Met&Flu

ESTUDIO DE MODELOS DE CRECIMIENTO DE GOTA DE HIDROCARBUROS CONDENSADOS EN GAS NATURAL

Silvia Daniela Torres Carvajal 1 *, José Augusto Fuentes Osorio 2

¹ Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Cl. 9 Cra. 27. Bucaramanga. Santander. Colombia. ² Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico de Gas, Parque Tecnológico UIS Guatiguará. Km 2 vía el Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia

Resumen: Dentro de la red de distribución y producción de gas natural es importante el cumplimiento de parámetros de calidad de gas reglamentarios de la industria colombiana. Uno de los más importantes es el punto de rocío de hidrocarburos, el cual es controlado principalmente mediante la separación de los hidrocarburos pesados presentes en el gas. En la última década se han desarrollado diversas tecnologías de separación gas/líquido que operan a altas presiones con el fin de disminuir el costo asociado con la re-compresión requerida en procesos convencionales (expansión de gas con válvulas Joule-Thomson), así como también obtener un mayor rendimiento en los procesos de separación. Sin embargo para generar un uso adecuado de estas tecnologías se requiere un amplio conocimiento de fenómenos de condensación de hidrocarburos, y herramientas que permitan su predicción para mejorar dichos procesos. El diámetro de la gota es uno de los datos claves dentro del modelo de separación a alta presión, por lo tanto para la predicción de este parámetro se requiere realizar un estudio de los modelos de crecimiento de gotas condensadas en la corriente de entrada al separador, con el fin de optimizar la eficiencia del proceso. La revisión bibliográfica provee información de los modelos de predicción de tamaño de gota más importantes que se han desarrollado, teniendo en cuenta las propiedades del gas y sus condiciones de entrada, creando una ruta de entendimiento, interpretación e investigación acerca de este fenómeno poco estudiado en Colombia.

Palabras clave: gas natural, hidrocarburos, condensado, crecimiento de gota.

Abstract: Within distribution and production grid of natural gas, is important the fulfillment of certain Colombian industry regulatory requirements of the corresponding to the gas quality parameters. One of the most important requirement is the hydrocarbons dew point, which is mainly regulated through the separation systems of heavy hydrocarbons presents in natural gas. In the last decade has been developed different gas/liquid separation technologies operating at high pressure with the purpose of decrease the cost of the compression required in the conventional process (gas expansion with Joule-Thomson valves), as well as improve the efficiency in this process. However to generate a correct use of these technologies is required an extensive knowledge of hydrocarbons condensation phenomena, and tools that allow their prediction to enhance this process. The droplet diameter is one of the key dates in the high-pressure separation models, so for predict this parameter is necessary a study of droplet growth models on the separator's inlet flow, to improve the efficiency of this process. The literature review give droplet growth models information, given the gas property and the inlet stream conditions, creating a path for understanding, interpretation and research of this phenomenon, less studied in Colombia.

Keywords: natural gas, hydrocarbons, condensate, droplet growth.

* Autor de contacto. E-mail: storres@cdtdegas.com

16

INTRODUCCIÓN

El gas natural (GN) en Colombia contribuye un 25 % en la producción total de las fuentes energéticas, con un crecimiento promedio de la demanda entre 2009 y 2013 de 7,4 % [1], e inversiones significativas en exploración y de diversas fuentes no explotación convencionales de GN dadas sus ventajas dentro de los ámbitos ambiental y de costos. Sin embargo se ha demostrado en el desarrollo de fuentes energéticas alternativas, que poseen considerables diferencias en cuanto a su composición con respecto al gas natural actualmente comercializado. Marcogaz describe en sus estudios que la entrega sin precaución de

de otras fuentes, especialmente no gases convencionales o provenientes de campos menores en las redes de distribución y transporte, problemas técnicos pueden ocasionar operativos (corrosión, rendimiento de aplicación y seguridad), así como también alteraciones en la salud de los consumidores debido a la presencia de algunos componentes como compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, microorganismos, altos puntos de rocío de hidrocarburos (PRHC), entre otros [2]. Sin embargo, las fuentes de gas no convencionales representan una gran alternativa de cambio en la fuente de producción de gas natural, lo cual conllevaría a la necesidad de implementar nuevos procesos que permitan realizar controles estrictos

de los contaminantes y la calidad del que será distribuido.

