.

A Isma, que más que mi compañero de tesis, se convirtió en mi hermano, mi amigo, el autor y responsable de tantos momentos de risas, gracias chichilo por todo lo vívido. A Pao, por ser mi amiga y refugio, por tantos momentos buenos, bonitos y difíciles vívidos. A Marce, por su amistad, por sus sabias y precisas palabras en los momentos que más las necesitaba. A Atuo, por que "parece que los verdaderos amigos sí existen". A mi CHATO por sus demostraciones particulares de afecto, por sacarme una sonrisa siempre. A Lore y Raúl por ser mis compañeros de viaje a Guatiguará, por su colaboración en el laboratorio, por tantas experiencias compartidas que hicieron más ameno este camino. A José Iván, "daño" gracias.

A mi amiga loca, espontánea, sincera, divertida, a mi vane, la de las mil risas, gracias, porque en la distancia siempre estás conmigo cuando te necesito, te quiero mucho mi pekíí. A todos ustedes muchachos, GRACIAS por ser mis amigos, gracias porque ustedes hacen parte fundamental de este sueño, los quiero.

YELITZA SUESCÚN BOLÍVAR

DEDICATORIA

Primeramente agradezco a Dios, la fuente inagotable de todas mis bendiciones, reconociendo que nada de esto hubiese sido posible sin que su mano me guiara y cuidara de mí en cada paso que di a lo largo de este camino. A mi madre Xiomara Castañeda, por ser mi fuerza, mi polo a tierra, La razón por la cual decidí luchar por este sueño. Por su incondicional apoyo, por ser mi mayor razón de superación, porque sé que este también es su sueño y por definitivamente, ser la persona a quien amo con todas las fuerzas de mi corazón.

A mi familia, mi hermano Andrés a quien amo, a mi tía Candy por su amor e incondicional apoyo, a mi tía Lucy por ser tan especial conmigo y porque sé que ha hecho parte de todo esto y de lo que soy. A mis primas Viviana e Ingrys por acompañarme durante todo este tiempo, a la distancia.

A Yeli, mi más grande amiga, por estos seis años de excelente amistad, por estar ahí, por ser incondicional, por tantas risas y sonrisas que me robaste, por estar a mi lado desde el principio de esta carrera hasta hoy que llego a la meta. Gracias por aguantarme, por enseñarme y por tu sinceridad.

A mis más cercanos compañeros y amigos de universidad, a José Iván, por ser hermano y amigo, gracias por esos cuadernos que me regaló en cuarto semestre con una gran muestra de sus conocimientos, a Carlos, Chato, Pao, Diana, gracias por su amistad y compañía todos estos años. A Marce, por su gran personalidad y carisma, le expreso mis más grandes afectos. A Lore y Raúl, porque definitivamente estuvieron a mi lado muchísimos momentos y es un triunfo para todos. A Jackson, por tantas risas compartidas. A Joao por ser incondicional y gran amigo, a Leo y todos los demás compañeros que se ganaron mi aprecio.

A la familia Soto Vega, familia Vega Vargas, familia Lagos Archila, familia Camargo Holguín, por su gran apoyo y por hacerme parte de sus familias. A Marthica, por su amistad y por supuesto a Leidy y a Yerlis, a quienes quiero profundamente y les dedico con cariño todo esto. A todas las personas que hicieron parte de este sueño y hoy pueden celebrar conmigo, los quiero sinceramente.

ISMAEL BETANCOURT CASTAÑEDA

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. GENERALIDADES DE LAS PARAFINAS	20
1.1 DEFINICIÓN	20
1.2 PROPIEDADES DE LAS PARAFINAS	21
1.2.1 PUNTO DE FLUIDEZ.....	21
1.2.2 PUNTO DE FUSIÓN.....	21
1.2.3 PUNTO DE CRISTALIZACIÓN.....	22
1.2.4 PUNTO DE NUBE	22
1.3 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS Y SUS CAUSAS	22
1.3.1 TEMPERATURA.....	22
1.3.2 PRESIÓN 23	
1.3.3 COMPOSICIÓN	24
1.4 DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS	24
1.4.1 CAUSAS DE LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS	25
1.4.2 PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS	27
1.4.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN Y CONTROL DE PARAFINAS.....	28
2. MÉTODO DE REMOCIÓN DE PARAFINAS CON UNA REACCIÓN QUÍMICA EXOTÉRMICA	39
2.1 CONCEPTOS BÁSICOS INVOLUCRADOS EN UNA REACCIÓN QUÍMICA	40
2.1.1 CINÉTICA DE REACCIÓN	40
2.1.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	41
2.1.3 ENTALPÍA DE REACCIÓN.....	41
2.1.4 CALOR DE REACCIÓN	42
2.1.5 ECUACIÓN DE ARRHENIUS	42
2.1.6 CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	43
2.2 DESCRIPCIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA.....	43
2.2.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN ENTRE NITRITO DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO	43
2.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARAFINA UTILIZANDO UNA REACCIÓN QUÍMICA EXOTÉRMICA	47

2.4. MODELO DE DISPERSIÓN	50
2.4.1. BALANCE MOLAR APLICANDO EL MODELO DE DISPERSIÓN	51
2.4.2. BALANCE DE ENERGÍA	57
3. APLICACIÓN DEL MODELO DE DISPERSIÓN AL MÉTODO DE REMOCIÓN DE PARAFINAS MEDIANTE UN SISTEMA DE REACCIÓN EXOTÉRMICA.....	61
3.1 HERRAMIENTA DE CÁLCULO	61
3.2 MODELO MATEMÁTICO DE LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO	62
3.2.1 DISTRIBUCIÓN DE CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS.....	62
3.2.2 DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURAS A LO LARGO DE LA TUBERÍA	65
3.3 MÉTODO DE SOLUCIÓN	68
3.3.1 DISCRETIZACIÓN DE LA TUBERÍA	69
3.3.2 CONDICIONES INICIALES Y CONDICIONES DE FRONTERA.....	70
3.3.3 SISTEMA DE ECUACIONES	73
3.4 DATOS DE ENTRADA	77
3.5 RESULTADOS OBTENIDOS CON LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO	78
4. PRUEBAS DE LABORATORIO PARA LA REACCIÓN EXOTÉRMICA	84
4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	84
4.2 MONTAJE EXPERIMENTAL	89
4.4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO	95
5. METODOLOGÍA DE PLANEACIÓN PARA UN TRATAMIENTO DE REMOCIÓN CON LA REACCIÓN EXOTÉRMICA ENTRE NITRITO DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO	107
5.1 EQUIPOS NECESARIOS.....	107
5.1.1 TANQUES DE MEZCLA	107
5.1.2. BOMBAS TRIPLEX	109
5.2. GUÍA DE APLICACIÓN DE LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO	109
5.3. CONSIDERACIONES DE APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO DE RAMOCIÓN	112
5.5 ANÁLISIS ECONÓMICO	113
CONCLUSIONES.....	116
RECOMENDACIONES.....	117
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de las parafinas normales.	20
Figura 2. Efectos de presión y temperatura en la solubilidad de parafinas.	24
Figura 3. Montaje experimental utilizado por Fogler.	44
Figura 4. Efectos de la temperatura en la velocidad de reacción.	45
Figura 5. Tubing bloqueado por depositación de parafinas.	47
Figura 6. Descripción del método de remoción de parafinas utilizando una reacción química exotérmica.	48
Figura 7. Ocurrencia de la reacción a la entrada de la tubería.	50
Figura 8. Perfil de concentración debido a la dispersión en un reactor tubular.	51
Figura 9. Balance en el volumen del sistema.	52
Figura 10. Discretización del reactor tubular.	54
Figura 11. Reactor tubular con intercambio de calor.	58
Figura 12. Discretización de la tubería para la solución de ecuaciones diferenciales.	64
Figura 13. Dispersión axial de los reactivos a través del espaciador inerte.	65
Figura 14. Perfil de temperatura a lo largo de la tubería.	67
Figura 15. Discretización del reactor tubular.	70
Figura 16. Condiciones iniciales del sistema (reactor tubular)	72
Figura 17. Condiciones de frontera del sistema (reactor tubular).	72

Figura 18. Pantallazo de datos de entrada en herramienta de cálculo.	79
Figura 19. Archivo .txt resultante de la herramienta de cálculo.....	80
Figura 20. Documento Excel para graficar resultados.	80
Figura 21. Perfil de concentraciones a la entrada de la tubería.....	81
Figura 22. Perfil de temperatura a la entrada de la tubería.....	82
Figura 23. Perfil de concentraciones a una distancia de 4900 a 4950 pies.	83
Figura 24. Perfil de temperatura a una distancia de 4900 a 4950 pies.	83
Figura 25. Montaje experimental.....	90
Figura 26. Elementos y equipos usados en las pruebas.....	91
Figura 27. Medición de temperatura por los autores.....	92
Figura 28. Elementos y muestra de parafina para realizar prueba.	93
Figura 29. Ocurrencia de la reacción y toma de temperatura.	93
Figura 30. Ocurrencia de la reacción y toma de temperatura con muestra COL-40.	94
Figura 31. Estado final de la muestra.	95
Figura 32. Diagrama de Pareto para las variables que intervienen en la temperatura alcanzada.	98
Figura 33. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 20ml.....	100
Figura 34. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 30ml.....	101

Figura 35. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 40ml.....	101
Figura 36. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de volumen de solución de 20ml.....	102
Figura 37. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de volumen de solución de 30ml.....	102
Figura 38. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de solución de 40ml.....	103
Figura 39. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de volumen de solución de 20ml.....	103
Figura 40. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de volumen de solución de 30ml.....	105
Figura 41. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de volumen de solución de 40ml.....	105
Figura 42. Tanque de mezcla.....	109
Figura 43. Bombas triplex.....	110
Figura 44. Pantallazo de la herramienta de cálculo. Datos de entrada.....	112

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Matriz de concentración de los reactivos.....	75
Tabla 2. Matriz para la distribución de la temperatura.....	76
Tabla 3. Datos de entrada para la inicialización del programa.....	77
Tabla 4. Datos de entrada ingresados a la herramienta.	79
Tabla 5. Factores y niveles empleados para realizar el diseño experimental.	85
Tabla 6. Matriz del diseño experimental.	86
Tabla 7. Tabla NOVA.....	87
Tabla 8. Matriz de correlación.....	88
Tabla 9. Resultados de pruebas de laboratorio.	96
Tabla 10. Variación de los niveles de cada factor y la respuesta a la variable de salida (temperatura).....	97
Tabla 11. Tabla NOVA para las variables involucradas en las pruebas realizadas.	99
Tabla 12. Precio y cantidad de reactivos requeridos.	114
Tabla 13. Costos de aplicación del método.	115

RESUMEN

TITULO: REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARAFINA MEDIANTE UN SISTEMA DE REACCIÓN EXOTÉRMICA¹.

AUTORES: YELITZA NORADA SUESCÚN BOLÍVAR
ISMAEL ANDRES BETANCOURT CASTAÑEDA²

PALABRAS CLAVES: Remoción de parafinas, Reacción exotérmica, Nitrito de Sodio, Cloruro de Amonio, Dispersión axial.

CONTENIDO: A medida que se produce petróleo en un pozo, es común que parte del contenido orgánico que este posee se precipite debido a los cambios termodinámicos a los que es sometido. Una vez ocurre la precipitación de orgánicos, intervienen otros factores físicos propios de la tubería y el régimen de flujo que pueden ocasionar la depositación de parafinas a lo largo de la tubería de producción, disminuyendo el área de flujo de la misma y acelera la declinación en la tasa de producción del pozo.

En este proyecto de investigación se estudia un método termoquímico de remoción de depósitos de parafina que consiste en aprovechar el calor liberado de la reacción química exotérmica entre nitrito de sodio y cloruro de amonio para fundir la parafina depositada en la tubería de producción para finalmente recuperar la capacidad de flujo original del pozo. Para controlar la ocurrencia de la reacción química a lo largo de la tubería de producción se aplica el concepto del modelo de dispersión axial en un reactor tubular; en este libro se explican los principios que lo rigen y la forma en que debe ser utilizado para garantizar la efectividad del método de remoción de depósitos de parafinas objeto de este estudio.

Se hicieron pruebas en el laboratorio de fluidos de la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander para comprobar la capacidad que tiene la reacción para alcanzar temperaturas superiores al punto de fusión de la parafina y su dependencia del pH de la solución. Por esto se propone el uso del catalizador ácido acético en la reacción y se controla su comportamiento prediciendo la dispersión que este sufre mientras se desplazan los reactivos a lo largo de la tubería, utilizando una herramienta de cálculo que se basa en el modelo de dispersión ya mencionado.

¹ Trabajo de grado.

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Luis Felipe Carrillo Moreno. Codirector: Fernando Enrique Calvete.

ABSTRACT

TITLE: REMOVAL METHOD OF PARAFFIN DEPOSITS THROUGH AN EXOTHERMIC CHEMICAL REACTION SYSTEM¹.

AUTHORS: YELITZA NORAI DA SUESCÚN BOLÍVAR
ISMAEL ANDRES BETANCOURT CASTAÑEDA²

KEYWORDS: Paraffin Remotion, Exothermic Reaction, Sodium Nitrite, Ammonium Chloride, Axial Dispersion.

CONTENT: As oil is produced in a well, it is common that some part of its organic content precipitates, due to thermodynamic changes to which it is subjected. Once the precipitation of organics occurs, another physical factors specific of the pipe and the flow regimen can cause the deposition of paraffins along the production tubing, which decreases the flow area and accelerates the declination in the production rate of the well.

This research project studies a removal thermochemical method of paraffin deposits which consists of using the heat released from the exothermic chemical reaction between sodium nitrite and ammonium chloride to melt the wax deposited in the production tubing to finally recover Original flow capacity of the well. To control the occurrence of the chemical reaction along the tubing applies the concept of axial dispersion model in a tubular reactor, in this book explains the principles governing it and how that should be used to ensure the effectiveness of the method of removing paraffin deposits object of this study.

Tests were made in laboratory based fluids Guatiguará Industrial University of Santander in order to check the ability of the reaction to reach temperatures above the melting point of the wax and its dependence on pH of the solution. that is why is proposed the use of acetic acid as catalyst in the reaction and its behavior is controlled thanks to the predicting of the dispersion that reagents suffers while moving along the pipeline, using a calculation tool that is based on the dispersion model already mentioned.

¹Thesis Degree.

² Physicochemical Engineering Faculty. PetroleumEngineeringSchool. Director: Luis Felipe Carrillo Moreno. Codirector: Fernando Enrique Calvete..

INTRODUCCIÓN

Cuando inicia la vida productiva de un pozo éste presenta condiciones de presión y temperatura que mantienen un equilibrio termodinámico entre el crudo y las moléculas de material orgánico presentes en éste, evitando su precipitación. Sin embargo, a medida que el crudo asciende de pozo a superficie, estas condiciones de presión y temperatura varían afectando el equilibrio termodinámico; por lo cual, las moléculas orgánicas presentes en el crudo empiezan a precipitarse y, posteriormente, depositarse.

La depositación de parafinas es un problema que se presenta muy a menudo en operaciones de producción y transporte de hidrocarburos ocasionando graves problemas económicos y técnicos. Para tratar estos problemas existen métodos correctivos, que se enfocan en remediar el daño ocasionado por el depósito de parafinas y otros preventivos que, por el contrario, tratan de disminuir la posibilidad de que ocurra la precipitación y la posterior depositación.

A partir de lo mencionado anteriormente, en éste proyecto de investigación se propuso estudiar y analizar la efectividad de un método termoquímico que aún no ha sido aplicado en el país y que consiste en la remoción de depósitos de parafinas aplicando una reacción química exotérmica, teniendo en cuenta los diferentes efectos que pueda traer en la estabilidad del pozo.

En este trabajo se presentan los fundamentos teóricos que describen los factores que afectan la estabilidad de la parafina presente en el crudo y depositación de la misma, así como los distintos problemas técnicos, económicos y operacionales que esto ocasiona, además se mencionan otros métodos empleados en la solución y prevención de este tipo de problemas.

Posteriormente se describe el comportamiento de la reacción química exotérmica entre nitrito de sodio y cloruro de amonio, su cinética y la energía en forma de

calor que puede llegar a liberar, con el fin de conocer las variables que intervienen y afectan la ocurrencia de la reacción. También se presenta el modelo de dispersión axial, el cual describe la variación en el perfil de concentración de los reactivos que intervienen en la reacción a medida que ésta avanza por una tubería; se explica un balance molar y de energía, que se utilizan para diseñar una herramienta de cálculo que permite obtener los perfiles de concentración y las temperaturas esperadas una vez ocurre la reacción.

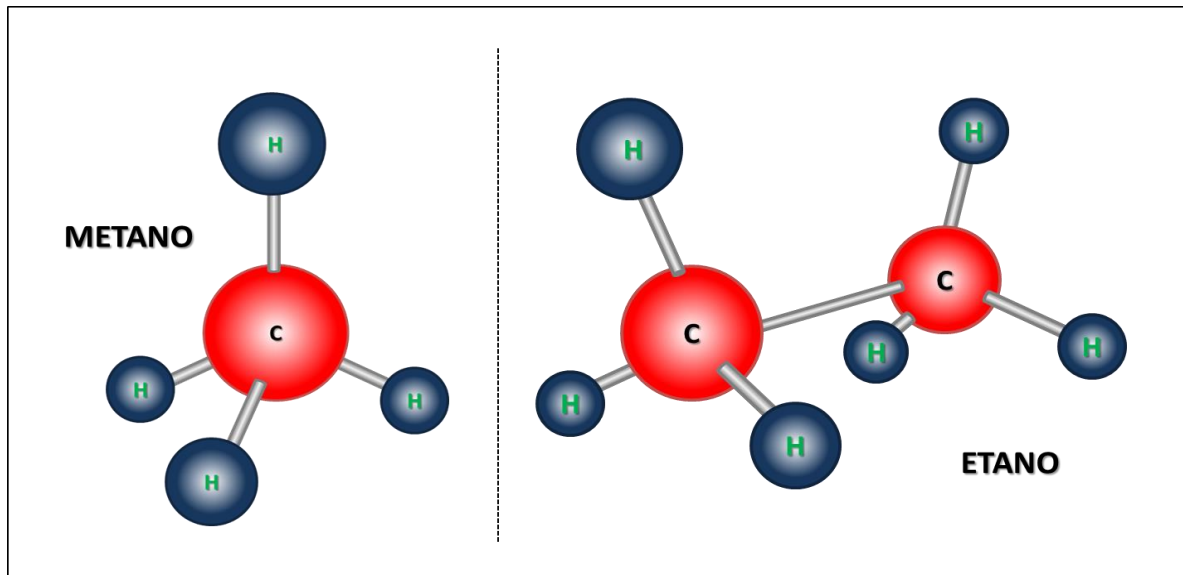
Seguidamente se incluyen el diseño experimental y los resultados obtenidos luego de realizar pruebas de laboratorio estáticas en las que se verifica la efectividad de la reacción para fundir depósitos de parafina debido a su carácter altamente exotérmico. Por último se hace una breve explicación de la metodología a seguir para aplicar el método de remoción de depósitos de parafina utilizando un sistema de reacción exotérmica.

1. GENERALIDADES DE LAS PARAFINAS

1.1 DEFINICIÓN

Parafinas el nombre común de un grupo de hidrocarburos alcanos de fórmula general C_nH_{2n+2} . Las ceras parafínicas, o sencillamente parafinas, son una mezcla de hidrocarburos saturados (enlaces sencillos entre carbonos) de cadena lineal como se muestra en la figura 1. Tienen pesos moleculares altos y longitudes de cadenas de carbono que van desde C_{18} hasta C_{70} . Presentan consistencia sólida a temperatura ambiente; son cristalinas por naturaleza, precipitan del crudo y tienden a aglomerarse a temperaturas iguales o inferiores al punto de cristalización. Las parafinas tienen puntos de fusión típicos entre $47^\circ C$ y $64^\circ C$. Son insolubles en agua, aunque sí son solubles en éter, benceno y algunos ésteres.

Figura 1. Estructura molecular de las parafinas normales.



Fuente: Autores.

Las ceras parafínicas son muy valiosas como derivado del petróleo y de amplio uso industrial, pero el único inconveniente es cómo producir y transportar el crudo que las contiene. Se presentan grandes inconvenientes para asegurar el flujo por

ductos causando pérdidas de producción; por tanto, se requieren esfuerzos técnicos y económicos en la prevención y remediación de problemas por depositación de parafinas, a lo cual las empresas invierten en tecnología e investigación. Para implementar cualquier método de control de parafina se requiere primero conocer las condiciones de presión, temperatura y demás factores bajo los cuales ocurre la precipitación y depositación, es decir, es prioritario caracterizar el espacio termodinámico bajo el cual sucede el fenómeno.

1.2 PROPIEDADES DE LAS PARAFINAS

El punto de ebullición, el punto de fusión de las parafinas y en general de los alcanos aumenta con su peso molecular. Otras de las propiedades más importantes que se debe tener en cuenta a la hora de escoger un tratamiento de parafinas, son el punto de fluidez, el punto de cristalización y el punto de nube, los cuales dependen de la temperatura de saturación de los componentes y la tasa de enfriamiento.

1.2.1 PUNTO DE FLUIDEZ

Se define como la temperatura a la cual el crudo deja de fluir, debido al aumento de la viscosidad, producto de la parafina precipitada a medida que se enfría. El punto de fluidez de un crudo refleja la capacidad de la parafina dentro del crudo para desarrollar una red cristalina lo suficientemente resistente para retener e inmovilizar la fase aceite.

1.2.2 PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión es la temperatura a la cual el estado sólido y el estado líquido de una sustancia coexisten en equilibrio térmico, a una presión de 1 atmósfera. Para una sustancia pura, las temperaturas de punto de nube y punto de fusión son iguales y para una mezcla son ligeramente diferentes. En el caso de las

parafinas, el punto de fusión es la temperatura a la cual, la cera parafínica cambia de estado sólido a líquido para luego poderse re-solubilizar en el crudo.

1.2.3 PUNTO DE CRISTALIZACIÓN

Se define como la temperatura a la cual se forma el primer cristal de parafina en un crudo vivo, es decir, con gas en solución a una presión dada. Este punto también es conocido en la industria del petróleo como la temperatura a la que aparecen las ceras en el crudo.

1.2.4 PUNTO DE NUBE

Se define como la temperatura a la cual se forma la primera precipitación o primer cristal de parafina a presión atmosférica. El punto de nube para cada mezcla de crudo depende de la temperatura de saturación de sus componentes y de la tasa de enfriamiento a la que se someta la mezcla de hidrocarburos. El punto de nube disminuye a medida que aumenta el número de carbonos.

1.3 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS Y SUS CAUSAS

Cuando la temperatura del crudo cae por debajo del punto de cristalización, la solubilidad de las fracciones pesadas puede ser suficientemente reducida y causar precipitación de los cristales de parafina, resultando en un incremento de la viscosidad del crudo, reducción de la eficiencia volumétrica de la tubería del pozo y aumentando los costos de producción. Los principales factores que afectan la precipitación de parafina, se mencionan a continuación.

1.3.1 TEMPERATURA

Los hidrocarburos a condiciones de yacimiento se encuentran a cierta temperatura que depende de la profundidad. A medida que los fluidos viajan a superficie durante la producción, se van enfriando. La temperatura es el factor más influyente sobre la solubilidad de la parafina (sóluto) dentro del crudo (solvente),

por tanto, cuando se incrementa la temperatura, la solubilidad de la parafina se aumenta y viceversa.

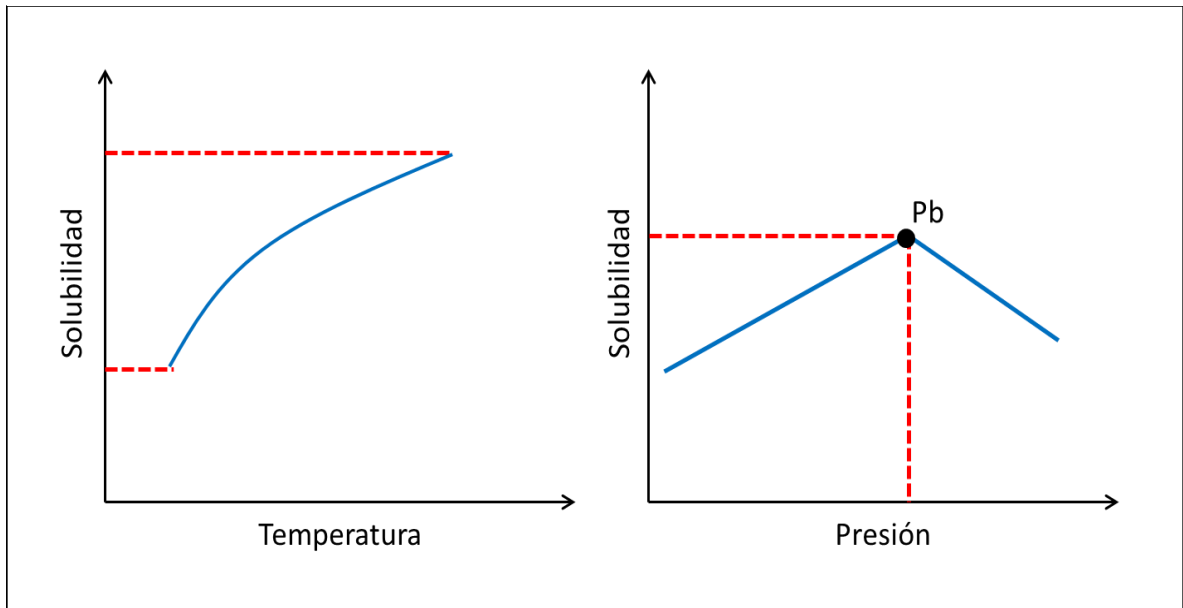
Los cambios de temperatura se pueden dar por:

- ✓ Liberación de gas en el yacimiento, es decir, disminución de la solubilidad.
- ✓ Radiación de calor del yacimiento a las formaciones vecinas
- ✓ Liberación del gas y los compuestos livianos del crudo en su viaje de yacimiento a superficie.
- ✓ Cambio en la temperatura por intrusión de agua u otro líquido, por temperaturas externas bajas (en la cabeza del pozo).

1.3.2 PRESIÓN

La precipitación de parafinas es a menudo estudiada para crudos muertos, pero el efecto de la presión y la composición del crudo no son muy claros. Para muchos petróleos crudos, la solubilidad de las parafinas es máxima cuando llega a la presión del punto de burbuja. Debajo del punto de burbuja, se produce un decremento en la solubilidad de las parafinas, debido a la evolución de las fracciones ligeras que ayudan a disolver las parafinas. Arriba de la presión de burbuja, las mayores densidades en la cadena molecular del hidrocarburo y las fuerzas de atracción, causaran la precipitación de las parafinas. Este comportamiento puede ser visualizado en las gráficas de la figura 2.

Figura 2. Efectos de presión y temperatura en la solubilidad de parafinas.



Fuente: MENDOZA Carlos Aguas. Depósitos de parafinas y asfaltenos en campos petroleros. Universidad Autónoma del Carmen. México. Modificado por autores.

1.3.3 COMPOSICIÓN

La pérdida de los constituyentes más livianos del crudo definitivamente reduce la cantidad de parafinas que pueden mantenerse en solución.³ La reducción en el volumen de aceite resulta en menos solvente disponible para disolver la misma cantidad de parafina.

1.4 DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS

Está demostrado que las fracciones livianas del crudo son responsables de los bajos puntos de cristalización y de mantener los compuestos pesados, ceras y asfaltenos en solución, inclusive en altas concentraciones de componentes parafínicos de alto peso molecular. Bajo condiciones de yacimiento, las diferentes

³ HERNANDEZ MANRIQUE, Edinson. GARCÍA ARIAS, Sergio. Caracterización de depósitos orgánicos mediante un análisis estadístico en un campo colombiano. Aplicación al campo colorado. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos.

fracciones que componen el crudo están en equilibrio termodinámico, donde los valores de presión y temperatura son lo suficientemente altos para mantener las fracciones pesadas en solución. Una vez el proceso de producción comienza y el crudo es llevado hacia la superficie, se interrumpe este equilibrio provocando cambios físicos y químicos del fluido. Esto causa que los compuestos orgánicos del crudo (entre ellos las parafinas), lleguen a ser insolubles en el aceite.

Cuando la parafina es enfriada lo suficiente por debajo del punto de cristalización, ésta va perdiendo sus propiedades adherentes. Esto puede explicar por qué la mayor cantidad de depósitos de parafina aparecen en una sección determinada de la tubería del pozo donde recién la temperatura está por debajo de la temperatura de cristalización.

1.4.1 CAUSAS DE LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS

La presencia de impurezas como asfaltenos induce al proceso de nucleación de la cera, afirman Os'kin, Allen y Roberts;⁴ sin embargo, otros autores afirman que la solubilidad de las parafinas en el petróleo decrece con un incremento en la cantidad de alquitrán y asfaltenos, que en estado coloidal previenen el crecimiento de los cristales y la formación de redes.

Son muchas las condiciones que favorecen la depositación de parafinas en los procesos normales de producción, entre ellos:

- Rugosidad de la tubería. Las imperfecciones en la superficie favorecen la adherencia de los cristales de parafina que precipitan del crudo.
- La mojabilidad natural de la tubería. Si existe mojabilidad por agua, se forma una película sobre la superficie de la tubería evitando el contacto directo y

⁴GONZÁLEZ GARCÍA Diana Paola, VILLABONA CARVAJAL César Augusto, VARGAS TORRES Hermann Raúl, ARIZA LEÓN Emiliano, ROA DUARTE Carlos Efraín, BARAJAS FERREIRA Crisóstomo. Métodos para el Control e Inhibición de la Acumulación de depósitos Parafínicos. UIS Ingenierías, Volumen 9, No. 2, pags. 193 - 206, Diciembre 2010; Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas, UIS.

consecuente adherencia entre ésta y las moléculas de cera; sin embargo, los tratamientos de acidificación pueden alterar la mojabilidad natural en el yacimiento causando daño a la formación.

