



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE INGENIERÍA

**“PREDICCIÓN DE ENVOLVENTES DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS
BAJO LA PRESENCIA DE INHIBIDORES QUÍMICOS Y NATURALES.”**

TESIS

Que para obtener el grado de:
INGENIERO PETROLERO

PRESENTA:

VERONICA ACEVEDO ALVAREZ

Director:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

Ciudad Universitaria, México, D.F., 2010

INDICE

Lista de figuras	i
Lista de tablas	ii
Nomenclatura	iii
Resumen	iv
Introducción	
Capítulo I Antecedentes	
1.1 Petróleo	4
1.2 Clasificación de los hidrocarburos	6
1.3 Causas de la precipitación de parafinas	9
1.4 Condiciones que favorecen la acumulación de parafina después de la precipitación	9
1.5 Técnicas convencionales para prevenir y/o remover la depositación de parafina	14
1.6 Técnicas no convencionales para prevenir la depositación	15
1.7 Envolverte de precipitación de parafina	20
1.8 Inhibidores de parafina	22
Capítulo II Revisión del Estado del Arte	
2.1 Termodinámica de la precipitación de parafinas	28
2.2 Modelos de solución sólida	32
2.3 Modelo de múltiples fases sólidas	34
2.4 Eficiencia de los inhibidores de parafina	38
Capítulo III Modelo Propuesto	
3.1 Modelo de múltiples fases sólidas	43
3.2 Correlaciones para el cálculo de propiedades de Fracciones de sólidos puros	46
Capítulo IV Descripción del caso de estudio	
4.1 Envolvertes de fase	49
4.2 Fraccionamiento del Pseudocomponente	54
4.3 Distribución gamma	55
4.4 Envolvertes de precipitación de parafinas	61
Capítulo V Análisis y discusión de resultados	
5.1 Composición del inhibidor	64
5.2 Análisis de los pozos estudiados	65

Conclusiones

69

Bibliografía

71

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la fuente principal de energía en la sociedad, pero es un recurso no renovable y la mayoría de los yacimientos en el mundo se encuentran en su etapa madura, por lo que se requiere una mayor investigación y aplicación de nuevas tecnologías para una mejor explotación, producción y tratamiento, esto con el fin de obtener un máximo aprovechamiento del mismo. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que se presentan en diferentes estados de agregación, gas, líquido y sólido. La fracción sólida de los hidrocarburos está constituida por resinas y muchos otros compuestos que aún no han sido lo suficientemente caracterizados, son muy sensibles a los cambios de presión y temperatura, afectando su estado de agregación y solubilidad. La parafina se disuelve con los componentes más ligeros del petróleo. Cuando la temperatura del petróleo cae, la solubilidad de las fracciones pesadas disminuye y comienzan a precipitar en forma de pequeños cristales sólidos. Si la temperatura disminuye aún más, la cantidad de sólidos precipitados se incrementará de manera importante y al encontrar una superficie donde puedan adherirse como en equipos e instalaciones de producción y recolección de hidrocarburos, va a dar comienzo a la depositación y esto provoca la reducción en la producción hasta el cierre del pozo. Las pérdidas económicas debido a la precipitación de la parafina en la explotación y transporte de hidrocarburos, es de millones de dólares al año. Actualmente, ya se tiene un mayor conocimiento de su problemática pero no existe un método universal para atacar este problema pues cada pozo es diferente y lo que resultó ser bueno para uno puede ser muy dañino para otro aunque sea el mismo yacimiento.

El objetivo de este trabajo es que al emplear un modelo termodinámico para calcular el equilibrio de fases sólido-líquido-vapor al agregar una mezcla de hidrocarburos ligeros (tolueno, benceno, etc.) actúen como posibles diluyentes de parafinas en estado sólido (inhibidores naturales). Se propone comparar las envolventes de precipitación de parafina, las cuales indican a qué temperatura comienza el fenómeno de la precipitación; primero se realizará sin algún hidrocarburo ligero extra y posteriormente con la adición de una mezcla de diferentes hidrocarburos ligeros. De igual manera para productos químicos. La envolvente de precipitación es una herramienta muy útil, pues se puede predecir cuándo se presentará el problema y con ello poder tomar las medidas necesarias y dar el tratamiento adecuado.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo se dividirá de la siguiente forma. En el Capítulo I se definirá qué es el petróleo, qué es una parafina, sus principales características, los problemas que causa en la industria petrolera. Así mismo, se discutirán los métodos existentes para su manejo y control en el pozo.

En el Capítulo II se analizará el estado del arte existente sobre los modelos matemáticos que definen el comportamiento de equilibrio de fase de la parafina, así como la evolución que se ha tenido en los modelos. En trabajos anteriores lo que se buscaba era determinar las causas que provocaban la precipitación de parafina presente en el sistema de producción, ahora es saber cómo modelar el fenómeno de la precipitación.

En el Capítulo III se presentará de manera detallada el modelo matemático que se utilizó para obtener las curvas de precipitación de la parafina.

En el Capítulo IV se describirán las características de los tres diferentes aceites pertenecientes a los campos bajo estudio para posteriormente comparar las curvas de parafina.

Finalmente, en el Capítulo V se muestra el análisis de resultados, es decir comprobar si la curva de precipitación de parafina muestra algún cambio y discutir si se logró el objetivo deseado.

Lavoisier, en 1789, hizo notar que los compuestos de origen vegetal o animal contenían carbono. La división de la Química en Inorgánica y Orgánica tiene sus orígenes en circunstancias histórica (Flores, 2000).

En 1807, Berzelius fue el primero en describir a las sustancias derivadas de los materiales vivos como compuestos orgánicos, es decir, compuestos que derivan de sistemas organizados. Berzelius y otros químicos de su tiempo supusieron que los compuestos orgánicos contenían una fuerza vital, proporcionada por células vivas, indispensable para sintetizarlos y que los diferenciaba de las sustancias inorgánicas que carecían de dicha fuerza (Flores, 2000).

En 1828, Wohler descubrió que la evaporación de una solución acuosa de una sal inorgánica, cianato de amonio, daba por resultado la producción de urea, que era idéntica al producto obtenido de seres vivos. Esta fue la síntesis de un compuesto típicamente orgánico a partir de uno inorgánico, sin la intervención de un ser vivo. El concepto de fuerza vital se abandonó y dejó de ser válido el hecho de que los compuestos orgánicos sólo podían provenir de seres vivos. Sin embargo, como en general existen grandes diferencias entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos, el término Química Orgánica se ha mantenido y ha pasado a ser sinónimo de la Química de los compuestos que contienen carbono, junto con hidrógeno y otros elementos como el azufre y el nitrógeno.

A continuación se enlistan las principales diferencias existentes entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos.

Tabla 1.1 Principales diferencias entre compuestos orgánicos e inorgánico (Flores, 2000).

Compuestos orgánicos	Compuestos inorgánicos
1. Contienen carbono, casi siempre hidrógeno y con frecuencia oxígeno, nitrógeno, azufre, halógenos y fósforo.	1. Están constituidos por combinaciones entre los elementos del sistema periódico.
2. El número de compuestos que contienen carbono es mucho mayor que el de los compuestos que no lo contienen.	2. El número de compuestos es mucho menor que el de los compuestos orgánicos.
3. El enlace más frecuente es el covalente.	3. El enlace más frecuente es el iónico.
4. Los átomos de carbono tienen capacidad de combinarse entre sí por enlace covalente, formando largas cadenas, propiedad llamada concatenación.	4. No presentan concatenación.
5. Presentan isomería; es decir una fórmula molecular puede referirse a dos o más compuestos.	5. No presentan isomería.
6. La mayoría son combustibles.	6. Por lo general no arden.
7. Se descomponen fácilmente.	7. Resisten temperaturas elevadas.
8. Son gases, líquidos o sólidos de bajos puntos de fusión.	8. Por lo general, son sólidos de puntos de fusión elevados.
9. Generalmente son solubles en disolventes orgánicos, como éter, alcohol, benceno, cloroformo.	9. Generalmente son solubles en agua.
10. Pocas soluciones de sus compuestos se ionizan y conducen la corriente eléctrica.	10. En solución, la mayoría se ioniza y conducen la corriente eléctrica.
11. Las reacciones son lentas y rara vez cuantitativas.	11. Reaccionan, casi siempre, rápida y cuantitativamente.

1.1 PETRÓLEO

La palabra petróleo proviene del latín petroleus (petra=piedra y óleum=aceite). El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y en menor proporción por compuestos inorgánicos como el azufre y el nitrógeno, que se encuentra en los espacios porosos de la roca. La composición elemental, aproximada, del petróleo, es de 84 a 87 % de carbono, alrededor de 11 a 14 % de hidrógeno, con más o menos de 0 a 2,5 % de azufre y de 0 a 0,2 % de nitrógeno, como se muestra en la figura 1.1. Estos últimos elementos, junto con oxígeno y algunos

metales (como vanadio, níquel, sodio, arsénico y otros) son considerados como impurezas en el crudo (Javier,2009).

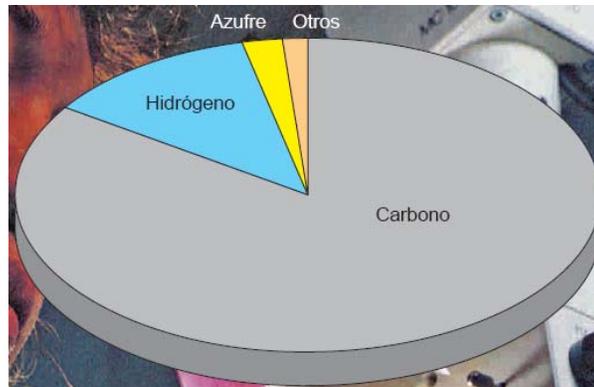


Figura. 1 .1 Composición del petróleo

El petróleo tiene características físicas notables entre las cuales se pueden mencionar las siguientes (Javier, 2009):

Color: En cuanto mayor es el peso molecular en los hidrocarburos sólidos (mayor número de carbonos), más oscuro es el petróleo. Los colores que comúnmente se presentan varían de amarillo a café rojizo o verde y de café oscuro a negro.

Olor: Esta característica depende de los compuestos químicos que predominan en el petróleo, como por ejemplo: si el olor es a gasolina, indica que hay abundancia de parafinas. Si el olor es agradable, se debe a la presencia de mayor cantidad de aromáticos. Si el olor es a azufre, lo ocasiona el alto contenido de azufre y nitrógeno.

Peso específico: Es el peso de la unidad de volumen de una sustancia.

Densidad: Es la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. En la industria petrolera se han adoptado los $^{\circ}API$ (American Petroleum Institute) como la densidad para diferenciar los tipos de petróleo y su escala es arbitraria conforme a la siguiente relación.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5$$

Donde:

γ : gravedad específica [-]

Según los $^{\circ}API$ el petróleo se puede clasificar en:

Tabla 1.2 Clasificación del petróleo según sus $^{\circ}API$

Clasificación	$^{\circ}API$
Condensado	≥ 40
Liviano	30-39.9
Mediano	22-29.9
Pesado	10-21.9
Extrapesado	≤ 10

Viscosidad: Es la propiedad que determina la capacidad de flujo de un fluido, cuando se somete a la acción de una fuerza se produce una deformación de dicho fluido, pero no toda la fuerza es aplicada al fluido; una parte se transforma en energía calorífica debido a la fricción.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS

Los compuestos orgánicos que contienen carbono e hidrógeno, se conocen como hidrocarburos. En base a su estructura, se dividen en dos grupos principales: alifáticos y aromáticos como se muestra en la figura 1.2

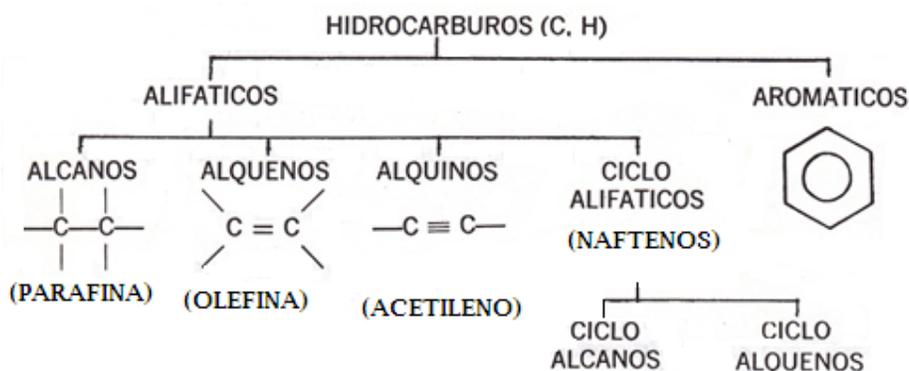
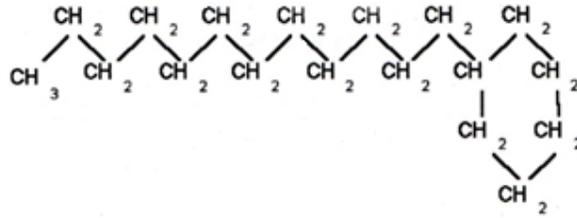


Figura 1.2 Clasificación de los Hidrocarburos

Los hidrocarburos están formados por una estructura de cadenas de carbono a las cuales se unen los átomos de hidrogeno exclusivamente, la estructura total es compleja y de acuerdo al arreglo estructural de los átomos de carbono en la molécula, se pueden clasificar en (Javier,2009):

- Cadena abierta o lineal. Es una cadena de átomos de carbono unidos entre sí con enlaces sencillos, dobles o triples.
- Cadena cerrada o cíclica (anillo). Conforme al tipo de enlace entre los átomos de carbono en la molécula, pueden ser.
 - Saturados o de enlace sencillo
 - No saturados o de enlace múltiple

Como se mencionó, el petróleo está constituido fundamentalmente por unamezcla de hidrocarburos. Por ello, dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los mismos, presentarán diferentes propiedades que determina su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes. Cada yacimiento de petróleo está constituido por una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, formados por la asociación de átomos de carbono e hidrógeno, esta mezcla puede tener cantidades variables de



c) Naftenos

1.3 CAUSAS DE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

Temperatura

Debido a que la temperatura del aceite cambia considerablemente durante su producción y su transporte, es muy importante conocer los efectos de dicho cambio en la solubilidad de la parafina en el aceite.

Respecto a la temperatura del aceite crudo se pueden presentar tres diferentes situaciones de precipitación de parafinas.

Si la temperatura del aceite y de la tubería son mayores que la temperatura de punto de nube, no es posible la precipitación (la temperatura del punto de nube del aceite crudo, es aquella a la que se inicia la generación de cristales de parafina).

Si la temperatura del aceite es mayor que la temperatura del punto de nube, pero la temperatura de la tubería es menor a la temperatura del punto de nube, la precipitación será ligera por lo que los cristales van a ser llevados con el flujo.

Si la temperatura del crudo y la temperatura de la tubería son menores que la temperatura del punto de nube, se va a presentar la precipitación y puede presentarse una depositación severa.

En la figura 1.4 (Marrufet, 1998) se muestra la influencia de la temperatura en el porcentaje del volumen de parafina precipitada, como función del incremento del peso molecular de la fracción C₇₊.

El círculo rojo en la curva indica la transición de un estado de equilibrio sólido-líquido-vapor de la mezcla, a un estado de equilibrio líquido-sólido. Se puede observar por ejemplo, que a 100 °F para esta curva con peso molecular de 305, y a una presión de 2,000 psi, prácticamente no hay precipitación de parafina debido al equilibrio entre las tres fases, mientras que en el intervalo comprendido entre las curvas cuyo peso molecular fluctúa entre 237 a 278, se observa mayor volumen de precipitación a una temperatura considerada.

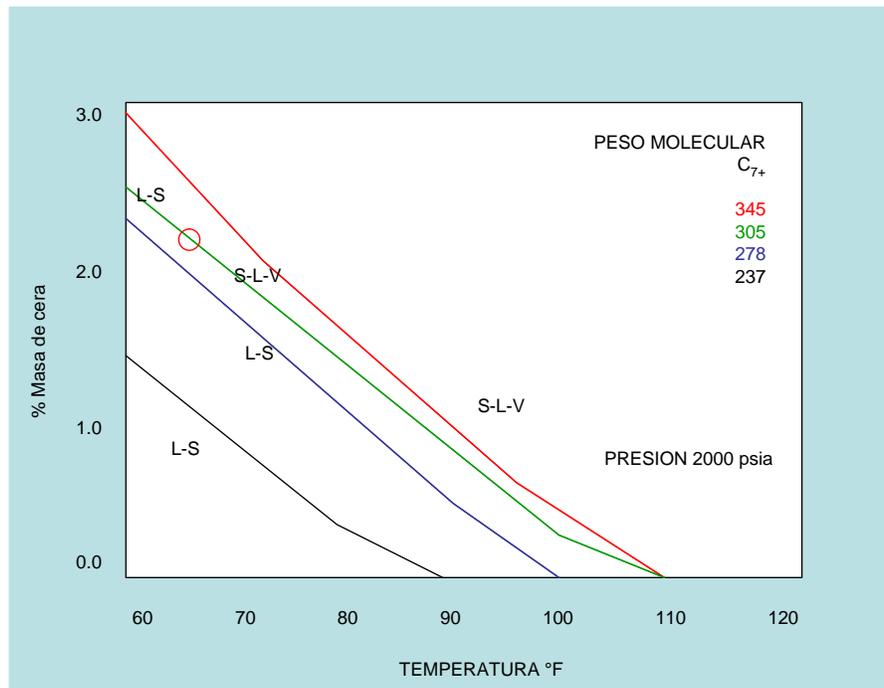


Figura 1.4 Influencia de la temperatura de la mezcla en la precipitación de parafinas.

Evaporación de los componentes ligeros o volátiles (Solubilidad)

Para que exista una solución en equilibrio, es necesario un balance en la proporción solvente-soluto. En los pozos petroleros, cuando el aceite fluye de la formación al pozo, hay una pérdida continua de los componentes ligeros del aceite debido a cambios de presión y temperatura (Betancourt, 1998).

Esto se debe a dos causas:

1. Por la reducción del volumen del aceite, resultando una menor cantidad de solvente que el necesario para disolver la misma cantidad de parafina (soluto).
2. Por disminuir la solubilidad de la parafina en el aceite, ya que ésta es más soluble en los componentes más ligeros del aceite que en los más pesados.

Con lo anterior se puede decir que la pérdida de los componentes volátiles es un factor que genera la separación de las parafinas del aceite, bajo ciertas condiciones, como es el caso del bombeo neumático, un factor para la

precipitación de parafina, éste removerá una gran cantidad de componentes volátiles del aceite que permanece en la formación, resultando la cristalización de la parafina del aceite que queda en la misma.

En la figura 1.5, (Marrufet, 1998) muestra el efecto que tiene la relación de solubilidad gas-aceite, R_s , en la precipitación de parafina para una mezcla de hidrocarburos considerando pesos moleculares diferentes. Si el peso molecular es mayor, la solubilidad disminuye y como se mencionó anteriormente, la mayor depositación ocurre después de llegar a la presión de saturación, debido a que la solubilidad de la parafina decrece conforme se libera gas, los cristales comienzan a unirse y dejan de viajar libres en el flujo.