En Colombia los parámetros de calidad del gas se encuentran establecidos en natural la resolución de la CREG Número 071 de 1999 (Reglamento Único de Transporte de Gas Natural - RUT) [3]; específicamente el PRHC, poder calorífico del gas, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, cantidad de vapor de agua, sulfuro de hidrógeno y azufre total. Para dar cumplimiento con los parámetros requeridos, los productores adecúan plantas sus de procesamiento para disminuir la presencia de contaminantes dentro de las corrientes de gas por debajo de los límites establecidos por el RUT. Uno de los parámetros más importantes por su afectación en la tubería es el PRHC, ya que es el más controversial y complejo de controlar en la entrega del gas dentro de la cadena de producción (productor - transportador). El valor máximo permitido de PRHC en Colombia es de 7 °C (45 °F), ajustado industrialmente mediante la separación de hidrocarburos pesados del gas natural, empleando diversas técnicas, principalmente de procesos enfriamiento (típicamente expandiendo el gas) para condensación y posterior separación por gravedad (separadores gas/líquido). Sin embargo, este procedimiento tiene un alto costo debido a la necesidad de comprimir de nuevo el gas para el transporte adecuado por las tuberías, lo que conlleva altos gastos energéticos.

Como propuesta al mejoramiento de estos procesos de separación, se podría implementar un separador gas/líquido a alta presión teniendo en cuenta las restricciones planteadas por Brigadeu [4], basándose en nuevas investigaciones que han tenido como objetivo mejorar los sistemas de separación, mediante estudios enfocados al desarrollo de tecnologías de bajo costo, y principalmente algoritmos de cálculo que permitan predecir con mayor exactitud las eficiencias de separación para mitigar errores en la toma de decisiones. Estos modelos de diseño modelos matemáticos empíricos e omiten implementan algoritmos, integrando análisis a nivel de meso-escala de los principales fenómenos que se presentan en los procesos de separación. Brigadeu afirma que uno de los parámetros más importantes dentro del cálculo de eficiencia de los separadores es el diámetro de las gotas de condensado (principalmente en separadores de alta presión), el cual está influenciado por diversos fenómenos como la coalescencia (propiedad de los líquidos que permite a partir de la unión de gotas pequeñas formar una gota mayor), ruptura, y salpicaduras que generan gotas secundarias [4]. Sin embargo, muchos de los modelos ya desarrollados implementan en sus procesos de simulación diseño y cálculo de eficiencia, un diámetro de gotas de condensado obtenido a partir de tablas empíricas desarrolladas con pruebas de mezclas de aire y agua a presiones cercanas a 1 bar, diferente a la realidad en campo (mezcla de hidrocarburos a presiones entre 20 bar y 50 bar), lo que genera errores en la estimación de este parámetro. Por lo tanto, algunos autores proponen incluir modelos de estimación correcto del tamaño de las gotas de condensado para mejorar los cálculos de eficiencias en los separadores.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se realizó el estudio y análisis de los principales modelos que se han desarrollado para el cálculo de este parámetro, determinando las propiedades, variables y condiciones de entrada que se requieren para la obtención del radio máximo de gota.

FORMACIÓN DE CONDENSADO EN EL GAS NATURAL

Cuando el gas natural es expandido o enfriado, puede ocurrir la condensación de hidrocarburos

que estaban en estado gaseoso, en forma de una gota microscópica. Para que se presente este fenómeno, es necesario que el gas esté en estado de supersaturación (o sobresaturación); es decir, un componente determinado en la mezcla contiene momentáneamente más gaseosa, moléculas por unidad de volumen de lo que es posible en el estado de equilibrio. Si este estado se mantiene durante un período de tiempo suficiente y el menor componente volátil está disponible para estables, se presenta formar gotas inicialmente un proceso denominado nucleación, el cual consiste en la aglomeración de una cantidad pequeña de moléculas que se les denomina cluster [8]. Las gotas continuarán teniendo un proceso de crecimiento hasta que finalmente se alcanza un nuevo estado de equilibrio. Estos procesos ocurren frecuentemente en producción, tratamiento y transporte de gas natural.