- La tasa de flujo. Existen opiniones encontradas respecto al efecto de la tasa de flujo sobre la generación de depósitos de parafina. Hartley y BinJadid, sugieren que en flujo laminar la acumulación de depósitos de parafina incrementa con la tasa de flujo, pero aclaran que en régimen turbulento y manteniendo alta la tasa de flujo, la acumulación decrece. Hammami y Raines, concluyen luego de estudios en campo: “es especulación: que el régimen de flujo laminar induzca al proceso de cristalización de la cera”. Por otro lado, Misra, Baruah y Sing, centran la atención en las características de los depósitos parafínicos formados cuando el crudo fluye bajo regímenes turbulentos y altas tasas de producción; concluyendo que dichos aglomerados tienden a ser pequeños, compactos y difíciles de remover, por estar formados de cristales con buena cohesión entre sí. Varios autores afirman que: los depósitos de parafina formados en la tubería de producción y transporte son mayores cuando el crudo fluye lentamente, debido a que existe mayor transferencia de calor del crudo a la tubería, consecuencia de un tiempo prolongado de residencia del aceite en las zonas frías del sistema. No obstante, la reducción de la temperatura del crudo es según muchos autores, la principal causa de la migración de las ceras (aglomerados de parafinas) hacia las paredes de las tuberías.

Inicialmente la tasa de acumulación es alta en una tubería limpia, pero hay una reducción de la misma cada vez que más cera se deposita, actuando ésta última como un aislamiento térmico entre el crudo y la tubería.⁵

⁵Ibid.

1.4.2 PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA DEPOSITACIÓN DE PARAFINAS

Las ceras parafínicas pueden llegar a depositarse en los distintos sitios del sistema de producción generando inconvenientes en la producción, transporte y almacenamiento del crudo; incide en el daño a la formación, reduce la permeabilidad de la roca y obstruye el paso del crudo en la cara de la formación.

El daño a la formación es probablemente el mayor problema causado por parafina en la industria del petróleo, y en ocasiones pasa desapercibido o se asocia a agotamiento natural y puede eventualmente causar abandono prematuro de pozos. G.D. Sutton and L.D. Roberts, afirman que la precipitación de parafinas en la cara de la formación es casi irreversible, debido a que la cera, una vez precipitada de la solución, es muy difícil de disolver nuevamente en el mismo fluido, incluso elevando la temperatura a la del crudo en formación; por supuesto, yacimientos con temperaturas mucho más elevadas que el punto de disolución (meltingpoint) de la parafina precipitada, no son afectados.

En el pozo, causa daños al cabezal, al equipo de subsuelo y reduce el diámetro efectivo de las tuberías, menguando la producción. La depositación de la cera crea una reducción en la capacidad efectiva de la tubería incrementando la presión requerida para el bombeo, algunas veces, más allá de los límites del sistema, lo que obliga a detener el transporte de crudo.

En las facilidades impide una correcta separación aceite-agua en los separadores y se deposita en el fondo de los tanques de almacenamiento. En general, la acumulación de depósitos de parafina puede presentarse en cualquier lugar del sistema de producción aumentando los trabajos de remoción, deteniendo la producción por tiempos prolongados y por consiguiente incrementando el costo del petróleo extraído.

Al igual que cualquier proceso acumulativo, los depósitos de parafinas pueden tomar años o días para ser medibles, dependiendo de: el estado del sistema de

producción, la composición del crudo, la profundidad del pozo, cantidad de agua, número de tratamientos de estimulación, etc. Cada pozo, inclusive de un mismo yacimiento, es distinto de los demás y produce crudo de características individuales. En un estudio realizado, muestras de depósitos parafínicos tomadas a distintas profundidades en el mismo pozo mostraron diferentes composiciones; esto sugiere que los problemas de parafina en un campo petrolífero, pueden ser realmente variados. La forma adecuada para tratar el problema de depositación de parafinas involucra estudios de laboratorio de los métodos de control existentes, donde se analiza la efectividad para cada zona del yacimiento en particular a tratar antes de su implementación en campo.⁶

1.4.3 MÉTODOS DE REMOCIÓN Y CONTROL DE PARAFINAS

Luego de que los cristales de parafina precipitan, generalmente forman depósitos a lo largo de la tubería de producción o transporte de crudo, lo cual reduce la capacidad efectiva de la tubería y por ende, se reduce la tasa de producción en el pozo.

Para solucionar los problemas que se presentan con la depositación de parafina, se han desarrollado distintas técnicas que permiten controlar y remover dichos depósitos. A continuación se presenta una breve descripción de los métodos convencionales más utilizados.

- **MÉTODO MECÁNICO**

El método mecánico es el más antiguo y comúnmente usado para el control de parafinas. Consiste en la remoción de la cera del tubing o tubería de producción mediante el uso de raspadores y cortadores de parafinas. El principal enfoque mecánico para ayudar a limpiar una tubería y eliminar la acumulación de parafina, es un dispositivo a través de la tubería que raspa las paredes internas de la misma y empuja la parafina. Este tipo de dispositivo de limpieza recibe el nombre de

⁶Ibid.

“marrano o pig”, por el chirrido que causa en el momento de raspado de la pared interna de la tubería. El marrano es normalmente impulsado a través de la tubería por el bombeo de alta presión que se ejerce detrás de él.

La desventaja de éste método es que la parafina raspada puede llegar a causar taponamiento en las secciones cañoneadas. La principal ventaja es que se convierte en una alternativa relativamente económica, si no es necesaria la limpieza del pozo muy frecuentemente, ya que para realizarla se tiene que detener la producción y por consiguiente se generan pérdidas económicas.

Otros métodos utilizados en la remoción de parafinas exigen que el pozo sea cerrado temporalmente mientras que la unidad raspadora cae al fondo del pozo; cuando el pozo reanuda su producción la unidad raspadora se expande y remueve la parafina de las paredes de la tubería mientras sube hacia la superficie ayudado por la presión que ejerce el fluido que está siendo producido.⁷

- **MÉTODO OPERACIONAL**

Consiste en regular la velocidad y el caudal de producción con el objetivo de disminuir la precipitación de sólidos en la sarta de producción. Una tasa de producción elevada no solo trae como beneficio evitar la precipitación de parafina sino que también evita que ésta se adhiera a las paredes de la tubería y en ciertos casos desprende la misma que se encuentra depositada en el tubing. Este método sólo desprende las ceras más blandas, ya que el esfuerzo de corte que el fluido hace a los depósitos no es tan fuerte como para remover las parafinas más duras. Esto lleva a que con el tiempo se formen depósitos de parafina muy sólidos y por ende, más difíciles de tratar.

⁷PINZÓN, Sergio y Rojas, Jhonatan. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos petroleros. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga: UIS. Facultad de Ing. Físicoquímicas. Escuela de Petróleos 2006.

La necesidad de mantener el crudo por debajo del punto de nube para así evitar que la parafina se precipite, lleva a utilizar el aumento de la tasa de producción para mantener la temperatura por encima del punto en el cual se precipitan las ceras en el crudo.

- **MÉTODO TÉRMICO**

Como en ciertas ocasiones los métodos mecánicos no son muy efectivos, se tiende a utilizar y sacar ventaja de la propiedad que tiene el calor para fundir la parafina. Sin embargo, la cantidad de calor utilizada para esta sección es clave, ya que la cantidad de calor por unidad de volumen tiene un precio. La generación de calor para llevar a cabo estos procesos repercute en que el precio de producción por cada barril aumente. En este sentido se han desarrollado muchos estudios referentes al tema y se ha determinado que la cantidad de calor necesaria para fundir la parafina es inversamente proporcional a la distancia existente entre las moléculas de parafina depositada.

Entre las técnicas más utilizadas en el control de parafinas usando métodos térmicos se encuentran:

- ✓ ***Inyección de aceite caliente:*** Esta técnica utiliza calor para la remoción y dilución de los depósitos de parafinas en pozos de petróleo. En primera instancia el aceite (preferiblemente del mismo yacimiento) que va a ser inyectado es recogido por un camión y calentado de 150 °F a 300°F y luego es bombeado dentro del pozo. La inyección puede ser hecha por el tubing o directamente por el anular, rodea el tubing y le transfiere calor, calentándolo lo suficiente para fundir la parafina que está dentro de él.⁸
- ✓ ***Inyección de agua caliente:*** Como la inyección de aceite caliente puede llegar a ocasionar problemas graves de taponamiento en las perforaciones y en los poros de la formación, se ha implementado un método alternativo que es la

⁸KEATING, J. F. and WATTENBARGER, R.A.The simulation of paraffin deposition and removal in wellbores.En SPE. No. 27871 (Mar. 1994).

inyección de agua caliente. Como los tratamientos con agua caliente no pueden proveer la solvencia que el aceite puede, frecuentemente paquetes de surfactantes son adheridos al agua caliente con el fin de ayudar a la dispersión de las parafinas en la fase agua.

Como la capacidad calorífica del agua es mayor que la del aceite, la cantidad de vapor transferido en el fondo es ligeramente mayor. Sin embargo, la incapacidad de solvencia que posee el agua reduce ampliamente el transporte de parafina por el agua.

- ✓ **Calentadores en el fondo del pozo:** Dado que mantener la temperatura del crudo por encima del punto de nube es esencial para evitar la precipitación de parafinas, suelen instalarse calentadores eléctricos en la boca del pozo para elevar la temperatura del crudo.

Los calentadores más empleados son los de resistencia eléctrica. La temperatura del crudo debe mantenerse por encima del punto de nube antes de que el crudo llegue a la superficie; para esto el operador puede regular la cantidad de energía que se suministra al calentador y así mantener la temperatura necesaria.⁹

- ✓ **Calentadores eléctricos de la tubería:** En esta técnica la energía eléctrica es suministrada hacia el tope del tubing. Por motivos de seguridad la cabeza del pozo esta eléctricamente aislada del tubing. La corriente fluye por el tubing hacia el fondo del pozo, en la zona donde se encuentra la parafina depositada, ahí un contactor en el casing completa el circuito.

- **MÉTODO DE TRATAMIENTO QUÍMICO.**

El tratamiento químico es requerido usualmente como alternativa para el aceite caliente. Después de tener repetidas incidencias usando procesos de aceite caliente, es prudente probar un método químico para la solución del problema.

⁹Ibid.

Los métodos continuos consisten en la inducción continua del químico y a baches consisten en la inducción cíclica del fluido; estos son adoptados para inyectar el químico desde el anular hacia el pozo, es decir, circular el químico bajo el anular y retomarlo a través del tubing para remover el sedimento de parafina que se encuentra adherido a la pared del tubing. El método continuo consiste en una bomba de inyección especial instalada en la cabeza del pozo y a través de una fuerza impulsiva producida por el movimiento de arriba hacia abajo de la unidad de bombeo y se impulsa el pistón de la bomba de inyección haciendo que el químico caiga dentro del pozo. El tratamiento por baches es llevado a cabo usando un camión de bombeo pequeño con un inyector rápido que agrega el removedor de parafina desde el anular dentro del tubing en un tiempo predeterminado.¹⁰

El control químico correctivo de los problemas de depositación de parafinas en pozos de petróleo se basa en el uso de cuatro productos químicos:

- ✓ **Solventes:** Son usados generalmente para disolver los depósitos de parafina existentes. Usualmente contienen un volumen alto de aromáticos, usados para inhibir los depósitos de parafina, siendo inyectados continuamente en grandes cantidades, pero resultan costosos. Estos químicos disuelven una cantidad específica de parafina basado en su peso, temperatura y presión antes de que el poder del solvente se agote.¹¹
- ✓ **Dispersantes:** Los dispersantes no disuelven los depósitos de parafina sino que trabajan neutralizando las fuerzas de atracción que unen las partículas de parafina, es decir, los depósitos son partidos a tamaños de partícula mucho más pequeños donde pueden ser reabsorbidos por la corriente de petróleo,

¹⁰Ibid..

¹¹OCHOA, Sergio y LÓPEZ, Ismael. Evaluación de un tratamiento químico para el control en el crudo parafínico del Campo Colorado, Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga: UIS. Facultad de Ing. Fisicoquímicas. Escuela de Química. 2009.

como un resultado de la afinidad natural de la partícula de parafina por su origen hidrocarburo.

- ✓ **Surfactantes:** también llamados detergentes, son una clase de agentes tensoactivos que trabajan sobre los cristales de parafina evitando su agrupación y posterior depositación en la tubería de producción y líneas de flujo del sistema.¹²
- ✓ **Modificadores de cristal:** son compuestos químicos especiales producidos sintéticamente para interactuar con la aglomeración de parafina; éstos no disolverán, ni dispersarán o removerán la parafina que ya ha sido depositada, lo que harán es inhibir la depositación posterior (alterando el cristal de parafina). Los modificadores normalmente consisten en estructuras que tienen cadenas colgantes incorporadas que interactúan con la formación de los cristales de parafina.¹³

Los productos químicos mencionados también pueden utilizarse por separado como métodos preventivos o correctivos.

• MÉTODO DE RECUBRIMIENTO

En muchos casos no se puede evitar totalmente la precipitación de parafina en el pozo y las líneas de superficie, por lo que se aplican técnicas que reducen la tasa de depositación de parafinas. Algunas de éstas técnicas pueden ser el uso de tuberías con fibra de vidrio, tuberías plásticas lisas y tuberías recubiertas con químicos. Estas tuberías afectan las tasas de depositación ya que en su superficie es más difícil la adherencia de los cristales de parafina.

Aunque la depositación de las parafinas sobre las superficies plásticas o de vidrio se lleve a cabo más lentamente, sólo será una ventaja hasta que la tubería sea

¹²NEWBERRY, M.E. and BARRER, K.M. Formation damage prevention through the control of paraffin and asphaltene deposition. En: SPE. No.13796. (Mar. 1985).

¹³BECKER, JR. Oilfield paraffin treatments: hot oil and hot water compared to crystal modifiers. En: SPE. No.63123. (Oct. 2000).

cubierta por una capa de parafina; después, la acumulación será totalmente igual a la tubería recubierta por acero, por lo cual deben ser limpiadas cada cierto lapso de tiempo.

- **MÉTODOS NO CONVENCIONALES**

En la producción de crudos parafínicos no existe un tratamiento que controle en su totalidad el problema de precipitación de parafinas. En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías que permiten controlar la depositación de parafinas, métodos conocidos como no convencionales, siendo los más importantes los siguientes:

- ✓ **Magnético:** Se basa en la aplicación de dispositivos magnéticos de gran potencia, los cuales ejercen su efecto sobre los hidrocarburos aprovechando el carácter diamagnético de las sustancias orgánicas que al ser tratadas causan una polarización en las moléculas haciendo que se repelan entre sí, lo cual ocasiona que estén dispersas en el fluido evitando de esta manera la formación de depósitos de parafina.
- ✓ **Microbial:** Pueden aplicarse en una solución de agua por un tratamiento inicial a baches bajo el anular y reanudaciones periódicas de baches para mantener el tamaño de la colonia. El principal metabolismo del tratamiento microbial puede ser clasificado como biodegradación y producción de químicos como el ácido orgánico (graso), bio-surfactantes, alcohol, acetonas, éteres y gases. La biodegradación generalmente convierte las parafinas de cadena larga en moléculas parafínicas de cadena corta, disminuyendo así su peso molecular aparente, conllevando al incremento del API del crudo, además de aumentar la solubilidad de las parafinas de cadenas largas por el incremento en el porcentaje de volátiles en el crudo, previniendo así la depositación de la parafina. Los productos químicos tales como ácidos orgánicos (grasos), bio-surfactantes, alcohol, acetonas, éteres y gases, actúan deshaciendo los depósitos de parafinas.

- ✓ **Coiledtubing:** La tecnología del coiledtubing es otra técnica de procedimientos de limpieza del pozo o de las líneas de flujo. Se usa un camión grande para colocar un carrete de heavy coiledtubing mientras los fluidos del pozo son producidos y las boquillas de alta presión al final del coiledtubing son colocadas en el pozo (Becker, R.J., 1997).¹⁴ El pozo es entonces inundado con los fluidos de los carrotanques que contienen solventes, bombeados a alta presión para limpiar el tubing cuando el coiledtubing es bajado al pozo. Esta técnica combina los tratamientos químico, mecánico y frecuentemente el térmico.

- **MÉTODO TERMOQUÍMICO**

En muchos casos la aplicación de un solo método para corregir el problema de depositación de parafinas puede no ser muy efectiva, por lo cual frecuentemente se suelen aplicar dos o más métodos con el fin de buscar mayor efectividad en la solución del problema; a esto se le llama aplicación de un método combinado. Uno de los métodos combinados con mayor aplicación en la industria es el método termoquímico, debido a su efectividad. El método termoquímico consiste en tratar térmicamente los cristales de parafina formados, disolverlos y mediante un agregado químico evitar su regeneración.¹⁵

Dentro de los métodos termoquímicos se encuentra el método de remoción de depósitos de parafina utilizando una reacción química exotérmica, objeto de este trabajo de investigación; el cual consiste en provocar una reacción altamente exotérmica en el lugar de la acumulación o depósito de parafina. Este método ha sido implementado en diferentes ocasiones por empresas como Petrobras y en

¹⁴ TOWLER, Brian. F. and BLACK, Laramie. System and method for the mitigation of paraffin wax deposition from crude oil by using ultrasonic waves. (mar. 2004).14 p.Patent.IPN WO2004/o24309 A2 .

¹⁵ CANDELO AGUILAR, Andrés Felipe. CARVAJAL CIFUENTES, Benjamín Mauricio. Estudio comparativo de los métodos de control de parafinas para la aplicación en el campo colorado. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería de Petróleos.

países como México y Brasil. Una de sus mayores aplicaciones se hace en pozos off shore, donde ha resultado viable económica y técnicamente.

El método de remoción de depósitos de parafinas utilizando una reacción química exotérmica tuvo sus inicios en el año 1990, cuando la empresa PETROBRAS empezó a utilizar una reacción química exotérmica para remover los depósitos orgánicos que se formaban en tuberías de producción y transporte de crudo¹⁶. El método se basaba en la reacción química, extremadamente exotérmica, entre dos sales de nitrógeno, con proporciones precisas para los reactivos y una condición para el catalizador ácido definida. Altos volúmenes de nitrógeno y calor son obtenidos en una reacción controlada que es combinada apropiadamente con un solvente orgánico, lo cual hace que el depósito orgánico sea fundido irreversiblemente. Antes de las aplicaciones del método en 1988 J. P. Ashton et al, describe la estimulación térmica de pozos con el fin de remover el daño ocasionado por la depositación de parafinas a través de la generación de calor causada por una reacción exotérmica, de fase acuosa.¹⁷

En el año 1998 el químico estadounidense H. Scott Fogler presenta el método denominado "FusedChemicalReaction" como una técnica empleada para remover depósitos orgánicos en tuberías de producción en pozos offshore, que debido a las bajas temperaturas del suelo oceánico presenta constantes problemas de depositación de parafinas.¹⁸Fogler describe la reacción entre nitrito de sodio y cloruro de amonio como una reacción altamente exotérmica y la mejor opción para desarrollar el método de remoción. A pesar de los grandes beneficios del método,

¹⁶ O. Rocha Nelson, N. Khalil Nelson, C. F. LeiteLúcia, M. GojaAndre. Thermochemical Process To Remove Sludge From Storage Tanks.

¹⁷ Jefferson P. Ashton, Hal W. McSpadde, Tara T. Velasco, Hang T. Nguyen. Method of and composition for removing paraffin deposits from hydrocarbon transmission conduits

¹⁸DiptabhasSarkar, Stephen T. Arrington, Ronald J. Powell, Ian D. Robb, Bradley L. Todd. Methods and compositions for thermally treating a conduit used for Hydrocarbon production or transmission to help remove paraffin wax buildup.

para su eficacia es importante saber la profundidad o distancia a la que se encuentra el depósito de parafina y la cantidad o amplitud del mismo.¹⁹

En el año 2003, se propone la utilización de la reacción química exotérmica para remover depósitos acumulados en la tubería y además para reparar el daño ocasionado por la depositación de orgánicos (parafinas y asfaltenos) en las cercanías a la cara del pozo. En este caso se utilizaron dos pozos candidatos, que eran operados por la empresa PETRONAS; dichos pozos tenían un historial de baja producción por largo tiempo y uno de ellos había sido cerrado por un periodo de 4,5 años debido a su baja producción, esto lo hacía no rentable económicamente. En el estudio presentado por J. M. Ibrahim²⁰ se identifica la gran rentabilidad económica que trae la aplicación del método termoquímico al comparar los costos de aplicación por valores de 90000 y 55000 \$US con payback de 19 y 7 días respectivamente. Entre las mejoras observadas tras la aplicación del método en mención, está la producción del pozo durante los 12 meses siguientes a la implementación del método termoquímico sin intervenir el pozo por los anteriores daños y 6 de los 12 meses no se presentó producción de agua.

Aunque las primeras aplicaciones del método termoquímico para remoción de depósitos orgánicos se hicieron para tuberías de transporte y producción de crudo, con algunas modificaciones en el año 2007 PETROBRAS presenta el método, ahora para remover depósitos en recipientes industriales como tanques de almacenamiento y desalinizadores en plantas industriales. La reacción química era mezclada con un solvente, el cual se escogía de acuerdo a la naturaleza del depósito a tratar. De la misma forma que en la aplicación del método para remoción de depósitos en tuberías, se pretende aquí que el depósito sea fundido de forma irreversible aprovechando la generación de nitrógeno de la reacción química, la turbulencia del sistema y la previa aplicación de un solvente. De los

¹⁹Mohammed Al-Yaari, King Fahd University of Petroleum & Minerals. Paraffin Wax Deposition: Mitigation & Removal Techniques.

²⁰J.M. Ibrahim. Thermochemical Solution for Removal of Organic Solids Deposit In and Around Wellbore and Production Tubing. SPE, Petronas Research & Scientific Services.

resultados observados en el estudio está la remoción de depósitos que incluyen fracciones tanto orgánicas como inorgánicas. El método termoquímico aplicado a tanques de almacenamientos permite la reducción en el tiempo no productivo, debido a la eficacia y rapidez del mismo. Evita la necesidad de que haya presencia de personal dentro de los tanques para su limpieza, eliminando el riesgo en términos de seguridad de los operarios. Se recupera la máxima fracción del material orgánico depositado en el tanque y mientras la reacción ocurre, se forma una película o capa de gas inerte que es formada por la generación de nitrógeno.²¹

²¹ Nelson O. Rocha, Carlos N. Khalil, Lúcia C.F. Leite, Roberto M. Bastos. A thermochemical Process for wax damage removal.SPE 80266. PETROBRAS.

2. MÉTODO DE REMOCIÓN DE PARAFINAS CON UNA REACCIÓN QUÍMICA EXOTÉRMICA

Como se ha descrito anteriormente, la depositación de parafinas en las líneas de producción y transporte de crudo es un problema muy común en la industria del petróleo. Para la solución de este tipo de problemas, se invierten diariamente millonarias sumas de dinero; por esto, es de suma importancia encontrar métodos cada vez más eficaces y económicos que contribuyan a mantener un flujo normal del petróleo por las tuberías.

A lo largo del capítulo 2 se describe la reacción química utilizada en el método de remoción de parafinas objeto de este proyecto de investigación, las propiedades más importantes que involucran la ocurrencia de la misma y se involucra un concepto denominado dispersión, cuya aplicación permite retardar la ocurrencia de la reacción química a lo largo de la tubería de producción. Con el modelo de dispersión surgen un balance de masa y un balance de energía, que posteriormente son utilizados para crear una herramienta de cálculo capaz de modelar el comportamiento de la reacción a medida que los reactivos se desplazan por la tubería, obteniéndose finalmente un perfil de concentraciones y temperaturas esperadas al aplicar el método de remoción de parafinas mediante un sistema de reacción exotérmica.

El método de remoción de depósitos de parafinas utilizando una reacción química exotérmica, consiste en provocar una reacción química en el sitio de mayor probabilidad de depositación de cera parafínica. Mientras ocurre dicha reacción, se libera una gran cantidad de calor (que depende de la reacción utilizada); este calor interactúa con el medio en el que se libera, en este caso la tubería, logrando elevar la temperatura en dicho punto. El aumento en la temperatura depende del calor liberado por la reacción.

Este método será efectivo, siempre y cuando el calor liberado por la reacción sea suficiente para elevar la temperatura por encima del punto de fusión de la parafina que se desea remover.

La reacción química exotérmica puede ser descrita mediante una ecuación de la forma:



Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se escogió la reacción química exotérmica que se da entre Nitrito de Sodio (NaNO_2) y Cloruro de Amonio (NH_4Cl).

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS INVOLUCRADOS EN UNA REACCIÓN QUÍMICA

Antes de avanzar en la descripción de la reacción química exotérmica empleada es importante tener en cuenta algunos conceptos fundamentales para entender cómo ocurre la reacción y las variables que la afectan.

2.1.1 CINÉTICA DE REACCIÓN

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción²².

El objeto de la cinética química es medir las velocidades de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con variables experimentales.

²²LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas, segunda edición. Editorial Reverté, S.A; Barcelona-España. 1986.

2.1.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción es la velocidad con la que desciende la concentración de un reactivo o aumenta la de un producto en el curso de una reacción²³.

La velocidad de reacción no es constante. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la velocidad de la reacción. La medida de la velocidad de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la velocidad de una reacción necesitamos medir bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo y la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo. La velocidad de reacción se mide en unidades de concentración/tiempo, esto es, en moles/s.

2.1.3 ENTALPÍA DE REACCIÓN

La entalpía de reacción se define como el calor absorbido o desprendido en la reacción cuando ésta ocurre a presión constante²⁴. Representa la variación de energía de la reacción, es la energía intercambiada en forma de calor con el entorno cuando se produce una reacción a presión constante. Se mide en kJ o en kJ/mol de la reacción tal como está escrita su ecuación química, o respecto a alguno de los compuestos que intervienen en la reacción.

La mayor utilidad de la entalpía se obtiene para analizar reacciones que incrementan el volumen del sistema cuando la presión se mantiene constante por

²³Velocidad y mecanismos de las reacciones químicas. Facultad de farmacia, universidad de Alcalá. 1993.

²⁴ SMITH, J.M. Ingeniería de la cinética química. Primera impresión. Editorial Continental, México D.F. 1991.

contacto con el entorno, provocando que se realice un trabajo mecánico sobre el entorno y una pérdida de energía.

2.1.4 CALOR DE REACCIÓN

El calor de reacción, Q_r se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema.

2.1.5 ECUACIÓN DE ARRHENIUS

La constante específica de velocidad K incluye efectos de muchas variables, donde la más importante es la temperatura. La relación entre K y la temperatura obedece a la ecuación de Arrhenius²⁵:

$$k(T) = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Donde:

$k(T)$: Constante cinética (dependiente de la temperatura)

A : Factor preexponencial o factor de frecuencia. Indica la frecuencia de las colisiones.

Ea : Energía de activación, expresada en J/mol.

R : Constante universal de los gases. Su valor es $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

T : Temperatura absoluta [K]

La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa

²⁵Ibid.

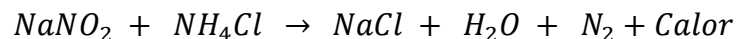
reacción. La ecuación fue propuesta primeramente por el químico holandés J. H. van'tHoffen 1884; cinco años después en 1889 el químico sueco Svante Arrhenius dio una justificación física y una interpretación para la ecuación.

2.1.6 CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

En cinética química, la constante de proporcionalidad k , también llamada constante de la velocidad de reacción, es independiente de las concentraciones pero depende en gran medida de la temperatura²⁶. Las unidades de la constante de velocidad o el coeficiente de velocidad varían con el orden de la reacción.

2.2 DESCRIPCIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA

La reacción química entre Nitrito de Sodio y Cloruro de Amonio ocurre según la siguiente ecuación química:



Esta es una reacción altamente exotérmica con un calor de reacción ($\Delta H_{RX} = -79,95 \text{ kCal mol}^{-1}$), irreversible y controlable.

2.2.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN ENTRE NITRITO DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO

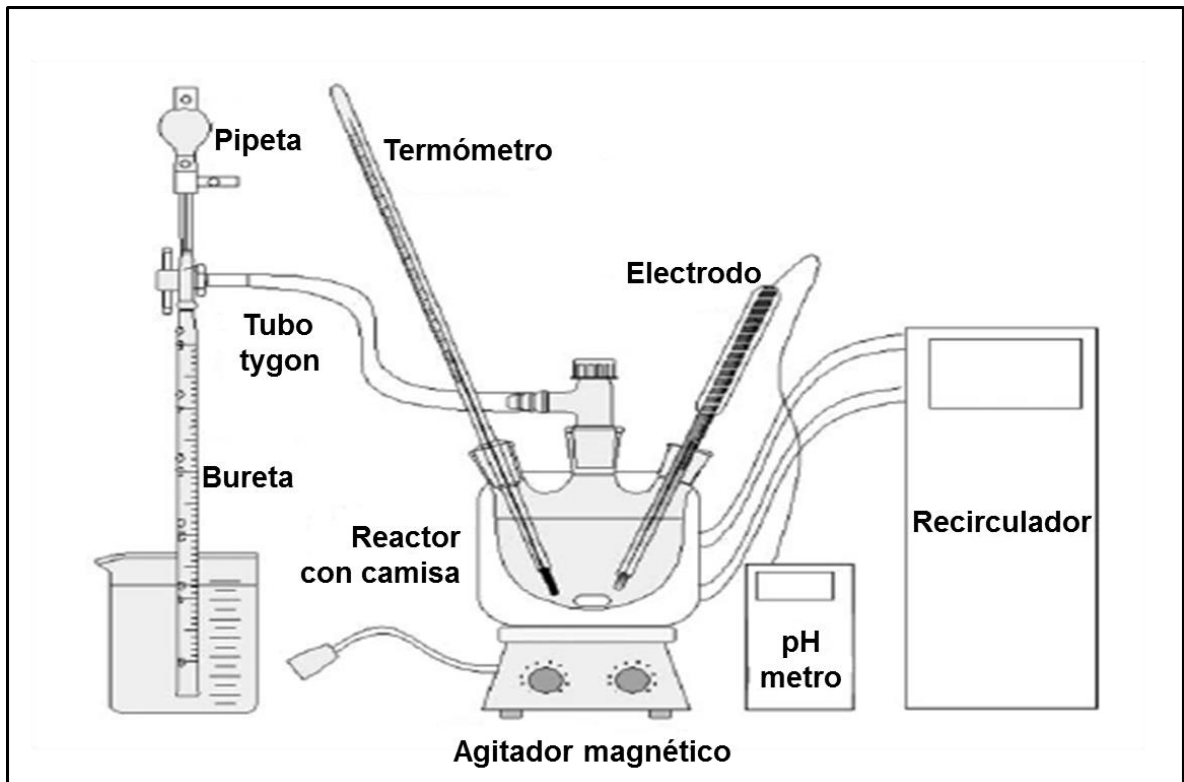
La cinética de la reacción entre Nitrito de Sodio y Cloruro de Amonio fue estudiada en el año 2003 por Nguyen, Michael A. Iwaniw y H. Scott Fogler²⁷. Ellos utilizaron el montaje experimental mostrado en la figura 3. Los experimentos fueron realizados en un reactor de vidrio con chaqueta de 500 ml y de tres orificios. Se utilizó un regulador de temperatura (Cole-Parmer polystat) para ajustar la temperatura dentro del reactor a $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; también un termómetro y un medidor de

²⁶Ibid.