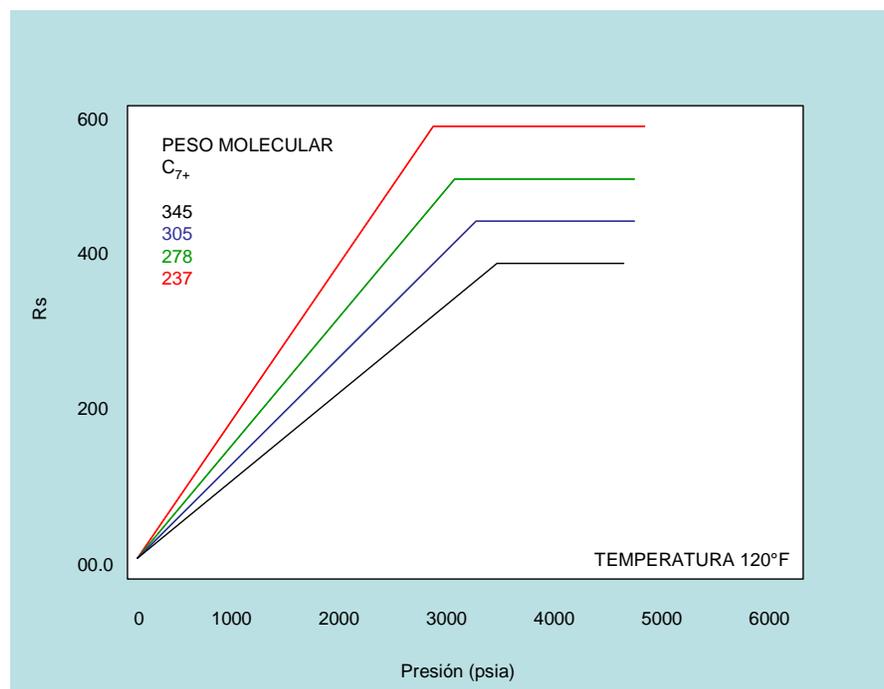


Figura 1.5 Efecto de la relación de solubilidad en la precipitación de parafinas.

Agua

El agua se considera más como un factor preventivo para la precipitación de parafinas que como un factor determinante en la solubilidad de las mismas, ya que es prácticamente insoluble en la parafina y en el aceite (Betancourt, 1998).

Se considera que el agua es un factor preventivo importante en la depositación de la parafina, porque se ha observado que en un pozo productor de aceite donde se han encontrado problemas considerables de este tipo, es común que el problema disminuya o se elimine prácticamente cuando el pozo comienza a tener una producción considerable de agua. Esto se debe a que el agua tiene

aproximadamente el doble del calor específico del aceite, y por lo tanto contiene suficiente calor para prevenir el enfriamiento del agua y del aceite a un punto donde una cantidad apreciable de parafina puede separarse de la solución. Adicionalmente proporciona un volumen extra de líquidos y aumenta la velocidad de flujo del aceite a través de la tubería de producción, además disminuye la posibilidad de que los cristales se adhieran a las paredes de la misma (Betancourt,1998).

Presión

La figura 1.6, (Marrufet, 1998) muestra la influencia de la presión. Como se puede observar, a una temperatura fija, por ejemplo de 90 °F, se tiene una disminución de las fracciones pesadas al incrementar el valor de la presión con el porcentaje en el volumen de parafina precipitada. Se puede concluir que habrá menor cantidad de parafina precipitada en la zona cercana a la presión de saturación, en este caso a 3,000 psia. A menor presión, la liberación del gas en solución coadyuva al rompimiento del equilibrio de la fase sólida en la mezcla.

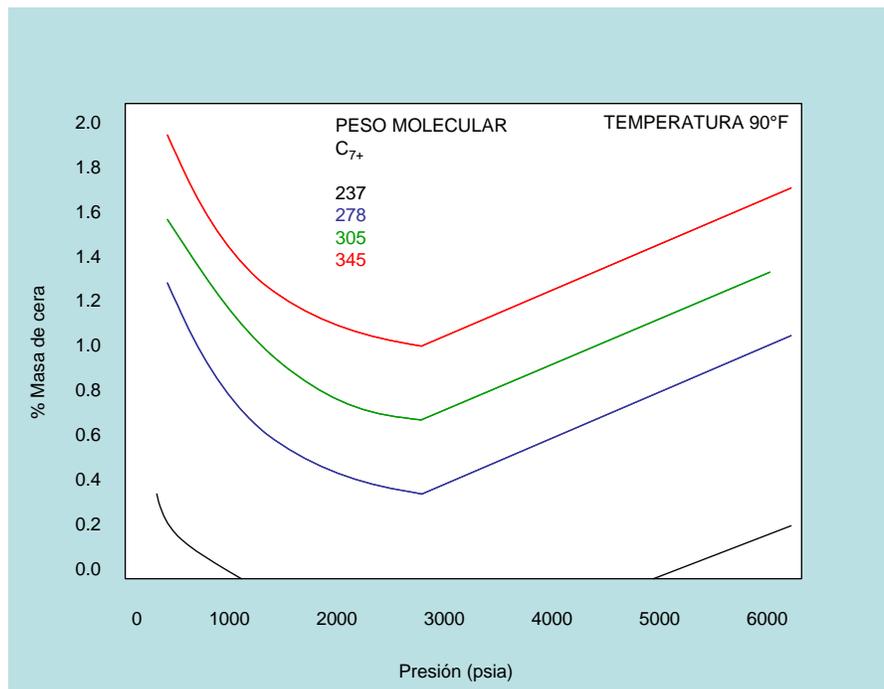


Figura 1.6 Influencia de la presión en la precipitación de parafina

Componentes orgánicos (asfalteno, resinas)

La proporción de enfriamiento tiene efecto sobre el tamaño de las partículas, además de que otras sustancias presentes en el aceite como el material asfáltico, gomas y resinas evitan el crecimiento de los cristales de parafina. Experimentalmente se ha demostrado que si el aceite es agitado o si no es enfriado lo suficiente para que se pueda excluir parafina que se solidifique, los pequeños cristales de parafina forman una red entrelazada que sostiene a los componentes líquidos, por lo que se alcanza una temperatura relativamente estable. Lo anterior ocasiona que el aceite no fluya cuando el recipiente que contiene la solución es inclinada en posición horizontal. A esta temperatura se le conoce como temperatura de punto de fusión. Si el aceite es agitado durante el enfriamiento o después de alcanzar el punto de fusión, este aceite se convertirá nuevamente en líquido, sólo que muy viscoso, debido a la presencia de cristales de parafina que se encuentran en suspensión (Betancourt,1998).

El aceite aumenta rápidamente su viscosidad a la temperatura en que la parafina comienza a depositarse. Al calentar el aceite a temperatura por encima de su temperatura de punto de fusión, de tal manera que toda la parafina, material asfáltico, goma y resina sean completamente solubles en éste, la temperatura generalmente es inferior al punto de fusión.

Arena fina y sedimento

Ni la arena fina ni el sedimento afectan la cantidad de precipitación de parafina forman incrustaciones inorgánicas de gran adherencia y que también obstruye las tuberías, donde los granos de parafina se adhieren formando granos mayores, ocasionando que se separen más rápidamente del aceite. Se han encontrado que en algunos pozos los depósitos de las parafinas consisten en un 50% y en ocasiones de hasta el 70% de arena fina o sedimento (Betancourt,1998).

1.4 CONDICIONES QUE FAVORECEN LA ACUMULACIÓN DE LA PARAFINA DESPUÉS DE LA PRECIPITACIÓN

Como ya se mencionó la parafina puede precipitarse en el aceite debido a ciertas condiciones. Sin embargo la depositación será sobre la arena, tubería, varillas u otro objeto de los pozos. Los problemas de depositación serán mínimos o no existirán cuando la parafina permanezca disuelta en el aceite o cuando se trata de aceite ligero, ésta problemática se presenta cuando el aceite es de tipo pesado.

Otra posible causa de depositación es que en pozos fluyentes, con excesivas cantidades de gas, el aceite se presenta como una neblina o como pequeñas gotas de aceite suspendidas en el gas, por lo que la tubería es revestida con una película de aceite solamente y si la superficie contiene cristales de parafina, éstas regularmente se adhieren firmemente a la tubería.

En donde la tubería o superficie sea más fría que el aceite, la parafina del aceite que esté en contacto con la superficie se precipita de la solución y se adherirá a la misma dependiendo de la velocidad del aceite, se tendrá una mayor o menor cantidad de parafinas depositadas. Generalmente, cuando hay precipitación de parafinas sobre una superficie fría donde el aceite está en movimiento, este movimiento en la tubería no es turbulento sino cercano al flujo laminar. Bajo condiciones de flujo laminar, el movimiento de la película de aceite adyacente a la tubería es relativamente lento, por lo que la parafina se precipita y tiene la facilidad de adherirse firmemente a ésta. Un proceso inverso ocurre cuando el flujo es turbulento, es decir cuando el movimiento del aceite en contacto con la tubería es rápido y la parafina raramente se adhiere a la tubería.

Como se mencionó anteriormente, los pequeños cristales de parafina que son precipitados, presentan una atracción entre ellos y tienden a juntarse y formar partículas granulares y largas. Esto es acelerado por la agitación del aceite. El tamaño y la cantidad de partículas depende sobre todo del número de cristales presentes y el tiempo de agitación (Betancourt,1998).

1.5 TECNICAS CONVENCIONALES PARA PREVENIR Y/O REMOVER LA DEPOSITACIÓN

La forma más lógica para evitar la depositación es evitar la precipitación por lo que se tiene que atacar el problema no la consecuencia. La precipitación puede llevarse a cabo en el yacimiento, en la tubería de producción, en la línea de escurrimiento y en las instalaciones superficiales de separación y almacenamiento. Además causa problemas tanto en pozos fluyentes como en aquellos productores por algún sistema artificial de producción. Los problemas de precipitación de parafina son esencialmente dinámicos y el programa de desparafinación que ocurre cuando ya se tiene el problema del depósito puede realizarse mediante diversas técnicas de remoción. Algunos pozos presentan problemas de taponamiento en la sarta de producción y líneas de conducción simultáneamente, otros solo en las líneas de conducción y en muchos pozos la severidad cambia a lo largo de la vida productiva del mismo. Una oportunidad que se presenta es en la perforación de pozos nuevos, en los cuales es necesario predecir dónde y cuándo se producirá la deposición de parafina con el fin de diseñar un programa de tratamiento preventivo (Cortez, 2005).

Los cambios de temperatura y/o presión que se dan de manera gradual ó súbita pueden afectar el comportamiento del equilibrio termodinámico de la mezcla con la consecuente posibilidad de precipitación de parafina. Estos puntos se tienen identificados y deben de analizarse uno a uno como parte del sistema integral de producción; este es el caso de la zona de los disparos, tubería de producción, estrangulador (para pozos fluyentes), válvulas de bombeo neumático (para pozos no fluyentes) y puntos donde las líneas de escurrimiento atraviesan regiones de temperatura baja (pantanos, arroyos, ríos). En la figura 1.7 se presenta los lugares donde presentan cambios drásticos de temperatura, en el sistema integral de producción.

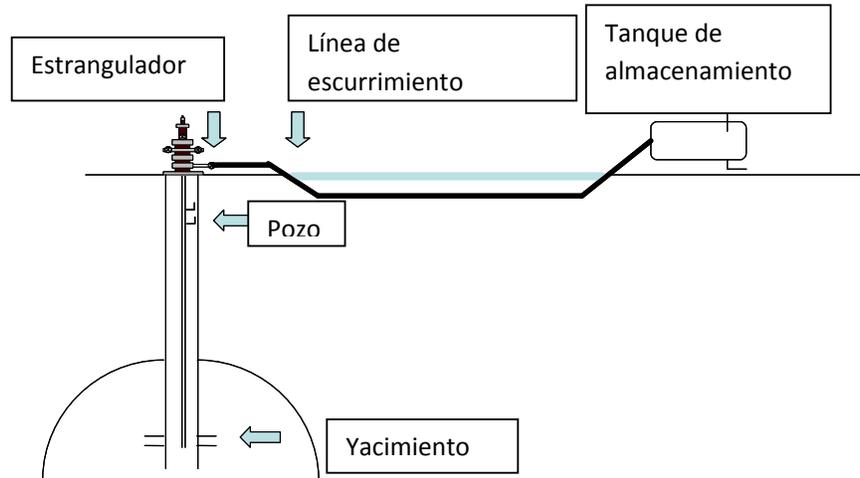


Figura 1.7 Puntos de cambio súbito de temperatura en el sistema yacimiento-pozo-instalaciones superficiales.

En el yacimiento, especialmente cuando éste pertenece a un campo en desarrollo, la depositación puede presentarse en la cara misma de la formación. Esto parece difícil porque la temperatura de la formación generalmente es mayor a la temperatura del punto de nube. Sin embargo la caída de presión en la vecindad del pozo, puede ser de tal magnitud que provoque la expansión y liberación de burbujas de gas las cuales proporcionan un buen centro de nucleación para la aglutinación de los cristales de parafina.

Esta situación aunada a la disminución de temperatura provocada por la expansión súbita del gas, favorece la cristalización y aglutinación de cristales y la posible formación de una capa cerosa en la cara de la formación. Por otro lado, debe tenerse presente que debido a la velocidad de los fluidos en esa zona, se establece un esfuerzo cortante sobre el depósito, que tiende a retirarlo en la corriente de hidrocarburos. Si la fuerza de adhesión del depósito sobre la cara de la formación es mayor a la resultante del esfuerzo cortante que actúa sobre éste, el depósito permanecerá adherido sin que crezca debido al efecto del esfuerzo cortante.

La depositación de la parafina en la cara de la formación reduce la permeabilidad de ésta y por lo tanto su capacidad de aportación. De esta manera el gasto que la formación aporta es menor al que pudiera ser si la depositación no se hubiera llevado a cabo.

La tubería de producción, por sus características y constantes cambios en las condiciones de flujo a través de ella, es un lugar muy favorable a la depositación de parafina. La depositación de parafina en la tubería de producción origina múltiples problemas: como la reducción del área efectiva al

flujo, aumento en la caída de presión por efectos de fricción y contrapresión excesiva hacia la formación. Esto se traduce en una disminución de la producción y reducción de la presión de los fluidos en la cabeza del pozo.

En la línea de escurrimiento los problemas ocasionados por los depósitos de parafina, son similares a los que presentan en la tubería de producción. Adicionalmente si el medio ambiente es frío, es necesario instalar estaciones de bombeo a corta distancia una de otra.

Esta medida es necesaria ya que los crudos con alto contenido de parafina tienden a desarrollar geles cuando no están en movimiento y además la viscosidad se ve incrementada sustancialmente por la baja temperatura. En ocasiones la magnitud de la depositación llega a ser tal que la línea queda totalmente obstruida haciendo necesario reemplazar los tramos de la tubería tapados y diferir la producción.

En las baterías de separación, la parafina puede depositarse, obstruyendo válvulas, tuberías de entrada y salida a los separadores y deshidratadores, entorpeciendo la acción de estos dispositivos. En el tanque de almacenamiento la parafina ocupa un volumen destinado al aceite, taponando las tuberías de descarga y llenado y en ocasiones la depositación es de tal magnitud que es necesario dar mantenimiento al tanque interrumpiendo la operación.

Uno de los principales factores que favorecen la aglutinación y depositación de los cristales de parafina, es la existencia de un gradiente de temperatura entre la tubería de producción y el aceite. Si el pozo está produciendo mediante bombeo mecánico, la temperatura del gas de inyección es menor a la de la tubería de producción, enfría a ésta y ocasiona la depositación (Pérez,2006).

En el bombeo mecánico el área de contacto es mayor, ya que el área interior de la tubería de producción se suma al área exterior de las varillas de succión. Debido a que este sistema es empleado en la producción de aceites crudos pesados y en el manejo de bajos gastos, es de esperarse que la velocidad de flujo dentro de la tubería de producción no sea grande y que el efecto cortante del flujo sobre el depósito sea pequeño. Bajo estas condiciones la depositación de parafina se lleva a cabo provocando reducción del área de flujo, aumento en el peso de la sarta de varillas, mayor consumo de potencia y menor producción.

Se considera que los ejemplos anteriores son suficientes para comprender que la depositación de parafina, cualquiera que sea el lugar donde se presente, siempre entorpece la producción de aceite y hace necesaria la aplicación de alguna técnica o método de control.

Los principales métodos para combatir los problemas de parafinas son los siguientes métodos (Bikram,2001):

- a) Mecánicos
- b) Térmicos
- c) Químicos

Sin embargo en ocasiones se emplean combinaciones de éstos. La selección de uno u otro para la remoción de un depósito en particular depende de las características de éste y del lugar donde se encuentre.

En la tabla 1.3 donde muestra los principales métodos para combatir los problemas de parafina utilizados comúnmente.

Tabla 1.3 Principales métodos para tratar los problemas de parafina (Bikram,2001)

Método	Tipo	Procedimiento	Uso	Desventajas
Mecánico	Correctivo	Consiste en la introducción de diablos y raspadores que impulsados por la corriente del aceite recorren la tubería y retirando el depósito.	Es recomendable si la dureza y la cantidad del depósito es grande y su remoción sólo es posible mediante el raspado físico.	No evitan el problema. Son tardados, dañan la tubería y requieren sacar de operación el equipo (tanques, separadores).
Térmico	Preventivo/ correctivo	Consiste en la elevación de la temperatura por medio de la inyección de fluidos como: aceite, agua o vapor caliente dentro de la instalación. El calentamiento puede ser externo a la instalación.	Se recomienda cuando el depósito es ligero a moderado.	Dañan la tubería. Sino se realizan las pruebas de laboratorio pertinentes puede causar daño a la formación.
Químico	Preventivo/ correctivo	Consiste en introducir un fluido con agentes químicos que pueden ser de 3 tipos: modificadores de cristales, tensoactivos y dispersantes. Tienen la ventaja que pueden ir acompañados de otros químicos que evitan otros problemas.	Se utiliza los inhibidores de cristales para retardar el tiempo de aparición de éstos, mientras que los otros dos métodos ayudan a mantener los cristales en el flujo del aceite.	Son caros pues se requiere grandes cantidades. Solo realizan una función por lo que se deben de agregar varios tipos. Si no se hacen pruebas de laboratorio pueden empeorar el problema.

Considerando la existencia de un depósito en la cara de la formación, el método empleado es una combinación de los métodos térmicos y químicos.

Esto es, se inyectan soluciones a alta temperatura de manera que lleguen hasta el depósito y lo suavizan para que éste sea retirado por la corriente de hidrocarburos provenientes de la formación.

Si el depósito se encontrara en la tubería de producción puede emplearse cualquiera de los tres métodos o la combinación de éstos. El método mecánico consiste básicamente en el raspado físico de la tubería empleando herramientas llamadas cucharas. Estas herramientas son sostenidas por línea de acero desde la superficie y aplicando un movimiento de vaivén se logra raspar a la tubería y remover el depósito. La aplicación de métodos térmicos consiste en la inyección de fluidos (aceite, agua o vapor) a alta temperatura, por el espacio anular adicionando un solvente.

Es necesario aclarar que un agente químico puede ser sumamente efectivo en ciertos crudos, mientras que en otros no. La razón de este comportamiento es la interacción entre las fracciones pesadas del crudo y los componentes activos del agente. Como la cantidad y tipo de dichas fracciones varía de un crudo a otro, incluso para aquellos provenientes de un mismo campo, la eficiencia del agente químico depende de la composición del aceite.

Continuando con la suposición de que el depósito se encuentra en la tubería de producción, el tratamiento del depósito requiere de la inyección de fluidos a alta temperatura a través de una válvula de circulación colocada debajo del punto donde se inicia la depositación, garantizando su remoción. De aquí la necesidad de conocer el punto o profundidad donde se inicia la depositación.