La formación de gotas en un vapor sobresaturado es un proceso de no-equilibrio muy complejo, incluso para componentes puros, y por lo tanto se han y se siguen realizando descripciones teóricas de nucleación y de crecimiento de gota sin tener un modelo general que permita abarcar todo el proceso independiente de los componentes de la mezcla. A continuación se discute con detalle sobre el fenómeno de supersaturación y crecimiento de la gota.

Supersaturación

Según Kalimanov [6], la supersaturación puede definirse como una fase vapor coexistiendo en equilibrio con su fase líquida, ejerciendo una presión P_v determinada únicamente por la temperatura del sistema $P_v = P_{sat}(T)$. Sin embargo, si la temperatura disminuye (manteniendo P_v aproximadamente constante), el vapor contiene en ese instante más moléculas por unidad de volumen de lo que es posible en el nuevo estado de equilibrio a la temperatura T, y se considera como sobresaturado o un vapor en supersaturación. El grado estado de de sobresaturación (S) se caracteriza por la diferencia de potencial químico entre el estado de no equilibrio existente V el equilibrio correspondiente. Según Muitjen y Kalimanov, para que un componente de la mezcla se encuentre en estado de supersaturación y sea potencialmente condensable, el valor de S debe ser mayor a 1,2 [5]. La supersaturación a altas presiones se puede definir como

$$S = \exp\left[\frac{\mu^{\nu}(p,T,y_{\nu}) - \mu^{\nu}(p,T,y_{\nu}^{eq})}{k_{B}T}\right] \quad (1)$$

En esta expresión, y_v denota la fracción actual de vapor presente en la mezcla, que difiere de su valor de equilibrio y_{veq} . Introduciendo el factor de ensanchamiento (f_e), el cual representa la no idealidad de la mezcla y teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio, la ecuación de supersaturación (1), se puede rescribir para una mezcla de gas natural como:

$$S = \frac{\varphi_v y_v p}{\varphi_v^{eq} y_v^{eq} p} = \frac{y_v p}{p^s} x \frac{1}{f_e} x \frac{\varphi_v}{\varphi_v^{eq}} \qquad (2)$$

Donde se puede determinar que *S* es la proporcionalidad de la fugacidad real en el estado de equilibrio. Los coeficientes de fugacidad $\varphi_{r} y \varphi_{r} q$, están relacionadas con las fuerzas intermoleculares que experimenta el vapor con su alrededores y generalmente a altas presiones son menores a uno. En condiciones de sistemas a altas presiones las fracciones de vapor en estado de supersaturación y de equilibrio comúnmente son muy pequeñas, por lo tanto los coeficientes de fugacidad puedes ser aproximados a uno y la ecuación (2) puede ser expresada como:

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

Después de calcular la supersaturación de cada uno de los componentes de la mezcla de gas natural a partir de la Ecuación 3 y determinar los



Figura 1. Esquema modelo de crecimiento de gota propuesto por Young. Fuente: [8].

componentes potencialmente condensables, es necesario definir el modelo que representa el crecimiento de la gota a través del tiempo. Actualmente hay diferentes modelos que describen este fenómeno, sin embargo los dos modelos más utilizados y de mayor ajuste a la comparación con resultados experimentales en mezclas binarias y ternarias son el modelo de Young [8] y el modelo de Gyamarthy [8]. Las descripciones teóricas de cada uno de los modelos de crecimiento de gotas están basadas en la suposición de cuasi-equilibrio. La presión es uniforme entre la gota y su entorno; y la gota es asumida totalmente esférica y en equilibrio termodinámico con su superficie.

Modelo de Young

En el modelo de Young [7] el crecimiento de gota está dividido en tres regiones como se muestra en la Figura 1. La primera región de radio r_d representa la gota de condensados, la cual se asume está en equilibrio termodinámico con su superficie y tiene una temperatura uniforme T_d . La segunda región es llamada capa de Knudsen o capa de evaporación, la cual representa el paso libre de las moléculas y se encuentra directamente en los alrededores de la gota. Finalmente la tercera región, seguida de la capa de Knudsen, es la región continua, las cuales se encuentras separadas por una interface imaginaria i a una distancia *r*; del centro de la gota.