²⁷ NGUYEN, Duc. Iwaniw, Michael. Fogler, H. Scott. Kinetics and mechanism of the reaction between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies. Chemical Engineering Science. 2003.

pH los cuales fueron sumergidos a través de los orificios del reactor en la solución de reactivos como muestra la figura. Una bureta de gas fue conectada mediante un tubo al orificio restante. La solución de reactivos era continuamente agitada usando un agitador magnético.

Figura 3. Montaje experimental utilizado por Fogler.



Fuente. NGUYEN, Duc. Iwaniw, Michael. Fogler, H. Scott. Kinetics and mechanism of the reaction between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies. Chemical Engineering Science. 2003. Modificado por autores.

Agregaron HCl (ácido clorhídrico) y NaOH (hidróxido de sodio) a la solución de reactivos para disminuir o aumentar el pH hasta alcanzar el valor deseado.

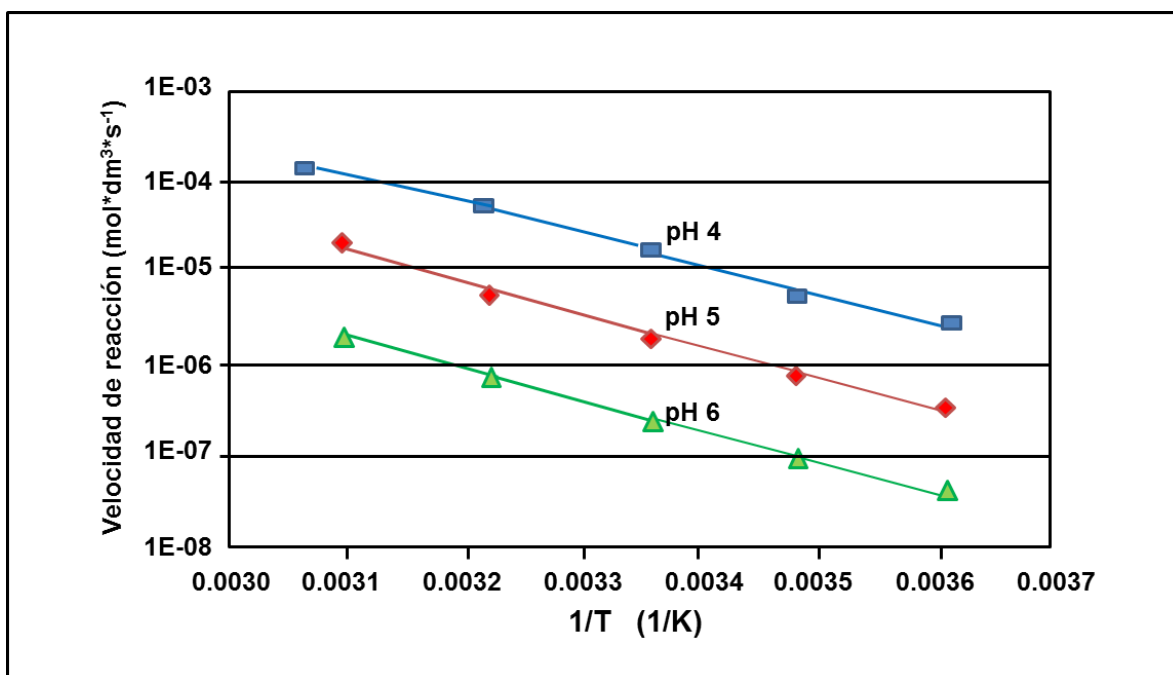
La reacción liberó ciertos gases (oxígeno y nitrógeno) los cuales fueron transportados a través del tubo mostrado en el montaje hasta llegar a la bureta. Una vez allí, se midió el nivel de agua a ciertos intervalos de tiempo para calcular el volumen de gas generado de la reacción. La temperatura y presión en la bureta

fueron registradas y usadas para corregir el volumen de gas a condiciones estándar.

De dicho estudio se obtuvieron datos que describen cómo ocurre la reacción entre estos dos reactivos, la interacción entre las moléculas y compuestos que se van formando y la sensibilidad de la reacción ante la presencia de un catalizador ácido; es decir, la reacción es altamente sensible al pH del medio en el que se lleva a cabo.

En los experimentos usaron un rango de temperatura de 4 a 50°C para estudiar la reacción entre cloruro de amonio y nitrito de sodio con una concentración inicial de cada reactivo de $0.5 \text{ mol } / \text{dm}^{-3}$ y pH de 4, 5 y 6 en función de la temperatura como se muestra en la figura 4, con esto se pudo notar que la velocidad de reacción sigue la forma de la ecuación de Arrhenius y cuenta con una energía de activación de aproximadamente $15 \text{ Kcal } \text{mol}^{-1}$.

Figura 4. Efectos de la temperatura en la velocidad de reacción.



Fuente. NGUYEN, Duc. Iwaniw, Michael. Fogler, H. Scott. Kinetics and mechanism of the reaction between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies. Chemical Engineering Science. 2003.

Por otra parte, usando la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad, de este estudio se pudo deducir que la forma general de la velocidad de reacción o cinética de la reacción analizada puede ser expresada como:

Velocidad de reacción: $A e^{\frac{-E}{RT}} C_{NH_3} C_{HNO_2}^2$, donde A y E son, respectivamente, el factor de frecuencia y la energía de activación aparente de Arrhenius; los cuales fueron determinados a partir de datos experimentales.

En la publicación anteriormente citada, se describe química y molecularmente cómo ocurre la reacción; sin embargo, en 1998 Probjot Singh y H. Scott Fogler habían publicado una ecuación de cinética o velocidad de la reacción²⁸. De modo que, se puede afirmar que la velocidad de la reacción química entre Nitrito de Sodio y Cloruro de Amonio está dada por:

$$-r_{NH_4Cl} = -r_{NaNO_2} = k[NH_4Cl]^{1,2}[NaNO_2]^{1,5}[H^+]^{1,6}$$

La constante de velocidad k puede ser expresada mediante la ecuación de Arrhenius de la siguiente forma:

$$k = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Donde:

- $k_1 = 2,1 (dm^3/mol)^{3,3} s^{-1}$
- $E/R = 8000 K$
- $T_1 = 298 K$

Si se utiliza Ácido Acético como catalizador en la reacción, entonces la concentración de H+ puede ser expresada de la siguiente forma:

²⁸SINGH, Probjot. Fogler, H. Scott. Fused Chemical Reactions: The Use of Dispersion To Delay Reaction Time in Tubular Reactors. Ing. End. Chem. Res. 1998.

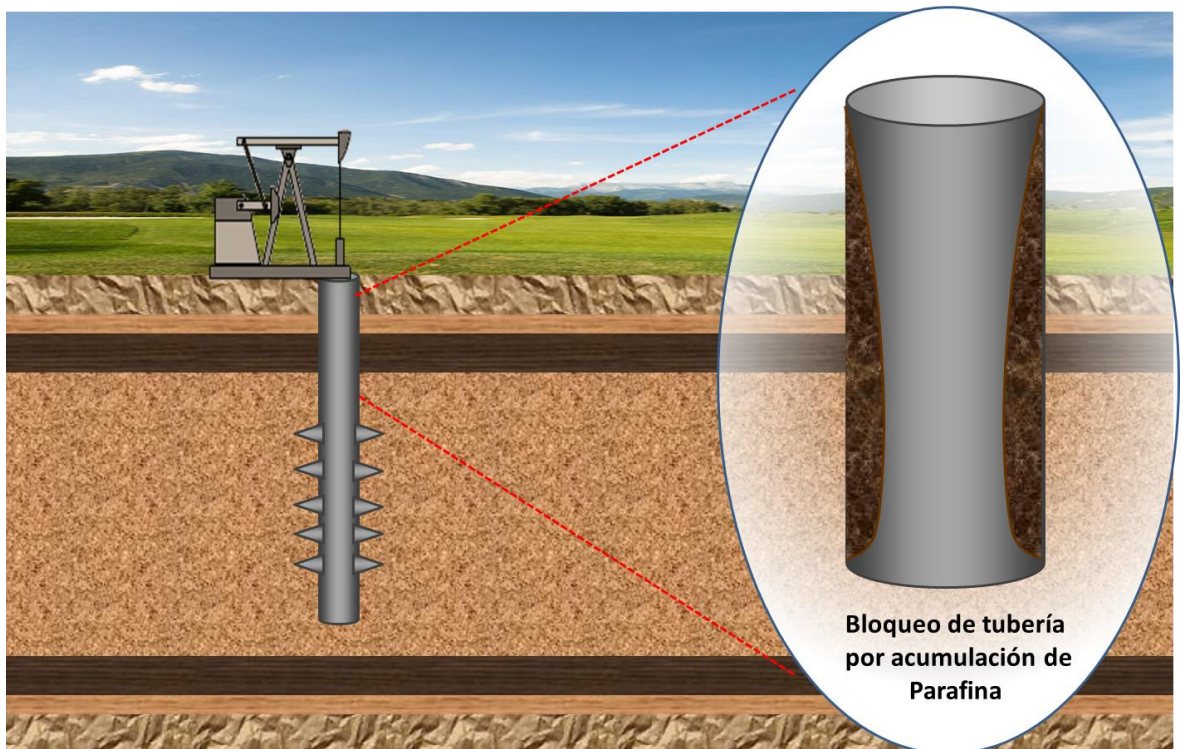
$$H^+ = (1,76 \times 10^{-5} [CH_3COOH])^{1/2} \text{ mol/dm}^3$$

2.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE PARAFINA UTILIZANDO UNA REACCIÓN QUÍMICA EXOTÉRMICA

Al inicio del capítulo 2 se describe de manera abreviada en que consiste el método objeto de este trabajo de investigación; sin embargo a continuación se realiza una descripción detallada del mismo. Es importante mencionar que aunque el método puede ser aplicado en diferentes tipos de tubería y distribución de las mismas, este trabajo se enfoca exclusivamente a su aplicación en la tubería de producción o tubing.

La figura 5 muestra el estado inicial del problema, es decir, un pozo de producción de petróleo que presenta un bloqueo por depositación de parafina el cual causa una disminución en el caudal de producción del pozo.

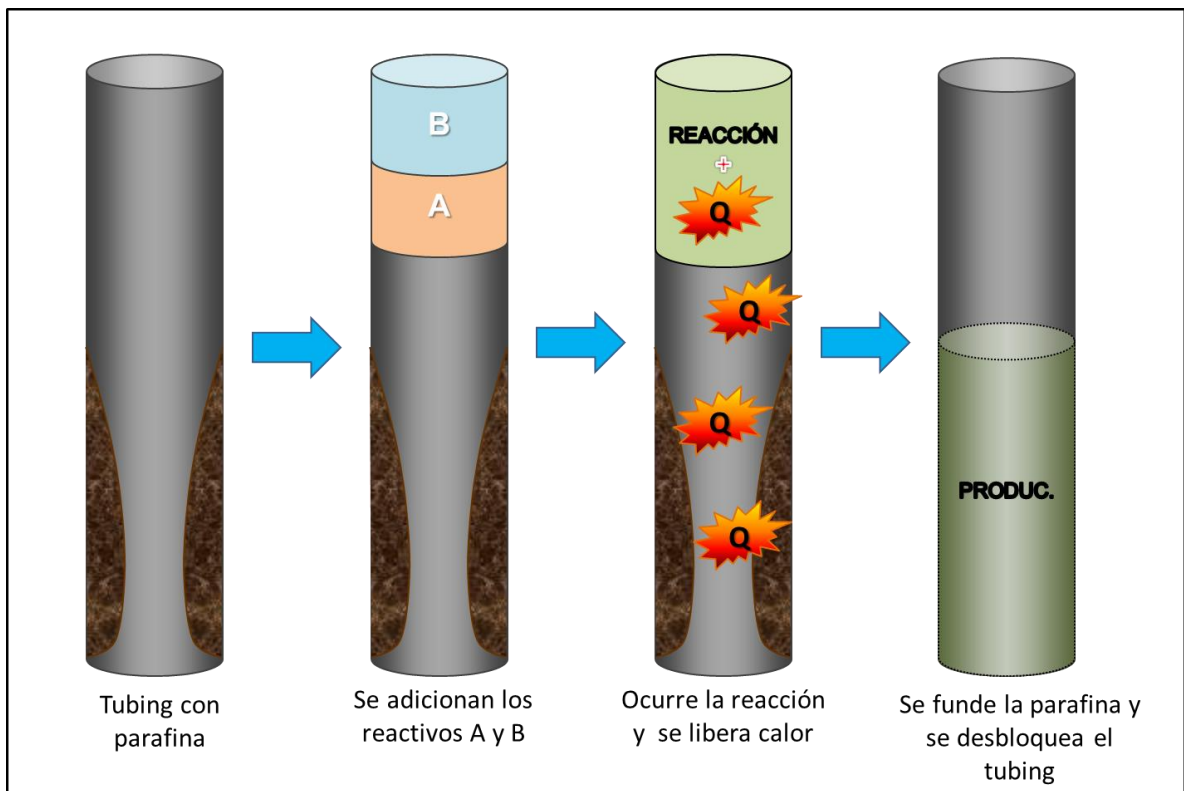
Figura 5. Tubing bloqueado por depositación de parafinas.



Fuente. Autores.

El método de remoción de depósitos de parafinas utilizando una reacción química exotérmica, consiste en aprovechar el calor liberado por una reacción química para que la temperatura en los puntos de la tubería donde se presenta el problema de depositación se eleve hasta superar su punto de fusión, logrando fundir completamente la parafina y normalizar el flujo de crudo a través de la tubería. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 6.

Figura 6. Descripción del método de remoción de parafinas utilizando una reacción química exotérmica.



Fuente. Autores.

Una vez descrito el método pueden surgir muchas dudas sobre cómo ocasionar la reacción en el punto específico; es decir, si se suministran los reactivos en la tubería desde superficie, es probable que la reacción ocurra desde la entrada (La figura 7 muestra cómo sería este proceso) ocasionando una liberación de calor en zonas “NO PROBLEMA”; estas zonas representan los tramos en la tubería donde

no hay bloqueo al flujo por la depositación de cera parafínica; de este modo la temperatura aumentaría uniformemente, buscando fundir una cera que “no existe” en ciertos puntos o tramos de tubería. Las pérdidas de calor mencionadas, se traducen en pérdidas económicas para la empresa que implementa el método. Por esto, se debe buscar una forma de retardar la ocurrencia de la reacción una vez los reactivos ingresan en la tubería. Para solucionar este problema, se involucra un término en inglés denominado “**FUSED CHEMICAL REACTIONS**” (**FCR**).

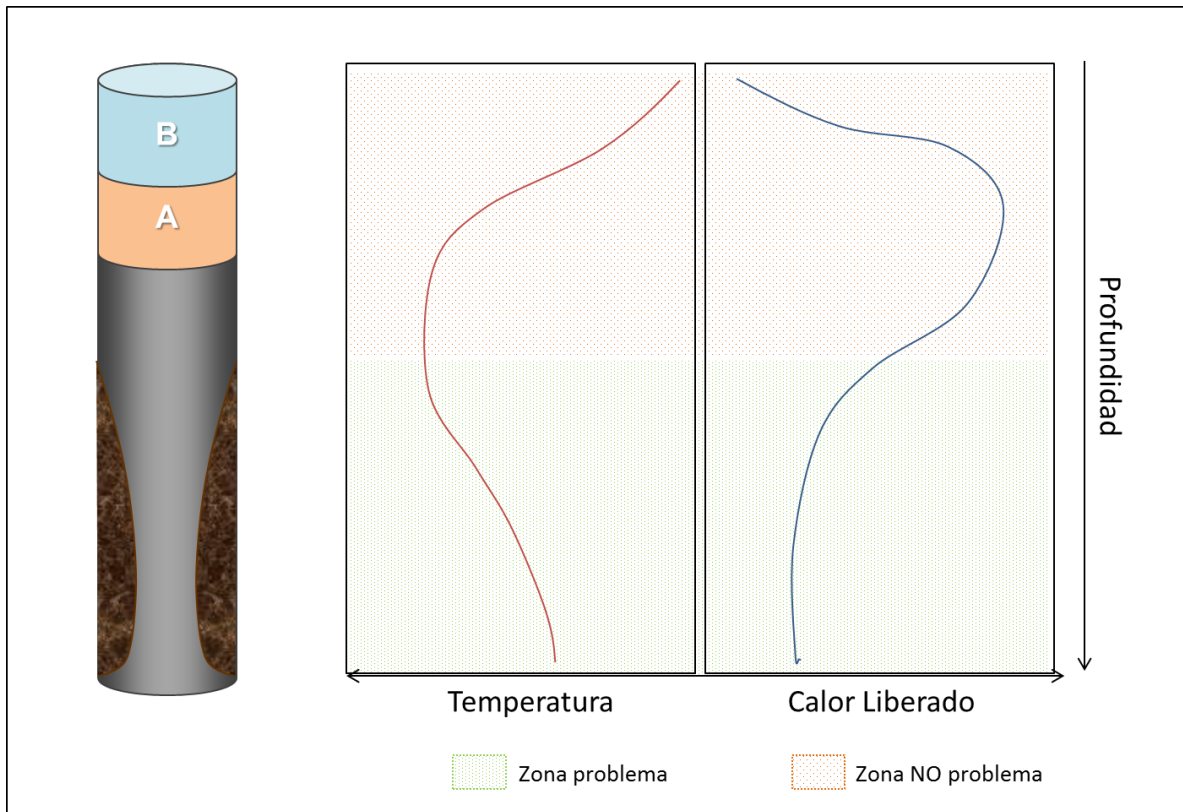
Fusedchemicalreactions, son reacciones químicas cuya ocurrencia puede ser retardada implementando métodos físicos o químicos. Las FCR tienen un amplio rango de aplicaciones: industria farmacéutica, industria agrícola, y remediación de depósitos de parafinas, asfaltenos e hidratos²⁹.

En el estudio de este método remedial de depósitos de parafinas, se encontró que la reacción química entre Nitrito de Sodio y Cloruro de Amonio, además de ser altamente exotérmica encaja en este grupo de reacciones químicas controlables o FCR y puede ser controlada físicamente aplicando el modelo de “dispersión”.

Para estudiar cómo ocurre la reacción química en el pozo, la tubería de producción debe ser tratada como un reactor tubular. Un **reactor tubular** consiste de un tubo cilíndrico que opera normalmente en estado estacionario en el cual los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen por el reactor. Al modelar el reactor tubular, se supone que la concentración varía continuamente en la dirección axial a lo largo del mismo; por consiguiente, la velocidad de reacción también varía axialmente.

²⁹ SINGH, Probjot. Fogler, H. Scott. Fused Chemical Reactions: The Use of Dispersion To Delay Reaction Time in Tubular Reactors. Ing. End. Chem. Res. 1998.

Figura 7. Ocurrencia de la reacción a la entrada de la tubería.



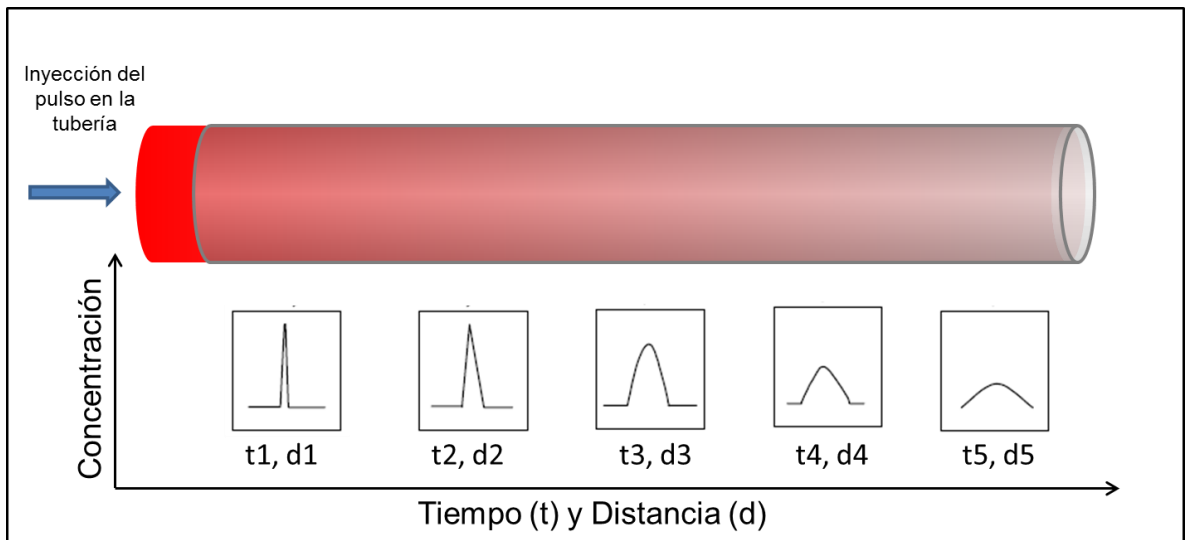
Fuente. Autores.

2.4. MODELO DE DISPERSIÓN

El comportamiento real de un reactor tubular puede ser descrito por el modelo de dispersión. En este modelo ocurre una dispersión axial del material, que se rige por una analogía de la ley de difusión de Fick superpuesta al flujo. Así pues, además del transporte por flujo volumétrico cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor a una velocidad que resulta de la difusión molecular y por convección.

A fin de ilustrar la forma en que la dispersión afecta el perfil de concentración en un reactor tubular, se considera la inyección de un pulso de trazador perfecto. La figura 8 muestra cómo la dispersión hace que el pulso se ensanche a medida que avanza por el reactor y se vuelva menos concentrado.

Figura 8. Perfil de concentración debido a la dispersión en un reactor tubular.



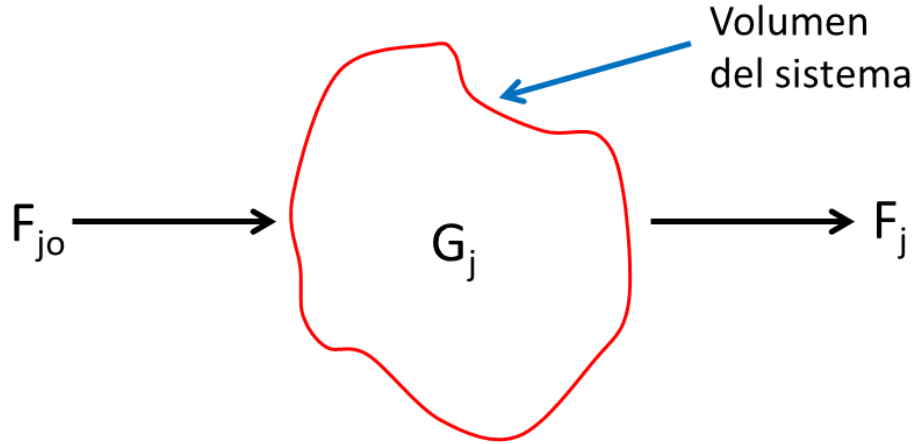
Fuente. Autores.

2.4.1. BALANCE MOLAR APLICANDO EL MODELO DE DISPERSIÓN

Para entender matemáticamente cómo afecta la dispersión la concentración de los reactivos a medida que éstos se desplazan por la tubería, es necesario tratar el tubing de producción como un reactor tubular que opera en estado estacionario; de este modo se puede realizar un balance molar.

Para realizar un balance de moles en cualquier sistema, primero hay que especificar las fronteras del mismo. Llamamos *volumen del sistema* al volumen encerrado por dichas fronteras. Realizamos un balance de moles de la especie j en un volumen del sistema, donde la especie j representa la especie química a analizar figura 9.

Figura 9. Balance en el volumen del sistema.



Fuente.H.ScottFogler. Elements of chemical reaction engineering.

Un balance de moles de la especie j en cualquier instante t da la siguiente ecuación:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ hacia} \\ \text{el sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] & + & \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación de } j \\ \text{por reacción} \\ \text{química dentro} \\ \text{del sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] & - & \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo de } j \text{ desde} \\ \text{el sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } j \text{ dentro del} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] \\
 \text{entrada} & + & \text{generación} & - & \text{salida} & = & \text{acumulación} \\
 F_{j0} & + & G_j & - & F_j & = & \frac{dN_j}{dt}
 \end{array}$$

Donde N_j representa el número de moles de la especie j en el sistema en el tiempo t . Si todas las variables del sistema (como por ejemplo temperatura, actividad catalítica, concentración de la especie química) son espacialmente uniformes dentro de todo el volumen del sistema, la velocidad de generación de la especie j , G_j será sólo el producto del volumen de reacción, V , por la velocidad de formación de la especie j , r_j .

$$G_j = r_j * V$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tiempo} * \text{volumen}} * \text{volumen}$$

Si se discretiza el sistema, haciendo que el volumen tienda a cero, se puede utilizar la definición de integral y reescribir la ecuación anterior de la forma:

$$G_j = \int^V r_j dV$$

Sustituyendo G_j en la ecuación general del balance molar, se tiene que:

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad \text{Ecuación 1.}$$

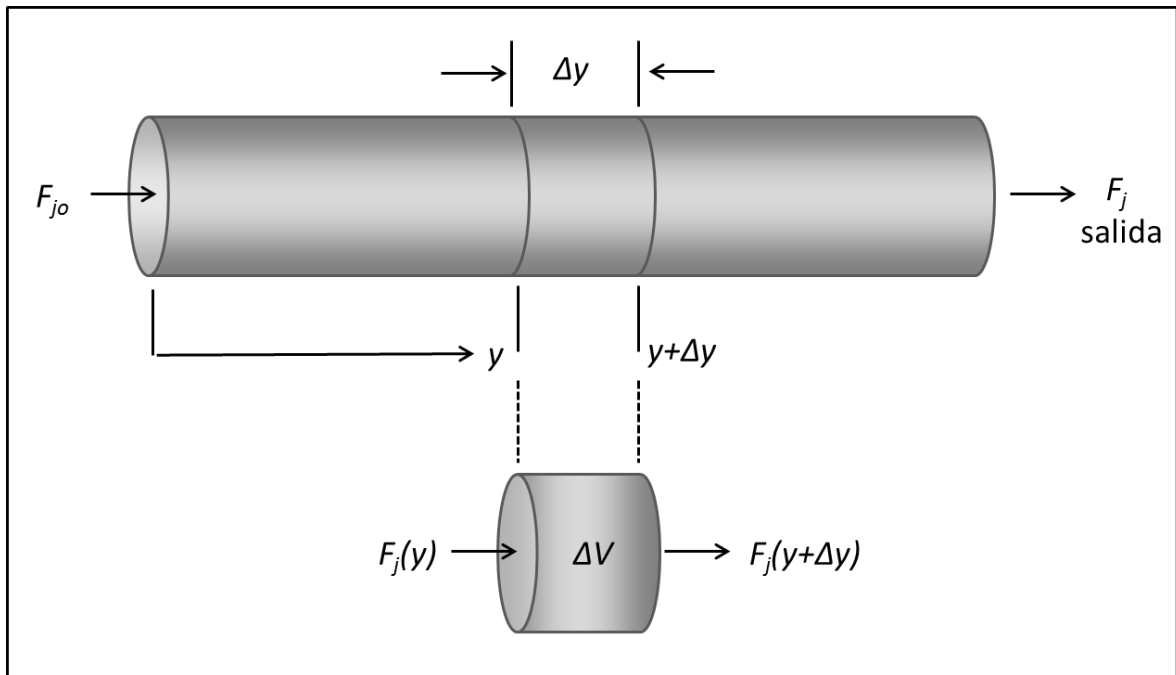
Para obtener la ecuación de diseño del PFR (por sus siglas en inglés Plug Flow Reactor) o reactor tubular, dividimos (conceptualmente) el reactor en varios sub-volumenes de modo que dentro de cada sub-volumen ΔV la velocidad de reacción se pueda considerar espacialmente uniforme figura 10. Ahora dirigimos nuestra atención al subvolumen situado a una distancia y de la entrada del reactor. Representamos con $F_j(y)$ la velocidad de flujo molar de la especie j hacia el volumen ΔV en y , y con $F_j(y+\Delta y)$, el flujo molar de la especie j desde el volumen que está en $(y+\Delta y)$. En un subvolumen espacialmente uniforme ΔV .

$$\int^{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V$$

Para un reactor tubular operado en estado estacionario,

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

Figura 10.Discretización del reactor tubular.



Fuente. Autores.

La ecuación 1 se convierte en:

$$F_j(y) - F_j(y + \Delta y) + r_j \Delta V = 0 \quad \text{Ecuación 2.}$$

En esta expresión r_j es una función indirecta de y . Es decir, r_j es una función de la concentración del reactivo, que es función de la posición y a lo largo del reactor. El volumen ΔV es el producto de área de sección transversal del reactor, A_c , y la longitud del reactor, Δy .

$$\Delta V = A_c * \Delta y$$

Se sustituye ΔV en la ecuación 2 y se divide entre Δy para obtener:

$$-\left[\frac{F_j(y + \Delta y) - F_j(y)}{\Delta y} \right] = -A_c * r_j \quad \text{Ecuación 3.}$$

El término entre corchetes se parece a la definición de la derivada

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right) = \frac{df}{dx}$$

Si se toma el límite en el que Δy se acerca a cero, se obtiene

$$-\frac{dF_j}{dy} = -A_c * r_j$$

Organizando los signos la ecuación queda de la forma

$$\frac{dF_j}{dy} = A_c * r_j$$

Ahora, sabemos que el modelo de dispersión involucra flujo tanto por convección como por dispersión del trazador utilizado. De este modo, tenemos que la velocidad de flujo molar de trazador (F_T) tanto por convección como por dispersión a cualquier distancia z del reactor tubular es

$$F_T = -D_a A_c \frac{\partial C_T}{\partial z} + U A_c C_T \quad \text{Ecuación 4.}$$

En esta expresión D_a es el coeficiente de dispersión efectivo (m²/s) y U (m/s) es la velocidad superficial. Se pueden encontrar correlaciones para los coeficientes de dispersión en sistemas tanto líquidos como gaseosos en Levenspiel³⁰.