Si el depósito se encuentra en la tubería superficial, la forma de removerlo es relativamente más sencilla, comparada con la manera en que se debe proceder en el caso de una depositación en el pozo.

Numerosos métodos y técnicas han sido empleados en la remoción del depósito en líneas e instalaciones superficiales. Los métodos mecánicos consisten en la introducción de diablos y raspadores que impulsados por la misma corriente de aceite, recorren la tubería y retiran el depósito.

La depositación de parafina durante el transporte y almacenamiento del petróleo, es un problema de grandes repercusiones económicas. Una gran variedad de tratamientos y métodos de control han sido empleados. Básicamente se distinguen dos tipos: los métodos correctivos y los métodos preventivos. La experiencia ha demostrado que hasta donde sea posible, es preferible el empleo de los métodos preventivos.

1.6 TÉCNICAS NO CONVENCIONALES PARA PREVENIR LA DEPOSITACIÓN

Las nuevas tecnologías para el control de parafina; se consideran de esta manera debido a que funcionan diferente a las técnicas convencionales (mecánico, térmico, químico), pero el objetivo es el mismo; es decir prevenir o remover la parafina. Las nuevas tecnologías son la magnética, microbiológica, ultrasónica, electromagnética y recubrimiento térmico. En la tabla 1.4 se describen brevemente.

Tabla 1.4 Métodos no convencionales para prevenir problemas de parafina

Método	Función	Desventajas
Magnético	Consiste en modificar la orientación del polo magnético de las moléculas debilitando la fuerza de dispersión durante el proceso de cristalización con lo que se inhibe su crecimiento y aglomeración.	El diseño es específico para cada pozo, se debe saber el lugar específico colocarlos.
Microbiológico	Esta basado en la introducción de microorganismos con la habilidad para degradar las parafinas de alto peso molecular durante su metabolismo.	Es muy caro, la temperatura no debe de exceder a los 125 C, el ph debe ser mayor a 3, el contenido de cloruro debe ser menor al 15%, una presión menor de 3500 psi.
Recubrimientos térmicos	Su objetivo es el mantener la temperatura del fluido por encima del punto nube, por medio de materiales aislantes. Es ideal para tuberías costa fuera.	Se necesita un caudal de producción mínimo, un elevado costo en comparación con otros métodos, limitación del espesor máximo.

En las figuras 1.8 a), b) y c) se muestran algunos ejemplos de recubrimientos y de la variedad de colocación interna o externa. En la figura a) es un de forma interna, mientras que en la figura b) es de forma externa.



Figura 1.8 a) Revestimiento en tubería



b) Revestimiento



c) Revestimiento en línea de conducción

En la tabla 1.5 se muestran algunos de los componentes de los recubrimientos y la función que tienen.

Tabla 1.5 Componentes de los recubrimientos.

CAPA	APLICACIÓN	FUNCIÓN
Resina epoxi	80-1220 μm	Buena adherencia, excelentes propiedades interfasiales.
Adhesivo copolímero	250-400 μm	Soporta la tensión del revestimiento.
Espuma de polipropileno	18.5 mm 0.7-0.72 gr/cm^3	Aislamiento térmico, resistente a la presión.
Polipropileno sólido		Resistencia a la abrasión, envejecimiento térmico estable, resistente a la absorción de agua.

1.7 ENVOLVENTE DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINA

El comportamiento termodinámico del aceite, se puede determinar mediante el diagrama de fase de precipitación de parafina, el cual se conoce como Envolverte de Precipitación de Parafina.

El comportamiento de la parafina es diferente al comportamiento convencional de un diagrama de fase PVT, pero se puede decir que la manera de construir la envolvente es un proceso similar al que se lleva a cabo para construir la envolvente de fases de un aceite.

La precipitación de la parafina en el aceite es considerado un fenómeno termodinámico de saturación molecular. Las moléculas de parafina están inicialmente disueltas en un estado molecular caótico en el fluido. En algún estado termodinámico, el fluido llega a saturarse con moléculas de parafina, las cuales comienzan a precipitarse. Este estado termodinámico es llamado el inicio de la precipitación. Esto es similar al punto de rocío o condensación, excepto que en la precipitación de la parafina el sólido se precipita en un líquido, mientras que en la condensación un líquido se satura de vapor (Betancourt,1998).

La precipitación de la parafina depende principalmente de la temperatura y de la composición del fluido. La presión tiene un efecto pequeño en la precipitación de la parafina. La precipitación de la parafina se presenta cuando cambian las condiciones termodinámicas del sistema; por tal razón se debe construir un diagrama para saber a qué condiciones de presión y temperatura la parafina se precipitará. A esta curva se le da el nombre de Envolverte de Precipitación de Parafina; el límite superior de la envolvente tiene usualmente una pendiente positiva, pero también puede tener la pendiente negativa.

En la figura 1.9 se muestra la intersección del límite de la envolvente con la línea de puntos de burbuja; el cual se espera que sea siempre a la izquierda del punto de inicio de la cristalización de la parafina (punto de nube). El límite inferior de la envolvente es principalmente función de la composición del aceite, es decir, de los componentes intermedios y ligeros (Betancourt,1998).

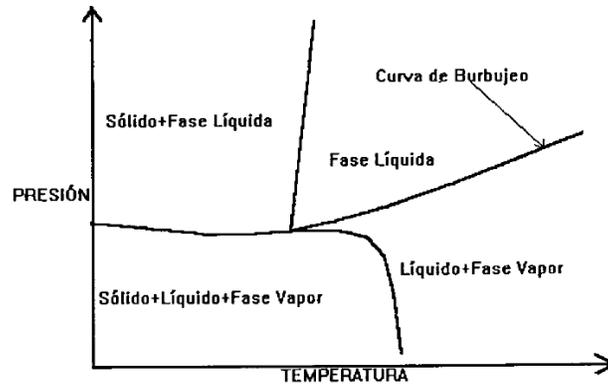


Figura 1.9 Envolvente de la precipitación de parafina

La experiencia muestra que la precipitación de la parafina ocurre a bajas temperaturas. Esto significa que la energía cinética de las moléculas pesadas tiene un papel importante en la cristalización de las parafinas.

El concepto de la envolvente de la precipitación fue introducido por Leontaritis (Betancourt, 1998) y representa una herramienta de gran importancia para predecir el comportamiento de la precipitación de parafina en el petróleo.

De acuerdo a Leontaritis, el comportamiento experimental de un aceite cae en la curva de la Envolvente de Precipitación de Parafina.

1.8 INHIBIDORES DE PARAFINA

Los solventes aromáticos son los métodos de tratamiento más adecuados para el control y disolución de la parafina. El problema con el uso de los químicos, es que dañan la formación e incluso la eficiencia a largo plazo. La eficiencia de los solventes multi-componentes en los hidrocarburos, es que son capaces de disolver una amplia gama de depósitos orgánicos y mantenerlos suspendidos en una solución bajo condiciones severas (Bikram, 2001).

La principal función de los disolventes naturales es el de maximizar la solvencia, las propiedades desemulsificantes, propiedades humectantes naturales y la tendencia natural de mojabilidad o mojado, sin la necesidad de aditivos químicos; representan una alternativa a los tratamientos químicos. El tamaño y la estructura de los cristales de cera pueden ser modificados mediante el uso de diferentes aditivos, generalmente de polímeros que disminuyen el punto de nube y el punto de escurrimiento del aceite. Los acrilatos de polialquilo y metacrilato, el polietileno y etil-vinil de acetato (EVA), y los copolímeros; son materiales que tienen ese efecto. Los copolímeros EVA son los inhibidores de uso más frecuente (Bikram, 2001).

Para los hidrocarburos de cadena ramificada los inhibidores más efectivos son por lo general los copolímeros EVA (Bikram, 2001).

El tratamiento con dispersantes son buenos pero este tipo de inhibidor es a menudo de corta duración, como los productos químicos son llevados por la producción a la superficie. Una manera para lograr una mayor duración de la adición del inhibidor de la parafina es al realizar una fractura.

Si la acumulación es severa, se necesita el uso de grandes cantidades de productos químicos, que es generalmente prohibido. De hecho, algunos de los mejores disolventes como es el caso de hidrocarburos clorados, como el disulfuro de carbono CS_2 , suelen limitar su uso debido a los riesgos a la salud.

En las tablas 1.6, 1.7 y 1.8 se muestran las características básicas de los principales compuestos de los inhibidores.

Tabla 1.6 Información de sinónimos y fórmulas de aditivos químicos.

Aditivos	Sinónimos	Fórmula
Metil-etil-cetona	2-butano	CH ₃ CH ₂ -CO-CH ₃
Ciclohexano	Ninguno	C ₆ H ₁₀
Tricloroetileno	Ninguno	ClCH=CCl ₂
Xileno	1,2 dimetilbenzeno	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄
Tolueno	Metilbenzeno	CH ₃ C ₆ H ₅

Tabla 1.7 Información de ángulo de refracción, peso molecular y fórmula molecular para aditivos químicos.

Aditivos	Ángulo de refracción	Peso molecular	Fórmula molecular
Metil-etil-cetona	1.3788	72.11	C ₄ H ₈ O
Ciclohexano	1.4507	98.14	C ₆ H ₁₀
Tricloro-etileno	1.4773	131.31	C ₂ HCl ₃
Xileno	1.5055	106.17	C ₈ H ₁₀
Tolueno	1.4961	92.14	C ₇ H ₈

Tabla 1.8 Información del punto de fusión, punto de ebullición y densidad para aditivos químicos.

Aditivos	Punto de fusión (°F)	Punto de ebullición (°F)	Densidad (gr/cm ³)
Metil-etil-cetona	-86.3	79.6	0.8054
Cyclohexano	-16	47	0.9478
Tricloro-etileno	-73	87.25	1.4642
Xileno	-25.2	144.4	0.8802
Tolueno	-95	14.5	0.8669

REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Para diseñar los procesos de producción del petróleo se requiere de una adecuada predicción de las condiciones termodinámicas en las cuales las parafinas pueden precipitar en el aceite en función de la temperatura, presión y composición.

Los modelos termodinámicos propuestos en la literatura no han logrado predecir el equilibrio de la parafina en una amplia gama de condiciones; esto se debe a que tienen restricciones analíticas en la caracterización de las fracciones pesadas del aceite, así como la poca disponibilidad de datos de equilibrio vapor-líquido-sólido.

En la actualidad no ha sido posible desarrollar una herramienta computacional confiable para la predicción termodinámica del equilibrio aceite-parafina con una aplicación más directa para diseñar y optimizar la producción de aceite.

Varios modelos termodinámicos para la predicción de parafina se detallan a continuación:

Won, 1986, presentó los primeros esfuerzos utilizando un modelo termodinámico para predecir los límites de la fase de la parafina. Él utilizó la ecuación de estado (EOS) de Soave-Redlich-Kwong (SRK), para los cálculos del equilibrio vapor-líquido (VLE). Un enfoque modificado a la solución sólida se utilizó para los cálculos del equilibrio líquido-sólido (LES), cuando se calcularon utilizaron los coeficientes de los parámetros de solubilidad y de los componentes individuales. La temperatura crítica, la presión y crítico factor se calcularon utilizando las correlaciones propuestas por Spencer y Daubert, Lydersen, y Lee-Kesler, respectivamente. La temperatura de fusión y el calor de la fusión se correlacionaron con el peso molecular utilizando datos experimentales principalmente de n-parafinas puras con números impares de carbono. En 1989, Won modificó su modelo mediante el uso de un enfoque que combina la solución sólida con la ecuación de Flory-Huggins para el cálculo de los coeficientes de actividad en la fase líquida. El modelo propuesto de Won para la parafina, fue validado contra la temperatura del punto nube en aceites del Mar del Norte. Muchos otros investigadores adoptaron el modelo propuesto por Won, a veces sin ninguna modificación, a la hora de desarrollar su propio modelo. Sin embargo, hay varias deficiencias importantes en el modelo propuesto por Won, que limitan su capacidad y fiabilidad para predecir la fase de la parafina en las fronteras. Esto se debe a que utiliza dos enfoques diferentes para la fase líquida VLE y SLE; una EOS se utiliza para VLE, mientras que un modelo de coeficiente de actividad se

aplica a LES. Esto lleva a la incoherencia en la descripción de la fase líquida, y muy a menudo da lugar a problemas de convergencia. Otro problema es que la solución modificada, no varía mucho de la solución sólida, esto es debido a la similitud de los parámetros de solubilidad de las n-parafinas. Estos dos enfoques conducen a la sobreestimación de la temperatura frontera de la fase sólida.

Hansen et al.1988, presentó un modelo de parafinas que utiliza la EOS de SRK, para los cálculos de VLE, con el enfoque de la solución sólida se aplica en la fase sólida, y un enfoque de solución de polímero se aplica a la fase líquida para LES. Como parámetros necesarios en la solución de polímero se determinó mediante la instalación de la medida de nubes punto temperaturas (WAT) Mar del Norte para el 13 de aceites y que predijo WATS con buenas aproximaciones de WAT con los datos de crudos medidos en el mismo Mar del Norte. El modelo propuesto por Hansen et al.tiene unas limitaciones similares a las que de Won. Además, la solución de polímero usado por los autores lleva a coeficientes de actividad en la fase líquida del orden de 10^{-10} , que no se corresponde con la realidad.

Pedersen et al.1991, presentó un modelo de parafinasbasado en las modificaciones del enfoque de Won. Una modificación al enfoque de la solución sólida fue aplicada tanto a la fase líquida y sólida. Las propiedades como la temperatura de fusión y la capacidad calorífica para compuestos puros fueron ajustados para que coincidieran con los datos de precipitación de parafina de los aceites del Mar del Norte. El modelo fue validado usando datos experimentales de la WAT en aceites del Mar del Norte. En 1995, Pedersen, modificó una vez más este modelo, empleando una ecuación cúbica de estado para la coherencia en la descripción los cálculos de la fase líquida para VLE y SLE. La solución del enfoque sólido se ha aplicado a la fase sólida. Las propiedades de fusión se calcularon utilizando las correlaciones sugeridas por Won. Un problema con el modelo de Pedersen et al.es que se utiliza poco los valores de las propiedades de fusión y la capacidad calorífica. Los enfoques utilizados para describir los sólidos de parafina en los modelos propuestos en 1991 y 1995 (es decir, los enfoques de solución sólida y solución regular sólida), condujo a una sobrestimación de la fase de la parafina a temperaturas límite.

El modelo propuesto por Erickson et al. en 1993, fue una modificación al de Won. El enfoque de la solución sólida se aplicó a los cálculos de SLE.El Calor de fusión de compuestos puros fueron ajustados contra LES datos experimentales para las mezclas binarias. El modelo propuesto fue validado contra datos experimentales de WAT . El modelo propuesto por Erickson et al. tiene unas limitaciones similares a la de Won.

En 1996, LiraGaleana et al. presentó un modelo termodinámico de parafina de múltiples fases sólidas, el enfoque fue utilizado para la descripción de la

parafinasólida. Este enfoque supone a la parafina sólida que consiste en múltiples fases sólidas, y cada fase sólida es un compuesto puro. La EOS que utilizó fue la dePR para el cálculo de la fugacidad en las fases líquida y vapor. Las propiedades críticas y el factor acéntrico se calcularon utilizando las correlaciones sugeridas por Cavett. El modelo fue validado usando datos experimentales para SLE binarios, y se miden las temperaturas punto nube (WAT) para aceites del Mar del Norte.

En 1995 y 1996, Coutinho et al. evaluó varios enfoques para el cálculo de los coeficientes de actividad en LES, incluida la Flory-Huggins, Universal Grupo Actividad Funcional Coeficiente (UNIFAC), Flory volumen libre. En 1998, Coutinho presentó un modelo termodinámico para la parafina que utiliza una combinación del enfoque de la UNIFAC y Flory para describir la fase líquida, con la ecuación de la (UNIQUEAC) para describir la parafina sólida.

La parte termodinámica del fenómeno de la depositación de sólido es uno de los problemas más importantes. Los cálculos de equilibrio termodinámico están basados en el criterio de la isofugacidad, el cual dice que cada componente en una fase dada m debe tener la misma fugacidad en cualquiera otra fase n con el fin de que el sistema se encuentre en equilibrio:

$$f_i^m = f_i^n \quad 2.1$$

Donde el subíndice i identifica al componente y los superíndices n, m identifican las fases. Las fugacidades para las diferentes fases pueden ser calculadas a partir de algún modelo termodinámico disponible y apropiado para tal fin.

2.1 TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

Los componentes de un fluido de gas y condensado contiene tanto hidrocarburos como el metano (C_1), etano (C_2) e hidrocarburos pesados como C_{40} o C_{50+} . El petróleo del yacimiento puede contener hidrocarburos tan pesados como C_{100} .

Acondiciones atmosféricas de presión y temperatura (25°C y 1 atm), C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , se encuentran en estado gaseoso. Del nC_5 al nC_{15} , se encuentran en estado líquido y los alcanos normales más pesados que el nC_{20-25} se encuentran en estado sólido. Debido a la volatilidad y al punto de fusión de estos hidrocarburos contenidos en el petróleo, causa la formación de las fases gas, líquida y sólida en respuesta a cambios de presión, temperatura o composición.

Consideremos, por ejemplo una mezcla de dos hidrocarburos, nC_5 y nC_{28} . La temperatura del punto de fusión del componente nC_{28} es de 57°C a presión atmosférica. La solubilidad del nC_{28} en nC_5 a presión atmosférica es 0.5% mol a una temperatura de 14°C . A 40°C y presión atmosférica, la solubilidad del nC_{28} en nC_5 se incrementa hasta 12% mol. Resulta entonces natural el hecho de que cuando la temperatura decae, los hidrocarburos más pesados en un aceite pueden precipitar en cristales de parafina.

Actualmente no existe una ecuación de estado que pueda describir el comportamiento volumétrico de la fase sólida. Sin embargo, puede relacionar el potencial químico del sólido al potencial químico de la fase líquida en función de ciertas propiedades de fusión.

Se asume que $\mu_{\text{puro},i}^s(P,T)$ representa el potencial del componente químico puro de la fase sólida a la presión P y la temperatura T y que $\mu_{\text{puro},i}^l(P,T)$ representa el potencial del componente químico puro de la fase líquida a la presión P y la temperatura T .

El cambio $\Delta\mu_{\text{puro},i} = \mu_{\text{puro},i}^l(P,T) - \mu_{\text{puro},i}^s(P,T)$ pueden ser obtenido de la expresión:

$$\Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta s_i \quad 2.2$$

Donde:

$\Delta\mu_i$: equilibrio de fases sólida y líquida,

Δh_i : entalpía del componente "i",

Δs_i : entropía de transición del componente "i",

Donde $\Delta h_i = h_{i,puro}^l(P,T) - h_{i,puro}^s(P,T)$, es decir la diferencia de las entalpías molares en fase líquido y sólido. Lo mismo aplica para Δs_i , es decir, la diferencia de entropías molares. El siguiente paso es el cálculo de Δh_i y Δs_i donde seguiremos la trayectoria de 1 a 2 a 3,...,a 6. Para el trayecto de 1 a 2 y de acuerdo a la siguiente expresión:

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad 2.3$$

Donde:

dh = es la entropía molar,

C_p = es la capacidad calorífica molar a presión constante,

v = es el volumen molar.