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

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

Para pequeñas fracciones de vapor, la Ecuación 4 puede ser linealizada, obteniendo

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

Donde $\rho_m y D_m$ representan la densidad y el coeficiente de difusividad de la mezcla gas-vapor respectivamente evaluados a la temperatura media T_m . (ver cálculo de parámetros de entrada). El flux de energía en esta sección se obtiene a partir de un balance de conservación de energía obteniendo así:

$$\ln\left(\frac{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_i}{\dot{E} - \dot{M}C_{pv}T_{\infty}}\right) = \frac{-\dot{M}C_{pv}}{4\pi r_i k} \tag{6}$$

- C_{pv} Representa la capacidad calorífica del vapor
- T_i Temperatura de la interfase (límite externo de la capa de Knudsen)
- T_{∞} Temperatura del gas de arrastre

En la Ecuación 6, el término $\dot{M}C_{pv}T_i$ representa el flujo de energía por convección, mientras define el flujo de calor por conducción. En la región continua el flujo total de calor por conducción es dominante en el flux total de energía obteniendo $\dot{M}C_{pv}T \ll \dot{E}$ por lo tanto la Ecuación 6 puede ser expandida a una serie de segundo orden de Taylor obteniendo:

$$\dot{E} = \frac{1}{2} (T_i - T_\infty) \dot{M} C_{pv} + 4\pi r_i k_m (T_i - T_\infty)$$
(7)

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

En la capa de Knudsen se aplica teoría cinética de los gases, donde las moléculas de vapor que abandonan la superficie de la gota tienen una distribución de velocidad maxwelliana con temperatura Td (las moléculas que no se condensan, no contribuyen al flujo total de energía) [18]. Young [8] argumentó dentro de su modelo que en la interfase de la capa Knudsen y la región continua la distribución de Maxwell de velocidad no es apropiada mientras exista una condición de no-equilibrio, por lo tanto, propuso el uso de la distribución de velocidad de Grad [19] que da una representación física más real de la difusión y el flujo convectivo de calor cerca de la interfase. Consecuentemente, se asume que las moléculas que viajan a través de la capa de Knudsen no colisionan entre sí, y todas las moléculas tienen una distribución de Grad de velocidad a temperatura T_i . Teniendo en cuenta la probabilidad de evaporación o condensación de las moléculas, según la distribución de Grad, el flujo másico y de energía en la capa de Knudsen

[9] están representados por las Ecuaciones 8 y 9, respectivamente:

$$\begin{pmatrix} 1 - \alpha_{con} \frac{r_d^2}{2r_i^2} \end{pmatrix} \dot{M} = 4\pi r_d^2$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\alpha_{ev} \rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\alpha_{con} \rho_{vi} R_v T_i}{\sqrt{2\pi R_v T_i}} \end{pmatrix}$$

$$(8)$$

$$\dot{E} = 4\pi r_d^2 \left[\frac{\rho_{\nu i} R_\nu T_i \left(c_{p\nu} - \frac{R_\nu}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_\nu T_i}} + \frac{\rho_{g i} R_g T_i \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_i}} \right]$$

$$(T_d - T_i) + \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{Q}_{ci} + \dot{M} c_{p\nu} T_d$$

$$(9)$$

$$(-\dot{M} \frac{R_\nu}{2} T_d \left(1 - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \right) - \frac{r_d^2}{2r_i^2} \dot{M} c_{p\nu} (T_d - T_i)$$

Cuando el número de Knudsen (*Kn*) es muy grande, la interface se mueve al infinito.