Haciendo un balance molar del trazador T en el reactor, se obtiene que:

$$-\frac{\partial F_T}{\partial z} = A_c \frac{\partial C_T}{\partial t}$$

Si se sustituye F_T se divide entre el área de sección transversal A_c se obtiene

³⁰ LEVENSPIEL, Octave. Longitudinal Mixing of Fluids Flowing in Circular Pipes. Bucknell University, Lewisburg, Pa. 1958.

$$Da \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - \frac{\partial(UC_T)}{\partial z} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Lo más viable en este caso, es expresar la ecuación anterior de forma normalizada. Por lo tanto, se establece que:

$$C^* = \frac{C_T}{C_{T0}} \qquad \gamma = \frac{z}{L} \qquad \theta = \frac{tU}{L}$$

Donde,

- C^* es la concentración normalizada.
- C_T es la concentración en cualquier punto del sistema.
- C_{T0} es la concentración a la entrada del reactor.
- γ es la distancia normalizada.
- z es la distancia o profundidad.
- L es la longitud total del reactor.
- θ es el tiempo normalizada
- t es el tiempo.
- U es la velocidad.

Sustituyendo las variables anteriores en la ecuación 5 se obtiene la siguiente ecuación normalizada

$$\frac{Da}{UL} \frac{\partial^2 C^*}{\partial \gamma^2} - \frac{\partial C^*}{\partial \gamma} = \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad \text{Ecuación 6.}$$

La cantidad $\frac{UL}{Da}$ es una forma del número de Peclet, Pe . Este número se puede ver como el cociente de

$$Pe = \frac{\text{velocidad de transporte por convección}}{\text{velocidad de transporte por difusión o dispersión}} = \frac{UL}{Da}$$

Donde l es el término de longitud característica. Se usan comúnmente dos números de Peclet. Al número de Peclet del reactor, se denomina Pe_r ; este número utiliza la longitud del reactor, L , como longitud característica. Pe_r es el número que aparece en la ecuación 6. En los sistemas de reacción se llama frecuentemente al número de Peclet del reactor, Pe_r , para dispersión de masa, número de Bodenstein, Bo , en lugar de número de Peclet. El otro tipo de número de Peclet se puede denominar número de Peclet del fluido Pe_f ; este número utiliza la longitud característica que determina el comportamiento mecánico del fluido. En el desarrollo de este proyecto solo se emplea el número de Peclet del reactor, Pe_r .

Aplicando la definición del número de Peclet, la ecuación 6 queda de la siguiente forma:

$$\frac{1}{Pe_r} \frac{\partial^2 C^*}{\partial \gamma^2} - \frac{\partial C^*}{\partial \gamma} = \frac{\partial C^*}{\partial \theta} \quad \text{Ecuación 7.}$$

2.4.2. BALANCE DE ENERGÍA

Para describir matemáticamente cómo el calor liberado por la reacción afecta el perfil de temperatura a lo largo la tubería del pozo, es necesario hacer un balance de energía de forma similar al balance molar explicado en el anterior ítem.

Inicialmente se aplica la primera ley de la termodinámica al sistema. Un sistema es cualquier porción delimitada del universo, en movimiento o estacionaria, que se escoge para aplicar las diversas ecuaciones de termodinámica; en este caso, el sistema es el tubing de producción que a su vez es tratado como un reactor tubular en estado estacionario.

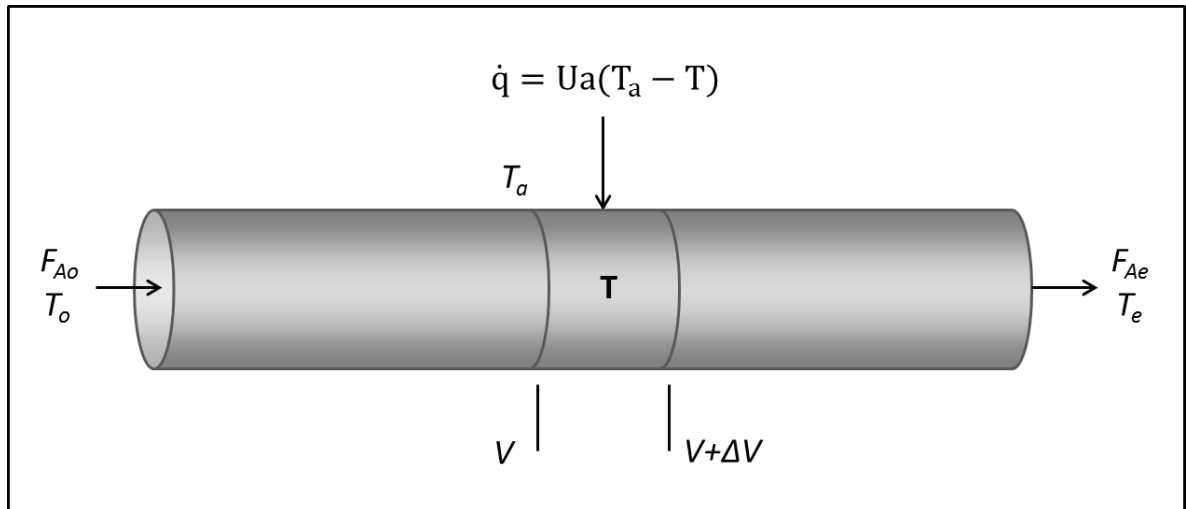
Un balance de energía al sistema da como resultado la siguiente ecuación

$$\left(\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de energía} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{de flujo de} \\ \text{calor del} \\ \text{entorno al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Tasa de} \\ \text{trabajo} \\ \text{efectuado por} \\ \text{el sistema} \\ \text{sobre el} \\ \text{entorno} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Tasa de adición} \\ \text{de energía al} \\ \text{sistema por flujo} \\ \text{de masa hacia} \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Tasa de pérdida} \\ \text{de energía del} \\ \text{sistema por flujo} \\ \text{de masa fuera} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$\frac{d\dot{E}_{sis}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{W}F_{entra}E_{entra} - \dot{W}F_{sale}E_{sale}$$

Se tiene la tubería de producción como un reactor tubular con intercambio de calor, es decir, se añade o elimina calor a través de las paredes cilíndricas del tubing, como muestra la figura 11. Al modelar el reactor se supone que no hay gradiente radial en el reactor y que el transporte de calor a través de la pared por unidad de volumen del reactor es como se muestra en la figura 11.

Figura 11. Reactor tubular con intercambio de calor.



Fuente. Autores.

Si el flujo de calor varía a lo largo del reactor, como sucedería en un reactor de flujo tubular, es preciso integrar la ecuación de transporte de calor (observada en la figura 11) a lo largo del reactor para obtener el calor total añadido al reactor.

$$\dot{Q} = \int^A U(T_A - T)dA = \int^V Ua(T_a - T)dV \quad \text{Ecuación 8.}$$

Donde a es el área de intercambio de calor por unidad de volumen del reactor. La variación en el calor añadido a lo largo del reactor (es decir, por volumen) se obtiene diferenciando Q respecto a V .

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} = Ua(T_a - T)$$

En el caso de un reactor tubular de diámetro D , $a = \frac{4}{D}$.

Ahora, si se aplica el balance de energía al reactor tubular operado en estado estacionario, se obtiene la siguiente ecuación

$$\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} \sum_{i=1}^n \int_{T_{i0}}^T \theta_i C_{pi} dT - \left[\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] F_{A0} X = 0 \quad \text{Ecuación 9.}$$

Si se ignora cualquier trabajo efectuado sobre el fluido de reacción y se obtiene

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum_{i=1}^n \int_{T_{i0}}^T \theta_i C_{pi} dT - \left[\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] F_{A0} X = 0 \quad \text{Ecuación 10.}$$

Diferenciamos respecto al volumen V y se reúnen términos para llegar a

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \left[F_{A0} \left(\sum \theta_i C_{pi} + X \Delta C_p \right) \right] \frac{dT}{dV} - \left[\Delta H_{Rx}^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] F_{A0} \frac{dX}{dV} = 0 \quad \text{Ecuación 11.}$$

Se tiene que $-r_A = F_{A0} \left(\frac{dX}{dV} \right)$, y se sustituye $\frac{d\dot{Q}}{dV}$. Se puede reacomodar la ecuación anterior hasta obtener el **balance de energía de un reactor tubular con transferencia de calor**.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-r_A)[- \Delta H_{Rx}(T)]}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{pi} + X \Delta C_p)} \quad \text{Ecuación 12.}$$

La ecuación diferencial que describe el cambio de temperatura con el volumen de reactor (es decir, distancia reactor abajo),

$$\frac{dT}{dV} = g(X, T) \quad \text{Ecuación 13}$$

Se debe acoplar con el balance de moles,

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}} = f(X, T) \quad \text{Ecuación 14}$$

Y se deben resolver ambas ecuaciones, ecuaciones 13 y 14, simultáneamente. Se pueden usar diferentes esquemas de integración numérica para resolver dichas ecuaciones.

3. APLICACIÓN DEL MODELO DE DISPERSIÓN AL MÉTODO DE REMOCIÓN DE PARAFINAS MEDIANTE UN SISTEMA DE REACCIÓN EXOTÉRMICA.

En el capítulo anterior se describió el método de remoción de depósitos de parafina utilizando la reacción química exotérmica entre nitrito de sodio y cloruro de amonio; así como los principios del modelo de dispersión aplicados a un reactor tubular para retardar la ocurrencia de la reacción química entre el Nitrito de sodio y el Cloruro de amonio.

Con miras hacia la aplicación en campo del método estudiado y explicado en el presente trabajo, se hace necesaria la creación de una herramienta de cálculo que describa el comportamiento de la reacción a lo largo de la tubería en la que ocurre. De esta forma, se propone la implementación de un programa capaz de predecir cómo varía la concentración de los reactivos a lo largo de la tubería una vez son inyectados, así como la temperatura alcanzada en cada punto de la misma luego de la ocurrencia de la reacción.

3.1 HERRAMIENTA DE CÁLCULO

La herramienta de cálculo consiste de un programa que con base en varios datos de entrada relacionados con las condiciones del pozo, la magnitud del depósito de parafina, los parámetros bajo los cuales se pretenden inyectar los reactivos en la tubería, entre otros, calcula cómo es la distribución de concentraciones de cada uno de los reactivos a lo largo de la tubería del pozo, así como la distribución de temperaturas luego de que la reacción ocurre.

Con el programa se pretenden identificar las mejores condiciones bajo las cuales se debe implementar el método de remoción de depósitos de parafina utilizando la reacción química exotérmica, de tal forma que se garantice que la temperatura alcanzada por la reacción sea suficiente para fundir la parafina, así como que dicha temperatura se alcance en el punto más crítico o de mayor incidencia de bloqueo por acumulación de depósitos orgánicos (parafina).

3.2 MODELO MATEMÁTICO DE LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO

Matemáticamente el programa o herramienta de cálculo se basa en los balances de masa y energía explicados en el capítulo 2 de este proyecto. Sin embargo, aquí se describe cómo se manejan dichos balances para obtener la distribución de concentraciones de cada reactivo y del catalizador, así como la temperatura a lo largo de la tubería de producción que es tratada como un reactor tubular.

3.2.1 DISTRIBUCIÓN DE CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS

Para obtener el perfil de concentración de cada reactivo y del catalizador se desarrolla el balance de masa explicado en el capítulo anterior. Se debe tener en cuenta el hecho de que cada reactivo es tratado de forma independiente, por lo tanto se involucran tres balances molares que arrojan como resultado la variación de la concentración a lo largo de la tubería debido a la dispersión axial de los materiales.

En el capítulo 2, se realizó la descripción de cómo se obtiene el balance molar involucrando el modelo de dispersión en un reactor tubular; sin embargo Probot Singh y H. Scott Fogler, en su artículo “FusedChemicalReactions: The Use of DispersionToDelayReaction Time in Tubular Reactors” presentan una reorganización de los términos de la ecuación, de modo que el balance molar queda expresado de la siguiente forma

$$\frac{DC_i^*}{D\theta} = Pe_m \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial z^2} + \frac{L}{uC_{i0}} (r_i) \quad i = 1,2,3 \text{ Ecuación 15.}$$

En dicha ecuación i representa cada uno de los reactivos como se muestra a continuación.

$i = 1$, Representa al Cloruro de Amonio NH_4Cl .

$i = 2$, Representa al Nitrito de Sodio NaNO_2 .

$i = 3$, Representa al Ácido Acético CH_3COOH .

En la ecuación 15 las variables involucradas son:

- Concentración normalizada:

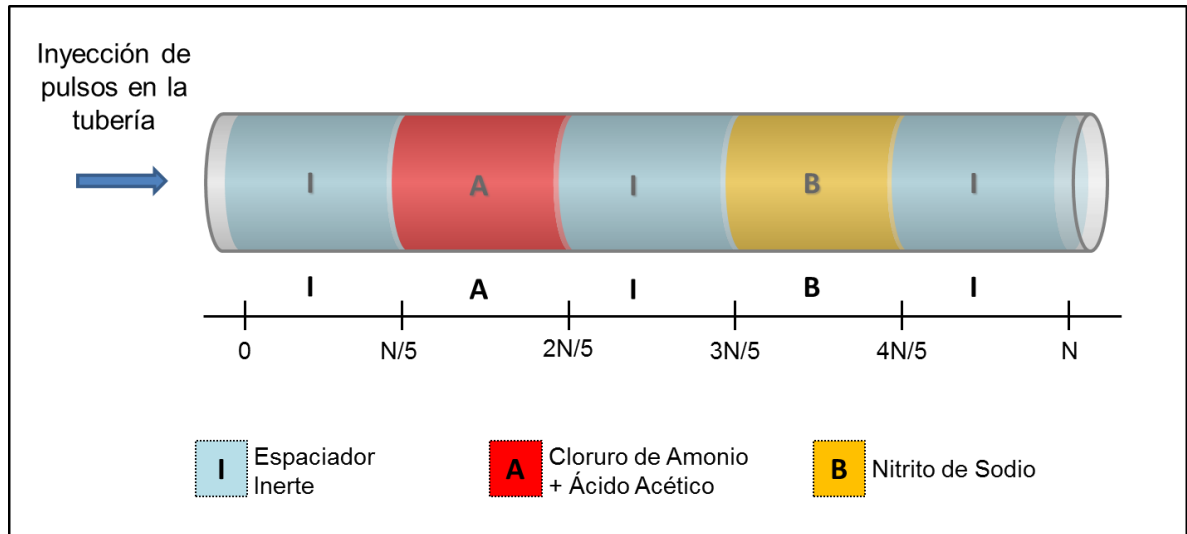
$$C_i^* = \frac{C_i}{C_{i0}} = \frac{\text{Concentración del reactivo } i}{\text{Concentración inicial (a la entrada) del reactivo } i}$$

- Longitud total de la tubería: L
- Velocidad promedio dentro de la tubería: u
- Tiempo normalizada: $\theta = tu/L$
- Distancia normalizada: $\gamma = z/L$
- Velocidad de reacción con respecto al reactivo i : r_i Debido a que el ácido acético es un catalizador en la reacción, $r_3 = 0$.
- Número de Peclet para transferencia de masa: $Pe_m = Da_m/uL$.
- Coeficiente de dispersión de masa: Da_m .
- $D/D\theta = (\partial/\partial\theta + \partial/\partial z)$ es la derivada con respecto al tiempo en coordenadas de Lagrange.

Como se explicó anteriormente, la concentración de cada reactivo se obtiene de un balance molar independiente; por lo tanto, se obtienen 3 ecuaciones diferenciales.

Para solucionar dicho sistema, se hace una discretización de la tubería como lo muestra la figura 12, donde I representa al espaciador inerte, que en este caso es agua pura, A representa la solución acuosa de cloruro de Amonio y B representa la solución acuosa de Nitrito de sodio con el ácido acético ($\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$). La configuración mostrada en la figura 12 describe la forma de inyección de los reactivos; es decir, se inyecta un bache de agua (espaciador inerte), seguido de un bache de solución acuosa de cloruro de amonio, nuevamente se inyecta un bache de agua, seguido de un bache de solución acuosa de nitrito de sodio con ácido acético, seguida de un nuevo bache de agua.

Figura 12. Discretización de la tubería para la solución de ecuaciones diferenciales.



Fuente. Autores.

La aplicación del modelo de dispersión que se explicó en el capítulo anterior, se lleva a cabo cuando los reactivos se dispersan axialmente a lo largo del espaciador inerte (agua) hasta que se logra tener concentración de todos los reactivos en el mismo punto para que inicie la reacción química. La figura 13 ilustra cómo se da la dispersión de los reactivos a través del espaciador inerte. Con el balance molar, se logra identificar en qué punto la dispersión es tal, que se unen los diferentes reactivos para la ocurrencia de la reacción.

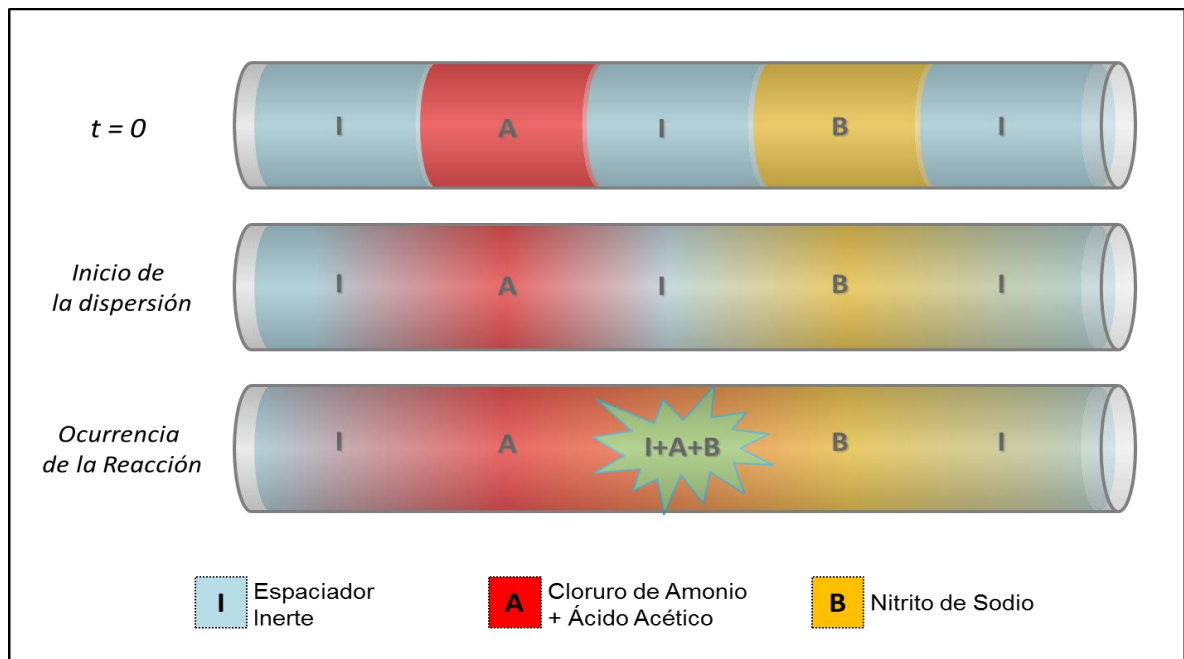
Ahora bien, para solucionar las ecuaciones de balance molar, se hace la discretización en diferencias finitas centradas. Aplicando dicho concepto, la ecuación queda de la siguiente forma

$$\frac{C_i^{*'}(j) - C_i^{*'}(j-1)}{\Delta\theta} = Pe_m \frac{C_i^{*'}(j+1) - 2 * C_i^{*'}(j) + C_i^{*'}(j-1)}{\Delta z^2} + \frac{L}{u C_{i0}} (r_i(j)),$$

$i = 1, 2, 3$ Ecuación 16.

Donde, $i = 1, 2, 3$ corresponden a los tres reactivos involucrados en la reacción, es decir, cloruro de amonio, Nitrito de sodio y ácido acético; C_i^{*j} representa la concentración a calcular de cada reactivo, y j representa cada punto o grid-block de la discretización.

Figura 13. Dispersión axial de los reactivos a través del espaciador inerte.



Fuente. Autores.

3.2.2 DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURAS A LO LARGO DE LA TUBERÍA

La temperatura a lo largo de la tubería al inicio de la aplicación del método es conocida; sin embargo, una vez la reacción química entre el nitrito de sodio y el cloruro de amonio comienza a ocurrir, la temperatura empieza a aumentar de manera representativa hasta alcanzar un punto máximo, el cual se espera que esté muy por encima del punto de fusión de la parafina a remover.

Es importante resaltar que la temperatura no será uniforme a lo largo de la tubería en la que ocurre la reacción; por lo tanto, se debe tener una referencia de la

distribución de temperaturas que se espera alcanzar con la aplicación del método de remoción de parafinas utilizando una reacción química exotérmica.

Para calcular la distribución de temperaturas, se utiliza el balance de energía explicado en el capítulo 2 de este libro. En este punto, se recomienda la profundización en el conocimiento de los diferentes conceptos involucrados en dicho balance; una muy buena opción puede ser recurrir a bibliografía referente a fenómenos de transporte de fluidos³¹.

Nuevamente, a partir de la ecuación obtenida en el balance molar del capítulo 2 de este libro, Probjot Singh y H. Scott Fogler, en su artículo “FusedChemicalReactions: The Use of DispersionToDelayReaction Time in Tubular Reactors” presentan una reorganización de los términos de la ecuación, de modo que el balance molar queda expresado de la siguiente forma

$$\frac{DT^*}{D\theta} = Pe_t \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^2} + \frac{L(\Delta H_A * r_A)}{\rho C_p u (T_o + T_f)} - \frac{4UL}{\rho C_p u d_t} T^* \quad \text{Ecuación 17.}$$

Donde:

- $T^* = (T + T_f)/(T_o + T_f)$ es la temperatura normalizada.
- T_o es la temperatura de entrada de los reactivos.
- T_f es la temperatura promedio entre el fondo de pozo y superficie.
- ρ es la densidad del líquido.
- C_p es la capacidad calorífica del fluido.
- d_t es el diámetro de la tubería.
- U es el coeficiente de transferencia de calor total a través de las paredes de la tubería.

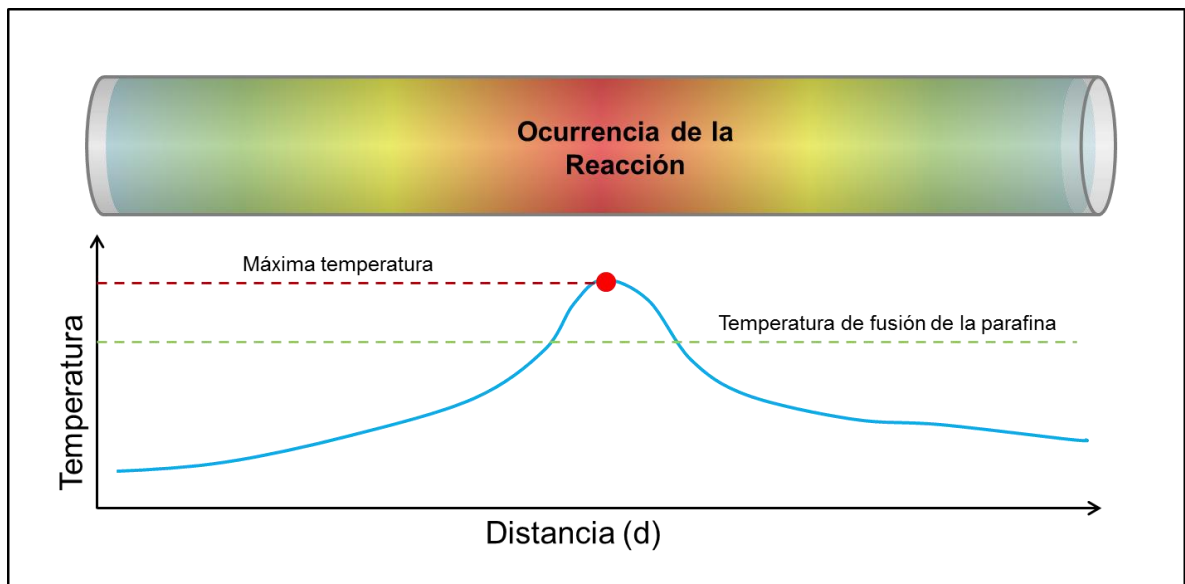
³¹ Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Fenómenos de transporte*; Wiley: New York, 1960; p 629.

- ΔH_A es el calor liberado por la reacción por mol de A que reacciona. (Entalpía de reacción).
- $Pe_t = \alpha_t / uL$ es el número de Peclet para transferencia de calor.
- α_t es el coeficiente de dispersión térmica.

Las demás variables han sido descritas en la ecuación de balance molar.

En el caso del balance de energía, se obtiene una sola ecuación, que a su vez depende de las tres ecuaciones de balance molar. La variación en el perfil de temperatura a lo largo de la tubería se describe en la figura 14; sin embargo, la forma de la curva depende de las condiciones bajo las cuales se aplica el método.

Figura 14. Perfil de temperatura a lo largo de la tubería.



Fuente. Autores.

Para resolver la ecuación de balance de energía, se recurre a la misma discretización explicada para el balance molar y utilizando el método de diferencias centradas la ecuación de balance de energía queda de la siguiente forma.

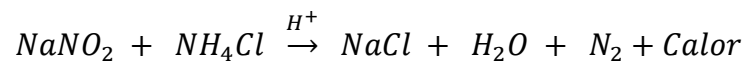
$$\frac{T^{*'}(j) - T^*(j)}{\Delta\theta} = Pe_t \frac{T^{*'}(j+1) - 2 * T^*(j) + T^{*'}(j-1)}{\Delta z^2} + \frac{L(\Delta H_A * r_A(j))}{\rho C_p u (T_o + T_f)} - \frac{4UL}{\rho C_p u d_t} T^*(j) \quad \text{Ecuación 18.}$$

Donde $T^{*'}$ representa la temperatura normalizada a calcular, y j representa cada punto o grid-block de la discretización realizada.

3.3 MÉTODO DE SOLUCIÓN

Las ecuaciones descritas en el modelo matemático explicado en la sección anterior, están basadas en el modelo de dispersión axial para el transporte de fluidos y se obtienen al realizar un balance molar por cada reactivo involucrado en la reacción química estudiada a lo largo de esta investigación y un balance de energía de todo el sistema, que para esta aplicación es un reactor tubular o simplemente la tubería de producción de un pozo de petróleo.

Teniendo en cuenta la ecuación que representa la reacción química se puede afirmar que los reactivos involucrados en la misma son el nitrito de sodio y el cloruro de amonio; sin embargo, con la reproducción de la reacción mediante pruebas de laboratorio, se observó que para que ésta ocurra es necesaria la intervención de un agente catalizador. El catalizador es un ácido cuya función es disminuir el pH de la solución acuosa de los reactivos, hasta alcanzar el punto óptimo para que la reacción pueda dar inicio.



Anteriormente se ha especificado que el ácido recomendado para catalizar la reacción es el ácido acético (CH₃COOH) ya que aparte de garantizar la reducción en el pH de la solución, no reacciona significativamente con los demás reactivos.

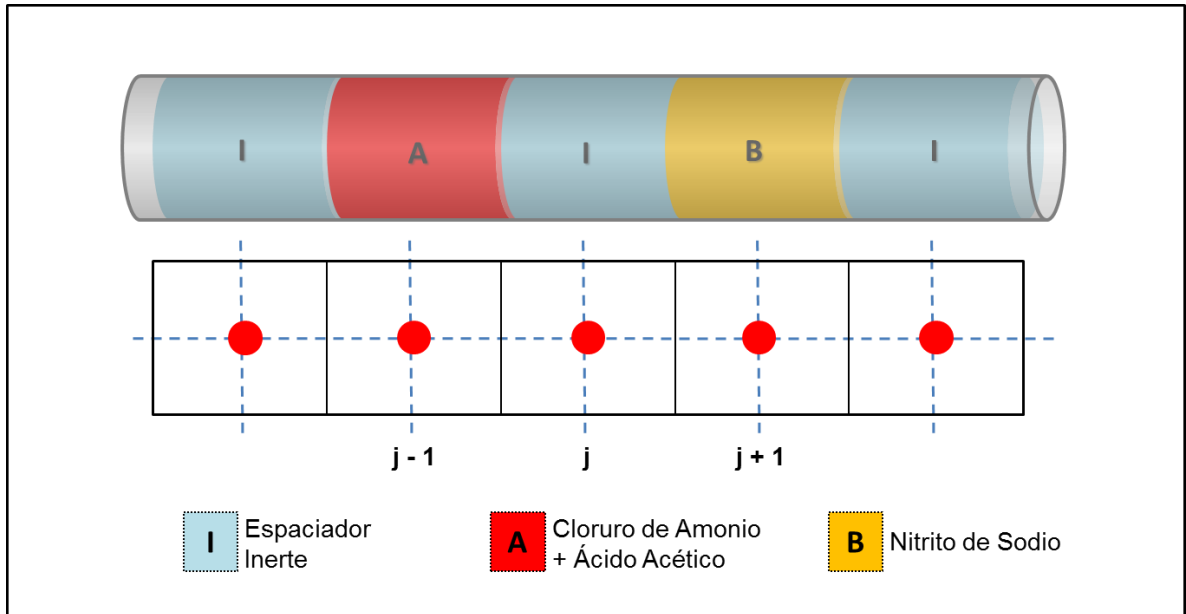
De este modo, a pesar de que el ácido acético no interviene en la reacción como reactivo, su presencia determina si hay o no ocurrencia de la misma, se hace necesario realizar un balance molar también para esta especie. Así, se habla entonces de 3 ecuaciones de balance molar y una ecuación general de balance de energía, obteniendo finalmente 4 ecuaciones que deben solucionarse simultáneamente para lograr tener una distribución de concentración de cada reactivo a lo largo de la tubería y finalmente el punto más importante que es el perfil de temperatura en el pozo una vez la reacción ha ocurrido. Las ecuaciones 16 y 18 son las dos ecuaciones generales a partir de las cuales debe resolverse el sistema. Para la solución de este sistema de ecuaciones se hace necesaria la discretización del sistema.