La variación en la entalpía molar del estado 1 al 2 se puede escribir en la siguiente forma:

$$\Delta h_i^{2-1} = \int_{P^1}^{P^2} \left[v_i^l - T \left(\frac{\partial v_i^l}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad 2.4$$

Donde:

P_i^f = es la presión en la temperatura del punto de fusión T_i^f . De los puntos 2 a 3, utilizando la ecuación 2.3, se obtiene:

$$\Delta h_i^{3-2} = \int_{T_i^f}^{T_i^3} c_{p1}^l dT \quad 2.5$$

Para la trayectoria 3 a 4, Δh_i representa el calor de fusión a las condiciones de P_i^f y T_i^f lo cual se demuestra de acuerdo a Δh_i^f , es decir $\Delta h_i^{3-4} = \Delta h_i^f$. De los puntos 4 a 6, el componente puro i se encuentra en fase líquida (estado sub-enfriado). Similar a los pasos anteriores, se puede escribir:

$$\Delta h_i^{4-5} = \int_{T_i^f}^{T_i^s} c_{p,i}^l dT \quad 2.6$$

$$\Delta h_i^{5-6} = \int_{P_i^f}^{P_i^s} \left[v_i^l - T \left(\frac{\partial v_i^l}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad 2.7$$

Por lo tanto, se obtiene la relación:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^{1-2} + \Delta h_i^{2-3} + \Delta h_i^{3-4} + \Delta h_i^{4-6} \quad 2.8$$

Por otro lado, sean $\Delta C_{p,i} = \Delta C_{p,i}^l - \Delta C_{p,i}^s$ y $\Delta v_i = v_i^l - v_i^s$, las diferencias en capacidad calorífica molar y el volumen molar en cada fase. Utilizando las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f - \int_{T_i^f}^{T_i^s} \Delta c_{p,i} dT + \int_{P_i^f}^{P_i^s} \left[-v_i + T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad 2.9$$

Suponiendo que el efecto debido a la temperatura sobre el término $\Delta c_{p,i}$ es despreciable, entonces:

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f + \Delta C_{p,i}(T - T_i^f) - \int_{P_i^f}^{P_i^s} \Delta v_i dP + T \int_{P_i^f}^{P_i^s} \left[\left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad 2.10$$

De forma similar, es posible derivar la expresión correspondiente para ΔS_i , en la forma:

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} + \Delta C p_i \ln \frac{T}{T_i^f} + T \int_P^{P_i^f} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P dP \quad 2.11$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.10 y 2.11 en la ecuación 2.2, se tiene:

$$\mu_{\text{puro},i}^L(P,T) - \mu_{\text{puro},i}^S(P,T) = \Delta h_i^f \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \Delta C p_i \left[(T - T_i^f) - T \ln \left(\frac{T}{T_i^f} \right) \right] - \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP \quad 2.12$$

La ecuación 2.12 se puede escribir en forma adimensional dividiendo por RT:

$$\frac{\mu_i^L(P,T) - \mu_i^S(P,T)}{RT} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left[\frac{T_i^f}{T} - 1 \right] - \frac{\Delta C p_i}{R} \left[\frac{T_i^f}{T} - 1 \right] + \frac{\Delta C p_i}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} + \int_{P_i^f}^P \Delta v_i dP \dots \dots \dots 2.13$$

La ecuación 2.13 permite calcular el potencial químico de un sólido puro en términos del potencial químico de un componente líquido puro (subenfriado). Los datos necesarios para calcular $\mu_{\text{puro},i}^S(P,T)$ son: Δh_i^f , la entalpía en el punto de fusión, T_i^f temperatura en el punto de fusión, $\Delta C p_i$ capacidad calorífica de fusión y Δv_i , estos últimos pueden ser despreciables.

Suponiendo ahora que en una mezcla multicomponente, la solución sólida y la solución líquida se encuentra en equilibrio. Entonces se puede escribir:

$$\mu_i^L(P,T,x^L) = \mu_i^S(P,T,x^S) \quad 2.14$$

Por otro lado, de la relación $(d\mu_i = RT d \ln f_i)_T$ se obtiene:

$$\mu_i^L(P, T, x^L) = \mu_{i\text{puro}}^L(P, T) + RT \ln \left[\frac{f_i^L(P, T, x^L)}{f_{i\text{puro}}^L(P, T)} \right] \quad 2.15$$

$$\mu_i^S(P, T, x^S) = \mu_{i\text{puro}}^S(P, T) + RT \ln \left[\frac{f_i^S(P, T, x^S)}{f_{i\text{puro}}^S(P, T)} \right] \quad 2.16$$

Combinando las ecuaciones 2.14 a la 2.16 se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad:

$$f_{i\text{puro}}^S(P, T) = f_i^L(P, T) \exp \left[\frac{\mu_{i\text{puro}}^S(P, T) - \mu_{i\text{puro}}^L(P, T)}{RT} \right] \dots\dots\dots 2.17$$

Se puede observar que $f_i^L(P, T, x^L) = f_i^S(P, T, x^S)$ pero el componente líquido puro (subenfriado) puede no estar en equilibrio con el componente en fase sólida a la temperatura T y a la presión P.

Si despreciamos el término de corrección (esto se puede hacer ya que en el estado de saturación de la mezcla $\Delta v_i \approx 0$, es decir, el volumen molar del componente *i* en la fase sólida es igual al volumen molar del mismo componente en la fase líquida. En rigor esta diferencia no es cero, pero si es muy pequeña, por lo tanto el valor de la integral es casi cero, es decir el último término del lado derecho en la ecuación 2.13 y sustituyendo la expresión restante en la ecuación 2.17, se obtiene la expresión para la fugacidad del componente sólido puro:

$$f_{i\text{puro}}^S(P, T) = f_i^L(P, T) \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left[1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad 2.18$$

Es posible utilizar una ecuación de estado para calcular $f_{i\text{puro}}^L(P, T)$. Un ejemplo de estas ecuaciones de estado es la de Peng-Robinson. Por lo tanto, de las siguientes cantidades Δh_i^f , T_i^f y $\Delta C_{p,i}$, se puede calcular $f_{i\text{puro}}^S(P, T)$. Con el fin de continuar con los cálculos de la precipitación de cera, se debe proponer un modelo para la fase sólida. Actualmente existen dos clases de modelo de sólidos, uno es el modelo de la solución sólida y el otro es el de múltiples fases sólidas.

2.2 MODELO DE SOLUCIÓN SÓLIDA

El modelo de solución sólida es aquella en la cual la fugacidad de cualquier componente a temperatura y presión constante, es proporcional a alguna forma medible de su concentración, normalmente la concentración molar.

Si uno supone que la precipitación forma una solución sólida, entonces:

$$f_i^s(P, T, x^s) = \gamma_i^s(P, T, x^s) x_i^s f_{i, \text{puro}, s}^s(P, T, x^s) \quad 2.19$$

En dicha expresión se requiere determinar $\gamma_i^s(P, T, x^s)$. En la figura 2.1 se esquematiza dicho modelo, donde se considera que la precipitación forma sólidos todos homogéneos entre sí. Para una solución sólida ideal, $\gamma_i^s(P, T, x^s) = 1$ y por lo tanto la solución sólida ideal es la siguiente:

$$f_i^s(P, T, x^s) = x_i^s f_{i, \text{puro}, s}^s(P, T) \quad 2.20$$

Las fugacidades en las fases vapor y líquido se pueden obtener a partir de una ecuación de estado. Alternativamente, se puede utilizar un modelo de coeficientes de actividad para describir la fase líquida y determinar γ_i^L . Sin embargo, se sabe que los modelos de coeficientes de actividad, en general, no son adecuados para fluidos de yacimientos, debido a que estos modelos están basados en la suposición de que el volumen no cambia debido al mezclado. En el equilibrio, cuando las fases líquido y sólido se encuentran presentes:

$$f_i^s(P, T, x^s) = f_{i, \text{puro}, s}^s(P, T, x^s) \quad 2.21$$

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

$$f_i^s(P, T, x^s) = \gamma_i^L(P, T, x) x_i^L f_{i, \text{puro}, s}^L(P, T) \quad 2.22$$

Combinando las ecuaciones 2.19 y 2.22, la constante de equilibrio sólido a líquido para el componente i está dada por:

$$K_i^L = \frac{a_i^L}{a_i^S} = \frac{f_i^L(P,T)y_i^L(P,T,x^L)}{f_i^S(P,T)x_i^S} \quad 2.23$$

Con la ecuación 2.18 se pueden calcular las expresiones para $\frac{f_i^L(P,T)}{f_i^S(P,T)}$.

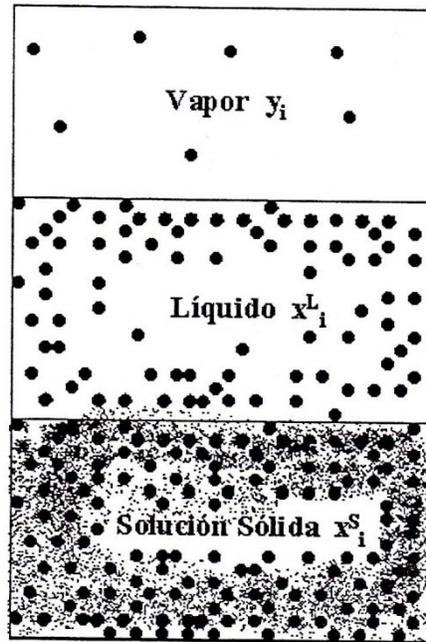


Figura 2.1 Modelo de solución sólida para la precipitación de ceras

2.3 MODELO DE MÚLTIPLES FASES SÓLIDAS

Existen estudios que muestran que cuando mezclas binarias de alcanos normales se enfrían, la precipitación es inducida, segregándose en dos fases sólidas siempre que la longitud de la cadena entre los dos alcanos exceda un cierto valor. La razón de segregación es muy sensible a la diferencia de la longitud de la cadena. Hansen *et.al.*(1988) observaron las transiciones de fase de ceras precipitadas de aceites crudos del mar del Norte. Con base en estas observaciones, Lira-Galeana, Firoozabadi y Prausnitz(1996) desarrollaron un modelo termodinámico de múltiples fases sólidas. En la figura 2.2 se muestra en

forma esquemática este modelo, donde cada fase sólida está descrita como un componente puro el cual no se mezcla con otras fases sólidas. Los cálculos para las fases líquido-multisólidos se hacen muy sencillos una vez que se aplica el siguiente análisis de estabilidad.

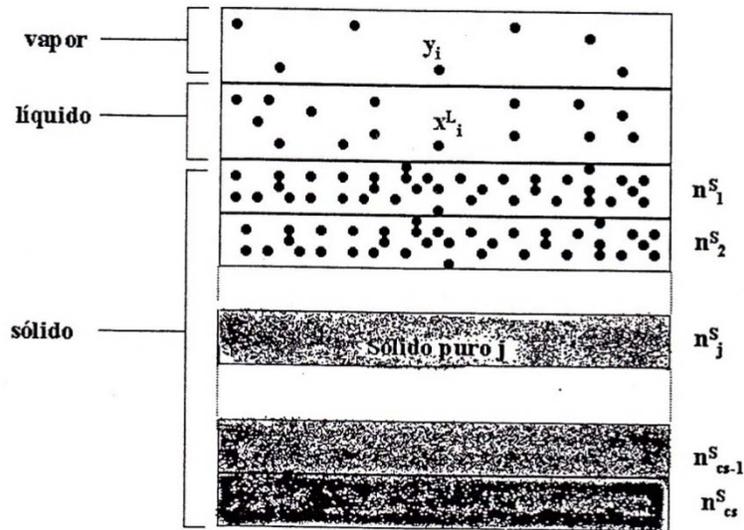


Figura 2.2 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras.

$$\Delta g(x) = \frac{\Delta G}{n} = \sum_{i=1}^c x_i [\mu_i(x) - \mu_i(z)] \quad 2.24$$

Donde:

$\Delta g(x)$ = es la energía libre de Gibbs molar

ΔG = es la energía libre de Gibbs

n = es el número total de moles en la nueva fase

x_i = es la composición en fase líquida

μ_i = es el potencial químico

z = es la composición de entrada

Cuando $\Delta G(x) > 0$, implica que el sistema es estable y para $\Delta G(x) < 0$ el sistema es inestable. Por lo tanto, del análisis de estabilidad (ecuación 2.24), un componente puede existir como un sólido puro si:

$$f_i(P, T, z) - f_{\text{puro},i}(P, T) \geq 0; \quad i = 1, 2, \dots, c \quad 2.25$$

Donde:

$f_i(P, T, z)$ es la fugacidad del componente i con una alimentación cuya composición es z . La composición de componentes que cumplen la expresión anterior podrá precipitarse.

Hasta aquí, se han propuesto las ecuaciones de equilibrio para realizar cálculos de depositación de ceras para el caso del equilibrio sólido-líquido. A presión y temperatura fijas, para cada componente i , el modelo de múltiples fases sólidas debe satisfacer:

$$f_i^k(P, T, x^k) = f_{\text{puro},i}^k(P, T) \quad ; i = (N - N_s + 1), \dots, c \quad 2.26$$

Donde:

N_s es el número de fases sólidas determinado por la ecuación 2.25.

Los balances de materia para los componentes no precipitados son:

$$z_i - x_i^k \left[1 - \sum_{j=(N-N_s+1)}^N \frac{n_j^k}{F} \right] = 0 \quad ; 1, \dots, (N - N_s) \quad 2.27$$

Donde:

n_j^k es el número de moles en fase sólida j ,

F es el número de moles de la alimentación.

Para los componentes precipitantes donde todas las fases son puras, los balances de materia son:

$$x_i - x_i^L \left[1 - \sum_{j=(N-N_s+1)}^N \frac{n_j^S}{F} \right] - \frac{n_i^S}{F} = 0; \quad i = (N - N_s + 1), \dots, N - 1, \quad N_s \gg 12.28$$

La ecuación de constricción para el componente i en la fase líquida es:

$$\sum_{i=1}^N x_i^L = 12.29$$

Por lo tanto existen $(N + N_s)$ ecuaciones y $(N + N_s)$ incógnitas. Las incógnitas son x^L y n_j^S ($j=1,2,3,\dots,N_s$).

Cuando se encuentra presente una fase vapor, algunas de las ecuaciones anteriores deben ser modificadas. Se puede utilizar la minimización directa de la energía libre de Gibbs para resolver el problema general del equilibrio de fases vapor-líquido-múltiples fases sólidas.

2.4 EFICIENCIA DE LOS INHIBIDORES DE PARAFINA

Para poder medir la eficiencia de los inhibidores de parafina de forma rápida y confiable es por medio de aparatos como el coldfinger que simulan las condiciones de los pozos; algunos investigadores como: (David W. Jennings and Klaus Weispfennig,(2006), Jack F. Tinsley, Robert K. Prud'homme, XuhongGuo, Douglas H. Adamson, (2007);K. G. Paso and H. Scott Fogler , (2004(, utilizan dicho aparato con o sin modificaciones para obtener la cantidad de depósito de parafina con y sin inhibidor y obtener la eficiencia como se muestra en la ecuación 2.29. Recordemos que son cuatro los principales factores que determinan la depositación de la parafina: el tipo de flujo, la temperatura del yacimiento, la composición de aceite y las características de la superficie por donde pasa el flujo.

Para calcular la eficiencia de inhibidores PIE, es decir, que tanto cambio la curva de la envolvente de parafina con diversos inhibidores, O. O. Bello and S. O. Fasesan (2006).

$$PIE(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_f} \times 100 \dots\dots\dots 2.29$$

Donde:

$W_f [g]$: es la cantidad de referencia de la depositación de parafina sin un tratamiento químico.

$W_i [g]$: es la cantidad de parafina depositada con un tratamiento químico.

Esta fórmula se aplicó en tres tipos de crudos, (O. O. Bello and S. O. Fasesan, 2006). En los cuales se midió la cantidad de parafina antes y después de aplicar los químicos, para posteriormente calcular su eficiencia para el control de depositación de parafina. Se consideraron los siguientes casos:

Se simuló las condiciones de un pozo muerto debido a los serios problemas de la depositación de parafina. En la prueba el aceite se colocó a un nivel particular en la pared del pozo en la sección vertical y se mantuvo el nivel de la columna de aceite durante todo el tiempo de la prueba (aproximadamente 1 hr)

En el segundo caso se simuló un pozo con un flujo continuo de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ durante toda la prueba, en la sección superior del yacimiento. A fin de evaluar el rendimiento de los aditivos bajo condiciones dinámicas, se emplearon dos formas de inyección:

En el caso 1 los aditivos fueron inyectados en la parte superior de la columna de aceite de la prueba, la habilidad de mojar y el poder de disolución de los depósitos de parafina con los aditivos y simular un pozo muerto.

En el caso 2 los aditivos fueron inyectados en la prueba del crudo antes de comenzar el flujo del crudo a través de la sección vertical para simular el tratamiento químico en el fondo del pozo propenso a la depositación de parafina en un pozo que está produciendo. Se llevaron a cabo varias pruebas con aditivos en el aceite en un radio de 0.01 y la diferencia entre el peso después de fluir y el peso antes de fluir en la sección de la prueba nos da el peso del depósito de parafina.

Se busca la formulación óptima de tricloroetileno-xileno en un sistema binario como aditivo para el aceite. En la figura 2.3 se muestra la dependencia de los aditivos, la eficiencia de inhibición en el depósito de parafina, la capacidad de disminuir el punto de escurrimiento y el costo por cada (200 litros) en la composición del aditivo. Aunque al aumentar la proporción de xileno para la disminución de costos en los aditivos, la eficiencia también disminuye. En un sistema binario 50/50 parece ser una opción razonable. Esto es porque en este nivel de eficiencia del aditivo sigue siendo bastante elevado, mientras que el costo también es relativamente razonable. Por debajo del nivel de 50/50, es decir, la concentración de xileno superior, la eficiencia del inhibidor disminuye de manera significativa. Al pasar este nivel, se sigue observando un incremento en la eficiencia pero no justifica los costos adicionales.

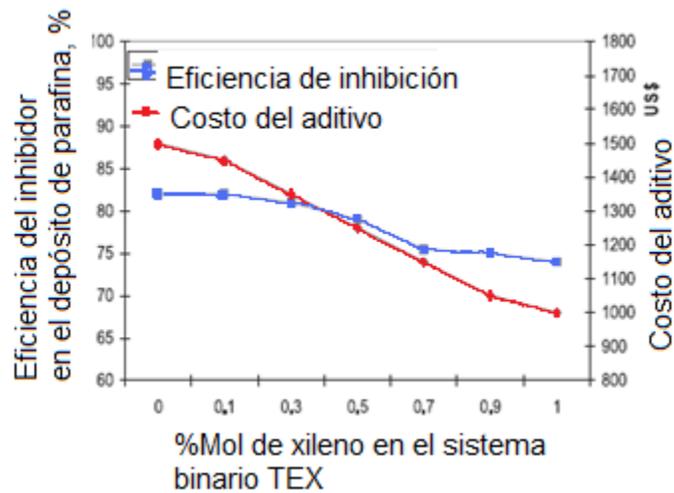


Figura 2.3 Prueba de deposición de parafina de un sistema binario TEX, (O. O. Bello and S. O. Fasesan, 2006)

En consecuencia, el nivel de composición 50/50 se considera como el óptimo. En la figura 2.4 se observa el efecto del aditivo en el aceite a razón de 50/50 en un sistema binario tricloroetileno-xileno (TEX). Al aumentar la relación de aditivos-crudo se produce un aumento de la eficiencia del sistema TEX. Sin embargo, el incremento diferencial en la eficiencia de aditivos mostró una continua declinación. Además, de que sólo se logra un aumento inferior al 10% en la eficiencia del aditivo, lo cual no es justificable desde el punto de vista económico. Una proporción del aditivo en el crudo de 1:100 en consecuencia, ha sido considerada técnicamente y económicamente a ser una opción razonable. En la práctica, el requerimiento de inyección óptimo en el campo sería determinado por el tipo de crudo y por lo tanto debe establecerse durante una prueba de campo.