En la ecuación (9) $\dot{Q}_{ci} = \dot{Q}_{cvi} + \dot{Q}_{cgi}$; ya que el sistema es gobernado por transferencia de calor por decisión está dado por:

$$\dot{Q}_{ci} = 4\pi k r_i (T_i - T_\infty) \tag{10}$$

Donde R_v , R_g representan las constantes específicas del gas y del vapor respectivamente, c_{pg} , c_{pv} representan las capacidades caloríficas de cada una de las fases, y α_{con} , α_{ev} denotan la probabilidad que una molécula se evapore o se condense con éxito. Normalmente se asume esta probabilidad igual a 1 para describir el sistema. El radio r_i de la interfase está definido como

$$\frac{r_i}{r_d} = 1 + 2\beta K n \tag{11}$$

Donde β es el coeficiente experimental igual a 0,75 y el *Kn* se calcula con la longitud de camino libre molecular promedio λ

$$Kn = \frac{\lambda}{2r_d} \tag{12}$$

El camino libre molecular promedio se puede calcular a partir de la relación con el diámetro de colisión σ [11]

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P} \tag{13}$$

Como puede ser verificado del sistema de ecuaciones obtenido hay un total de seis variables desconocidas: M, E, ρ_{Vi} , ρ_{gi} , T_d , T_i . Sin embargo, solamente se han planteado cuatro ecuaciones (Ecuaciones 5, 7, 9 y 10), por lo que se hace necesario obtener al menos dos ecuaciones más para completar el sistema. Una de estas relaciones es obtenida de un balance de energía dentro de la gota que tiene en cuenta el calor que se produce debido a la condensación de los compuestos. La relación entre el flujo másico y el flujo de calor es:

$$\dot{E} = \frac{\delta}{\delta t} (M_d h_d) = \dot{M} h_d + M \dot{h_d} \qquad (14)$$

Donde M_d es la masa total de la gota. Asumiendo pequeñas variaciones en las condiciones de la región lejana de la gota T_{∞} y $\tilde{y_{\infty}}$, la temperatura de la gota T_d puede considerarse constante, por lo tanto el termino de Mh_d puede ser despreciable.

$$\dot{E} = -\dot{M}(h_{\nu s} - h_d) + \dot{M}h_{\nu s} = -\dot{M}L + \dot{M}h_{\nu s}$$
(15)

Donde L es el calor latente de condensación. La suposición de cuasi-equilibrio entre la transferencia de masa y el calor latente de condensación es conocida como "aproximación de bulbo-húmedo", la cual es válida si el flujo de calor dentro de la gota se desprecia. La relación de las densidades del gas y vapor en la interface representa la segunda ecuación adicional del modelo de Young y esta descrita por

$$\rho_{gi} + \rho_{vi} = \frac{P}{ZRT_i} \tag{16}$$

Donde $Z \simeq Z_g$ y se calcula a condiciones P y T_{∞} y utilizando la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) [12].

22

La última ecuación del sistema de modelo de Young es la tasa de crecimiento de gota obtenida por la ecuación de conservación de masa, a partir de la cual se relaciona el flujo másico y el radio de la gota a través del tiempo y representa el crecimiento de la gota en el modelo de Young.

$$\frac{\delta r_d}{\delta t} = -\frac{\dot{M}}{4\pi\rho_l {r_d}^2} \tag{17}$$

Modelo de Gyamarthy

Gyamarthy [13] planteó un modelo de crecimiento de gota, teniendo en cuenta números de Knudsen grandes haciendo que la capa límite de moléculas libres tienda al infinito, ya que propone un flujo relativo entre la gota y la mezcla de gas relacionándolo según el número de Nusselt. El modelo de Gyamarthy está basado en modelos de comparación experimental de sugiere crecimiento de gota, y algunas modificaciones. Estas modificaciones son flujos de masa y energía reducidos a interpolaciones entre el límite de moléculas libres y el límite de la región continua representados como

$$\dot{M} = \frac{\dot{M}^{ct} \dot{M}^{fm}}{\dot{M}^{ct} + \dot{M}^{fm}} \tag{18}$$

$$\dot{E} = \frac{\dot{E}^{ct} \dot{E}^{fm}}{\dot{E}^{ct} + \dot{E}^{fm}} \tag{19}$$

Donde M^{ct} y E^{ct} representa el flujo másico y el flujo de energía en el régimen continuo respectivamente. Por otro lado M^{fm} y E^{fm} son calculados en la capa de Knudsen definida por Gyamarthy.