3.3.1 DISCRETIZACIÓN DE LA TUBERÍA

Las diferencias finitas permiten hacer una división a la totalidad del sistema que se está estudiando, en este caso un reactor tubular o tubería de producción. Con esto se logra una aproximación a los resultados reales, donde la exactitud de dicha aproximación depende del tamaño de las divisiones hechas. A cada una de las divisiones del sistema se le llama grid-block, lo cual hace referencia a un bloque dentro de una red, donde la unión de todos los grid-blocks forman la red, que es la totalidad del sistema, es decir, el reactor.

En la figura 15 se muestra la discretización hecha para el sistema o reactor, donde el tamaño de cada grid-block es proporcional al tamaño de los baches de solución acuosa con los reactivos a desplazar por la tubería. Es importante aclarar que cada grid-block es tratado como un punto, que tiene las propiedades (concentración y temperatura) de toda la extensión que representa; de esta forma, cada bache inyectado es representado como un punto.

Figura 15. Discretización del reactor tubular.



Fuente. Autores.

3.3.2 CONDICIONES INICIALES Y CONDICIONES DE FRONTERA

Para la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales como el que se tiene, es necesario especificar condiciones iniciales y condiciones de frontera que permitan dar un punto de referencia para comenzar la solución del mismo de manera que el método a utilizar pueda arrojar datos aproximados a los reales.

Se habla de condiciones iniciales para denotar datos clave que son válidos simplemente para iniciar la solución del sistema de ecuaciones; es decir cuando $\theta = 0$; ya que se habla de ecuaciones diferenciales con respecto al tiempo normalizada. Bajo este orden de ideas, a continuación se especifican las condiciones iniciales para la solución del sistema y se ilustra en la figura 16.

Para $\theta = 0$, se tiene que:

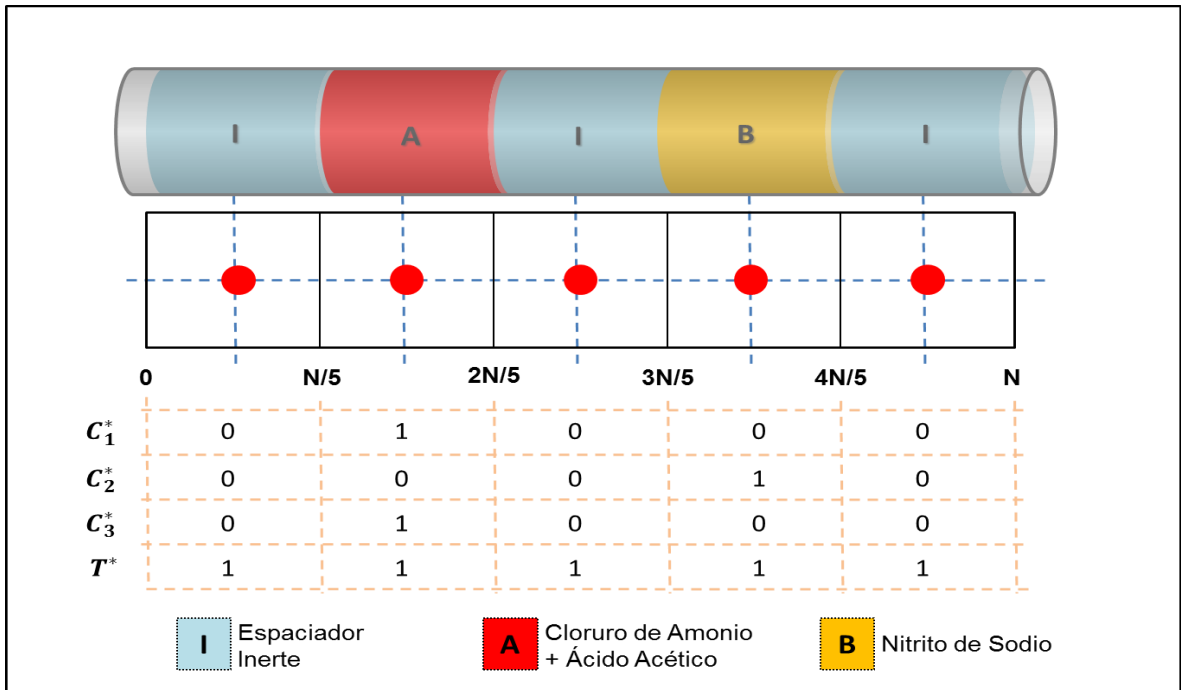
$$\begin{aligned}
 C_1^* &= C_3^* = 1 \text{ para } 2N/5 > j \geq N/5 \\
 C_1^* &= C_3^* = 0 \text{ para los demás grid - blocks} \\
 C_2^* &= 1 \text{ para } 4N/5 > j \geq 3N/5 \\
 C_2^* &= 0 \text{ para los demás grid - blocks} \\
 T^* &= 1 \text{ para todos los grid - blocks}
 \end{aligned}$$

Ahora bien, las condiciones de frontera se deben especificar para tener claros los valores de cada variable antes de $j=0$ y después de $j>N$; de lo contrario, se tendría una inconsistencia o falta de datos para resolver las ecuaciones diferenciales. A continuación se muestran las condiciones de frontera y se ilustran en la figura 17.

$$\begin{aligned}
 C_i^{*'}(0) &= C_i^*(4N/5) \text{ para } i = 1,2,3. \\
 T^{*'}(0) &= T^*(4N/5) \\
 C_i^{*'}(N) &= C_i^*(N/5) \text{ para } i = 1,2,3. \\
 T^{*'}(N) &= T^*(N/5)
 \end{aligned}$$

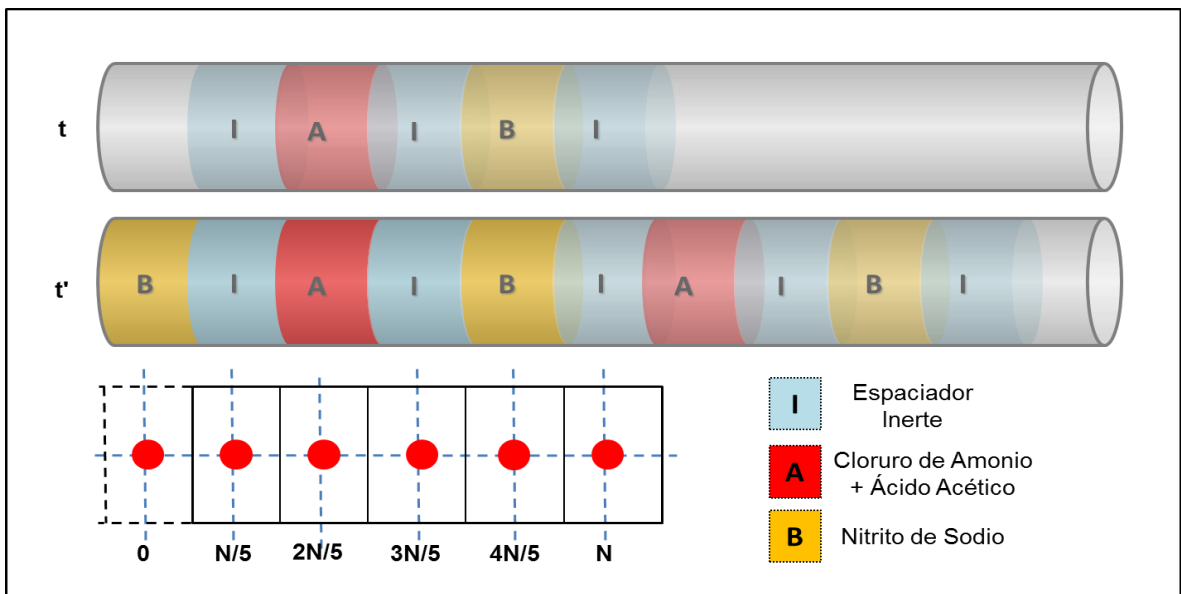
Las condiciones de frontera se especifican de esta forma, asumiendo que se inyecta un set de pulsos detrás de otro, donde un set de pulsos equivale a la configuración mostrada en la parte superior de la figura 17; es decir un bache de solución de Nitrito de sodio, seguida de un bache de agua, seguida de un bache de solución de cloruro de amonio con ácido acético, seguida de otro bache de agua.

Figura 16. Condiciones iniciales del sistema (reactor tubular)



Fuente. Autores.

Figura 17. Condiciones de frontera del sistema (reactor tubular).



Fuente: Autores

3.3.3 SISTEMA DE ECUACIONES

Una vez especificadas las condiciones de frontera, las condiciones iniciales y la discretización del sistema, se plantean las ecuaciones de balance molar y balance de energía para cada grid-block. Las ecuaciones 16 y 18 se organizan de la siguiente forma para aplicar un método de solución implícito.

Reorganizando la ecuación 16 se tiene,

$$C_i^{*'}(j) - C_i^*(j) = \frac{\Delta\theta Pe_m}{\Delta z^2} [C_i^{*'}(j+1) - 2 * C_i^{*'}(j) + C_i^{*'}(j-1)] + \frac{L\Delta\theta}{uC_{io}}(r_i(j)) \quad \text{Ecuación 19.}$$

Para disminuir la extensión de la ecuación anterior, se hace el siguiente cambio de variables,

$$\delta = \frac{\Delta\theta Pe_m}{\Delta z^2} \quad y \quad \beta = \frac{L\Delta\theta}{uC_{io}}$$

Así, la ecuación para obtener el perfil de concentraciones queda de la siguiente forma.

$$C_i^{*'}(j) - \delta C_i^{*'}(j+1) + 2\delta C_i^{*'}(j) - \delta C_i^{*'}(j-1) = \beta(r_i(j)) + C_i^*(j)$$

$$i = 1, 2, 3 \quad \text{Ecuación 20.}$$

Por otro lado, la ecuación 18 se reorganiza en forma análoga, como se hizo con la ecuación de balance molar. Entonces,

$$T^{*'}(j) - T^*(j) = \frac{\Delta\theta Pe_t}{\Delta z^2} [T^{*'}(j+1) - 2 * T^*(j) + T^{*'}(j-1)] + \frac{\Delta\theta L(\Delta H_A * r_A(j))}{\rho C_p u (T_o + T_f)} - \frac{4\Delta\theta UL}{\rho C_p u d_t} T^*(j) \quad \text{Ecuación 21.}$$

Se hace el cambio de variable,

$$A_1 = \frac{\Delta\theta Pe_t}{\Delta z^2}, \quad A_2 = \frac{\Delta\theta L(\Delta H_A)}{\rho C_p u (T_o + T_f)} \quad y \quad A_3 = \frac{4\Delta\theta UL}{\rho C_p u d_t}$$

La ecuación de balance de energía queda de la siguiente forma.

$$T^{*'}(j) - A_1 T^{*'}(j+1) + 2A_1 T^*(j) - A_1 T^{*'}(j-1) = A_2 * r_A(j) - A_3 T^*(j) + T^*(j)$$

Ecuación 22.

Finalmente se plantea la ecuación de balance de moles para cada reactivo, así como la ecuación de balance de energía en cada grid-block y aplicando las condiciones de frontera y condiciones iniciales ya explicadas, se obtienen cuatro matrices cuadradas que se muestran a continuación.

Tabla 1. Matriz para la distribución de concentraciones

	$C_i^{*'}(1)$	$C_i^{*'}(2)$	$C_i^{*'}(3)$	$C_i^{*'}(4)$	$C_i^{*'}(5)$	$C_i^{*'}(6)$	$C_i^{*'}(7)$	$C_i^{*'}(n)$	
$C_i^{*'}(1)$	$1 + 2\delta$	$-\delta$							$\beta(r_i(1)) + C_i^*(1) + \delta C_i^*(4)$
$C_i^{*'}(2)$	$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$						$\beta(r_i(2)) + C_i^*(2)$
$C_i^{*'}(3)$		$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$					$\beta(r_i(3)) + C_i^*(3)$
$C_i^{*'}(4)$			$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$				$\beta(r_i(4)) + C_i^*(4)$
$C_i^{*'}(5)$				$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$			$\beta(r_i(5)) + C_i^*(5)$
$C_i^{*'}(6)$					$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$		$\beta(r_i(6)) + C_i^*(6)$
$C_i^{*'}(7)$						$-\delta$	$1 + 2\delta$	$-\delta$	$\beta(r_i(7)) + C_i^*(7)$
$C_i^{*'}(n)$							$-\delta$	$1 + 2\delta$	$\beta(r_i(n)) + C_i^*(n) + \delta C_i^*(1)$

Donde $i=1, 2, 3$.

Remplazando i , se obtienen 3 matrices de la misma forma

Tabla 2. Matriz para la distribución de temperatura

	$T^{*'}(1)$	$T^{*'}(2)$	$T^{*'}(3)$	$T^{*'}(4)$	$T^{*'}(5)$	$T^{*'}(6)$	$T^{*'}(7)$	$T^{*'}(n)$	
$T^{*'}(1)$	$1 + 2A_1$	$-A_1$							$A_2 - T^*(1)(A_3 - 1) + A_1T^*(4)$
$T^{*'}(2)$	$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$						$A_2 - T^*(2)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(3)$		$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$					$A_2 - T^*(3)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(4)$			$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$				$A_2 - T^*(4)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(5)$				$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$			$A_2 - T^*(5)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(6)$					$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$		$A_2 - T^*(6)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(7)$						$-A_1$	$1 + 2A_1$	$-A_1$	$A_2 - T^*(7)(A_3 - 1)$
$T^{*'}(n)$							$-A_1$	$1 + 2A_1$	$A_2 - T^*(n)(A_3 - 1) + A_1T^*(1)$

La matriz de distribución de temperaturas se obtiene al asignar los coeficientes de cada variable, que a su vez resultan de evaluar la ecuación de balance de energía en cada celda de la discretización.

Las cuatro matrices deben solucionarse simultáneamente utilizando un método exacto o iterativo de solución de matrices. En esta investigación se utilizó el método de Gauss para solución de Matrices.

En las matrices anteriores $C_i^{*'} y T^{*'}$ son los valores de C_i^* y T^* al final de cada time-step. Durante cada time-step, C_i^*, T^* y r_i son tratados como constantes.

3.4 DATOS DE ENTRADA

Para la adecuada solución del sistema de ecuaciones y obtener los perfiles de concentración deseados, se necesita una serie de datos de entrada relacionados con el estado mecánico o condiciones del pozo en el que se desea aplicar el tratamiento, así como las condiciones o parámetros a tener en cuenta para aplicar el método de remoción de parafinas utilizando una reacción química exotérmica.

A continuación en la tabla 1 se tabulan los datos mínimos necesarios para que la herramienta de cálculo funcione adecuadamente.

Tabla 3. Datos de entrada para la inicialización del programa.

Variable	Descripción	Unidad
z	Longitud de un bache de reactivo	Ft
D	Diámetro de la tubería	Pulg
L	Longitud de la tubería	Ft
V	Velocidad promedio de inyección	Ft/min
To	Temperatura de inyección	°F
Tp	Temperatura promedio entre fondo y superficie	°F
U	Coefficiente de transferencia de calor total	W/m ² K
C1	Concentración inicial del Cloruro de Amonio	molar

C2	Concentración inicial del Nitrito de sodio	Molar
Ca	Concentración inicial del catalizador (Ácido Acético)	Molar
Vpar	Volumen de parafina a remover	m ³

Fuente. Autores.

3.5 RESULTADOS OBTENIDOS CON LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO

Una vez solucionado el sistema de ecuaciones hasta el punto en que la inyección de reactivos se ha hecho a lo largo de toda la tubería, y la reacción ha ocurrido, la herramienta de cálculo arroja los datos cuantitativos de distribución de concentraciones para el Nitrito de Sodio (NaNO_2), para el Cloruro de Amonio (NH_4Cl) y para el Ácido Acético (CH_3COOH) así como la distribución final de temperaturas a lo largo de la tubería. Los datos deben ser llevados a un documento de Excel para obtener gráficamente los resultados y observar la distribución de temperatura y concentraciones a lo largo de la tubería.

La utilización de la herramienta consiste en elegir diferentes condiciones para aplicar el método e ingresarlas como datos de entrada al programa; estos datos son las concentraciones iniciales, velocidad de inyección y amplitud de los baches. La herramienta realiza los cálculos, se grafican los resultados y se comparan entre sí para verificar bajo cuál de las condiciones definidas inicialmente se alcanza la temperatura más adecuada para fundir la parafina y en la profundidad o distancia a la que se encuentra el depósito.

Para mostrar cómo trabaja la herramienta, y los resultados obtenidos con la misma, se hace un ejemplo utilizando los datos de entrada que se muestran en la tabla 2.

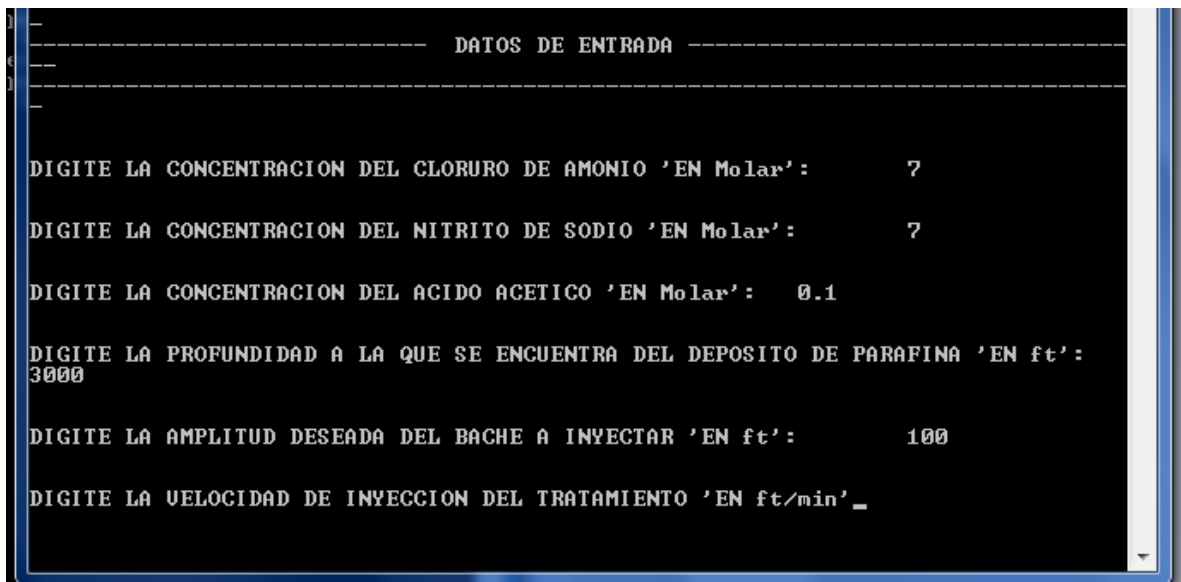
Tabla 4. Datos de entrada ingresados a la herramienta.

VARIABLE	VALOR
Concentración de nitrito de sodio [M]	7
Concentración de cloruro de amonio [M]	7
Concentración de ácido acético [M]	0,1
velocidad de inyección [ft/min]	195
Diámetro de la tubería [in]	2,975
Profundidad del depósito [ft]	5300
Amplitud del bache [ft]	33
Coefficiente total de transferencia de calor [W/m ² K]	700
Temperatura promedio [°F]	86
Temperatura de entrada [°F]	77

Fuente. Autores.

Estos datos son ingresados manualmente a la herramienta de cálculo como ilustra la figura 18.

Figura 18. Pantallazo de datos de entrada en herramienta de cálculo.



La herramienta de cálculo arroja un archivo.txt como ilustra la figura 19; éste debe ser pegado en un documento de Microsoft Excel como muestra la figura 20. En el documento Excel se toman los datos y se grafican.

Figura 19. Archivo .txt resultante de la herramienta de cálculo.

The screenshot shows a Notepad window titled 'SOLFINAL: Bloc de notas'. The text content is as follows:

1. 5	3	4. 5	6	7. 5	9	10. 5	12	13. 5	15	16. 5	18	19. 5	21
22. 5	24	25. 5	27	28. 5	30	31. 5	33	34. 5	36	37. 5	39	40. 5	42
43. 5	45	46. 5	48	49. 5	51	52. 5	54	55. 5	57	58. 5	60	61. 5	63
64. 5	66	67. 5	69	70. 5	72	73. 5	75	76. 5	78	79. 5	81	82. 5	84
85. 5	87	88. 5	90	91. 5	93	94. 5	96	97. 5	99	100. 5	102	103. 5	105
106. 5	108	109. 5	111	112. 5	114	115. 5	117	118. 5	120	121. 5	123	124. 5	126
127. 5	129	130. 5	132	133. 5	135	136. 5	138	139. 5	141	142. 5	144	145. 5	147
148. 5	150												
5. 90356e-011		2. 06625e-010		6. 64151e-010		2. 1179e-009		6. 74851e-009		2. 15019e-008		6. 85081e-008	
2. 18276e-007		6. 95459e-007		2. 21583e-006		7. 05995e-006		2. 2494e-005		7. 1669e-005		0. 000228348	
0. 000727548		0. 00231807		0. 00738569		0. 0235319		0. 0749758		0. 238884		0. 761116	
0. 925024		0. 976468		0. 992614		0. 997682		0. 999272		0. 999772		0. 999928	
0. 999977		0. 999991		0. 999991		0. 999977		0. 999928		0. 999772		0. 999272	
0. 997682		0. 992614		0. 976468		0. 925024		0. 761116		0. 238884		0. 0749758	
0. 0235319		0. 0073857		0. 00231807		0. 000727548		0. 000228348		7. 16691e-005		2. 2494e-005	
7. 05995e-006		2. 21583e-006		6. 9546e-007		2. 18277e-007		6. 85081e-008		2. 15019e-008		6. 74858e-009	
2. 1181e-009		6. 64787e-010		2. 0865e-010		6. 54866e-011		2. 05536e-011		6. 45093e-012		2. 02469e-012	
6. 35467e-013		1. 99447e-013		6. 25984e-014		1. 96471e-014		6. 16642e-015		1. 93539e-015		6. 0744e-016	
1. 90651e-016		5. 98375e-017		1. 87806e-017		5. 89445e-018		1. 85003e-018		5. 80649e-019		1. 82242e-019	
5. 71984e-020		1. 79522e-020		5. 63448e-021		1. 76843e-021		5. 5504e-022		1. 74204e-022		5. 46757e-023	
1. 71605e-023		5. 38597e-024		1. 69044e-024		5. 3056e-025		1. 66521e-025		5. 22642e-026		1. 64036e-026	
5. 14843e-027		1. 61588e-027		5. 0716e-028		1. 59177e-028		4. 99587e-029		1. 56787e-029		4. 91666e-030	
1. 52963e-030		4. 37036e-031											
0. 313859		0. 0985077		0. 0309176		0. 00970377		0. 00304562		0. 000955896		0. 000300017	
9. 41631e-005		2. 9554e-005		9. 27579e-006		2. 91129e-006		9. 13736e-007		2. 86785e-007		9. 00101e-008	

Fuente. Autores.

Figura 20. Documento Excel para graficar resultados.

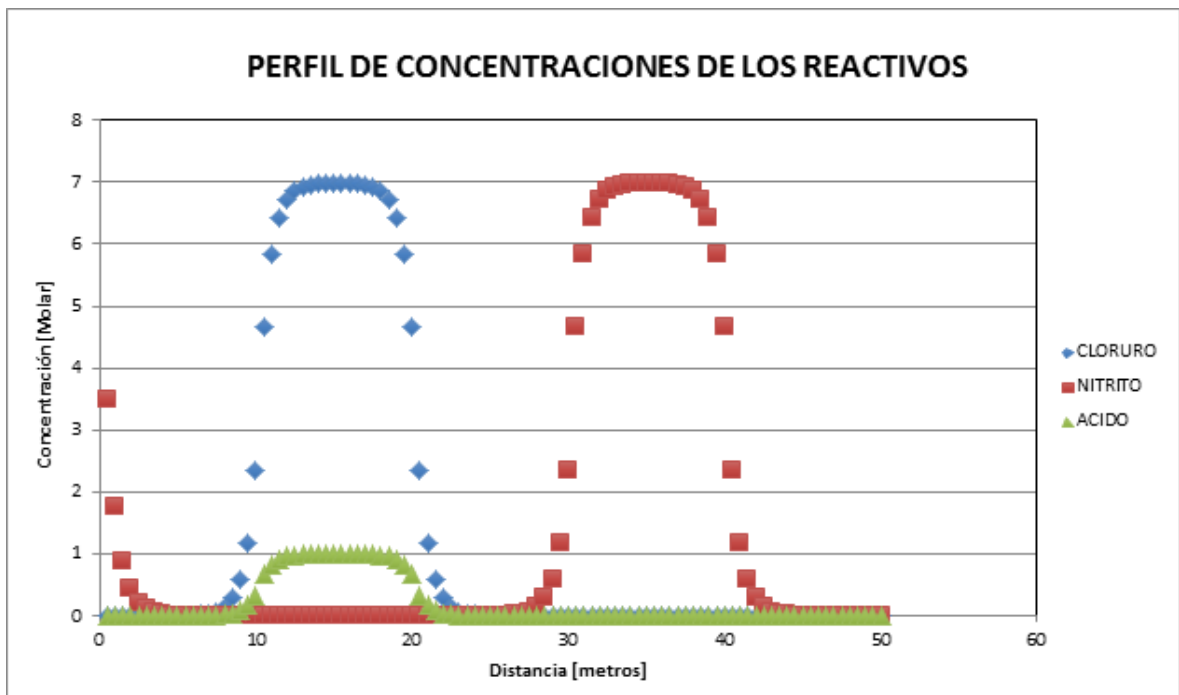
The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	DISTANCIA	200.5	201	201.5	202	202.5	203	203.5	204	204.5	205	205.5	206	206.5	207
2	CAD CLOR	1.88E-04	4.04E-04	7.19E-04	1.20E-03	1.96E-03	3.15E-03	5.00E-03	7.84E-03	0.012138	0.0185612	0.0279874	0.0415564	0.06067	0.0869438
3	CAD NIT	0.46992	0.390901	0.315525	0.247254	0.188373	0.139795	0.101271	0.0717637	0.0498446	0.0339956	0.0228054	0.0150699	0.00982245	6.32E-03
4	CAD AC	1.88E-04	4.04E-04	7.19E-04	1.20E-03	1.96E-03	3.15E-03	5.00E-03	7.84E-03	0.012138	0.0185612	0.0279874	0.0415564	0.06067	0.0869438
5	TEMP AD	-1.93E-11	-4.36E-11	-7.92E-11	-1.35E-10	-2.23E-10	-3.63E-10	-5.84E-10	-9.28E-10	-1.45E-09	-2.25E-09	-3.42E-09	-5.10E-09	-7.45E-09	-1.06E-08
6	CLOR MOL	1.31E-03	0.00283001	0.00503458	0.00842716	0.01373974	0.02205861	0.03498593	0.05485039	0.084966	0.1299284	0.1959118	0.2908948	0.42469	0.6086066
7	NIT MOL	3.29E+00	2.736307	2.208675	1.730778	1.318611	0.978565	0.708897	0.5023459	0.3489122	0.2379692	0.1596378	0.1054893	0.06875715	0.04425645
8	AC MOL	1.88E-05	4.0429E-05	7.1923E-05	0.00012039	0.00019628	0.00031512	0.0004998	0.00078358	0.0012138	0.00185612	0.00279874	0.00415564	0.006067	0.00869438
9	TEM CELC	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30.0000001

Fuente. Autores.

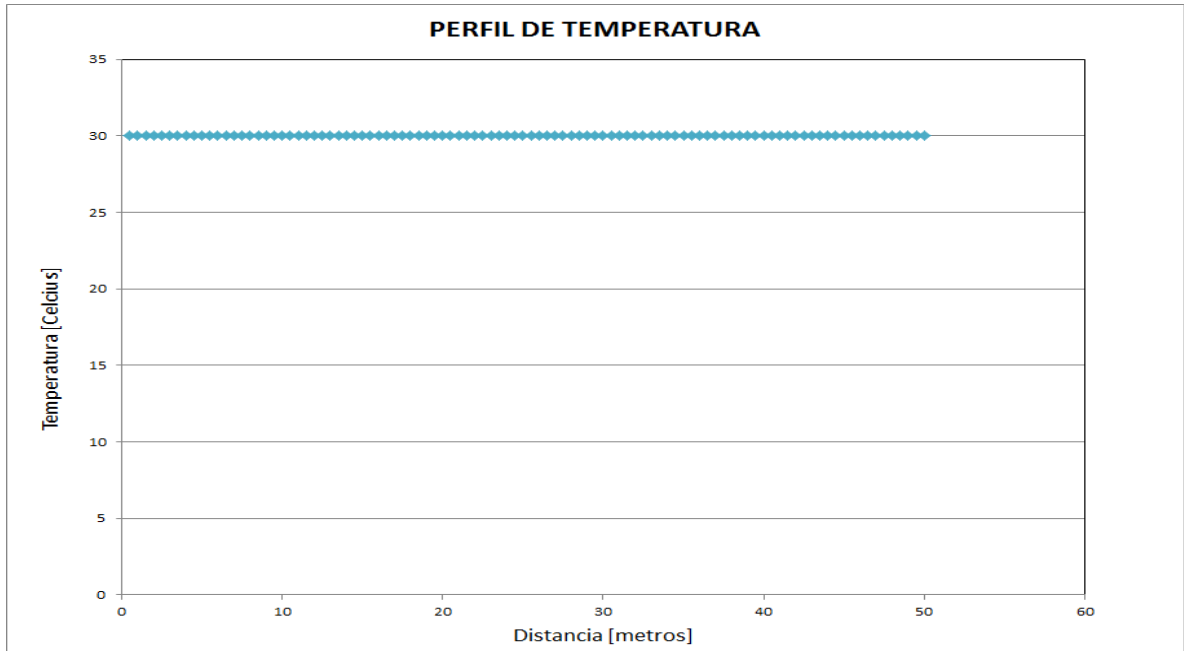
La figura 21 muestra el perfil de concentraciones de los reactivos y catalizador obtenido por la herramienta de cálculo a entrada de la tubería, donde se observa que aún no ha ocurrido la reacción, por lo que las concentraciones de cada elemento es la máxima. En la figura 22 se muestra el perfil de temperatura arrojada al inicio de la solución del sistema, por lo cual la temperatura es constante y se aproxima a la temperatura ambiente.