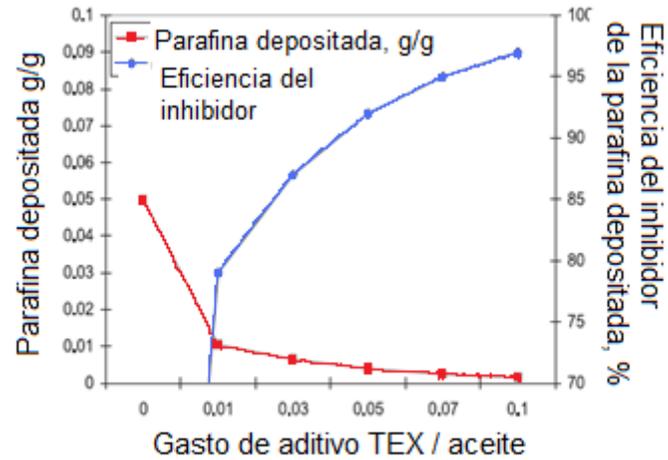


Figura 2.4 Deposición de parafina con un sistema binario TEX 50/50 en el crudo el crudo Ebocha, (O. O. Bello and S. O. Fasesan, 2006)

El inhibidor comercial presenta buenos resultados. El rendimiento superior de TEX sugiere que se pueden hacer modificaciones químicas a las cantidades de los inhibidores de la parafina. Sin aditivos químicos, la deposición de parafina es más alta para todos los crudos.

MODELO

En este capítulo se describirá un modelo termodinámico para el cálculo de la precipitación de parafina en las mezclas de aceite; debido a que en la industria petrolera, la precipitación de la parafina no es deseable ya que puede causar el taponamiento en tuberías y equipos de proceso. La precipitación de la parafina es un viejo problema con que se han enfrentado los ingenieros en el ramo petrolero. Este fenómeno se presenta debido a la volatilidad y el amplio rango del punto de fusión de los componentes de hidrocarburos que se encuentran en el petróleo que provocan la formación de fases vapor, líquido y sólido en respuesta a los cambios en la presión, la temperatura o la composición. Cuando se presentan caídas en la temperatura, los componentes de hidrocarburos pesados en el líquido y el vapor pueden precipitar en forma de cristales de parafina.

El modelo propuesto desarrollado por Lira-Galeana, Firoozabadi y Prausnitz(1996)consideran que la parafina precipitada se compone de varias fases sólidas, cada fase sólida se describe como un componente puro o pseudocomponente que no se mezcla con otras fases sólidas. Las propiedades de la fase líquida se obtienen de una ecuación de estado. Se han propuesto modelos para la precipitación de parafina basados en la teoría de solución regular de las mezclas, así como en las ecuaciones de estado (EOS), para desarrollar herramientas computacionales; (Cf. Won, 1986, 1989, Hansen *et al.*, 1988; KS Pedersen *et al.*, 1991; Pedersen, 1993; Erickson *et al.*, 1993). Todos estos métodos suponen que todos los compuestos que se precipitan desde la forma líquida o vapor de una solución sólida. Sin embargo, espectroscópicas y los estudios calorimétricos reportados en los últimos años por Snyder *et al.* (1992, 1993, 1994) y W. B. Pedersen *et al.* (1991) sugieren que los hidrocarburos pesados son mutuamente insolubles en estado sólido.

A temperaturas y presiones fijas, una fase líquida (l) puede coexistir en equilibrio con una fase de vapor (v) y una fase sólida(s). En el equilibrio, es necesario que, para cada componente i

$$f_i^v = f_i^l = f_i^s = 1, 2, 3, \dots, N \quad 3.1$$

Donde:

f = es la fugacidad

N = es el número de componentes

Una ecuación de estado puede ser usada para describir la fase de vapor; la fase líquida puede ser descrita por un modelo de coeficiente de actividad o por una ecuación de estado. La solución sólida es a menudo descrita por un modelo de coeficiente de actividad (Prausnitz *et al.*, 1986).

Para el equilibrio vapor-líquido, es común en la práctica usar el factor k , donde:

$$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i}$$

Donde

y_i = es la fracción mol en la fase vapor,

x_i = es la fracción mol en la fase líquida,

Fácilmente puede obtener la siguiente equivalencia:

$$k_i^{vl} = \frac{\varphi_i^v}{\varphi_i^l}$$

Donde

φ = es el coeficiente de fugacidad que se obtiene de una ecuación de estado.

Para el equilibrio sólido-líquido, existe una analogía del factor k :

$k_i^{sl} = \frac{m_i^s}{m_i^l}$, se puede demostrar que

$$k_i^{sl} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \left(\frac{f_i^l}{f_i^s} \right)_{T,puro} \quad 3.2$$

Donde:

γ = es el coeficiente de actividad. A una temperatura y presión dadas,

La fracción $\left(\frac{f_i^s}{f_i^L}\right)_{T,puro}$ puede calcularse de la temperatura de fusión, entalpía de fusión, calores específicos y densidades del líquido puro i y sólido puro i .

El efecto de la presión es normalmente despreciable, a menos que la presión sea muy alta o la temperatura muy baja. El coeficiente de fugacidad ϕ en la mezcla líquida, se puede obtener de una ecuación de estado, mientras que la fase sólida se describe por un modelo de coeficiente de actividad,

$$k_i^s = \frac{\phi_i^s P}{\gamma_i^s f_i^s}$$

Donde

ϕ_i^s y γ_i^s son evaluados a la presión y temperatura de la mezcla.

3.1 MODELO DE MÚLTIPLES FASES SÓLIDAS

La transición de fase sólida y espontánea del no mezclado, son parte del proceso de la precipitación de la parafina.

La precipitación de parafina en los sistemas de aceite de múltiples componentes produce una masa sólida que contiene mutualidad inmiscible en los componentes precipitados. Dado que la solubilidad de cada especie precipitada, está en función de la temperatura, se espera que con el proceso de enfriamiento, sólo un número seleccionado de los componentes de precipitado coexista en equilibrio sólido-líquido. Un procedimiento termodinámico más realista para el cálculo de la precipitación de parafina debe basarse en lo siguiente:

(a) las especies precipitadas del petróleo se componen esencialmente de (pseudo) componentes puros que no se mezclan con otras fases sólidas después de presentarse la precipitación.

(b) el número e identidad de los (pseudo) componentes que precipitan como sólidos puros se determinan a través del análisis de estabilidad de fase.

Por debajo de la temperatura del punto nube, la precipitación de la parafina constituye un proceso consecutivo de deposición que precipita en varios sólidos puros, cada uno completamente inmiscible en los otros en estado sólido. A una

temperatura dada, la cantidad total de precipitado de parafina es la suma de las contribuciones de todas las fases sólidas que existen en equilibrio con el líquido a esa temperatura.

De las consideraciones de estabilidad, se deduce que los pseudo componentes i pueden coexistir como sólidos puros si:

$$f_i(P, T, z) - f_{i,puro}^s(P, T) \geq 0, \quad (i=1,2,\dots,N), \quad 3.3$$

Donde:

$f_i(P, T, z)$ = es la fugacidad del componente i con la composición z .

Los componentes de la mezcla que cumplan con la expresión anterior se precipitan, mientras que los que sólo estarán presentes en los estados líquido y vapor. La ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) en la forma descrita por Robinson et al. (1985) se utiliza para el cálculo de fugacidades para los componentes en las fases de fluidos.

Para calcular las fugacidades, ecuación 3.3, se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson a presión y temperatura constantes, para cada componente i , el modelo de fase multisólida debe satisfacer:

$$f_i^v = f_i^l = f_{i,puro}^s [i = N - (N_s - 1), \dots, N] \quad 3.4$$

$$f_i^v = f_i^l (i = 1, 2, \dots, N_s) \quad 3.5$$

Donde:

N_s = es el número de fases sólidas determinado por la ecuación 3.3.

Al realizar el balance de materia con las ecuaciones 3.4 y 3.5, se tienen $(N + N_s)$ ecuaciones y $(N + N_s)$ incógnitas. Este problema multifásico se puede resolver por el método de Newton. Según sea necesario para las ecuaciones 3.4 y 3.5, las fugacidades en la fase vapor, líquida son evaluados a través de la ecuación de estado. Las fugacidades de la fase sólida de los componentes puros, $f_{i,puro}^s$ pueden ser evaluados a partir de la relación $\left(\frac{f}{P}\right)_{i,puro}$. Despreciando el efecto de la presión, esta relación se obtiene a partir de datos de componentes puros para el componente i (Prausnitz et al., 1986):

$$\ln \left(\frac{f_i^s}{f_i^l} \right)_{i,puro} = - \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta C_{p,i} dT \quad 3.6$$

Donde

f = fusión.

La fugacidad de la fase líquida se obtiene de $f_{i,puro}^l = \phi_{i,puro}^l(P,T)P_i$

El coeficiente de fugacidad $\phi_{i,puro}^l$ se obtiene de ecuaciones de estado.

T_i^f = es la temperatura de fusión,

Δh_i^f = es la entalpía de fusión,

$\Delta C_{p,i}$ = es la capacidad calorífica del componente puro i a presión constante.

Para los hidrocarburos y mezclas de petróleo, con una ecuación de estado cúbica se obtienen la fase líquida y gas.

3.2 CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES DE FRACCIONES DE SÓLIDOS PUROS

La fugacidad del componente sólido i depende de las propiedades de fusión del componente i ; la temperatura del punto de fusión, T_i^f , la entalpía de fusión, Δh_i^f , y la diferencia de calor de capacidad, $\Delta C_{p,i}$.

Las propiedades del punto de fusión de los componentes fueron evaluados de la siguiente manera.

- **Temperatura de punto de fusión T_i^f**

Won, 1986 dio una correlación de los puntos de fusión de n-alcános puros:

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617I_i - 20172/I_i \quad 3.7$$

Donde

$T = [^{\circ}K]$.

I_i = es el peso molecular $[g/mol]$.

Para sustituir la ecuación 3.8, se utilizaron datos experimentales de Lira-Galeana, Firoozabadi y Prausnitz (1996), el punto de fusión de la n-parafina ($C_6 - C_{30}$) y nafténos ($C_6 - C_{30}$) y aromáticos ($C_6 - C_{10}$) hidrocarburos para derivar la siguiente correlación (temperatura en $^{\circ}K$)

$$T_f^f = 333.46 - 419.01L_i \text{EXP}(-0.008546L_i) \quad 3.8$$

En la ecuación anterior, a medida que aumenta el peso molecular, los puntos de fusión calculados en las fracciones de petróleo pierden gradualmente la contribución de la parafina.

- **Entalpía de fusión Δh_f^f**

La correlación desarrollada por Won, (1986) para calcular las entalpías de fusión de hidrocarburos parafínicos, utilizando el peso molecular de las parafinas como una variable de caracterización:

$$\Delta h_f^f = 0.1426L_i T_f^f \dots\dots\dots 3.9$$

La constante 0.1426, representa la pendiente del promedio de la entalpía de fusión ($\frac{\Delta h_f^f}{T_f^f}$), se grafica contra el peso molecular de los hidrocarburos parafínicos. K. S. Pedersen *et al.* (1991) argumentan que las entalpías de fusión de diferentes especies de hidrocarburos que se encuentran en un líquido de petróleo tienen una amplia gama de valores para el mismo peso molecular, y por lo tanto la ecuación 10 sobreestima la cantidad de cera por debajo de la temperatura del punto nube. Estos autores concluyeron que la ecuación 10 no debe ser aplicada a las mezclas de petróleo.

Un proceso de reducción de las entalpías de los hidrocarburos fue utilizado por KS Pedersen *et al.* (1991).

Se sugiere la siguiente expresión para la entalpía de fusión:

$$\Delta h_f^f = 0.05276L_i T_f^f \quad 3.10$$

Donde

Δh_f^f = esta en calorías/mol

- **Capacidad calorífica de fusión ΔC_p_f**

Al incluir los datos de la capacidad calorífica, KS Pedersen *et al.* (1991) analizaron la tendencia de los datos experimentales del calor específico con el peso molecular de varios n-alcanos y comprobaron que los datos podrían ser representados por la expresión

$$\Delta C_{p_i} = \alpha L_i + \beta L_i T \quad 3.11$$

Donde:

ΔC_{p_i} = esta en calorías/mol-K.

$\alpha = 0.3033$ cal/g.K

$\beta = -4.635 \times 10^{-4}$ cal/g K²

Estas constantes fueron determinadas por K.S.Pedersen *et al.* para ajustar su modelo con información experimental de la precipitación en 17 crudos del Mar del Norte.

Se correlacionan los datos de capacidad calorífica de n-alcanos pesados (Finke *et al.*, 1954; Spaght *et al.*, 1932) con el peso molecular y la temperatura usando la función dada por la ecuación 3.11. Para la fase líquida por debajo de la temperatura de punto de fusión y al calor específico se les asigna el valor del punto de fusión. Para la fase sólida por encima de la temperatura del punto de fusión y al calor específico se les asigna el punto de fusión dado. Para usar este procedimiento, se encontró que los valores de los coeficientes α y β de la ecuación 3.11 son similares a los encontrados por KS Pedersen *et al.* (1991). Por lo tanto, se utilizó sus coeficientes de correlación. También se considera que las especies de hidrocarburos que no sean n-alcanos la ecuación 3.11 se utilizarán los mismos coeficientes.

El método está sustentado experimentalmente asumiendo que la precipitación de parafina es un proceso de precipitación de fase multisolida. El número y la identidad de las posibles fases precipitadas, puede ser determinada por una simple prueba de estabilidad. Este método sugiere que la parafina precipitada está compuesta de hidrocarburos de alto peso molecular y con un promedio de número de átomos de carbono por encima de 25.

DESCRIPCIÓN DEL CASO DE ESTUDIO

Para validar el modelo propuesto se tomaron tres pozos perfectamente caracterizados.

Uno de ellos presenta problemas fuertes de depositación de parafina (pozo A). Para mantener el gasto máximo de producción en este pozo, es necesario intervenirlo con la unidad de aceite caliente hasta en tres ocasiones por mes. El pozo B, es un pozo que presenta un problema de parafina moderado, es decir que el número de intervenciones para la limpieza no excede al promedio general. Por último se analiza un pozo con muy pocos problemas de depositación (Pozo C), cuyas intervenciones de limpieza con la unidad de aceite caliente están separadas por largos periodos de producción (treinta días en promedio), por lo que se puede decir que sus condiciones de depositación de parafina son casi insignificantes.

4.1 ENVOLVENTES DE FASE

Las envolventes de fase son gráficas o diagramas donde generalmente están involucrados la presión, la temperatura, el volumen o la composición y se utilizan para describir y caracterizar el comportamiento de sistemas multicomponentes.

En un yacimiento petrolero normalmente se encuentran las fases líquidas (aceite crudo, condensado, agua) y la fase gas (disuelto en la fase líquida o libre). Por esto se dice que los sistemas de hidrocarburos encontrados en estos yacimientos presentan un comportamiento multifásico sobre amplios rangos de presiones y temperaturas.

Los diagramas de fase presión-temperatura para sistemas multicomponentes se emplean esencialmente para clasificar los yacimientos petroleros en función del tipo de fluidos que contiene, clasificar los sistemas de hidrocarburos que ocurren en forma natural y para describir el comportamiento de fase de los fluidos del yacimiento.

Las principales características que podemos obtener son las siguientes:

Curva de puntos de burbuja: línea que separa la región de la fase líquida de la región de dos fases.

Curva de puntos de rocío: línea que separa la región de la fase de vapor de la región de dos fases.

Punto crítico: se refiere al estado de determinada presión y temperatura en la cual todas las propiedades intensivas de las fases líquido y vapor son idénticos.

Cricondenterma: temperatura máxima por arriba de la cual la fase líquida no se puede formar independientemente de la presión que se tenga.

Cricondenbara: presión máxima por arriba de la cual la fase de vapor (gas) no se puede formar independientemente de la temperatura que se tenga.

Líneas de calidad: proporcionan las condiciones de P y T para volúmenes equivalentes de líquidos.

En la tabla 4.1 se presentan los datos de temperatura y presión con los cuales se construyó la envolvente de fases. El punto crítico se tiene a una presión de 240.02 bar y temperatura de 625.01 °K.

Analysis PVT Pozo A		Arena 16		2997-3060		Maximum		716.88		322.22	
						Crit Point		625.01		240.02	
Envolvente de Fase (mole)											
Vap/Liqfrac = 1.000											
Temperatura/°K	Presión/bar	Temperatura/°K	Presión/bar	Temperatura/°K	Presión/bar	Temperatura/°K	Presión/bar	Temperatura/°K	Presión/bar	Temperatura/°K	Presión/bar
565.49	1.01	712.21	31.74	487.83	302.96	179.11	296.99	74.89	37.39		
569.75	1.12	715.25	37.59	470.84	309.38	165.86	288.26	60.14	25.66		
574.72	1.26	716.77	44.51	454.32	315.06	148.15	274.97	46.98	14.17		
582.83	1.52	716.88	47.09	438.22	320.04	132.75	261.84	38.69	6.02		
591.06	1.83	716.07	54.5	422.53	324.37	119.35	249.17				
599.39	2.21	710.49	69.49	407.46	328	100	228.82				
607.81	2.66	701.08	84.41	392.97	330.99	99.43	153.18				
616.3	3.2	687.35	100.89	379.03	333.38	96	149.31				
624.83	3.84	669.23	193.77	359.05	335.94	92	144.7				
633.38	4.61	654.22	206.74	340.14	337.35	88	140				
641.91	5.53	639.12	218.65	324.59	337.72	84	135.2				
650.38	6.62	624.13	229.61	322.22	337.71	81.04	131.59				
658.74	7.91	609.34	239.7	305.24	337.12	80	130.31				
666.94	9.45	594.83	249	289.15	335.66	76	125.34				
674.91	11.28	580.51	257.67	273.93	333.42	72	120.28				
682.57	13.43	577.82	259.23	259.54	330.48	68	115.16				
689.83	15.99	561.27	268.55	245.93	326.92	64.6	110.75				
696.56	19.01	542	278.64	226.94	320.62	64	109.97				
702.65	22.57	523.37	287.67	209.54	313.37	60	104.73				
707.93	26.77	505.33	295.74	193.63	305.42	50.16	91.7				

Tabla 4.1 Datos de presión vs temperatura para la construcción de la envolvente de fases para la muestra del pozo A

En la figura 4.1 es la envolvente de fases para el pozo A, la curva de puntos de burbuja corresponde a la curva de color roja, la curva de puntos de rocío corresponde a la curva de color verde claro y el punto crítico se encuentra a una temperatura de $625.01 \text{ }^\circ\text{K}$ y 240.02 bar .