El flujo másico y de energía en el régimen continuo y en la capa límite de moléculas libres, son calculados igual que en el modelo de Young, cambiando las condiciones de frontera teniendo en cuenta el modelo de Gyamarthy. Por lo tanto para el régimen continuo se obtienen las Ecuaciones 20 y 21.

$$M^{ct} = 4\pi r_d^2 \rho_m D_m (\tilde{y}_{vs} - \tilde{y}_{v\infty})$$
(20)

$$\dot{E^{ct}} = \frac{1}{2} (T_d - T_{\infty}) \dot{M^{ct}} C_{pv} + 4\pi r_d k_m (T_d - T_{\infty})$$
(21)

Y en la capa límite de moléculas libres se llega a la Ecuación 22.

$$M^{fm} = 4\pi r_d^2 \left(\frac{\alpha_{ev} \ \rho_{vs} R_v T_d}{\sqrt{2\pi R_v T_d}} - \frac{\alpha_{con} \ \rho_{v\infty} R_v T_{\infty}}{\sqrt{2\pi R_v T_{\infty}}} \right)$$
(22)

$$\begin{split} \dot{E}^{fm} &= 4\pi r_d^2 \left[\frac{\rho_{\nu\infty} R_{\nu} T_{\infty} \left(c_{p\nu} - \frac{R_{\nu}}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_{\nu} T_{\infty}}} \right. \\ &+ \frac{\rho_{g\infty} R_g T_{\infty} \left(c_{pg} - \frac{R_g}{2} \right)}{\sqrt{2\pi R_g T_{\infty}}} \right] (T_d - T_{\infty}) \end{split}$$

$$&+ \left\{ \dot{M}^{fm} \left(c_{p\nu} - \frac{R_g}{2} \right) T_d \right\}$$

$$(23)$$

Se obtienen seis ecuaciones con siete incógnitas \dot{M} , \dot{M}^{ct} \dot{M}^{fm} \dot{E} , \dot{E}^{fm} , \dot{E}^{ct} , T_d , al igual que en el modelo de Young se debe relacionar la temperatura de la gota con el sistema de ecuaciones utilizando un balance de energía dentro de la gota (Ecuación 15).

Finalmente para obtener el crecimiento de gota a partir del modelo de Gyamarthy se utiliza la Ecuación 18 para determinar el comportamiento de la relación entre el flujo másico y el radio de la gota con respecto al tiempo. En conclusión, en este modelo se hace necesario resolver las Ecuaciones 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 15, con el fin de obtener la velocidad de crecimiento de la gota.

Calculo de Variables de Entrada Para Los Modelos de Crecimiento

Como variables de entrada de los modelos de crecimiento de gota, se requiere una T_{∞} y las

densidades del vapor en la superficie de la gota ρ_{vs} , y del vapor ($\rho_{v\infty}$) y del gas lejos de la superficie($\rho_{g\infty}$).

$$\rho_{\nu\infty} = y_{\infty}^{m}(t) \frac{P}{Z_{\infty} R_{\nu} T_{\infty}}$$
(24)

$$\rho_{g\infty} = [1 - y_{\infty}^{m}(t)] \frac{P}{Z_{\infty} R_{g} T_{\infty}}$$
(25)

$$\rho_{\nu s} = \frac{f_e P_{\nu}^s}{Z_{\infty} R_{\nu} T_d} exp\left(\frac{2\sigma}{\rho_l R_{\nu} T_d r_d}\right) \quad (26)$$

Donde P_{s_v} es la presión de saturación del vapor, $f_e(p,T)$ representa el factor de ensanchamiento calculado con la presión total del sistema, y σ es la tensión superficial de la gota. Para el cálculo de factor de ensanchamiento f_e , presión de vapor saturado P_{s_v} , tensión superficial σ , densidad del líquido ρ_l y el calor latente L deben ser evaluados a temperatura T_d . Todas las otras propiedades físicas necesarias para el desarrollo de los modelos con calculadas a temperatura intermedia T_m . De acuerdo con Hubbard *et al.*, la regla de un tercio para el cálculo de esta es apropiada [15], por lo tanto se llega a la Ecuación 30.