Figura 21. Perfil de concentraciones a la entrada de la tubería.



Fuente. Autores.

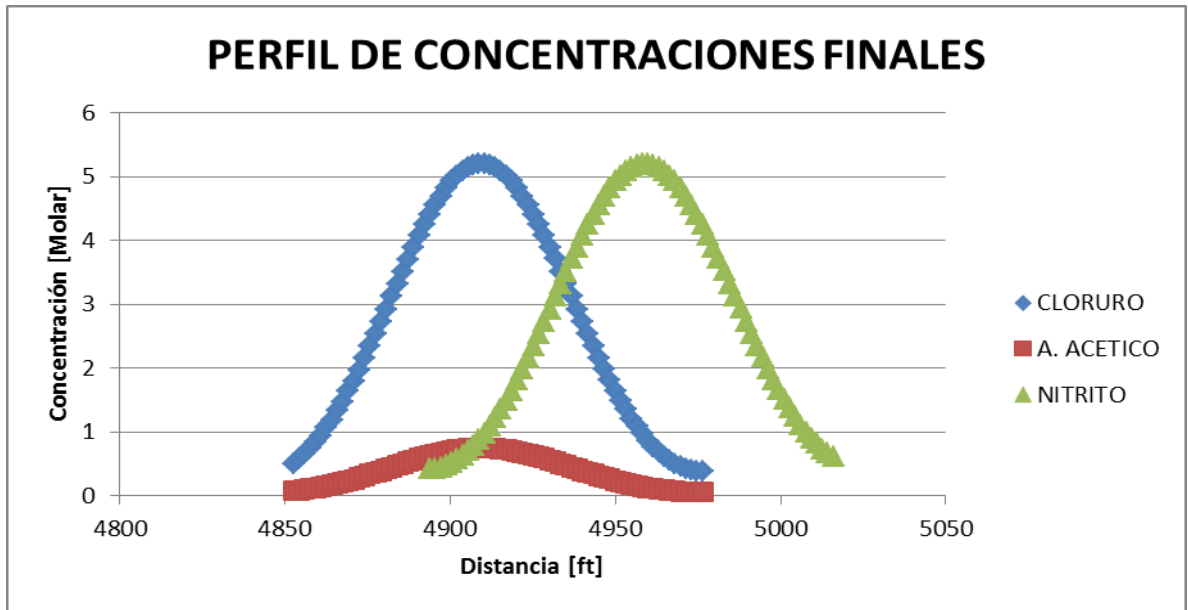
Figura 22. Perfil de temperatura a la entrada de la tubería.



Fuente. Autores.

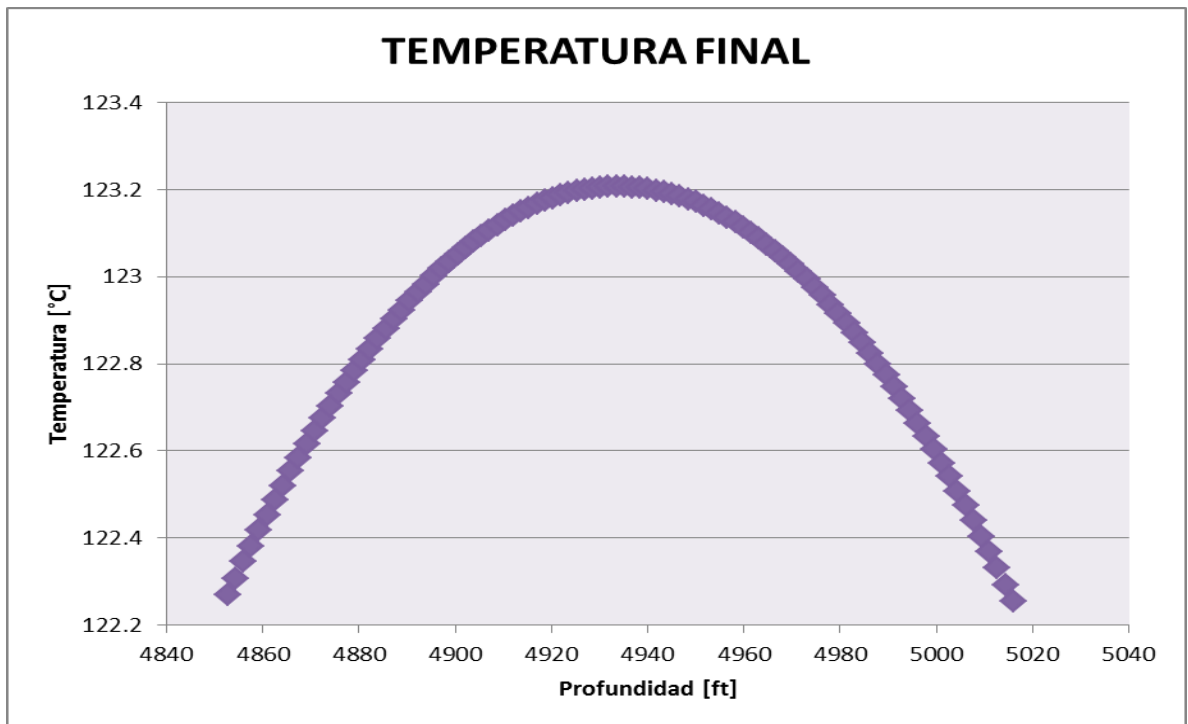
En la figura 23 se muestra un perfil de concentración arrojado por la herramienta a partir de una distancia de 4900pies, donde se puede observar que las concentraciones van disminuyendo a medida que entran en contacto los baches de reactivos. En este punto ya se ha dado inicio a la reacción y se observa el resultado en el aumento de la temperatura en este punto. Por otra parte, la figura 24 muestra el perfil de temperatura en este punto, es decir, cuando la reacción ya ha empezado a tomar lugar.

Figura 23. Perfil de concentraciones a una distancia de 4900a 4950pies.



Fuente. Autores.

Figura 24. Perfil de temperatura a una distancia de 4900 a 4950 pies.



Fuente. Autores.

4. PRUEBAS DE LABORATORIO PARA LA REACCIÓN EXOTÉRMICA

En los capítulos anteriores se han mencionado los problemas generados por la depositación de parafinas y cómo remediarlos aprovechando el calor desprendido de la reacción exotérmica que ocurre entre nitrito de sodio y cloruro de amonio. Para demostrar la veracidad del método de remoción aquí planteado, resultaba fundamental realizar pruebas de laboratorio. En éste capítulo se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio, donde se observó el comportamiento de la reacción y se confirmó que a diferentes concentraciones y volumen de reactivos, la temperatura alcanzada por la reacción efectivamente supera el punto de fusión de la parafina y logra fundirla.

4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron en el laboratorio de fluidos ubicado en la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Para estas pruebas se hizo el respectivo diseño experimental, basado en el montaje descrito por H. Scott Fogler (entre otros) en el artículo “Kinetics and mechanism of the reaction between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies” publicado en el año 2003.

En el diseño de las pruebas se escogieron las variables más representativas en el rendimiento de la reacción. En otro de sus artículos³², Fogler describe que las variables que controlan la ocurrencia de la reacción son la concentración de los reactivos, la concentración del catalizador y el volumen de las soluciones a reaccionar.

Para observar cómo ocurre la dispersión de los reactivos a lo largo de la tubería, se puede utilizar un flowloop, que consiste en un equipo capaz de medir la temperatura en distintos puntos a lo largo de un circuito mientras se controla la

³² FOGLER, H. Scott. Fused Chemical Reactions: The Use of Dispersion To Delay Reaction Time in Tubular Reactors. Ind. Eng. Chem. Res. 1998.

velocidad de flujo. Este equipo es mencionado Fogler en el artículo “FusedChemicalReactions. 3.Controlled Release of a Catalyst To Control the Temperature Profile in Tubular Reactors”. Teniendo en cuenta que el equipo propuesto por Fogler no pudo ser adquirido por aspectos económicos, se optó por realizar pruebas estáticas en reactores de vidrio, donde observó el comportamiento de la reacción y cómo se ve afectada la espontaneidad de ésta con las diferentes concentraciones del catalizador (ácido acético).

Una vez escogidas las variables que intervienen en el desarrollo de la reacción, se realizó el diseño experimental utilizando la herramienta STATGRAPHICS CENTURION XVI. Con la ayuda de este programa se estableció el número de pruebas a realizar, teniendo en cuenta las variables planteadas anteriormente. De este modo, se obtuvo un diseño experimental de orden 3^3 , lo que indica que se deben realizar en total 27 pruebas, teniendo en cuenta que son tres variables de entrada (factores) y tres niveles, estos niveles corresponden a los valores asignados a las variables, los cuales se combinan en cada experimento.

En la tabla 5 se muestran los factores y los niveles que se tuvieron en cuenta para realizar el diseño experimental, las cuales coinciden con las planteadas en el artículo FusedChemicalReaction: The Use of DispersionToDelayReaction Time in Tubular Reactors.

Tabla 5. Factores y niveles empleados para realizar el diseño experimental.

FACTORES	NIVELES		
	Bajo	Medio	Alto
Concentración reactivos [M]	5	7	9
Concentración catalizador [M]	0,10	0,5	1
Volumen [ml]	20	30	40

Fuente. Autores.

Una vez seleccionados los niveles y las variables, estas se incluyeron en el programa STATGRAPHICS CENTURION XVI, el cual arrojó una matriz que indica las diferentes combinaciones entre variables y niveles para realizar en total 27 pruebas estáticas. En la tabla 6 se muestra la matriz obtenida, donde los valores de -1, 0 y 1 hacen referencia a los niveles bajo, medio y alto, respectivamente. La columna bloque se refiere a las veces en que se repiten las pruebas, para este caso no se realizó ninguna repetición, por lo cual siempre en esta columna se tiene el valor de 1 (como primera y única repetición).

Tabla 6. Matriz del diseño experimental.

Bloque	Concentración		Volumen [ml]
	de Reactivos [M]	Concentración de Catalizador [M]	
1	-1	-1	-1
1	0	-1	-1
1	1	-1	-1
1	-1	0	-1
1	0	0	-1
1	1	0	-1
1	-1	1	-1
1	0	1	-1
1	1	1	-1
1	-1	-1	0
1	0	-1	0
1	1	-1	0
1	-1	0	0
1	0	0	0
1	1	0	0
1	-1	1	0

1	0	1	0
1	1	1	0
1	-1	-1	1
1	0	-1	1
1	1	-1	1
1	-1	0	1
1	0	0	1
1	1	0	1
1	-1	1	1
1	0	1	1
1	1	1	1

Fuente. Autores.

Se debe tener en cuenta que la herramienta STATGRAPHICS CENTURION XVI además de la matriz anterior, arroja una tabla llamada TABLA NOVA, con esta tabla que comprueba que los factores y los niveles escogidos se ajustan al diseño experimental planteado. A continuación, en la tabla 7 se muestran los parámetros contenidos en la tabla NOVA.

Tabla 7. Tabla NOVA.

Origen	D.F.
Modelo	6
Error total	20
Falta de ajuste	20
Error puro	0
Total (corr.)	26

Fuente. Autores.

La tabla NOVA muestra los grados de libertad posibles para estimar el error experimental. Habitualmente se utilizan dos estimaciones: el error total, que incluye los grados de libertad que han sido utilizados para estimar los efectos que no están en el modelo actual, y el error puro que proviene solamente de las ejecuciones replicadas. En este caso, el error total tiene 20 grados de libertad, mientras que el 0 de los grados de libertad provienen del error puro. En general, es una buena idea tener al menos tres o cuatro grados de libertad en el error para que los efectos estimados sean estadísticamente significativos. En otro caso, los contrastes estadísticos tendrán muy poca potencia.³³

Adicionalmente, la herramienta STATGRAPHICS CENTURION XVI arroja la matriz de correlación, esta matriz “muestra las correlaciones entre las columnas de la matriz de diseño. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1’s en la diagonal y 0’s fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. En este caso, no hay correlación entre ninguno de los efectos. Esto significa que se obtendrán estimados ‘limpios’ para todos esos efectos.³⁴

La tabla 8 muestra la matriz de correlación arrojada por el programa STATGRAPHICS CENTURION XVI.

Tabla 8. Matriz de correlación.

	A	B	C	AB	AC	BC
A	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
AB	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000

³³Obtenido de: STATGRAPHICS CENTURION XVI.

³⁴Ibid.

AC	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
BC	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000

Fuente: Autores.

4.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

Se realizaron pruebas estáticas; estas son pruebas que se llevaron a cabo en reactores de vidrio. Para las pruebas se utilizaron los reactivos nitrito de sodio, sólido y en solución, y cloruro de amonio; y el catalizador ácido acético. El montaje experimental de las pruebas realizadas se muestra en la figura 25.

Inicialmente se prepararon las cantidades específicas que cumplían con las concentraciones de cada reactivo y del catalizador para cada prueba, se debe tener en cuenta que el pH de la solución y la velocidad de la reacción estaba controlado por la concentración del catalizador (ácido acético). Éstas cantidades eran cuidadosamente pesadas en una balanza previamente calibrada y para medir correctamente el volumen de la solución completa (mezcla de reactivos con catalizador), se implementaron probetas de diferentes capacidades aforadas en milímetros (ml).

Luego de tener las cantidades necesarias de los reactivos y catalizador medidas, se procedía a medir el pH de la solución para luego ser llevada a un reactor de vidrio donde ocurría la reacción, el cual era ubicado en una cabina de extracción para aislar los vapores y olores desprendidos en el proceso. En el reactor se sumergía con anterioridad un termómetro con el fin de medir la temperatura alcanzada por la reacción. Una vez los reactivos empezaban a reaccionar se registraron datos de tiempo y temperatura en todas las pruebas que se realizaron, estos datos se muestran más adelante. En ciertas pruebas se adicionó una cantidad específica de parafina sintética y una muestra de depósito tomada de la tubería de producción del pozo COL 40 del Campo Escuela Colorado, con el fin de observar que el calor desprendido de la reacción lograba fundirla; la cantidad

de parafina adicionada dependía de la cantidad de volumen de la solución, ya que esta se agregó en una proporción 1:10.

Figura 25. Montaje experimental



Fuente. Autores.

Al finalizar la prueba los residuos eran depositados en recipientes asignados para tal fin en el laboratorio; por último todos los elementos utilizados eran lavados y esterilizados según las normas del laboratorio.

A continuación se muestran algunas figuras tomadas en el laboratorio mientras se realizaban las pruebas con el fin de evidenciar el trabajo realizado, poder observar la forma en que se llevaba a cabo cada prueba y ver algunas características de las mismas.

En las figura 26se observan algunos de los elementos y equipos utilizados en las pruebas, como el nitrito de sodio, cloruro de amonio, ácido acético, agua destilada, probetas de diferentes volúmenes, vasos de precipitado, medidor de pH, entre otros.

A medida que se realizaban cada una de las pruebas era necesario sostener el termómetro en el recipiente donde se llevaba a cabo la reacción para poder dar una medida exacta de la temperatura. En la figura 27 se muestran a los autores de este libro llevando a cabo dicha actividad.

Figura 26. Elementos y equipos usados en las pruebas.



Fuente. Autores.

Figura 27. Medición de temperatura por los autores



Fuente. Autores.

Para comprobar la eficiencia de la reacción para fundir la parafina, inicialmente se hicieron pruebas usando parafina comercial, empleando una relación de cantidad de parafina y volumen de 1:10. En las siguientes figuras se observa el montaje utilizado para este tipo de pruebas, en la figura 28 se encuentran los elementos necesarios preparados antes de iniciar la reacción (parafina comercial y botella con la solución de reactivos); y en la figura 29 se puede observar cómo se llevó a cabo la reacción, como se fundió la parafina y la medida de temperaturas correspondientes.

Figura 28. Elementos y muestra de parafina para realizar prueba.



Fuente. Autores.

Figura 29. Ocurrencia de la reacción y toma de temperatura.



Fuente. Autores.

Luego de realizar pruebas con parafina comercial, se utilizó una muestra de depósito tomada de la tubería de producción del pozo COL-40 de Campo Escuela Colorado, para realizar el mismo procedimiento manteniendo la misma relación de volumen y cantidad de muestra. Las pruebas hechas y los resultados de las mismas se muestran en las siguientes figuras, donde se evidencia el estado en el que queda la muestra luego de ser sometida a las reacción exotérmica. La figura 30 muestra la ocurrencia de la reacción y la toma de temperatura, la figura 31 muestra cómo terminó la muestra en el recipiente luego de ser fundida por la reacción.

Figura 30. Ocurrencia de la reacción y toma de temperatura con muestra COL-40.



Fuente. Autores.

Figura 31. Estado final de la muestra.



Fuente. Autores.

4.4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

Como se explicó anteriormente, el objetivo de las pruebas de laboratorio fue observar el comportamiento de la reacción química entre nitrito de sodio y cloruro de amonio. Con la observación de la reacción se tomaron datos de temperatura y tiempo mientras la reacción ocurría. Con los resultados obtenidos en las 27 pruebas realizadas se realizó la tabla 9, en la cual se muestra la máxima temperatura alcanzada teniendo en cuenta las concentraciones de reactivos y de catalizador que se utilizaron.

Tabla 9. Resultados de pruebas de laboratorio.

Concentración de reactivos [M]	Concentración de catalizador [M]	Máxima temperatura alcanzada [°C]
5	0,1	90
7	0,1	92
9	0,1	96
5	0,5	68
7	0,5	100
9	0,5	94
5	1	68
7	1	80
9	1	80

Fuente. Autores.

Con los datos mostrados en la tabla 10 se realizó una selección de las variables que tienen mayor incidencia en el efecto que tiene la reacción química exotérmica en el incremento de la temperatura en las pruebas realizadas.

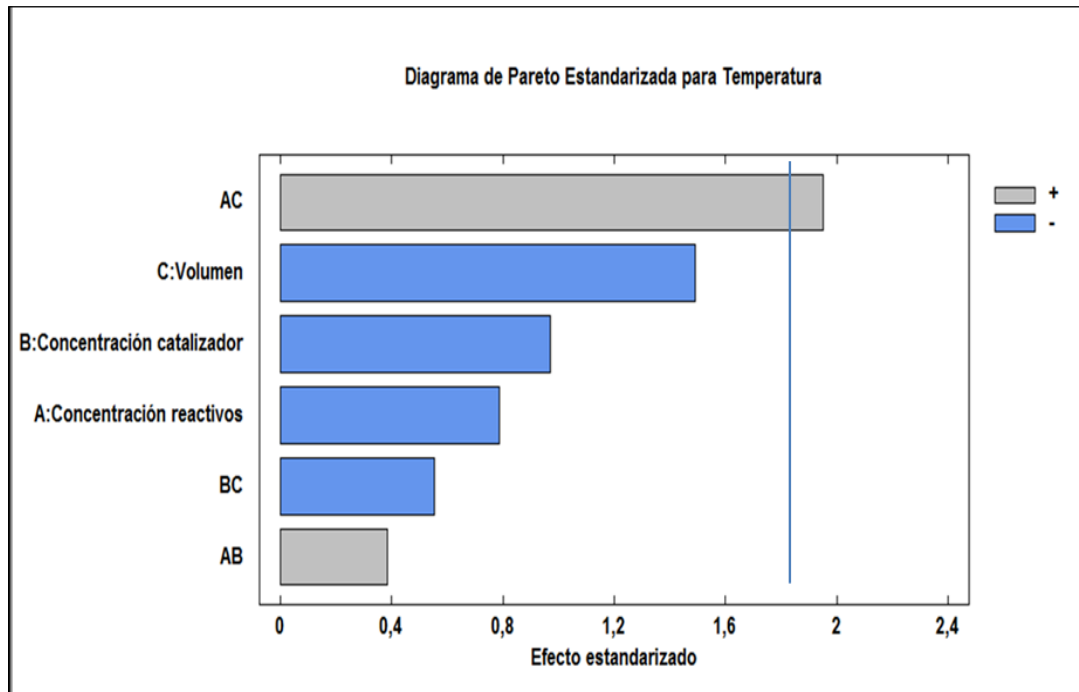
El diagrama de Pareto muestra cada uno de los efectos estimados de las variables y sus interacciones en orden decreciente de magnitud sobre la temperatura. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, que es el efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical que aparece en el diagrama permite determinar qué efectos son estadísticamente significativos en un 95% de nivel de confianza. La figura 32 muestra el diagrama de Pareto.

Tabla 10. Variación de los niveles de cada factor y la respuesta a la variable de salida (temperatura).

Concentración reactivos [M]	Concentración catalizador [M]	Volumen [ml]	Temperatura [°C]
7	1	40	64
9	1	20	60
5	0,5	40	68
5	1	20	68
9	1	30	75
9	0,1	20	90
7	0,1	20	90
5	0,1	40	74
5	0,1	30	90
5	0,1	20	84
7	1	20	80
7	1	30	74
5	0,5	30	66
5	0,5	20	64
9	0,1	30	96
9	0,5	40	94
7	0,1	40	92
9	1	40	80
7	0,5	40	100
7	0,5	20	70
9	0,5	20	90
9	0,5	30	86
5	1	40	50
7	0,1	30	90
7	0,5	30	80
9	0,1	40	96
5	1	30	50

Fuente. Autores.

Figura 32. Diagrama de Pareto para las variables que intervienen en la temperatura alcanzada.



Fuente. Autores.

A partir de la figura 32 se estableció que la concentración del catalizador (B) y su interacción con la concentración de los reactivos (AB) y el volumen de solución (BC) no influye de manera significativa en la temperatura que puede ser alcanzada por la reacción.

Se realizó un análisis de varianza ANOVA, para probar la importancia estadística de las variables. Utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION XVI, en el cual se observó que la interacción entre la concentración de los reactivos y el volumen de solución (AC) influye de manera significativa en la temperatura que se alcanza con la reacción. Según el ANOVA, el porcentaje de contribución de la interacción (AC) es del 95%. Es importante señalar que la concentración de reactivos es directamente proporcional a la temperatura alcanzada, al igual que el volumen de la solución, de esta manera, en el diagrama Pareto las interacciones concentración de reactivos con volumen de solución (AC) y concentración de reactivos con concentración de catalizador (AB) se encuentran identificadas con barras identificadas con un mismo color, calificado con el signo + que indica que

son directamente proporcionales a la temperatura alcanzada. La tabla 11 resume el análisis de varianza ANOVA.

Tabla 11. Tabla NOVA para las variables involucradas en las pruebas realizadas.

Fuente	GI	Valor-P
A:Concentración reactivos	1	0,4400
B:Concentración catalizador	1	0,3440
C:Volumen	1	0,1518
AB	1	0,7048
AC	1	0,0454
BC	1	0,5850
Error total	20	

Fuente. Autores.

Es importante señalar que en la tabla 9 el valor estadístico P determina el grado de significancia de cada uno de los efectos de las variables sobre la temperatura alcanzada por la reacción. Los valores P mostrados son significativos a nivel de 0,05, con lo que se evidencia que la interacción entre concentración de reactivos y volumen de solución (AC) tienen el mayor efecto sobre la temperatura.

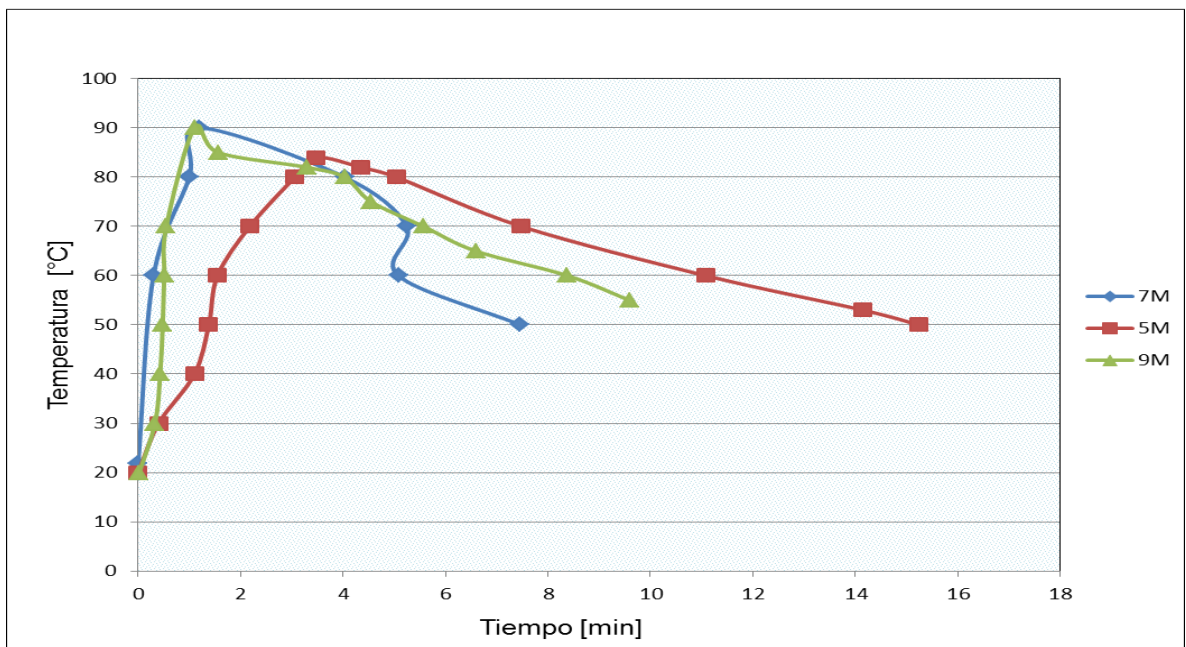
Además de las estimaciones que se pudieron realizar con la ayuda del programa STATGRAPHICS CENTURION XVI, es importante señalar que la concentración del catalizador influye de manera significativa en la ocurrencia de la reacción y, por ende, en la velocidad con que ocurre la reacción y en el pH de la misma, donde los valores óptimos de pH son menores a 7.

Las figuras que se muestran a continuación son una representación gráfica de las tablas de datos obtenidos en cada una de las pruebas realizadas, el eje de las ordenadas (Y) representa la temperatura (T) en grados °C y el eje de las abscisas (X) representa el tiempo (t) en minutos.

Las gráficas se realizaron teniendo en cuenta el efecto que tiene sobre la velocidad de reacción la concentración del catalizador (ácido acético) y el volumen de solución empleado en cada prueba, de esta manera, resultaron en total nueve

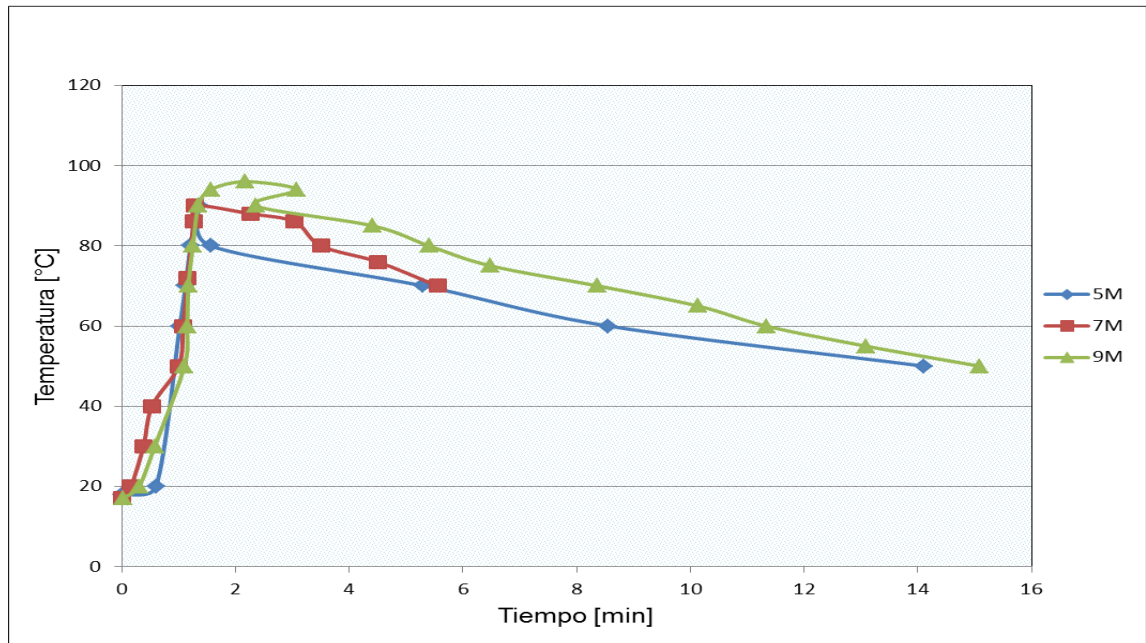
gráficas obtenidas por cada una de las concentraciones del catalizador (0.1M, 0.5M y 1M) y los diferentes volúmenes empleados (20ml, 30ml y 40ml), cada una de ellas contiene tres curvas; las cuales representan las diferentes concentraciones de los reactivos nitrito de sodio (5M, 7M y 9M) y cloruro de amonio (5M, 7M y 9M).

Figura 33. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 20ml.