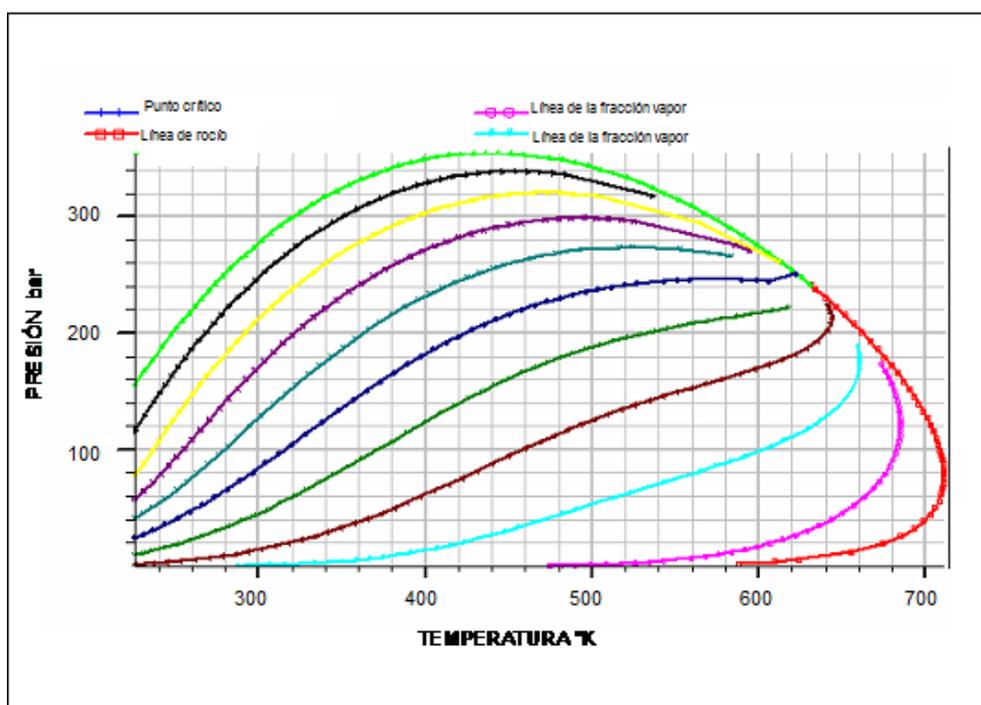


Figura 4.1 Envolvente de fases para el pozo A

Tabla 4.2 Principales características de la envolvente de fase del pozo A

Característica	Color de la curva	Valor
Curva de puntos de burbuja	roja	-
Curva de puntos de rocío	verde claro	-
Punto crítico	-	$622^\circ\text{K}, 250.07 \text{ bar}$
Cricondenterma	-	720°K
Cricondenbara	-	359.9bar

En la figura 4.2 es la envolvente de fases para el pozo B, la curva de puntos de burbuja corresponde a la curva de color roja, la curva de puntos de rocío corresponde a la curva de color verde claro y el punto crítico se encuentra a una temperatura de $466\text{ }^{\circ}\text{K}$ 169.5 bar.

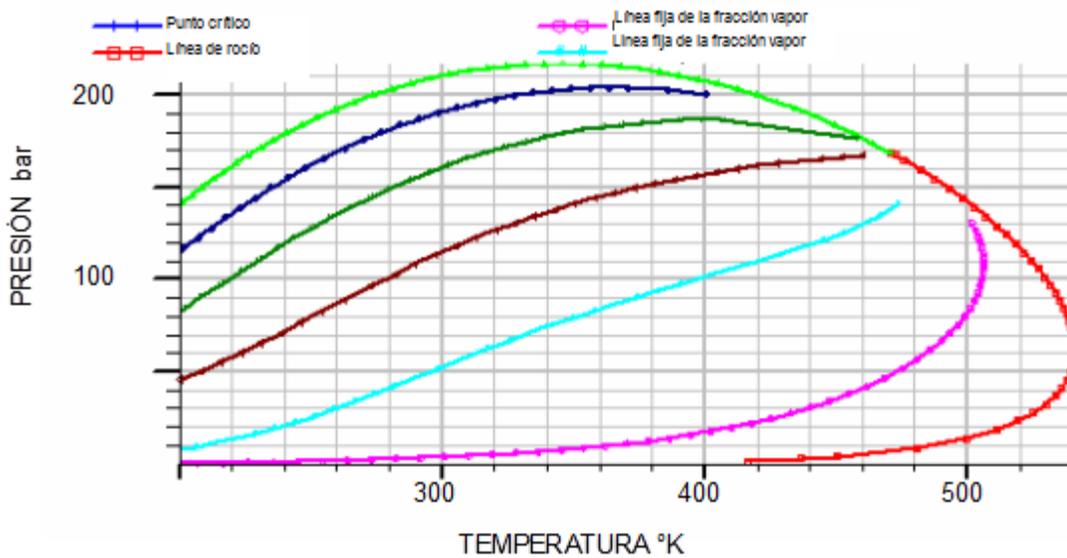


Figura 4.2 Envolvente de fases para la muestra del pozo B

Tabla 4.3 Principales características de la envolvente de fase del pozo B

Característica	Color de la curva	Valor
Curva de puntos de burbuja	roja	-
Curva de puntos de rocío	verde claro	-
Punto crítico	-	470°K , 169.66 bar
Cricondenterma	-	640°K
Cricondenbara	-	359.9bar

En la figura 4.3 es la envolvente de fases para el pozo C, la curva de puntos de burbuja corresponde a la curva de color roja, la curva de puntos de rocío corresponde a la curva de color verde claro y el punto crítico se encuentra a una temperatura de $605.05^{\circ}K$ y 138.08 bar.

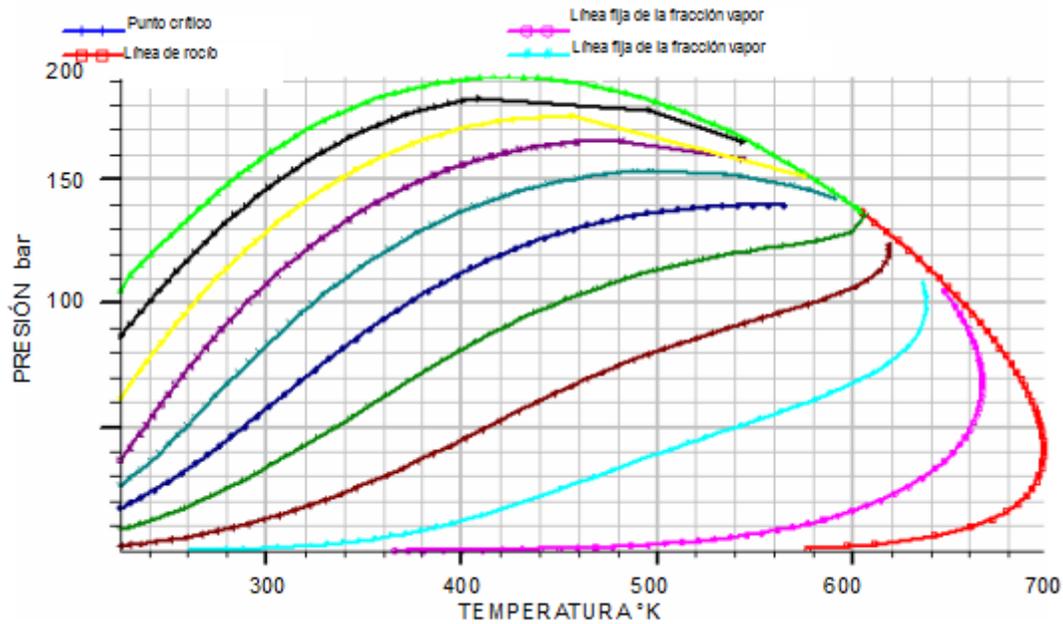


Figura 4.3 Envoltente de fases para la muestra del pozo C

Tabla 4.4 Principales características de la envolvente de fase del pozo C

Característica	Color de la curva	Valor
Curva de puntos de burbuja	roja	-
Curva de puntos de rocío	verde claro	-
Punto crítico	-	$610^{\circ}K, 137.29\text{bar}$
Cricondenterma	-	$700^{\circ}K$
Cricondenbara	-	235.36bar

- (ω) pueden determinarse experimentalmente, dichos valores pueden encontrarse en los libros de termodinámica aplicada.
2. Fracciones C_{7+} . Cada fracción C_{7+} contiene hidrocarburos con varios puntos de ebullición en un intervalo de temperatura. La caracterización de la fracción C_{7+} , es esencial para tener en cuenta la diversidad de los componentes en los hidrocarburos contenidos en la fracción. La importancia de las diferencias estructurales radica en el comportamiento de fase. Una fracción C_{7+} contiene generalmente compuestos de parafina (P), naftenos (N) y aromáticos (A). Cuanto mayor sea la densidad, la fracción es más aromática. Esta dependencia de la densidad se refleja en las propiedades de las correlaciones de Pedersen *et al.* (1989 y 1992). T_c (K), P_c (atm), y ω de la fracción del número de carbono se expresan en términos de su peso molecular, M (g / mol), y la densidad, ρ (g/cm³), en condiciones atmosféricas. Estos parámetros se obtienen a partir de ecuaciones de estado.
 3. La fracción plus. La fracción plus consta de los componentes que son demasiado pesados para ser separados en fracciones individuales de C_{7+} .

4.3 DISTRIBUCIÓN GAMMA

Los 3 parámetros de la distribución gama es un modelo más general para describir la distribución molar. Whitson y Whitson (1983), estudiaron la distribución molar a través de una función de densidad de probabilidad en el peso molecular.

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} e^{-\frac{M-\eta}{\beta}}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad 4.1$$

Donde:

Γ = es la función gamma

η = es el peso molecular mínimo que se encuentra en la fracción C_{7+} (normalmente M de C_7)

β esta dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad 4.2$$

Los tres parámetros en la distribución gama son $\alpha, \eta, M_{C_{7+}}$. El parámetro clave α define la forma de la distribución y su valor generalmente va de 0.5 a 2.5 para aceites; $\alpha = 1$ que es una distribución exponencial. El parámetro β puede

interpretarse físicamente como el mínimo peso molecular encontrado en la fracción C_{7+} . $M_{C_{7+}}$ es el peso molecular promedio de la fracción C_{7+} en el intervalo de $0 \leq x \leq 1$ se puede estimar la relación (Abramowitz y Stegun, 1972).

$$F(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i x^i \quad 4.3$$

Donde:

$$A_1 = -0.577191652,$$

$$A_2 = 0.988205891$$

$$A_3 = -0.897056937,$$

$$A_4 = 0.918206857,$$

$$A_5 = -0.756704078,$$

$$A_6 = 0.482199394,$$

$$A_7 = -0.193527818,$$

$$A_8 = 0.035868343$$

La siguiente tabla, muestra las composiciones de las mezclas de hidrocarburos a las que se fraccionará el pseudocomponente para las muestras de los pozos A, B y C.

Tabla 4.5 Composición reproducida de las muestras de hidrocarburos originales.

Componente	POZO A (%) mol	POZO B (%) mol	POZO C (%) mol
H ₂ S	0.0001	0.0001	0.0001
CO ₂	0.0015	0.0015	0.0017
N ₂	0.0001	0.0179	0.0015
C ₁	0.4002	0.4002	0.2202
C ₂	0.0831	0.0831	0.0595
C ₃	0.0585	0.0585	0.0134
C ₄	0.0317	0.0317	0.0840
iC ₄	0.0125	0.0125	0.0326
C ₅	0.0245	0.0245	0.0492
iC ₅	0.0186	0.0186	0.0196
C ₆₊	0.3692	0.3500	0.0612
C ₇			0.0282
C ₈			0.0550
C ₉			0.0372
C ₁₀			0.0373
C ₁₁			0.0254
C ₁₂₊			0.2739

De esta forma las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 presentan las composiciones, así como las propiedades físicas de cada componente para cada pozo estudiado.

- T_c: temperatura crítica
- P_c: presión crítica
- V_c: volumen crítico
- ω: Factor acéntrico
- T_f: Temperatura de fusión
- h_f: Densidad de cada componente a T_f
- Número de componentes discretizados de la mezcla
- Número de pseudocomponentes
- Peso molecular de la fracción C₆₊ y C₁₂₊ respectivamente
- Densidad relativa de la fracción C₆₊ y C₁₂₊ respectivamente

Tabla 4.6 Fraccionamiento sintético para la muestra del pozo A

Componente	Zi	PM	Tc (Kelvin)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /g-mol)	ω_i	Tf (Kelvin)	dhf (cal/mol)
N ₂	0.001000000000	28.013	126.200	33.900	89.800	0.390	90.70	225.00
CO ₂	0.001545000000	44.010	304.200	73.760	93.900	0.225	90.70	225.00
H ₂ S	0.017961000000	34.080	373.200	89.400	98.600	0.284	90.70	225.00
C ₁	0.400211000000	16.040	190.800	48.000	99.200	0.008	90.70	225.00
C ₂	0.083126000000	30.070	305.400	48.000	148.300	0.099	90.00	696.60
C ₃	0.058564000000	44.094	369.800	42.500	203.000	0.153	86.00	861.30
iC ₄	0.012508000000	58.124	408.200	38.500	263.000	0.183	138.00	905.00
C ₄	0.031737000000	58.120	425.200	37.500	255.000	0.193	138.00	905.00
iC ₅	0.018695000000	72.151	460.400	33.900	306.000	0.227	97.00	996.00
C ₅	0.024519000000	72.151	469.700	33.700	304.000	0.251	97.00	996.00
Pseudo 1	0.148641050000	195.700	651.243	24.014	623.065	0.507	381.06	271.60
Pseudo 2	0.094014698000	209.800	664.115	23.441	677.987	0.533	383.94	291.43
Pseudo 3	0.069463813000	223.900	676.482	22.891	733.717	0.560	386.58	312.21
Pseudo 4	0.023788483000	252.100	688.760	22.344	841.533	0.586	389.07	334.71
Pseudo 5	0.009516576600	280.300	700.428	21.820	957.698	0.612	391.31	358.02
Pseudo 6	0.008019185700	294.400	712.368	21.279	1016.753	0.638	393.46	384.05
Pseudo 7	0.003807104000	308.500	724.616	20.718	1070.490	0.666	395.53	413.33
Pseudo 8	0.002407973700	322.600	735.721	20.203	1130.490	0.692	397.28	442.44
Pseudo 9	0.001523031000	336.700	745.737	19.733	1191.488	0.715	398.75	471.06
Pseudo 10	0.0009633092700	350.800	754.451	19.319	1246.379	0.736	399.95	498.05
Pseudo 11	0.0003853716300	379.000	761.520	18.981	1370.599	0.753	400.87	521.45
Pseudo 12	0.0002437455700	393.100	763.612	18.880	1432.969	0.758	401.13	528.67
Pseudo 13	0.00009751035400	421.300	766.523	18.739	1553.735	0.765	401.49	538.94
Pseudo 14	0.00006167479700	435.400	771.095	18.517	1617.296	0.776	402.05	555.65
Pseudo 15	0.00003900899200	449.500	775.294	18.312	1681.907	0.786	402.54	571.63
Pseudo 16	0.00002467299700	463.600	781.539	18.004	1740.111	0.802	403.25	596.61
Pseudo 17	0.00001560553700	477.700	788.586	17.654	1805.174	0.819	404.02	626.69
Pseudo 18	0.00000987042210	491.800	798.528	17.154	1870.850	0.844	405.07	672.93
Pseudo 19	0.0000062429912	505.900	815.362	16.289	1930.158	0.887	406.78	763.25
Pseudo 20	0.00000394865980	520.000	836.199	15.184	2003.117	0.943	409.08	902.19
Pseudo 21	0.00000249750700	534.100	859.899	13.875	2063.931	1.009	412.57	1112.85
Pseudo 22	0.0000018531285	614.160	882.879	12.540	2442.330	1.076	418.46	1401.31
Pseudo 23	0.0000013460733	624.000	897.297	11.663	2489.630	1.120	424.76	1649.32
Pseudo 24	0.0000011076744	630.000	903.257	11.290	2516.658	1.139	428.31	1773.49
Pseudo 25	0.0000010379902	632.000	916.116	10.463	2523.415	1.181	438.85	2100.88
Pseudo 26	0.0000007684658	641.254	952.849	6.909	2563.958	1.333	513.39	3807.79
Pseudo 27	0.0000001139598	700.000	988.145	5.360	2851.279	1.459	971.54	13269.14
Pseudo 28	0.0000000290524	742.069	1014.693	5.153	3054.508	1.549	1300.43	20158.36
Pseudo 29	0.0000000224069	750.065	1018.782	5.016	3096.555	1.569	1368.19	21411.51
Pseudo 30	0.0000000104813	773.450	1031.048	4.638	3208.692	1.616	1637.59	25170.98
Pseudo 31	0.0000000060040	790.600	1043.314	4.328	3285.769	1.653	1684.41	27927.92
Pseudo 32	0.0000000036168	806.200	1051.491	4.053	3362.856	1.686	1808.64	30434.23
Pseudo 33	0.0000000008716	850.000	1080.112	3.297	3580.101	1.783	2147.45	37451.89
Pseudo 34	0.0000000002680	886.300	1100.555	2.678	3755.298	1.860	2429.79	43467.03
Pseudo 35	0.0000000001416	905.949	1112.821	2.335	3846.401	1.900	2576.60	46474.60
Pseudo 36	0.0000000000683	928.360	1125.087	1.957	3951.519	1.950	2757.30	50234.06
Pseudo 37	0.0000000000295	954.231	1141.442	1.510	4077.862	2.007	2960.69	54244.16
Pseudo 38	0.0000000000075	996.300	1165.974	0.788	4280.891	2.094	3288.10	61011.20
Pseudo 39	0.0000000000067	1000.000	1170.062	0.719	4301.915	2.104	3321.98	61763.09
Pseudo 40	0.0000000000028	1026.300	1186.417	0.272	4428.057	2.160	3513.97	65773.18