$$T_m = \frac{1}{3}(2T_d + T_\infty)$$
 (27)

DISCUSION

A partir de la revisión del estado del arte se hace un análisis comparativo de los dos modelos de predicción de crecimiento de gota estudiados, teniendo en cuenta factores como la influencia de las propiedades termodinámicas, el régimen de comportamiento del fluido y algunas conclusiones obtenidas de resultados experimentales de diferentes autores:

Influencia del cálculo de propiedades macroscópicas (a partir de ecuaciones de

estado) en métodos de predicción de crecimiento de gota. La ecuaciones de estado predicen con un nivel de exactitud aceptable (entre 1 % y 8 %, dependiendo de la calidad de las mediciones de composición de gas [17]) las condiciones y propiedades en fase liquido-vapor de mezclas de hidrocarburos requeridas en la solución de los modelos de crecimiento de gota. Sin embargo, cuando los resultados obtenidos con las ecuaciones de estado brindan concentraciones bajas (del orden de "partes por billón") en los estados vapor-líquido en equilibrio, la desviación aumenta en la predicción de crecimiento de gota con respecto a resultados experimentales debido a que la ponderación que se realiza en el cálculo de propiedades macroscópicas con la regla de mezclas, genera una distorsión de dichas propiedades por las diferencia de órdenes de magnitud entre los diferentes componentes [8]. Según Luitjen basado en resultados experimentales, las ecuaciones de estado que mejor predicen el comportamiento en equilibrio de una mezcla de hidrocarburos como lo es el gas natural son Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong (SRK) siendo esta última la más adecuada para este tipo de sistemas [8].

Es importante que para futuros desarrollos de predicción de tamaño de gota se monitoree el cálculo de la temperatura de la gota, debido a que según Peeters la tasa de crecimiento de gota es inversamente proporcional a la temperatura de ésta por la dependencia directa de las propiedades termodinámicas calculadas a partir de las fracciones en equilibrio del vapor [16].

 La importancia del número de Knudsen en los modelos de crecimiento de gota. El número de Kundsen refleja si el fluido se encuentra en régimen cinético (número de Knudsen bajos Kn>10) donde los fenómenos de transporte de masa y energía son gobernados por choques esporádicos entre moléculas, en régimen gobernado por difusión (Kn<0,1) o en régimen de transición (0,1<Kn<10).

Young describe su modelo a dentro del régimen de difusión (0 Kn a 0,1 Kn), incluyendo una interfase cerca de la superficie de la gota denominada capa de Knudsen (ver Figura 1), que cuenta con la característica de aplicar teoría cinética (régimen cinético) debido al comportamiento disperso de las moléculas.

Gyamarthy describió su modelo dentro del régimen de transición (0,1 Kn a 10 Kn), aproximando sus ecuaciones de transferencia de masa a un modelo que asume una interacción directa entre la gota y el gas de arrastre. Si se realiza el cálculo del tamaño de gota dentro de este modelo sin que el número de Knudsen se encuentre en el rango estimado, los coeficientes de transferencia de masa y energía con considerablemente bajos, generando una alta incertidumbre en el valor de la temperatura y el radio máximo de la gota.

En las condiciones a las cuales se transporta el gas natural, se obtienen valores de Knudsen del orden de 0,002 o menores con presiones cercanas a 20 bar o mayores, ubicando así el fluido desarrollado en régimen de difusión. Teniendo en cuenta lo anterior se podría prever que el modelo de Young podría brindar resultados con mayor nivel de exactitud que Gyamarthy.

 Comparación resultados experimentales con los modelos evaluados. Algunos autores [8,16] han realizado la comparación de resultados experimentales con los modelo de Young en mezclas binarias (metano/nonano), donde se ha evidenciado una cercanía entre los resultados del orden 10-3 los cuales se consideran adecuados para confirmar que el modelo de predicción es apto para su uso con la composición descrita. Sin embargo, para mezclas multicomponentes no se ha evidenciado comparación entre modelos y resultados experimentales.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la evaluación del estado del arte, se evidencia que el cálculo de propiedades macroscópicas con ecuaciones de estado y su uso en los modelos de crecimiento de gota es importante debido al apreciable efecto en el desarrollo de los modelos, por tanto es necesario la inclusión de un análisis de sensibilidad dentro de los algoritmos de cálculo y su influencia en el resultado final.