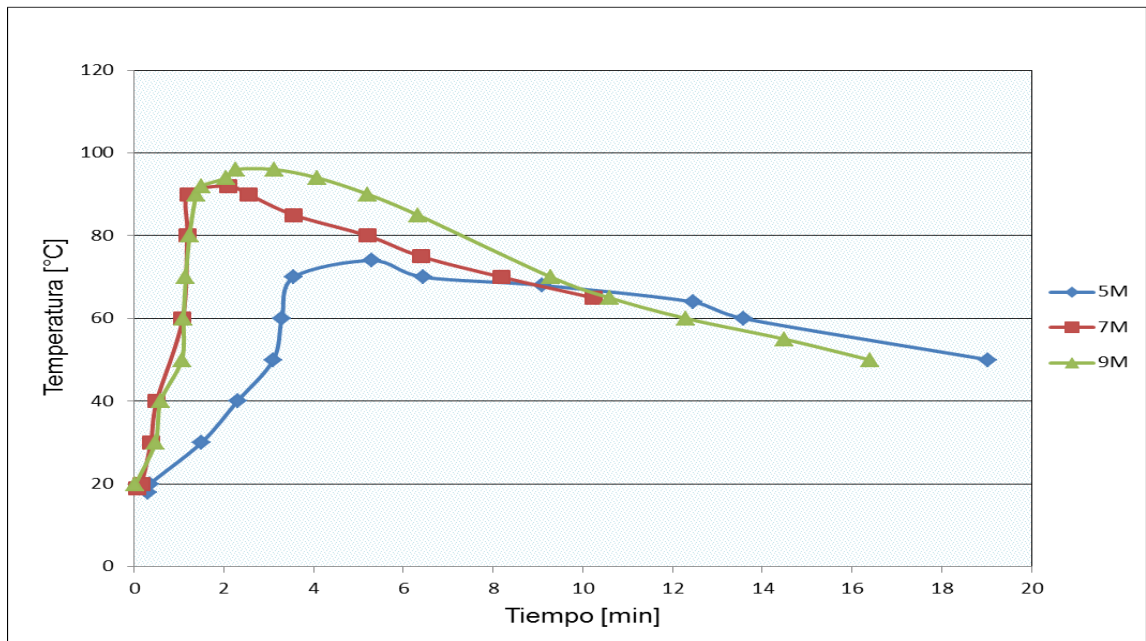
Fuente. Autores.

Figura 34. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 30ml.



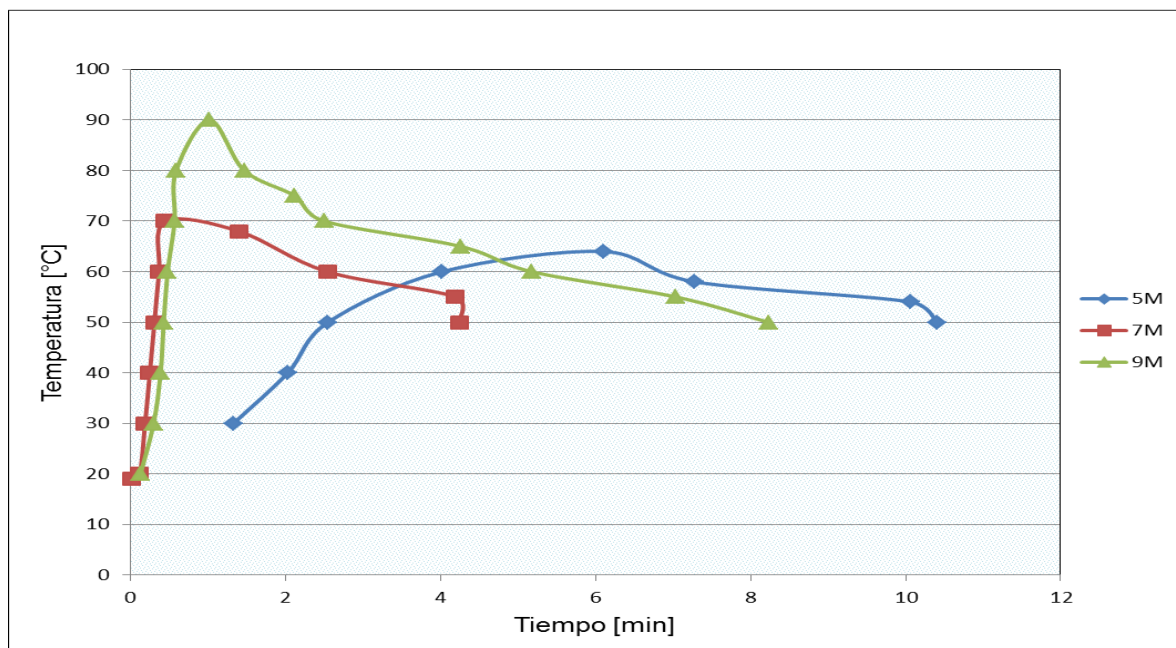
Fuente. Autores.

Figura 35. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,1M y volumen de solución de 40ml.



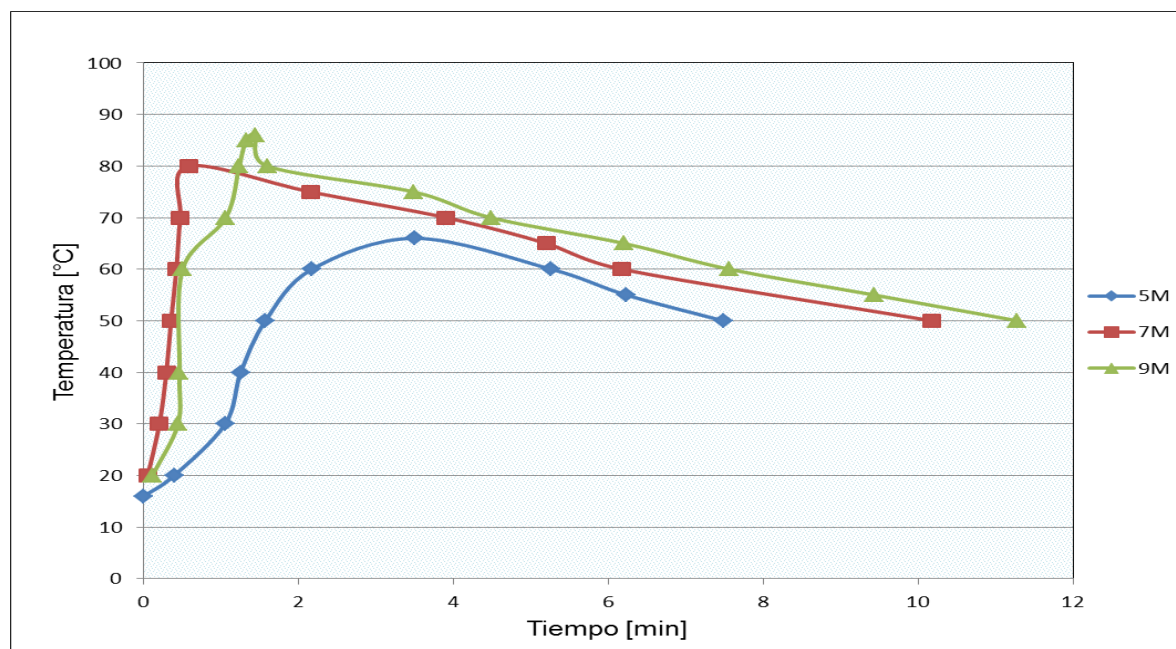
Fuente. Autores.

Figura 36. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de solución de 20ml.



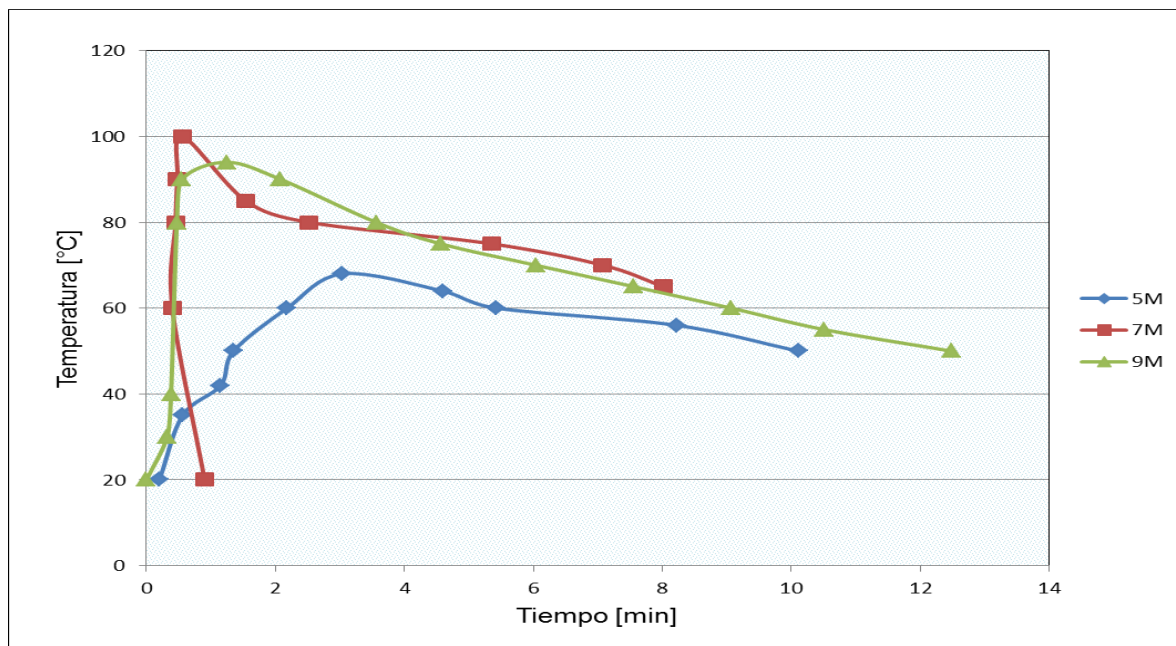
Fuente. Autores.

Figura 37. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de solución de 30ml.



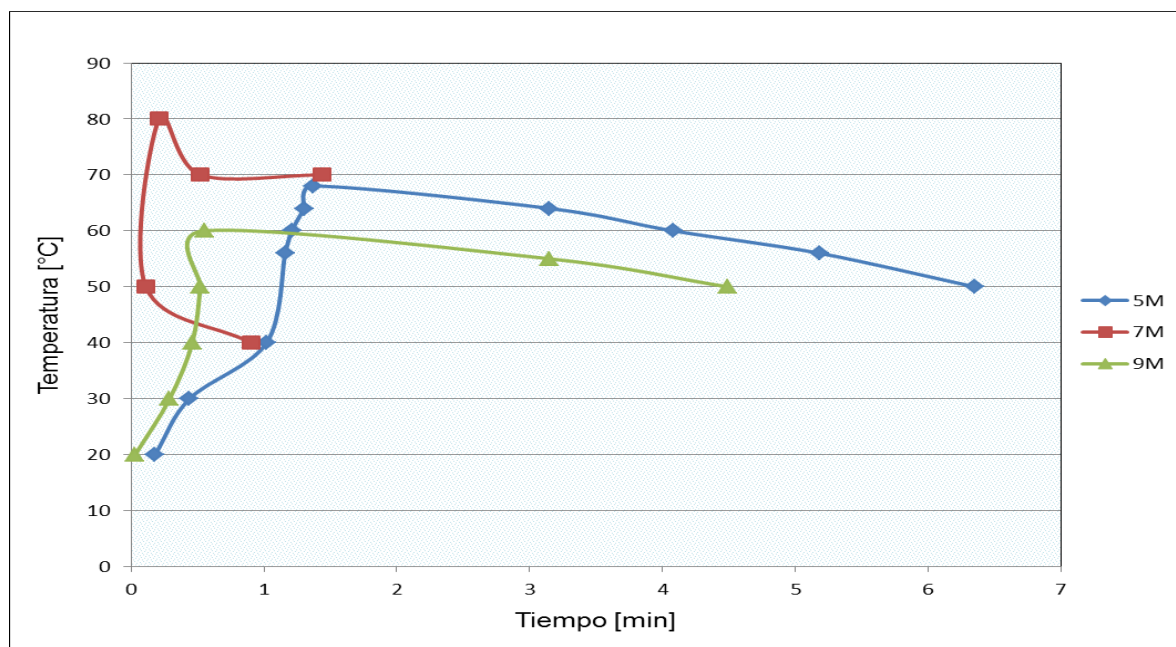
Fuente. Autores.

Figura 38. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 0,5M y volumen de solución de 40ml.



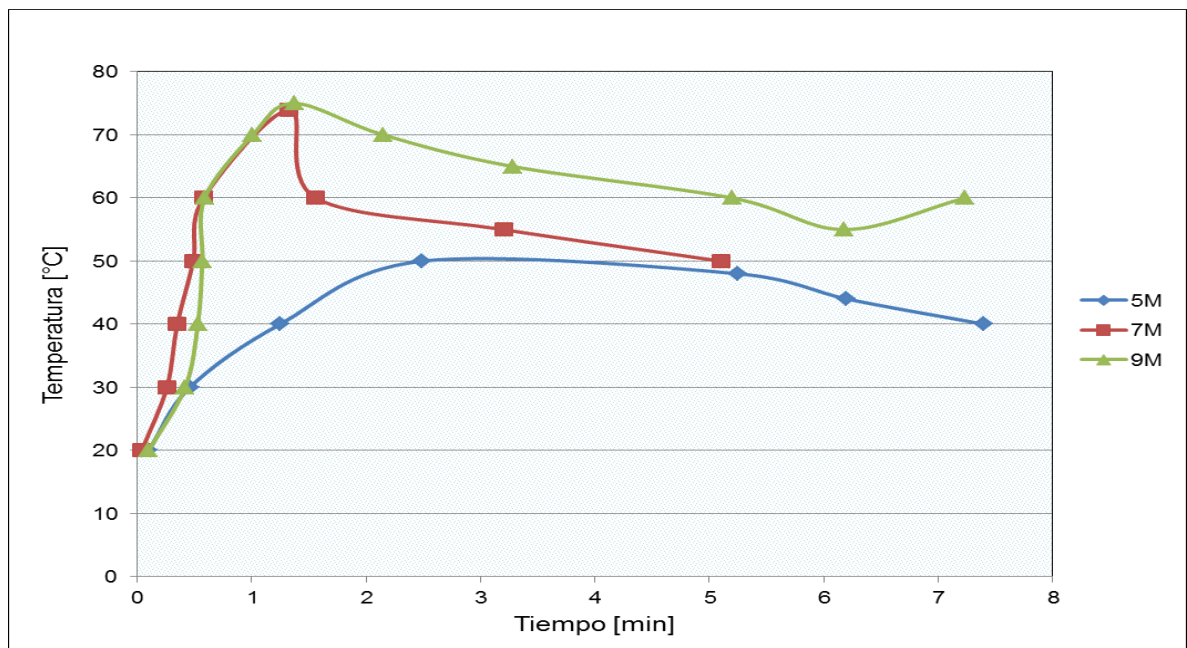
Fuente. Autores.

Figura 39. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de solución de 20ml.



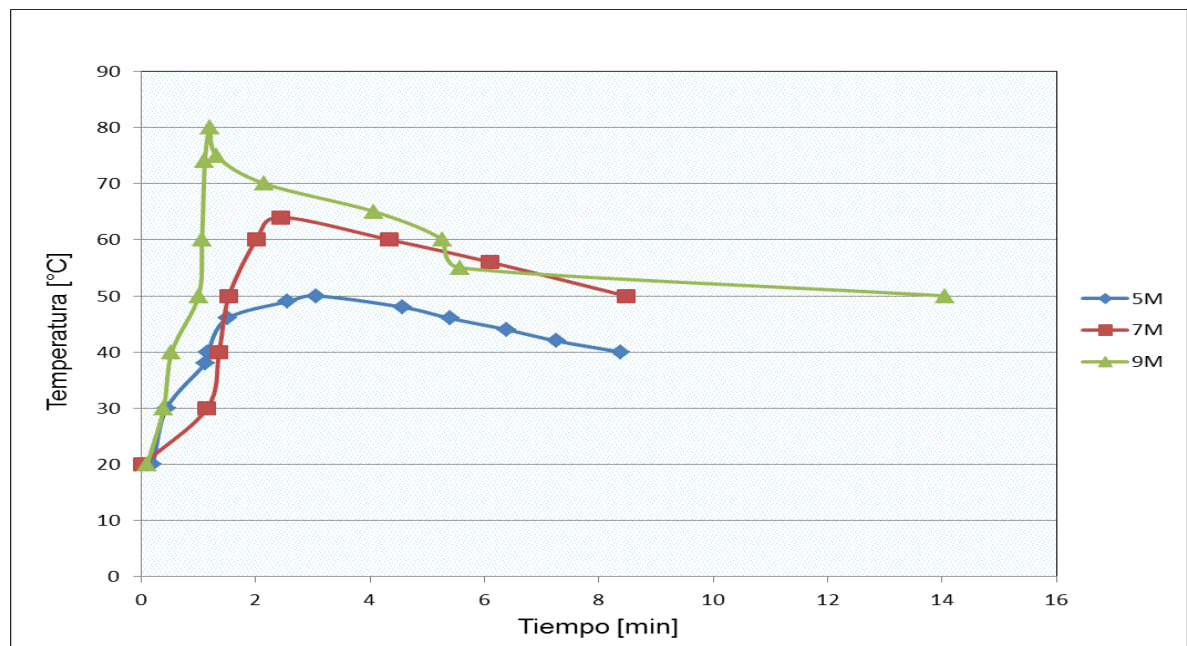
Fuente. Autores.

Figura 40. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de solución de 30ml



Fuente. Autores.

Figura 41. Resultados obtenidos con concentración de ácido acético 1M y volumen de solución de 40ml.



Fuente. Autores.

Las figuras 33, 34 y 35 son una representación de los datos obtenidos en las pruebas donde se empleó una concentración de ácido acético 0,1M, las cuales se diferencian debido a que cada una representa distintos volúmenes de solución empleados, las cuales corresponden a un volumen de 20ml, 30ml y 40ml, respectivamente. En este grupo de figuras el mayor punto de temperatura alcanzado es de 96°C, dado por la curva que representa la concentración de 9M cuando se emplearon volúmenes de 30ml y 40ml.

Las figuras 36, 37, y 38 fueron realizadas con los datos obtenidos cuando se empleó una concentración de ácido acético de 0,5M variando los datos con respecto a los tres volúmenes disponibles en cada prueba (20ml, 30ml y 40ml). Las curvas descritas en cada una de estas gráficas están dadas por las concentraciones 5M, 7M y 9M de los reactivos nitrito de sodio y cloruro de amonio. En este grupo de experimentos el valor máximo de temperatura fue de 100°C, dado por la curva de concentración de reactivos 7M empleando un volumen de 40ml.

Las figuras 39, 40 y 41 se realizaron con los datos obtenidos con una concentración de ácido acético de 1M, estas figuras presentan la misma metodología que las anteriores. En este grupo de experimentos el valor máximo de temperatura obtenido es de 80°C, arrojado por la curva de 9M con un volumen de solución de 40ml.

En los experimentos realizados se observó que el tiempo de duración de las pruebas era mayor cuando el volumen de solución utilizado era de 40ml con una concentración de cada uno de los reactivos de 5M. Ésta variación de tiempo se encuentra en el orden de 7 a 8 minutos.

Al observar las anteriores figuras es posible concluir que en casi el total de las pruebas realizadas los puntos más altos de temperatura son alcanzados cuando los reactivos presentan una concentración 9M con diferentes volúmenes y concentración de catalizador, esto se debe a que cuando mayor es la

concentración de los reactivos, mayor es la liberación de calor dada por la reacción. De igual manera, se puede apreciar que a medida que se incrementa la concentración del catalizador, el cual es responsable de la velocidad de reacción, ésta se consume o propaga más rápido y se libera calor en las mismas proporciones.

Sin embargo, una vez realizados los experimentos se observó que la máxima temperatura alcanzada fue de 100°C con una concentración de nitrito de sodio y cloruro de amonio de 7M, concentración de ácido acético de 0,5M y un volumen de 40ml.

Al realizar las pruebas de laboratorio se logró identificar que una vez mezclados los reactivos, nitrito de sodio y cloruro de amonio, estos no reaccionaban espontáneamente, y la máxima temperatura que se podía medir estaba en el orden de los 20°C (temperatura ambiente); sin embargo, una vez agregado el ácido acético, este permitía que la reacción se llevara a cabo, modificando la cinética de la misma. Otra influencia importante del ácido acético en la reacción se pudo notar en el pH de la solución de reactivos, ya que a medida en que la concentración de éste aumentaba junto con el volumen de solución, el pH aumentaba en cierta medida, obteniendo siempre un pH ácido, del orden 4-5, en todas las pruebas que se realizaron.

5. METODOLOGÍA DE PLANEACIÓN PARA UN TRATAMIENTO DE REMOCIÓN CON LA REACCIÓN EXOTÉRMICA ENTRE NITRITO DE SODIO Y CLORURO DE AMONIO

En este capítulo se escribirá la forma en que se debe aplicar el método de remoción, descrito en los capítulos anteriores, en un pozo ubicado en campos continentales o costa adentro. Esta descripción contempla los equipos o facilidades de superficie que se deben incorporar para poder emplear el método, la metodología o guía de aplicación, recomendaciones y cuidados a tener en cuenta durante el proceso, la relación que existe entre la herramienta de cálculo descrita en el capítulo anterior y la práctica del método; entre otros aspectos.

Es importante aclarar que la aplicación del método se realiza siempre de la misma manera sin importar el tipo de pozo en el que se quiera implementar, es decir, la metodología que se describirá en este capítulo no varía con las características que presente el campo candidato a emplear el método en esta investigación planteado.

5.1 EQUIPOS NECESARIOS

Para la aplicación del método de remoción de parafinas con una reacción exotérmica la preparación de la solución de reactivos y la forma en que estos van a ser enviados hasta el punto donde se presenta el problema de depositación de parafinas, son los dos aspectos más importantes en el momento de decidir que facilidades de superficie son necesarias adecuar o adicionar para poder emplear este método.

5.1.1 TANQUES DE MEZCLA

Inicialmente se debe utilizar un mezclador que garantice la homogenización de la solución de reactivos, además de esto es importante incorporar tanques en los cuales se pueda contener los reactivos y catalizador sin mezclar, así como el espaciador inerte que se va a emplear para retardar la ocurrencia de la reacción

dentro de la tubería, pues como ya se explicó en el capítulo dos de este libro, la forma en que los reactivos ingresan en la tubería se hace por baches, donde cada bache se forma por cierta cantidad de cada reactivo alternado por el espaciador utilizado. Cabe resaltar que el catalizador inicialmente se mezcla con el cloruro de amonio debido a que con éste reactivo no reacciona en gran medida.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se propone emplear en campo tanques de mezcla, mostrado en la figura 42, los cuales tienen compartimientos internos y una serie de aspas. Este tipo de tanques se pueden encontrar en capacidades de 250bbl y 500bbl fabricados en acero.

De la misma manera en que se deben mantener ciertos cuidados de operación con los tanques almacenadores de crudo, se recomienda tener el mismo cuidado con los tanques que se emplearán en la aplicación del método como almacenadores de reactivos, como el nivel de éstos dentro del tanque, la temperatura, monitorear la calidad u homogenización de los reactivos, catalizador y solución de reactivos dentro del tanque; así como también el debido mantenimiento en determinados períodos de tiempo.

Figura 42. Tanque de mezcla.



Fuente. Beijing Frbiz Ltda.

5.1.2. BOMBAS TRIPLEX

Una vez se tienen los reactivos y la solución de los mismos, se deben enviar a través de la tubería para poder solucionar el problema de depositación. De esta manera, se propone utilizar bombas capaces de impulsar cada bache hasta el punto donde se presenta el depósito. El tipo de bomba que se propone utilizar son bombas triplex, las cuales están diseñadas para trabajar a altas presiones y caudales de inyección regulados.

Es importante mencionar que la velocidad de inyección viable es de 1m/s, lo cual equivale a 27bbl/min, teniendo en cuenta que el diámetro de la tubería de referencia es de 0.3m.

Este tipo de bomba se muestra a continuación en la figura43.

Figura 43.Bombas triplex.



Fuente. Elrinconpetrolero.blogspot.com

5.2. GUÍA DE APLICACIÓN DE LA HERRAMIENTA DE CÁLCULO

Utilizando la herramienta de cálculo desarrollada en este proyecto se obtienen los perfiles de concentración y temperatura esperados si se aplica el método.

Inicialmente se ingresan los datos de entrada propuestos en el capítulo 3 para que la herramienta funcione. Figura 44.

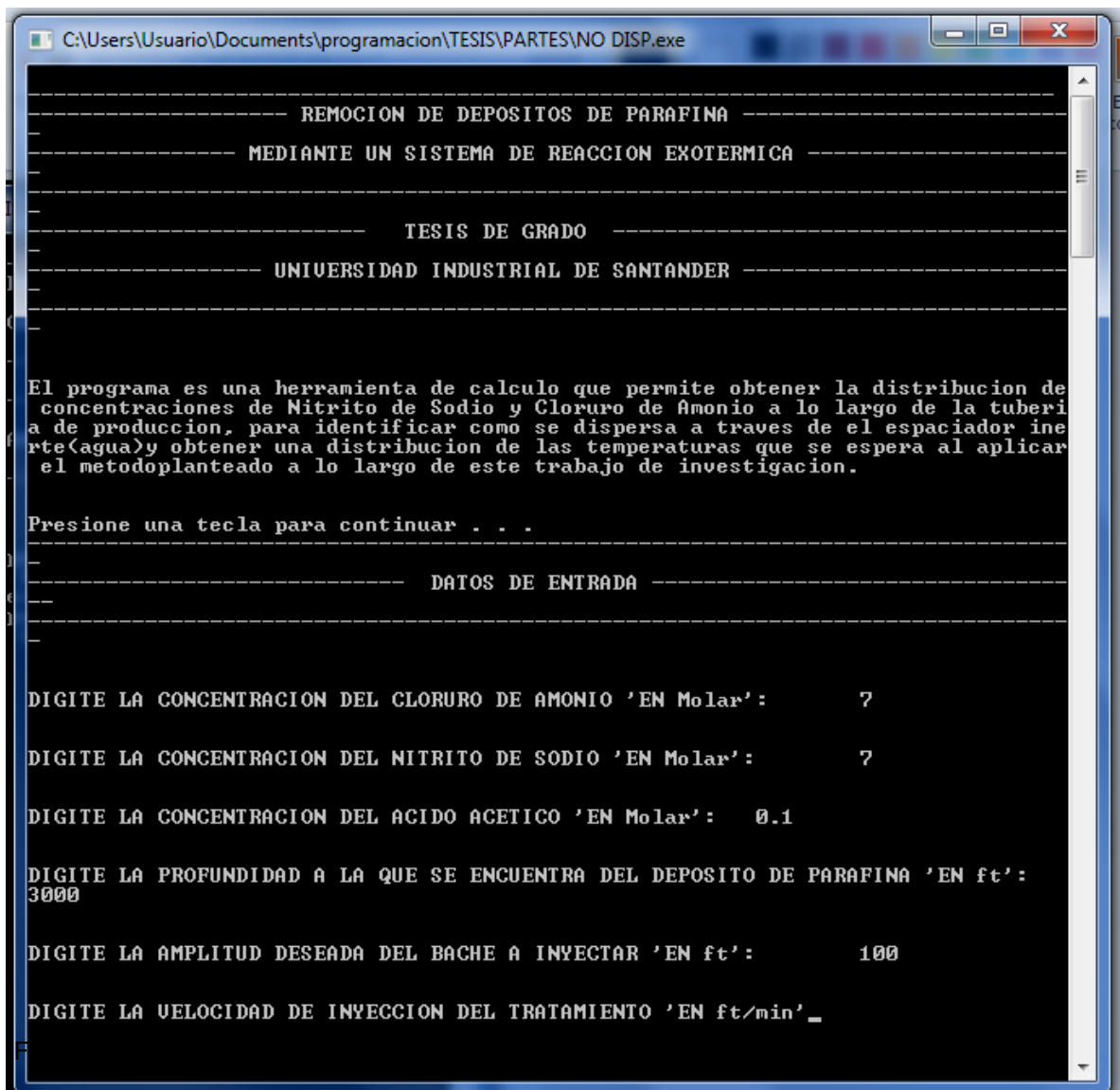
La herramienta simula la dispersión que sufren los baches de reactivos inyectados, especifica el momento en el que inicia la reacción y la temperatura que se espera alcanzar. Es importante aclarar que la herramienta proporciona información contundente para decidir las mejores condiciones bajo las que se debe aplicar el método.

A continuación se escribe paso a paso la forma en que se debe utilizar la herramienta.

1. Establecer los datos que se desean ingresar a la herramienta.
2. Ejecutar el programa
3. Los perfiles de concentración de cada reactivo y la temperatura son exportados al disco D del equipo donde se ejecuta el programa.
4. Hacer una gráfica de concentración versus distancia y temperatura versus distancia con la información suministrada, utilizando una herramienta como Excel.
5. Observar que las curvas de concentración de nitrito y cloruro se corten en un determinado punto de la gráfica para. Esto determina si ocurre o no la reacción en dicho punto.
6. Identificar la distancia a la que se presenta el pico máximo de temperatura y se compara con el punto donde se supone que se presenta el bloqueo por depósitos de parafina. Se verifica que la temperatura supere, por lo menos en 15°C, el punto de fusión de la parafina.
7. Si los resultados obtenidos en el paso anterior son favorables resulta viable aplicar el método bajo las condiciones establecidas en el paso 1. De lo contrario, realizar el procedimiento anterior modificando los datos de entrada.

8. Una vez se establecen los parámetros adecuados para aplicar el método la herramienta de cálculo arroja la cantidad de reactivo requerida y el tiempo estimado para su aplicación.