Tabla 4.7 Fraccionamiento sintético para la muestra del pozo B

Componente	Zi	PM	Tc (Kelvin)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /g-mol)	ω_i	Tf (Kelvin)	dhf (cal/mol)
N ₂	0.00010000000000	28.013	128.200	33.900	89.800	0.390	90.700	225.000
CO ₂	0.00154500000000	44.010	304.200	73.760	93.900	0.225	90.700	225.000
H ₂ S	0.01798100000000	34.080	373.200	89.400	98.600	0.284	90.700	225.000
C ₁	0.40021100000000	16.040	190.600	46.000	99.200	0.008	90.700	225.000
C ₂	0.08312600000000	30.070	305.400	48.000	148.300	0.099	90.000	688.600
C ₃	0.05956400000000	44.094	369.800	42.500	203.000	0.153	86.000	861.300
iC ₄	0.01250600000000	58.124	408.200	36.500	263.000	0.183	138.000	905.000
C ₄	0.03173700000000	58.120	425.200	37.500	255.000	0.193	138.000	905.000
iC ₅	0.01889500000000	72.151	460.400	33.900	306.000	0.227	97.000	996.000
C ₅	0.02451900000000	72.151	469.700	33.700	304.000	0.251	97.000	996.000
Pseudo 1	0.14984105000000	195.700	651.243	24.014	623.065	0.507	381.060	271.602
Pseudo 2	0.09401469800000	209.800	664.115	23.441	677.987	0.533	383.940	291.430
Pseudo 3	0.05946381300000	223.900	676.482	22.891	733.717	0.560	386.580	312.210
Pseudo 4	0.02378949300000	252.100	688.760	22.344	841.533	0.586	389.072	334.710
Pseudo 5	0.00951657600000	280.300	700.428	21.820	957.686	0.612	391.310	358.020
Pseudo 6	0.00601918570000	294.400	712.368	21.279	1016.753	0.638	393.460	384.049
Pseudo 7	0.00380710400000	308.500	724.616	20.718	1070.490	0.666	395.530	413.330
Pseudo 8	0.00240797370000	322.600	735.721	20.203	1130.490	0.692	397.280	442.440
Pseudo 9	0.00152303100000	336.700	745.737	19.733	1191.488	0.715	398.750	471.060
Pseudo 10	0.00096330927000	350.800	754.451	19.319	1246.379	0.736	399.950	498.050
Pseudo 11	0.00038537163000	379.000	761.520	18.981	1370.599	0.753	400.870	521.460
Pseudo 12	0.00024374557000	393.100	763.612	18.880	1432.969	0.758	401.130	528.670
Pseudo 13	0.00009751035400	421.300	766.523	18.739	1553.735	0.765	401.490	538.940
Pseudo 14	0.00006167479700	435.400	771.095	18.517	1617.296	0.776	402.050	555.650
Pseudo 15	0.00003900899200	449.500	775.294	18.312	1681.907	0.786	402.540	571.631
Pseudo 16	0.00002467298700	463.600	781.539	18.004	1740.111	0.802	403.250	596.613
Pseudo 17	0.00001560553700	477.700	788.588	17.654	1805.174	0.819	404.020	626.688
Pseudo 18	0.00000987042210	491.800	798.528	17.154	1870.850	0.844	405.070	672.925
Pseudo 19	0.00000624299120	505.900	815.362	16.289	1930.158	0.887	406.780	763.250
Pseudo 20	0.00000394865980	520.000	838.199	15.184	2003.117	0.943	409.060	902.190
Pseudo 21	0.00000249750700	534.100	859.899	13.875	2063.931	1.009	412.570	1112.850
Pseudo 22	0.00000018531285	614.160	892.879	12.540	2442.330	1.076	418.460	1401.310
Pseudo 23	0.00000013460733	624.000	897.297	11.663	2489.630	1.120	424.760	1649.320
Pseudo 24	0.00000011076744	630.000	903.257	11.290	2516.658	1.139	428.310	1773.490
Pseudo 25	0.00000010379902	632.000	916.116	10.463	2523.415	1.181	438.850	2100.880
Pseudo 26	0.00000007684658	641.254	952.849	6.909	2563.958	1.333	513.390	3807.790
Pseudo 27	0.00000001139598	700.000	988.145	5.360	2851.279	1.459	971.540	13269.140
Pseudo 28	0.00000000290524	742.089	1014.693	5.153	3054.508	1.549	1300.430	20158.360
Pseudo 29	0.00000000224059	750.065	1018.782	5.016	3096.555	1.569	1368.190	21411.510
Pseudo 30	0.00000000104813	773.450	1031.048	4.638	3208.882	1.616	1537.590	25170.980
Pseudo 31	0.00000000060040	790.600	1043.314	4.328	3285.769	1.653	1684.410	27927.920
Pseudo 32	0.00000000036168	806.200	1051.491	4.053	3362.856	1.686	1808.640	30434.229
Pseudo 33	0.00000000008716	850.000	1080.112	3.297	3580.101	1.783	2147.450	37451.890
Pseudo 34	0.00000000002680	886.300	1100.555	2.678	3755.298	1.860	2429.790	43467.034
Pseudo 35	0.00000000001416	905.949	1112.821	2.335	3846.401	1.900	2576.600	46474.604
Pseudo 36	0.00000000000683	928.360	1125.087	1.957	3951.519	1.950	2757.300	50234.060
Pseudo 37	0.00000000000295	954.231	1141.442	1.510	4077.662	2.007	2960.590	54244.160
Pseudo 38	0.00000000000075	996.300	1165.974	0.788	4280.891	2.094	3288.100	61011.195
Pseudo 39	0.00000000000067	1000.000	1170.062	0.719	4301.915	2.104	3321.980	61763.087
Pseudo 40	0.00000000000028	1026.300	1186.417	0.272	4428.057	2.160	3513.970	65773.180

Tabla 4.8 Fraccionamiento sintético para la muestra del pozo C

Componente	Zi	PM	Tc (Kelvin)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /g-mol)	wi	Tf (Kelvin)	dhf (cal/mol)
N ₂	0.00159610000000	28.013	126.200	33.900	89.800	0.390	90.700	225.000
CO ₂	0.00174500000000	44.010	304.200	73.760	93.900	0.225	90.700	225.000
H ₂ S	0.00010000000000	34.080	373.200	89.400	98.800	0.284	90.700	225.000
C ₁	0.22021100000000	16.040	190.800	46.000	99.200	0.008	90.700	225.000
C ₂	0.05962554000000	30.070	305.400	48.000	148.300	0.099	90.000	668.800
C ₃	0.01346754000000	44.094	369.800	42.500	203.000	0.153	88.000	861.300
iC ₄	0.03269854000000	58.124	408.200	36.500	263.000	0.183	138.000	905.000
nC ₄	0.08408754000000	58.120	425.200	37.500	255.000	0.193	138.000	905.000
iC ₅	0.01965654000000	72.151	460.400	33.900	306.000	0.227	97.000	996.000
C ₅	0.04929954000000	72.151	469.700	33.700	304.000	0.251	97.000	996.000
C ₆	0.06121154000000	86.180	507.500	30.100	309.425	0.299	97.000	996.000
C ₇	0.02821154000000	96.000	542.220	31.510	312.453	0.310	340.940	193.110
C ₈	0.05501054000000	107.000	570.000	29.510	315.480	0.350	350.440	281.800
C ₉	0.03721154000000	121.000	598.330	27.370	356.517	0.390	361.780	210.970
C ₁₀	0.03733021000000	134.000	622.220	25.300	401.754	0.440	370.170	362.400
C ₁₁	0.02548054000000	147.000	643.330	23.510	447.771	0.480	379.670	297.840
Pseudo 1	0.02151419000000	195.700	651.243	24.014	623.065	0.507	381.060	271.602
Pseudo 2	0.01925291000000	209.800	664.115	23.441	677.987	0.533	383.940	291.430
Pseudo 3	0.01728716000000	223.900	676.482	22.891	733.717	0.560	386.580	312.210
Pseudo 4	0.01409279000000	252.100	688.760	22.344	841.533	0.586	389.072	334.710
Pseudo 5	0.01167880000000	280.300	700.428	21.820	957.686	0.612	391.310	358.020
Pseudo 6	0.01070291000000	294.400	712.368	21.279	1016.753	0.638	393.460	384.049
Pseudo 7	0.00985455000000	308.500	724.616	20.718	1070.490	0.666	395.530	413.330
Pseudo 8	0.00911707000000	322.600	735.721	20.203	1130.490	0.692	397.280	442.440
Pseudo 9	0.00847597000000	336.700	745.737	19.733	1191.488	0.715	398.750	471.060
Pseudo 10	0.00791885000000	350.800	754.451	19.319	1246.379	0.736	399.950	498.050
Pseudo 11	0.00701301000000	379.000	761.520	18.961	1370.599	0.753	400.870	521.450
Pseudo 12	0.00664688000000	393.100	763.612	18.880	1432.969	0.758	401.130	528.670
Pseudo 13	0.00605193000000	421.300	766.523	18.739	1553.735	0.765	401.490	538.940
Pseudo 14	0.00581141000000	435.400	771.095	18.517	1617.296	0.776	402.050	555.650
Pseudo 15	0.00560232000000	449.500	775.294	18.312	1681.907	0.786	402.540	571.631
Pseudo 16	0.00542056000000	463.600	781.539	18.004	1740.111	0.802	403.250	596.613
Pseudo 17	0.00526255000000	477.700	788.586	17.654	1805.174	0.819	404.020	626.688
Pseudo 18	0.00512520000000	491.800	798.528	17.154	1870.850	0.844	405.070	672.925
Pseudo 19	0.00500579000000	505.900	815.362	16.289	1930.158	0.887	406.780	763.250
Pseudo 20	0.00491733000000	520.000	836.199	15.184	2003.117	0.943	409.060	902.190
Pseudo 21	0.00461176000000	534.100	859.899	13.875	2063.931	1.009	412.570	1112.850
Pseudo 22	0.00446252000000	614.160	882.879	12.540	2442.330	1.076	418.460	1401.310
Pseudo 23	0.00445729000000	624.000	897.297	11.663	2489.630	1.120	424.760	1649.320
Pseudo 24	0.00444307000000	630.000	903.257	11.290	2516.658	1.139	428.310	1773.490
Pseudo 25	0.00443852000000	632.000	916.116	10.463	2523.415	1.181	438.850	2100.880
Pseudo 26	0.00442858000000	641.254	952.849	6.909	2583.958	1.333	513.390	3807.790
Pseudo 27	0.00439705000000	700.000	968.145	5.360	2851.279	1.459	971.540	13269.140
Pseudo 28	0.00429760000000	742.069	1014.693	5.153	3054.508	1.549	1300.430	20158.360
Pseudo 29	0.00428179000000	750.065	1018.782	5.016	3096.555	1.569	1368.190	21411.510
Pseudo 30	0.00426723000000	773.450	1031.048	4.638	3208.682	1.616	1537.590	25170.960
Pseudo 31	0.00425851000000	790.600	1043.314	4.328	3285.789	1.653	1684.410	27927.920
Pseudo 32	0.00425178000000	806.200	1051.491	4.053	3362.856	1.686	1808.640	30434.229
Pseudo 33	0.00423757000000	850.000	1080.112	3.297	3580.101	1.783	2147.450	37451.890
Pseudo 34	0.00422969000000	886.300	1100.555	2.678	3755.298	1.880	2429.790	43467.034
Pseudo 35	0.00422647000000	905.949	1112.821	2.335	3846.401	1.900	2576.600	46474.604
Pseudo 36	0.00422349000000	928.360	1125.087	1.957	3951.519	1.950	2757.300	50234.060
Pseudo 37	0.00422078000000	954.231	1141.442	1.510	4077.662	2.007	2960.590	54244.160
Pseudo 38	0.00421763000000	996.300	1165.974	0.788	4280.891	2.094	3288.100	61011.195
Pseudo 39	0.00421741000000	1000.000	1170.062	0.719	4301.915	2.104	3321.980	61763.087
Pseudo 40	0.00421606000000	1026.300	1186.417	0.272	4428.057	2.160	3513.970	65773.180

4.4 ENVOLVENTES DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

La envoltura de precipitación de parafinas EDP, muestra un incremento en la temperatura debajo de la presión de burbujeo debido a la mayor temperatura requerida para llevar a la región de dos fases a los pseudocomponentes de alto peso molecular.

En la figura 4.5 se observa la EDP, la línea punteada es la presión de burbuja de la envoltura de fase del pozo A, el punto de intersección entre la EDP y la curva de puntos de presión de burbuja se encuentra a $70 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

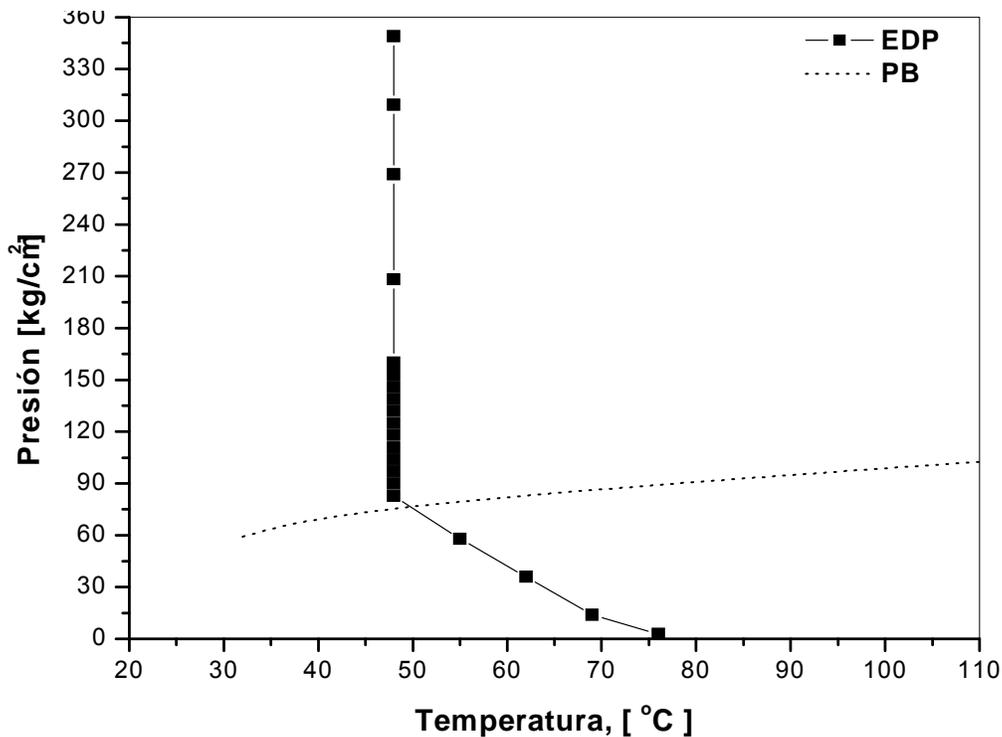


Figura 4.5 Envoltura de parafinas para la mezcla del pozo

En la figura 4.6 se observa la EDP, la línea punteada es la presión de burbuja de la envolvente de fase del pozo A, el punto de intersección entre la EDP y la curva de puntos de presión de burbuja se encuentra a 120 kg/cm^2 y 98.7°C .

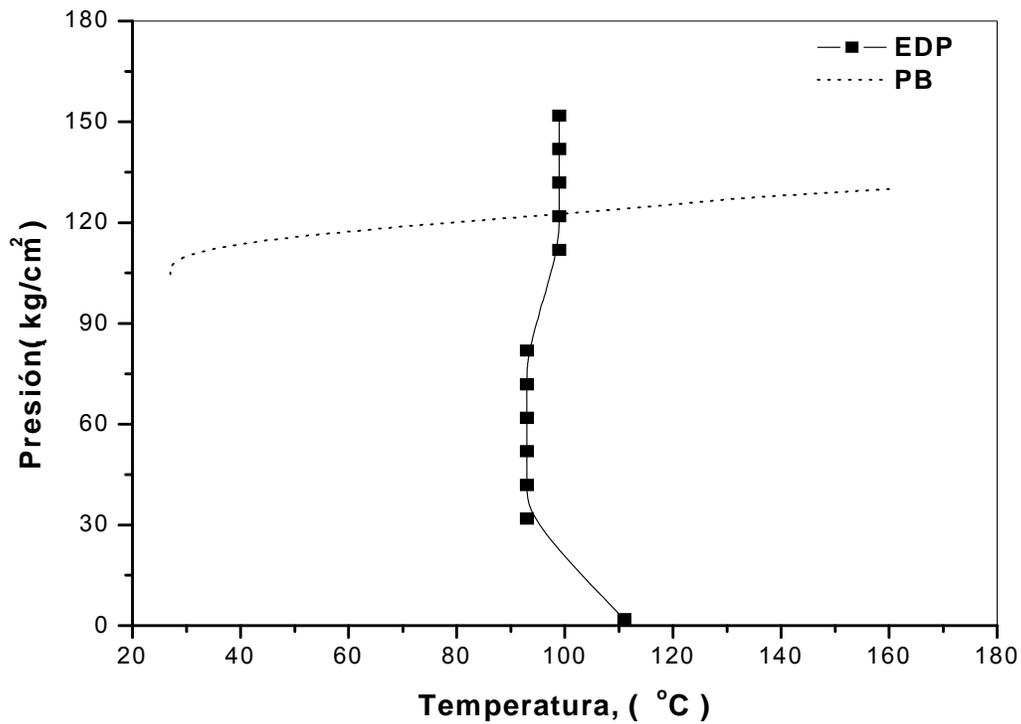


Figura 4.6 Envolvente de parafinas para la mezcla del pozo B

En la figura 4.7 se observa la EDP, la línea punteada es la presión de burbuja de la envolvente de fase del pozo A, el punto de intersección entre la EDP y la curva de puntos de presión de burbuja se encuentra a $172.5[\text{kg}/\text{cm}^2]$ y 92.6°C .

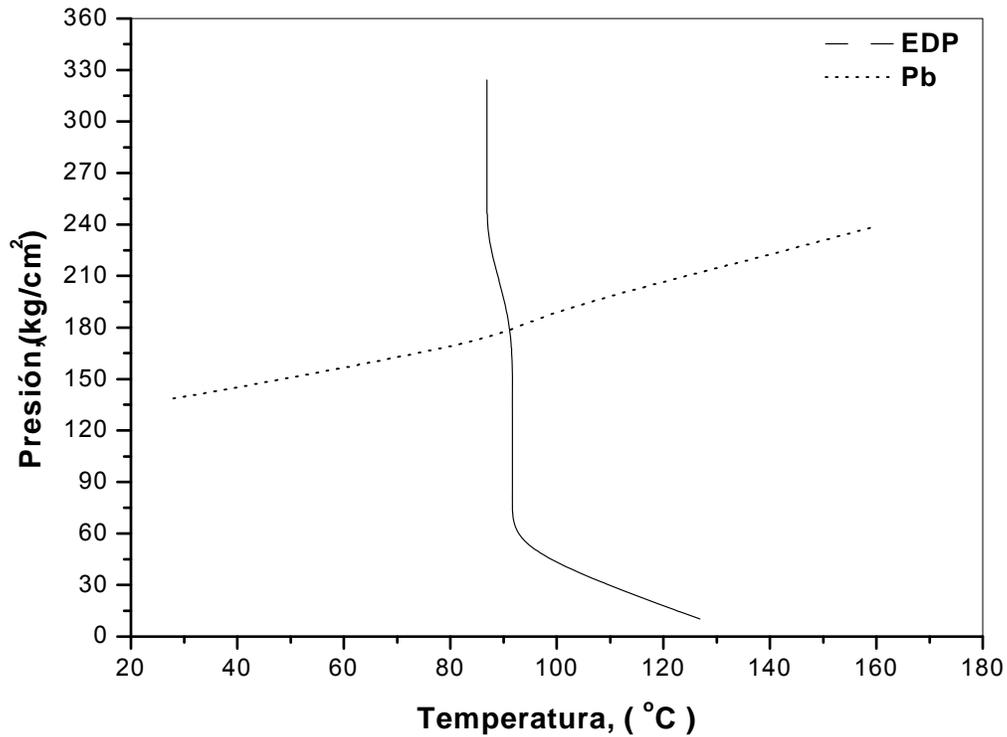


Figura 4.7 Envoltorio de parafinas para la mezcla del pozo C

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el modelo termodinámico del Capítulo tres, se grafica el comportamiento de la curva de parafina al agregarle una mezcla de hidrocarburos ligeros para poder observar el desfaseamiento en la curva de parafina de los tres pozos estudiados y si dicho desfaseamiento resulta ser favorable o no.

5.1 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE HIDROCARBUROS LIGEROS

Con el modelo termodinámico para el equilibrio de fases sólido-líquido-vapor del Capítulo III; se agrega una mezcla de hidrocarburos ligeros al aceite con el objetivo que al interactuar con él, sirvan como diluyentes (inhibidores naturales) de parafinas en estado sólido.

La composición de la siguiente mezclade hidrocarburos ligeros que se utilizan para graficar en este trabajo es:

Composición de la mezcla de hidrocarburos ligeros	}	• Tolueno 0.4% mol
		• N-C ₆ 0.3% mol
		• N-C ₇ 0.3% mol

En las siguientes gráficas se muestra el cambio de la curva de la parafina. Cada gráfica corresponde a cada uno de los pozos estudiados en el Capítulo IV.

5.2 ANÁLISIS DE LOS POZOS ESTUDIADOS

A continuación se presenta en la tabla 5.1 los valores principales valores de temperaturas con y sin el inhibidor, así como su diferencia, el signo negativo representa que se recorrió la curva a la izquierda que es lo que se busca que haga el inhibidor.