Debido a las condiciones de operación en las que se encuentra la red de distribución del gas natural en el gaseoducto colombiano se puede concluir que los balances de masa y energía en el sistema están dominados por el régimen de difusión (Kn cercanos a 0,002) por lo tanto de manera preliminar se puede considerar que el modelo de crecimiento de gota adecuado para el análisis de condensación en el gas natural es el planteado por Young.

Según resultados de simulaciones y análisis teóricos realizados por diferentes autores con los modelos de crecimiento de gota presentados y su comparación con resultados experimentales, se evidencia una buena aproximación. Sin embargo, estas comparaciones han sido efectuadas para mezclas binarias de metano/nonano y metano/agua, y muy limitado a mezclas de gas natural. Por lo tanto en futuros estudios se debería enfocar la investigación y evaluación a sistemas multicomponentes como lo es el gas natural.

BIBLIOGRAFIA

[1] Clavijo S. Tendencias Energéticas Mundiales y de Colombia. Centro de Estudios Económicos. 2014. Disponible en: http://www.anif.co accedido Abril 2015

[2]MARCOGAZ. Towards a harmonized EU specification on gas Quality: Marcogaz contribution Technical Association of The European Natural Gas Industry 2007.

[3] CREG. Resolución CREG 071 de 1999- Reglamento Unico de Transporte. Diario oficial. 1999.

[4] Brigadeu, A. Modeling and numerical investigation of high pressure gas liquid separation. Norwegian University of science and Technology. Trondheim, Norwega. 2005

[5] Muitjen M, Kalimanov V. On mist formation in natural gas. Revue de l'Institut Francais du petrole. Vol 49. No.1 Francia. 1994

[6] Kalimanov V. Nucleation Theory- Lecture Notes in Physics 860. Delf University Technology. Ed Springer. P 79-112. 2013

[7] Kalimanov V, Betting M. New developments in nucleation theory and their impact on natural gas separation. Delf University Technology. 2007
[8] Luitjen C, Nucleation and Droplet Growth at High Pressure. CIP-Data Library Technishe Universiteit, Eindhoven. 1998

[9] Peeters P, Transitional droplet growth and diffusion coefficients. International Journals of heat and mass transfer. p. 181-193. 2001

[10] Vought, Van F. Numerical Simulation of Condensation in Transonic Flows. Tesis Doctoral. Universitet Twente. Twente. 2003

[11] Teoría cinética de gases, colisiones Intermoleculares y recorrido libre medio. Cap 3. Disponible en http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/1tema_3_tcg.pdf Accedido Mayo 2015

[12] Ecuaciones de estado, Ingeniería Quimica, Universidad de Valladolid Disponible en http://iqtma.uva.es/termoap/2_ecuaciones_de_estado.pdf Accedido Mayo 2015

[13] G. Gyamarthy, The spherical droplet in gaseous carrier streams: Review and synthesis, Hansbook of Chemistry ans Physics. Multiphase Science and Technology. McGraw-Hill, New York, p 99-279, 1982

[14] Ehrler F. Spontane Kondensation, VDI-Warmeatlas, VDI-Verlag, Auflage 1988

[15] G.L. Hubbard, V.E. Denny, and A.F. Mills, Int J. "Heat Mass Transfer". 18. 1975.

[16] Peeters Paul. Nucleation and condensation in Gas-Vapour mixtures of Alkanes and water. CIP- Data Library Technishe Universiteit, Eindhoven 2002.

[17] Nasrifar Kh, Bolland O. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU). 2006.

[18] The Maxwell distribution. University of Texas. Tomado de: <u>http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/lectures/node72.html</u> Visto: Agosto 2015

[19] Mathies K, Theil F. A semigroup approach to the justification of kinetic theory. Siam Journal on mathematical analysis. Vol 44. Pág 4345-4379. 2012.