Figura 44. Pantallazo de la herramienta de cálculo. Datos de entrada.



```
C:\Users\Usuario\Documents\programacion\TESIS\PARTES\NO DISP.exe

----- REMOCION DE DEPOSITOS DE PARAFINA -----
----- MEDIANTE UN SISTEMA DE REACCION EXOTERMICA -----

----- TESIS DE GRADO -----
----- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER -----

El programa es una herramienta de calculo que permite obtener la distribucion de
concentraciones de Nitrito de Sodio y Cloruro de Amonio a lo largo de la tuberi
a de produccion, para identificar como se dispersa a traves de el espaciador ine
rte(agua)y obtener una distribucion de las temperaturas que se espera al aplicar
el metodoplantado a lo largo de este trabajo de investigacion.

Presione una tecla para continuar . . .

----- DATOS DE ENTRADA -----

DIGITE LA CONCENTRACION DEL CLORURO DE AMONIO 'EN Molar':      7
DIGITE LA CONCENTRACION DEL NITRITO DE SODIO 'EN Molar':      7
DIGITE LA CONCENTRACION DEL ACIDO ACETICO 'EN Molar':      0.1
DIGITE LA PROFUNDIDAD A LA QUE SE ENCUENTRA DEL DEPOSITO DE PARAFINA 'EN ft':
3000
DIGITE LA AMPLITUD DESEADA DEL BACHE A INYECTAR 'EN ft':      100
DIGITE LA VELOCIDAD DE INYECCION DEL TRATAMIENTO 'EN ft/min' _
```

Luego de saber las cantidades de reactivos y solución de reactivos necesarias para remover el depósito de parafina que se presenta en la tubería, se procede a enviar cada bache hasta el punto donde se presenta el problema, de esta manera, los baches se enviarán alternando cada reactivo y espaciador inerte, es decir, primero se bombea desde los tanques hacia la tubería el primer reactivo, el cual, preferiblemente, puede ser el nitrito de sodio, seguido a este se envía el espaciador inerte y por último la solución de cloruro de amonio con el catalizador, el conjunto de estos baches forman un set de pulsos.

Una vez enviados los pulsos necesarios con respecto al problema de depositación que se presenta, es necesario dejar un “tiempo de remojo” en el cual la reacción pueda ocurrir completamente y logre fundir la parafina depositada.

La cantidad de set de pulsos necesarios para solucionar el problema, está dada por las características de la depositación y ciertos parámetros del estado mecánico del pozo, lo cual se prevé con el uso de la herramienta de cálculo descrita en el capítulo 3 de este libro. Luego de que son enviados la cantidad de baches necesarios para remover el depósito se detiene el bombeo mientras la reacción ocurre, elevando la temperatura dentro de la tubería y por ende, fundiendo la parafina que obstaculiza el flujo de crudo. Después de fundida la parafina, es necesario retirar los residuos que quedan de la ocurrencia de la reacción junto con los restos de la parafina ya fundida. Para este propósito se plantea enviar o bombear agua por el anular hacia la tubería de producción e impulsar, de esta manera, dichos residuos hasta superficie, donde se retiran y ubican en los respectivos recipientes para desecharlos teniendo en cuenta los parámetros ambientales correspondientes.

5.3. CONSIDERACIONES DE APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO DE REMOCIÓN

En el capítulo anterior a través de las tablas de resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio realizadas, las gráficas y las fotografías mostradas, se

evidencia que efectivamente el método de remoción de parafinas con una reacción exotérmica funciona, debido al calor liberado y las temperaturas alcanzadas por la misma. Sin embargo, la parafina que logra fundirse no se disuelve completamente en la solución de reactivos, ésta queda dispersa en ella. Inicialmente la parafina se mantiene bastante dispersa, cierto tiempo después, ésta tiende a unirse formando una especie de capa delgada, pero es importante aclarar que no se solidifica como en su estado inicial antes de ser sometida a la reacción. Teniendo en cuenta esto, se considera significativo emplear una forma con la cual se pueda, si al bombear el agua para impulsar los residuos hacia superficie no es suficiente, desprender esta capa de parafina que resulta luego de ocurrir la reacción.

Adicional a las consideraciones relacionadas cuando de emplear el método se trata, es importante tener en cuenta que el reactivo nitrito de sodio es un producto cuya venta, circulación y transporte se encuentra regulada por los Ministerios de Defensa y Salud de Colombia, debido a que éste puede ser empleado en la fabricación de estupefacientes³⁵ o como material explosivo³⁶. Debido a esto, se deben realizar ciertas regulaciones legales que permitan suministrar los permisos pertinentes que exige la ley para su compra y uso.

5.5 ANÁLISIS ECONÓMICO

Con el propósito de evaluar la viabilidad económica del método termoquímico de remoción de depósitos de parafina objeto de este estudio, a continuación se detallan los costos que genera aplicar el método termoquímico.

Aplicando el modelo de dispersión planteado a lo largo de este proyecto de investigación, se puede contrarrestar el depósito de parafina inyectando un bache de cada reactivo con concentración 7 Molar, espaciados entre sí por un bache de agua; cada bache con una amplitud de 33ft. La dispersión afecta dicha

³⁵ SICACHA, LUCILA. Guía para el adecuado manejo, descarte y disposición final de remanentes de sustancias estupefacientes y sus precursores químicos. Instituto Nacional de Medicina Legal y Ciencias Forenses-Colombia, s/f.

³⁶ Informe de gestión 2012. Indumil. República de Colombia Ministerio de Defensa Nacional. 2012.

configuración de inyección logrando que la reacción ocurra en el punto específico del problema ubicado aproximadamente a 3412ft y se obtenga una temperatura por encima de 70° C. Ésta información fue obtenida con la aplicación de la herramienta de cálculo hecha en el capítulo tres de éste libro.

Teniendo en cuenta que la reacción es catalizada por el ácido acético, éste se inyecta en un mismo bache con el cloruro de amonio. El ácido en el bache se debe aplicar a una concentración 0,1 Molar.

En la tabla 12 se muestran las cantidades de reactivos necesarias para aplicar el método de remoción de depósitos de parafinas utilizando la reacción química exotérmica entre nitrito de sodio y cloruro de amonio, así como los costos que esto implica.

Tabla 12. Precio y cantidad de reactivos requeridos.

Cantidad Requerida	Producto	Valor unitario	Valor Total
21 kg	Nitrito de Sodio	\$ 788.000	\$ 16'548.000
17 kg	Cloruro de Amonio	\$ 104.000	\$ 1'768.000
5 L	Ácido Acético	\$ 35.200	\$ 176.000
TOTAL			\$ 18'492.000

Fuente. Autores.

Otros costos que se presentan con la aplicación del método de remoción de depósitos de parafinas mediante un sistema de reacción exotérmica se encuentran relacionados en la tabla 13. Allí se incluyen los costos para tres operarios con un valor de 30USD por cada uno, teniendo en cuenta que el pozo tiene un caudal de producción de 65bbl/día y la aplicación del método obliga el cierre del pozo por 8horas se calculan las pérdidas por producción diferida y también se incluye el costo de alquilar una bomba triplex por un día.

Tabla 13.Costos adicionales de aplicación del método.

DESCRIPCIÓN	COSTO [USD]
Trabajo de operarios	90
Alquiler de la bomba triplex	300
Pérdidas por cierre de pozo	110

Fuente. Autores.

Sumando todos los costos se tiene que la aplicación del método implica una inversión de 10.240USD, lo cual resulta económicamente viable comparado con el costo de un trabajo de limpieza, el cual está alrededor de 42.000USD que incluye costos de varilleo, cambio de bomba y equipo de workover con períodos de cierre de pozo más prolongados.

CONCLUSIONES

- Se desarrolló una herramienta de cálculo que simula el comportamiento de la reacción química entre nitrito de sodio y cloruro de amonio a lo largo de la tubería de producción y arroja datos cuantitativos de la distribución de concentraciones y temperatura a lo largo de la misma. Los datos obtenidos con la herramienta de cálculo fueron validados con los resultados de las pruebas de laboratorio para corroborar su confiabilidad.
- Con las pruebas de laboratorio se optimizó la relación existente entre la concentración del catalizador ácido, el pH de la solución y el tiempo necesario para alcanzar el máximo valor de temperatura.
- El método de remoción de depósitos de parafina mediante un sistema de reacción exotérmica, resulta viable técnica y económicamente para ser aplicado a pozos que deben ser sometidos con frecuencia a tratamientos por depositación de parafina, debido a su rápida respuesta, al corto tiempo que se necesita para ser aplicado, a que no se necesita gran número de equipos adicionales en superficie y a la baja producción diferida que genera.
- Aplicando el modelo de dispersión al método de remoción de parafinas mediante un sistema de reacción exotérmica es posible fundir depósitos de parafina ubicados a profundidades superiores a 15.000ft.

RECOMENDACIONES

- Antes de contemplar la aplicación del método en campo se debe desarrollar una prueba piloto con el fin de identificar el comportamiento del método, sus beneficios y la interacción de éste con el pozo candidato a emplear el método.
- Si se considera aplicar este método en campo es necesario realizar diferentes pruebas que garanticen que con la aplicación del método no se verá afectada la estabilidad del pozo. Dentro de estas pruebas se encuentra una prueba de corrosión, a pesar de que ya se mencionó, en el cuerpo del libro, que ninguno de los elementos empleados en este tipo de método correctivo no presenta este efecto.
- Es necesario aplicar un surfactante o dispersante con el fin de eliminar en su totalidad los residuos que pueden quedar luego de aplicado el método.
- Usar un equipo que pueda comportarse como una tubería en el cual se pueda medir la temperatura en diferentes puntos del mismo. Los autores recomiendan un equipo llamado “flowloop”, mencionado y utilizado por el Dr. H. Scott Fogler en uno de sus artículos, el cual hace parte de la bibliografía estudiada para realizar esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTÍCULOS:

- ✓ NGUYEN, Duc A. FOGLER, Scott H. CHAVADEJ, Sumaeth. Fused Chemical Reactions. 2. Encapsulation: Application to Remediation of Paraffin Plugged Pipelines. Department of Chemical Engineering, University of Michigan. 2001.
- ✓ NGUYEN, Duc A. FARIA DE MORAES, Flavio. FOGLER, H. Scott. Fused Chemical Reaction. 3. Controlled Release of a Catalyst To Control The Temperature Profile in Tubular Reactors. Department of Chemical Engineering, University of Michigan. 2004.
- ✓ SINGH, Probjot. FOGLER, H. Scott. Fused Chemical Reactions: the Use of Dispersion To Delay Reaction Time in Tubular Reactors. Department of Chemical Engineering, University of Michigan. 1998.
- ✓ ROCHA, Nelson O. KHALIL, Carlos N. LEITE, Lucia. BASTOS, Roberto. A Thermochemical Process for Wax Damage Removal. SPE 80266.
- ✓ IBRAHIM, J. BHD, K Ali. Thermochemical Solution for Removal of Organic Solids Deposit IN and Around Wellbore And Production Tubing. Petronas Research & Scientific Services Sdn. Petronas Carigali Sdn. SPE 93844. 2205.
- ✓ ROCHA, Nelson O. KHALIL, Carlos N. LEITE, Lucia. GOJA, Andre. Thermochemical Process To Remove Sludge From Storage Tanks. Petrobras. SPE 105765. 2007.
- ✓ AL-YAARI, Muhammed. Paraffin Wax Deposition: mitigation y removal techniques. King Fahd University of Petroleum y Minerals. SPS 155412. 2011.
- ✓ GONZÁLES, D. VILLABONA, C. VARGAS, H. ARIZA, E. ROA C. BARAJAS, C. Métodos Para el Control e Inhibición de la Acumulación de Depósitos Parafínicos. (2010).

- ✓ NGUYEN, Duc A. IWANIW, Michael A. FOGLER, H. Scott. Kinetics and mechanism of their action between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies. Department of Chemical Engineering, University of Michigan. 2003.
- ✓ HUANG, Zhenyu. Yingda Lu. HOFFMANN, Rainer. AMUNDSEN, Lene, FOGLER, H. Scott. The Effect of Operating Temperatures on Wax Deposition. Energy & Fuels. 2011.
- ✓ GIANGIACOMO, Leo A. Stripper Field Performance Comparison of Chemical and Microbial Paraffin Control Systems. Extreme Petroleum Technology, Inc. SPS 52113.
- ✓ MEZZOMO, R. F. RABINOVITZ, A. Reservoir paraffin precipitation: the oil recovery challenge in Dom Joao Field?. Petrobras S.A. Journal of Canadian Petroleum Technology. 2011.

LIBROS-DOCUMENTOS:

- ✓ H. Scott Fogler, "ELEMENTS OF CHEMICAL REACTION ENGINEERING". Edition 3. 1999.
- ✓ Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. "Fenómenos de transporte". Wiley: New York. 1960
- ✓ Universidad Autónoma del Carmen, Dependencia Académica de Ciencia Química y Petrolera, "Depósitos de Parafinas y Asfaltenos en los Campos Petroleros".
- ✓ Estudios y servicios petroleros S.R.L. "TRANSICION DE FASES (S- L) EN CRUDOS Y SU SIGNIFICACION PRACTICA (EL CASO DELAS PARAFINAS)". Nota técnica N° 69.
- ✓ KEBODEAUX, Matthew. KING, James. "UNCONVENTIONAL TODAY, CONVENTIONAL TOMORROW". 2011.
- ✓ "BEATING THE HEATING". TECHNOLOGY STARS. 2010.

- ✓ WOODWARD, BICHO. "BIOLOGICAL PARAFFIN CONTROL SYSTEMS SHOW PRODUCTION INCREASES IN ADDITION TO CONTROLLING PARAFFIN".

TESIS DE GRADO:

- ✓ MARTÍNEZ, Rosa. Amaya, Miguel. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafina en la tubería de producción en el crudo del Campo Escuela Colorado. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- ✓ HERNANDEZ, Edinson. GARCÍA, Sergio. Caracterización de depósitos orgánicos mediante un análisis estadístico en un campo colombiano. Aplicación al campo colorado. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- ✓ PINZÓN, Sergio. Rojas, Jhonatan. Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos petroleros. Trabajo de grado Ingeniería de Petróleos. Bucaramanga 2006. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.
- ✓ ARIZA, Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de parafinas en el crudo de Campo Escuela Colorado. Bucaramanga 2008. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

ANEXOS

Anexo A. Ficha técnica del Nitrito de sodio.

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Nombre del producto:	Nitrito de sodio
Formula molecular	NaNO_2
Peso molecular	69 gr/mol.
Sinónimos	Sal de sodio Sal sódica Ácido nitroso

2. DESCRIPCIÓN

Cristales, barras o polvos ligeramente amarillentos o blancos. Es un oxidante y un reductor suave.

No se deja oxidar por el aire a una rata que sea apreciable a temperatura ambiente. Soluble en agua, ligeramente soluble en alcohol y éter.

Cuando se calienta empieza a descomponerse a 320° C, desprendiendo N_2 , O_2 y NO . queda como residuo Na_2O .

3. PROPIEDADES

Punto de fusión	280 ° C
Descomposición	> 320 ° C
Gravedad específica	2.157
Solubilidad en H_2O	89.4 g/L
pH (100gr/L 20 ° C)	8--9

Por su naturaleza química el producto se compacta, por lo tanto, la presencia de aglomerados no es un defecto del producto sino causa de la compactación.

4. EFECTOS SOBRE LA SALUD

Rutas de Admisión: Inhalación, Ingestión, Contacto con los ojos, Contacto por la piel

Orgános Afectados: Ojos, piel, sistema respiratorio y riñones.

Contacto con la piel: Puede ocasionar irritación y enrojecimiento y picazón.

Contacto con los ojos: Ocasiona irritación, enrojecimiento y picazón.

Inhalación: Produce irritación del trato respiratorio, y dificultad en la respiración, carraspera al tragar y vómito, los síntomas son muy similares a los de la ingestión.

5. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

Ojos: En caso de contacto con los ojos lave con abundante agua durante 15 minutos, luego busque asistencia médica.

Piel: En caso de contacto con la piel inmediatamente quite la ropa y lave la piel con abundante agua hasta que no se encuentren rastros de material; lave la ropa antes de volverla a utilizar.

Ingestión: Inmediatamente llame al médico.

Inhalación: Inmediatamente lleve a la persona a un lugar ventilado y fresco, si no respira, brindarle respiración boca a boca, si la respiración de dificultad, suministrarle oxígeno.

Notas para el médico: La absorción de nitrito de sodio induce a la producción de metahemoglobina, la cual en suficiente concentración produce cianosis, ya que la reversión de la metahemoglobina a hemoglobina es espontanea, si la absorción es breve el paciente se puede tratar con solo darle oxígeno.

Fuente: Distribuidor de químicos industriales S.A.

Anexo B. Ficha técnica del Cloruro de amonio.

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Nombre Químico	Cloruro de Amonio.
Formula Molecular	NH_4Cl
Peso Molecular	53.49g/mol
Sinónimos	Sal amoníaco
Obtención	Como producto secundario en la obtención de sosa al amoníaco. Porreacción del sulfato de amonio con una solución de cloruro de sodio

2. DESCRIPCIÓN

Cristales blancos, de sabor salino fresco.

Algo higroscópico.

Soluble en agua y glicerina, ligeramente soluble en alcohol

Producto no combustible y no tóxico.

3. PROPIEDADES

Apariencia	Cristales
Color	Blanco
Sabor	Salino fresco
Peso específico	1.54
Punto de fusión	338 °C
Solubilidad en agua	28.3%
pH	4.0 – 5.8

4. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS

En caso de contacto con la piel debe lavarse con abundante agua.

En caso de inhalación se debe llevar a la víctima a un sitio aireado y suministrar respiración artificial si es necesario contactar con un médico.

En caso de ingestión se debe dar 2 ó 3 vasos de agua a la víctima y se debe inducir al vómito. Se debe conducir a la víctima al hospital más cercano.

En caso de contacto con los ojos se deben lavar con abundante agua por lo menos durante 15 minutos. Brindar atención médica.

Fuente: Distribuidor de químicos industriales S.A.

Anexo C. Ficha técnica del Ácido acético.

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA

Nombre: ÁCIDO ACÉTICO

Sinónimos: ácido etanoico, ácido metanocarboxílico, ácido acético cristalizante, ácido del vinagre, ácido piroleñoso.

Servicio Nacional de Toxicología: 91 562 04 20

Usos: Productos plásticos, productos farmacéuticos, colorantes, insecticidas, química fotográfica, aditivo alimentación, coagulante látex, acidificador de pozos de petróleo y estampado de telas.

2. COMPOSICIÓN / INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES.

Fórmula molecular: CH₃COOH

CAS Nº: 64-19-7

Peso molecular: 60,05

Nº. Orden: 607-002-00-6

Nº CE: 200-580-7

EINECS Nº: 200-580-7

3. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS.

Peligros para las personas: Los vapores son fuertemente irritantes. Corrosivo por contacto con la piel y ojos causando quemaduras graves. Muy corrosivo por ingestión. Líquido combustible en concentraciones superiores al 60%.

4. PRIMEROS AUXILIOS.

Instrucciones generales: Retirar al accidentado de la zona de peligro. Despojarse inmediatamente de la ropa contaminada / impregnada (incluida ropa interior y zapatos). Observar las medidas de protección personal.

Inhalación: En caso de síntomas por inhalación de vapores, llevar al paciente al aire libre. En caso de insuficiencia respiratoria aplicar respiración artificial y mantener al paciente en reposo y abrigado. Acudir inmediatamente a un médico.

Contacto con la piel: Quitar la ropa contaminada y lavar el área afectada con abundante agua y jabón. Extraer la sustancia por medio de algodón impregnado de polietilenglicol 400. En caso de persistencia de la irritación requerir asistencia médica.

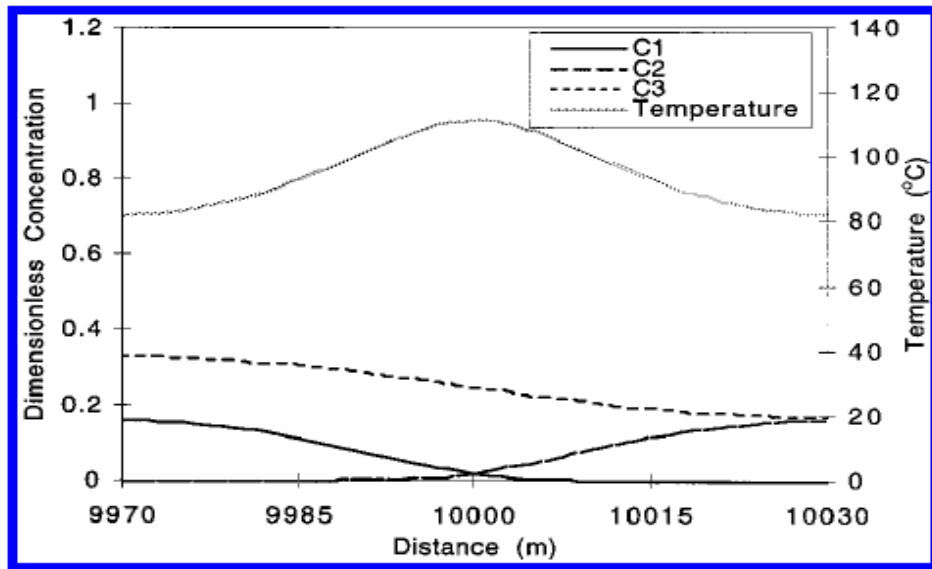
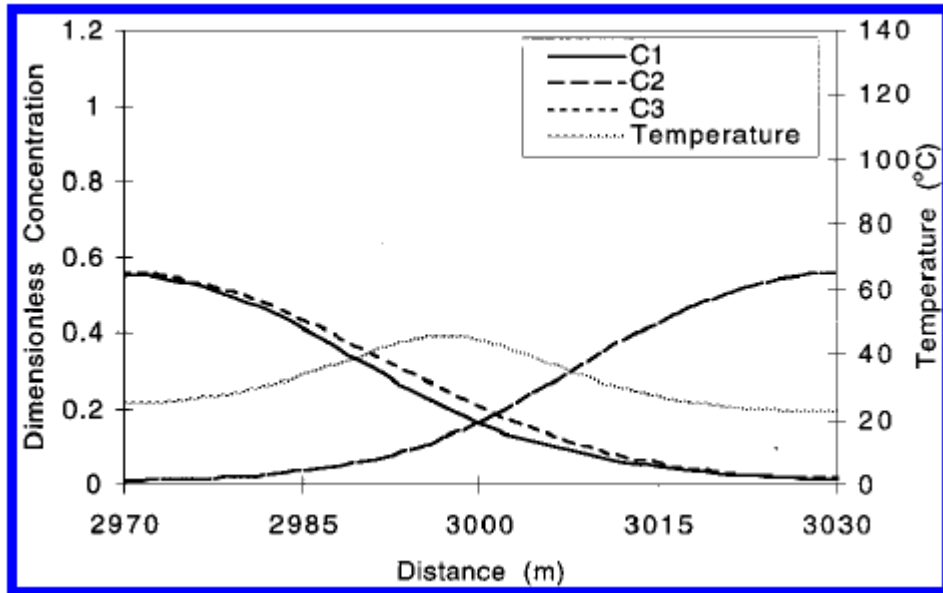
Contacto con los ojos: Lavar los ojos con agua abundantemente durante 15 minutos, manteniendo los párpados abiertos. Asistencia médica inmediata.

Ingestión: Dar a beber grandes cantidades de agua. No inducir al vómito. No efectuar medidas de neutralización. Asistencia médica inmediata. En caso de que el paciente esté inconsciente, no inducir el vómito y colocar en posición lateral de seguridad. Requerir asistencia médica inmediata.

Instrucciones para el médico: Acciones terapéuticas: Primeros auxilios, descontaminación, tratamiento sintomático.

Fuente: Distribuidor de químicos industriales S.A.

Anexo D. Perfiles de concentración y temperatura para pozos costa afuera.



Fuente: SINGH, Probjot. Fogler, H. Scoot. Fused Chemical Reactions: The Use of Dispersion To Delay Reaction Time in Tubular Reactors. Ind. Eng. Chem. Res. 1998.

ANEXO E. Resultados obtenidos en cada prueba

Prueba 1

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración H ₃ COOH	0,1 M
Volumen	20ml
pH solución	3,95

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
21,9	0
60	0,3
80	1
90	1,2
80	4,03
70	5,24
60	5,08
50	7,46

Prueba 2

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	20ml
pH solución	4,7

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0
30	0,4
40	1,1
50	1,38
60	1,55
70	2,18
80	3,06
84	3,47
82	4,35
80	5,04
70	7,48
60	11,08
53	14,15
50	15,25

Prueba 3

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	30ml
pH solución	4,55

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
18	0
20	0,6
60	1,02
70	1,12
80	1,21
90	1,36
80	1,56
70	5,3
60	8,56
50	14,1

Prueba 4

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	40ml
pH solución	4,1

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
18	0,3
20	0,35
30	1,5
40	2,3
50	3,1
60	3,29
70	3,56
74	5,3
70	6,45
68	9,1
64	12,45
60	13,58
50	19,04

Prueba 5

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	20ml
pH solución	4,54

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
30	1,33
40	2,03
50	2,55
60	4,02
64	6,1
58	7,28
54	10,07
50	10,41

Prueba 6.

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	30ml
pH solución	3,7

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
16	0
20	0,39
30	1,05
40	1,25
50	1,57
60	2,17
66	3,5
60	5,26
55	6,23
50	7,48

Prueba 7

Concentración
NaNO₂ 5M
Concentración
NH₄Cl 5M
Concentración
CH₃COOH 0,5 M
Volumen 40ml
pH solución 4,6

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,2
35	0,56
42	1,15
50	1,35
60	2,18
68	3,04
64	4,59
60	5,43
56	8,22
50	10,11

Prueba 8

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	20ml
pH solución	3,9

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,18
30	0,44
40	1,02
56	1,16
60	1,21
64	1,3
68	1,37
64	3,15
60	4,08
56	5,18
50	6,35

Prueba 9

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	30ml
pH solución	4,19

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,1
30	0,46
40	1,25
50	2,49
48	5,25
44	6,2
40	7,4

Prueba 10

Concentración NaNO ₂	5M
Concentración NH ₄ Cl	5M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	40ml
pH solución	3,83

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,2
30	0,44
38	1,12
40	1,16
46	1,5
49	2,56
50	3,06
48	4,56
46	5,4
44	6,38
42	7,25
40	8,38

Prueba 11

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	30ml
pH solución	5,04

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
17	0
20	0,16
30	0,38
40	0,53
50	1
60	1,08
72	1,16
86	1,26
90	1,28
88	2,26
86	3,04
80	3,5
76	4,5
70	5,55

Prueba 12

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	40ml
pH solución	4,8

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
19	0,06
20	0,16
30	0,37
40	0,5
60	1,08
80	1,18
90	1,21
92	2,1
90	2,54
85	3,56
80	5,2
75	6,39
70	8,19
65	10,23

Prueba 13

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	20ml
pH solución	4,1

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
19	0,02
20	0,12
30	0,19
40	0,25
50	0,31
60	0,37
70	0,45
68	1,4
60	2,54
55	4,19
50	4,25

Prueba 14

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	30ml
pH solución	4,09

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,05
30	0,2
40	0,29
50	0,35
60	0,42
70	0,47
80	0,58
75	2,15
70	3,9
65	5,2
60	6,17
50	10,17

Prueba 15

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	40ml
pH solución	4,46

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,9
60	0,4
80	0,45
90	0,48
100	0,56
85	1,54
80	2,52
75	5,35
70	7,08
65	8,02
60	11,17

Prueba 16

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	20ml
pH solución	4,61

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
40	0,9
50	0,11
80	0,21
70	0,52
70	1,44

Prueba 17

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	30ml
pH solución	3,9

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,04
30	0,26
40	0,35
50	0,49
60	0,58
74	1,33
60	1,56
55	3,2
50	5,1

Prueba 18

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	40ml
pH solución	3,98

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,02
30	1,15
40	1,36
50	1,53
60	2,01
64	2,43
60	4,34
56	6,1
50	8,47

Prueba 19

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	20ml
pH solución	5,02

Temperatura	Tiempo (min)
20	0,02
30	0,33
40	0,43
50	0,48
60	0,51
70	0,55
90	1,1
85	1,56
82	3,29
80	4,03
75	4,55
70	5,57
65	6,59
60	8,38
55	9,59

Prueba 20

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	30ml
pH solución	5,12

Temperatura	Tiempo (min)
17	0,02
20	0,3
30	0,58
50	1,1
60	1,15
70	1,17
80	1,25
90	1,35
94	1,56
96	2,17
94	3,07
90	2,35
85	4,41
80	5,4
75	6,49
70	8,37
65	10,13
60	11,33
55	13,08
50	15,08

Prueba 21

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	40ml
pH solución	5,15

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,03
30	0,47
40	0,59
50	1,06
60	1,1
70	1,15
80	1,23
90	1,38
92	1,49
94	2,06
96	2,27
96	3,12
94	4,08
90	5,21
85	6,32
70	9,29
65	10,59
60	12,3
55	14,49
50	16,39

Prueba 22

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	20ml
pH solución	4,32

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,13
30	0,3
40	0,39
50	0,43
60	0,48
70	0,57
80	0,59
90	1,02
80	1,47
75	2,12
70	2,5
65	4,26
60	5,18
55	7,04
50	8,23

Prueba 23

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	30ml
pH solución	4,38

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0,11
30	0,44
40	0,46
60	0,5
70	1,06
80	1,23
85	1,32
86	1,44
80	1,59
75	3,48
70	4,48
65	6,2
60	7,56
55	9,43
50	11,28

Prueba 24

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	0,5 M
Volumen	40ml
pH solución	4,44

Temperatura [°C]	Tiempo (min)
20	0
30	0,32
40	0,38
80	0,47
90	0,55
94	1,24
90	2,08
80	3,56
75	4,56
70	6,04
65	7,56
60	9,07
55	10,51
50	12,48

Prueba 25

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	20ml
pH solución	4,09

Temperatura	Tiempo (min)
20	0,03
30	0,29
40	0,46
50	0,52
60	0,55
55	3,15
50	4,49

Prueba 26

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	30ml
pH solución	4,17

Temperatura	Tiempo (min)
20	0,1
30	0,42
40	0,53
50	0,57
60	0,59
70	1,01
75	1,37
70	2,15
65	3,28
60	5,2
55	6,18
60	7,23

Prueba 27

Concentración NaNO ₂	9M
Concentración NH ₄ Cl	9M
Concentración CH ₃ COOH	1 M
Volumen	40ml
pH solución	4,09

Temperatura	Tiempo (min)
20	0,1
30	0,39
40	0,53
50	1
60	1,06
74	1,11
80	1,2
75	1,31
70	2,15
65	4,07

Prueba Video

Concentración NaNO ₂	7M
Concentración NH ₄ Cl	7M
Concentración CH ₃ COOH	0,1 M
Volumen	1500ml
pH solución	5,01

Temperatura	Tiempo (min)
30	2,15
50	3,47
80	5,45
94	1,12
96	2,03
94	2,22
90	5,1
85	6,24
80	8,04
75	10,4

Fuente. Autores.