Tabla 5.1 Tabla comparativa de temperaturas del pozo A

Pozo A		
S/inhibidor T[°C]	C/inhibidor T[°C]	Diferencia T[°C]
48	40.1107	-7.8893
55	53.28835	-1.71165
62	61.00115	-0.99885
76	76.8634	0.8634

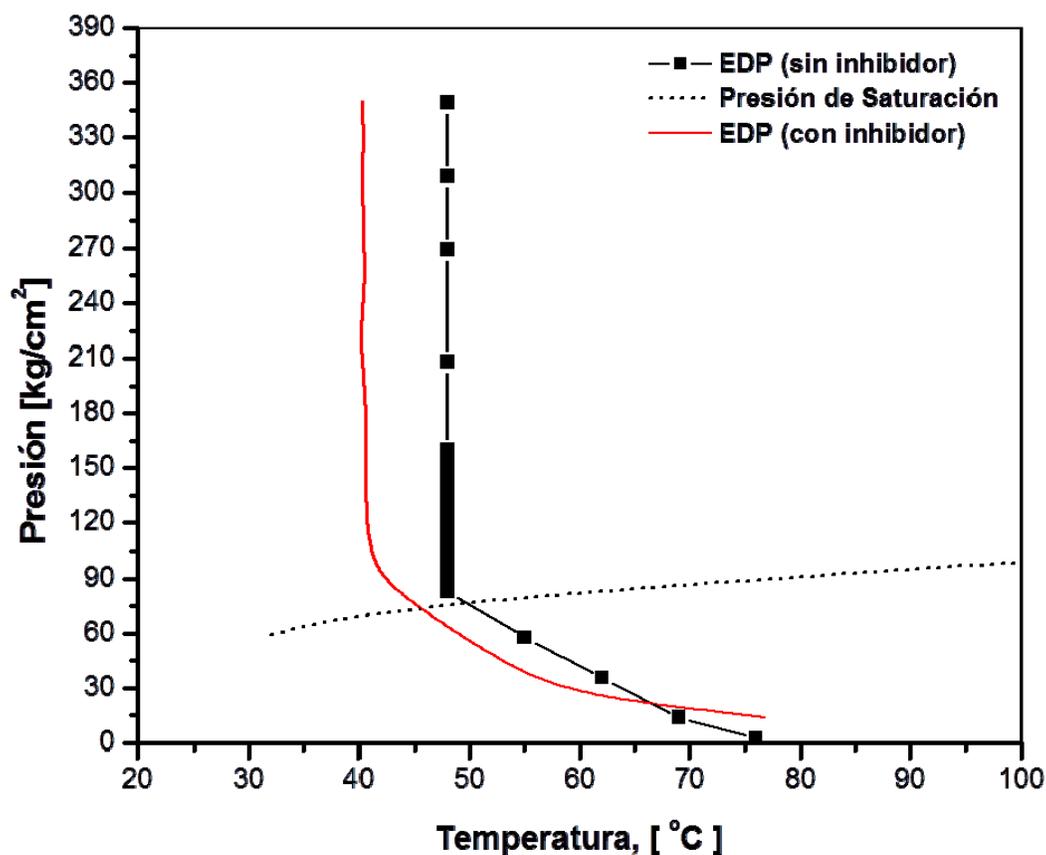


Figura5.1 Curva de parafina con la adición de la mezcla de hidrocarburos ligeros en el pozo A

En la figura 5.1 se observa que se presenta un cambio en la curva de la parafina, dicho desplazamiento fue hacia el lado correcto, es decir hacia la izquierda. El máximo desplazamiento que se obtuvo fue de 8°C , lo que representa que el problema de la precipitación se presentará a una temperatura de 40°C y no a los 48°C , esto es por arriba de la curva de saturación. Pasando esta curva se entra a la región de dos fases y en esta zona la diferencia de temperatura es menor de 1 a 2°C . Con respecto al punto donde la curva de parafina toca la curva de la presión de saturación sin el inhibidor se presenta a 75 Kg/cm^2 , mientras que con el inhibidor se reduce a 70 Kg/cm^2 . Al unir los cambios tanto de la presión con de temperatura se observa que con la presencia del inhibidor natural se logra tener por más tiempo el equilibrio termodinámico, y por resultado la precipitación de la parafina se pospone.

Tabla 5.2 Curva de parafina con inhibidor del pozo B

Pozo B		
S/inhibidor $T[^{\circ}\text{C}]$	C/inhibidor $T[^{\circ}\text{C}]$	Diferencia $T[^{\circ}\text{C}]$
93	85.47048	-7.52952
99	85.69419	-13.30581
111	111.67205	0.67205

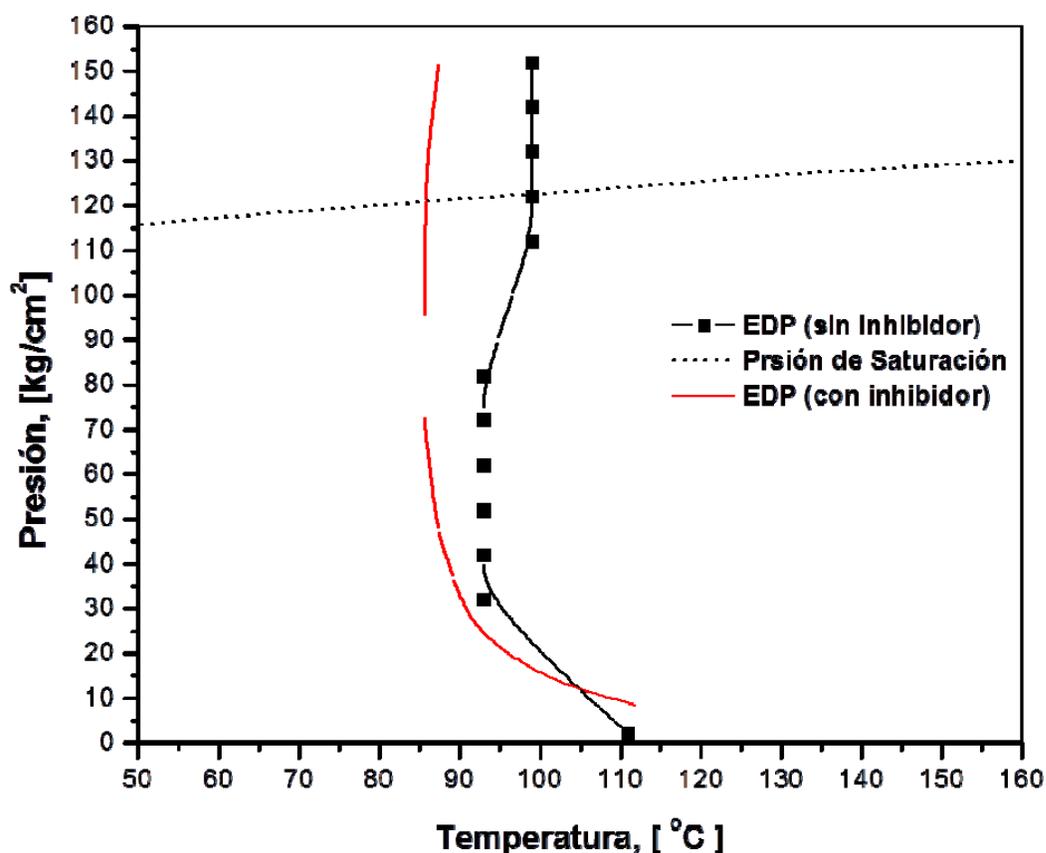


Figura 5. 2Curva de parafina con la adición de la mezcla de hidrocarburos ligeros en el pozo B

Se muestra en la figura 5.2 que se logra disminuir la temperatura de aparición de la parafina en $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arriba de la curva de saturación. Cruzando esta curva las dos curvas comienzan a acercarse pero siempre es mejor la curva con inhibidor hasta una temperatura de $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ pues a partir de ahí se logra el efecto contrario debido a que se va a precipitar la parafina a una temperatura más alta. Lo que se recomienda es conocer la trayectoria a lo largo de una línea de presión y temperatura que decrece en forma sostenida a medida que el aceite se desplaza desde el yacimiento hacia la línea de flujo.

La presión de saturación sin el inhibidor se presenta a 122 Kg/cm^2 , mientras que con el inhibidor se reduce a 120 Kg/cm^2 . En este caso la presión tuvo una menor disminución que el pozo A; pero sí se logró reducir la temperatura y presión de aparición de la parafina.

Tabla 5.3 Curva de parafina con inhibidor del pozo C

Pozo B		
S/inhibidor T[°C]	C/inhibidor T[°C]	Diferencia T[°C]
86.85	79.05882	-7.79118
91.675	80.65498	-11.02002
106.85	105.86716	-0.98284
126.85	127.01107	0.16107

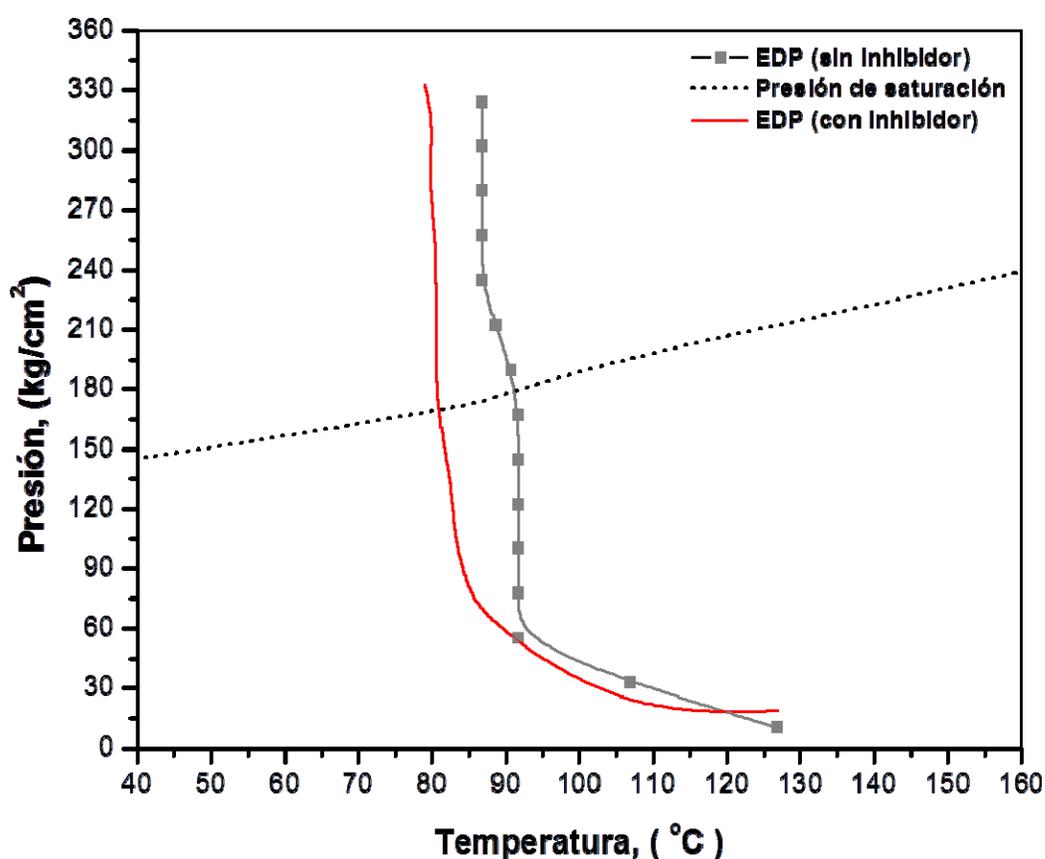


Figura 5.3 Curva de parafina con la adición de la mezcla de hidrocarburos ligeros en el pozo C

En la figura 5.3 en este pozo es donde se observa un cambio más constante que en los otros dos, porque aún pasando la curva de saturación se mantiene el efecto deseado. Pasando los 123 °C cambia el efecto deseado. La presión de saturación sin el inhibidor se presenta a 171 Kg/cm^2 , mientras que con el inhibidor se reduce a 165 Kg/cm^2 . En este caso la presión tuvo la mayor disminución.

CONCLUSIONES

- Las parafinas son componentes orgánicos de alto peso molecular asociados al petróleo, el contenido de dichos componentes en el aceite depende de la composición y características del mismo.
- A condiciones de yacimiento las parafinas se encuentran en solución en el petróleo, la estabilidad de las parafinas depende principalmente de su temperatura y de su concentración. La precipitación es debido a los cambios en las condiciones a las que se encontraban en el yacimiento.
- Al precipitarse las parafinas, suceden dos cosas una, se va junto con el flujo en el mejor de los casos, de lo contrario se deposita en el sistema yacimiento-pozo-instalaciones superficiales, lo cual genera un impacto económico considerable debido a que éste fenómeno reduce los ritmos de producción, y al mismo tiempo eleva los costos de operación y mantenimiento debido a las constantes intervenciones de limpieza a las que se someten los pozos.
- Una correcta caracterización de los hidrocarburos producidos, es de suma importancia ya que de ello depende en gran medida la evaluación y elección de los diferentes esquemas de explotación aplicables. Dentro de este concepto, el conocimiento del comportamiento de la mezcla y a que condiciones de presión y temperatura comienza el proceso de la precipitación de parafinas.
- Para tener un buen resultado con los inhibidores de parafina se debe realizar un estudio previo tanto de compatibilidad de fluidos, un software para predecir el resultado, también es indispensable conocer la trayectoria a lo largo de una línea de presión y temperatura que decrece en forma sostenida a medida que el aceite se desplaza desde el yacimiento hacia la línea de flujo, con el fin de saber si el pozo va a presentar problemas de parafina y en qué momento de su vida productiva. También se debe conocer las cantidades, frecuencia con que se deben utilizar. No sólo con los inhibidores sino de cualquier producto químico, operación en el pozo, así como sus condiciones específicas. Se obtuvieron resultados muy favorables con el inhibidor propuesto por lo que al adicionar compuestos más ligeros se retrasa el fenómeno de la precipitación, por lo que se

CONCLUSIONES

recomienda su uso tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas.

- Todavía falta mucho por hacer en el campo de la parafina, en este trabajo no se cumplió el objetivo de realizar las curvas de precipitación de parafinas con inhibidores químicos debido a que no existe actualmente un modelo matemático que involucre a la parafina con los inhibidores debido a la dificultad de poder unir a las parafinas que son compuestos orgánicos con los inhibidores inorgánicos, por lo que se deja un tema para desarrollar a nivel maestría.

BIBLIOGRAFÍA

1. Beret, S. y Prausnitz, J.M.; "Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules." AIChE J, 1975.
2. Betancourt Correa Alejandro " Efecto de los orgánicos pesados (asfaltenos y parafinas) en la producción de hidrocarburos" Tesis UNAM ,1998.
3. Bikram M. Barua "Investigation of an advanced technique to select an optimal inhibition and removal method of paraffin deposition in oil wells", Tesis de Grado, 2001.
4. Burke, John. "Solubility Parameters: Theory and Application". Appeared in the AIC Book and Paper Group Annual, Volume 3, 1984,
5. C. Lira-Galeana y A.Firozabadi. "Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures" Reservoir Engineering Research Institute, 1996.
6. C.Lira-Galeana "Wax precipitation from petroleum fluids: a review" Mexican Inst. Of Petroleum, Mexico City, 2000.
7. Chung, F., Sarathi, P., Jones, R. Modeling of Asphaltene and Wax Precipitation". Prepared for National Institute for Petroleum and Energy Research. Bartlesville, OK. January, 1991.
8. Chung, G, T., H. Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation. SPE 24851. 1992
9. Cortez F. y Triviño T "Metodología para el control de parafinas" Petrobras Energía S.A. 2005.
10. David W. Jennings y Klaus Weispenning "Effect of Sear on the performance of paraffin inhibitors: coldfinger investigation with Gulf of Mexico crude oils. Energy & Fuels 2006.
11. Flores de Labardini Teresita "Química Orgánica" Esfinge, 2000.
12. Hansen, J. H., Fredenslund, A. & Pedersen, K. S. "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils". AIChE Journal. V 34, N° 12. December, 1988.

BIBLIOGRAFÍA

13. Hildebrand, J.H., & Scott, R. L. "Regular Solutions". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962
14. Javier Lopez Pedro "Métodos aplicados en la prevención de la precipitación y uso de inhibidores en el tratamiento de los asfaltenos, Tesis UNAM, 2009.
15. K.G. Paso y H. Scott Fogler "Bulk stabilization in wax deposition systems" Energy & Fuels, 2004.
16. Karen S. Pedersen "Influence of Wax inhibitor on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils", Energy & Fuels 2003.
17. Kesler, M. "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States". AIChE Journal (1975)
18. Leo Noll "Treating paraffin deposits in producing oil wells" IIT Research Institute National Institute for Petroleum and Energy Research, 2002.
19. Leontaritis, Kosta. "Solubility Parameter – Its Definition and Calculation Using Two-Parameter Cubic Equations of State and the Lee-Kesler Correlation". Prepared for presentation at AIChE 1993 Spring National Meeting.
20. Lira Galeana, C., Firoozabadi, A. & Prausnitz, J. M. "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures". AIChE Journal (1996) .
21. Mei, H., Kong, X., Zhang, M., Sun, L., Li, S. & Sun, L. A "Thermodynamic Modelling Method for Organic Solid Precipitation". SPE 56675. Presented at 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition 1999.
22. N. Bordalo y Rafael C. Oliveira "Experimental study of oil/water flow with paraffin precipitation in subsea pipelines" SPE, 2007.
23. O. O. Bello and S. O. Fasesan "An evaluation of the performance of selected wax inhibitors on paraffin deposition of Nigerian crude oils" Petroleum Science and Technology (2006).
24. Pedersen, K. S., Skovborg, P. & Ronningsen, H. P. "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modelling". Energy & Fuel, 1991

BIBLIOGRAFÍA

25. Pérez García Tomás “Aplicación de un modelo composicional en la predicción de la depositación de parafinas en campos del activo cinco presidentes” Tesis UNAM , 2006.
26. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. & De Azevedo, E. “Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases”. 3ª Edición. Prentice Hall. 2000.)
27. Ramírez-Jaramillo, E., “Modelación Matemática de la Depositación de Sólidos Orgánicos (Ceras y Asfaltenos) en Tuberías de Producción y Transporte de Hidrocarburos”. Tesis Doctoral, IIM-UNAM, (2001).
28. Reid, R., Prausnitz, J. & Poling, B. “The Properties of Gases and Liquids”. 4th Edition. Singapore. McGraw Hill. 1987.
29. Rowena Ball y J.C.Jones “Thermodynamics of the deposition of complex waxes and asphaltenes in crude oil” The open thermodynamics Journal, 2009
30. Rubiano, F., y Botero, O. Desarrollo de Software Orientado a la Caracterización de la Fracción Pesada C7+ de Sistemas Multicomponentes de Hidrocarburos. Universidad Surcolombiana. Tesis de grado. Neiva 2000.
31. Schou K.; Peter L.Christensen “Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids” Taylor & Francis Group, 2007.
32. Thomas, F.B., Bennion, D.B., Bennion, D.W. & Hunter, B.E. experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid. JCPT,1992.
33. Won, K. W. “Continuous Thermodynamics for Solid – Liquid Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures”. Paper 27A presented at AIChE Spring National Meeting 1985.
34. Won, K. W. “Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures”. Fluid Phase Equilibria.
35. Won, K. W. “Thermodynamics for Solid Solution – Liquid - Vapor Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures”. Fluid Phase Equilibria. 1986