



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Predicción de la temperatura
de aparición de ceras en
sistemas sólido-líquido
mediante el modelo de Won**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Omar Enrique Mendez Jaimes

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Teodoro Iván Guerrero Sarabia



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2024



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado PREDICCIÓN DE LA TEMPERATURA DE APARICION DE CERAS EN SISTEMAS SOLIDO-LIQUIDO MEDIANTE EL MODELO DE WON que presenté para obtener el título de INGENIERO PETROLERO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

OMAR ENRIQUE MENDEZ JAIMES
Número de cuenta: 315110702

Un agradecimiento especial al Grupo de Investigación en Ingeniería Multifásica y Aseguramiento de Flujo (GIIMAF) de la Facultad de Ingeniería por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.



Agradecimientos

A mi mamá, mi papá y mi hermana quienes me han acompañado siempre, siendo una motivación y ejemplo por seguir. Siempre me han apoyado en las decisiones que he tomado y mi hermana es una de las personas que más admiro, siendo un ejemplo del cómo con esfuerzo y dedicación los sueños siempre se cumplen.

A mis abuelas; Magdalena y Josefina, siendo el soporte de mis dos familias y una motivación por siempre ser una mejor persona para poder devolverles todo el cariño y apoyo que me han dado durante toda mi vida.

A la familia Mendez, agradezco la familia tan unida que es y que siempre me han motivado a lograr más cosas, apoyándome y demostrándome que uno mismo es quien se pone sus limitaciones.

A la familia Jaimes y en especial a mis padrinos; **Rogelio y Elsa**, quienes a pesar de la distancia han sido un apoyo para mí, estando en los momentos importantes y demostrándome que trabajando duro y esforzándose uno alcanza lo que se propone.

A todos mis amigos, de la secundaria, preparatoria y universidad, que no sabría por cuál empezar, sin embargo, le agradezco a cada uno de ellos por formar parte de mi vida, compartiendo diferentes experiencias y anécdotas que quedaran marcadas en mi memoria por siempre y que sin duda alguna sé que nuestra amistad durara por muchos años más.

Al Dr. Iván, por su apoyo y confianza en este proyecto, que siempre motivarme a hacer las cosas mejor y sobre todo por la demostrarme que siempre se puede más. Agradezco el demostrarme a nunca quedarme con la duda y siempre buscar y aprender más.

Al la UNAM y GIMAF, por brindarme un espacio donde poder trabajar y conocer a más personas las cuales compartimos el gusto por la investigación, agradezco la educación de calidad que me brindo, las aulas y espacios que tiene a la disposición de la comunidad estudiantil y sin duda representa un orgullo pertenecer a la máxima casa de estudios, *“Por mi raza hablará el espíritu”*.

Resumen

Las parafinas son compuestos hidrocarburos que se encuentran normalmente disueltos en el petróleo y así no representan una problemática en la extracción y transporte de los fluidos del yacimiento; sin embargo, bajo determinadas condiciones, una fracción de ellas puede precipitarse en el medio poroso y/o en las tuberías, comprometiendo la continuidad de las operaciones. Las obstrucciones generadas por los depósitos de parafinas, referidas convencionalmente como ceras, pueden derivar en pérdidas económicas considerables, particularmente en sistemas costa afuera.

De esta manera, determinar la temperatura en que las parafinas comienzan a precipitarse (WAT, por siglas en inglés, *Wax Appearance Temperature*) es un tema de amplio interés en los estudios de aseguramiento de flujo. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es: *“Desarrollar una herramienta computacional que permita calcular la temperatura de aparición de ceras mediante cálculos de equilibrio sólido-líquido, basados en el modelo termodinámico de Won (1986)”*.

El trabajo comienza con una revisión de definiciones y conceptos de termodinámica requeridos en el estudio de las parafinas, y se abordan las problemáticas que éstas generan. Después se describen métodos experimentales para caracterizarlas. Se mencionan modelos y correlaciones para predecir la WAT, además, se presentan algunas estrategias de campo para prevenir su precipitación y remediar los depósitos de ceras.

Posteriormente, se presenta el modelo termodinámico utilizado en este trabajo para predecir la WAT en sistemas sólido-líquido, con base en el modelo de Won (1986), y se explican los algoritmos numéricos para resolverlo. Se describe la herramienta computacional desarrollada para predecir la WAT, incluyendo una guía de usuario. Con base en los resultados del programa, se realizan y discuten estudios paramétricos con variables selectas del modelo. Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

Prefacio

El petróleo es una materia prima indispensable en diferentes industrias y constituye uno de los principales motores de desarrollo de muchos países, como ha sido el caso de México durante varias décadas. De esta manera, extraer el petróleo desde los yacimientos y asegurar su transporte hasta los puntos finales de procesamiento o entrega en la superficie son dos de las principales misiones de los ingenieros petroleros.

Ahora bien, los fluidos del yacimiento experimentan cambios de presión y temperatura que dan origen a sistemas multifásicos en su recorrido por el sistema integral de producción. Dependiendo de la composición de los fluidos, estos cambios pueden derivar en la precipitación y depósito de una fase sólida orgánica y/o inorgánica que compromete la continuidad de las operaciones. Esto resulta particularmente crítico en sistemas de producción costa afuera, donde el paro de un ducto por obstrucciones puede ocasionar pérdidas económicas considerables, tanto por producción diferida como por las medidas de remediación que se implementen.

En este contexto, las parafinas son compuestos hidrocarburos que se encuentran normalmente disueltos en el petróleo y no representan una problemática; sin embargo, una fracción de ellas puede precipitarse en el medio poroso y/o en las tuberías a temperaturas y presiones relativamente bajas, con las repercusiones que esto representa. A la fase sólida que forman se le refiere en la industria como ceras.

Por lo tanto, la predicción de las condiciones en que se precipitan las parafinas es un tema de amplio interés en estudios de aseguramiento de flujo. Al respecto, puede mencionarse que existen numerosos trabajos experimentales y teóricos publicados en la literatura que están orientados a determinar la temperatura de aparición de ceras (WAT, por siglas en inglés, *Wax Appearance Temperature*).

De los desarrollos teóricos más aceptados en la industria para predecir la WAT a partir de principios termodinámicos, pueden mencionarse los trabajos de Won (1985 y 1986),

entre otros. Los modelos propuestos por este autor son composicionales y permiten estimar la WAT mediante cálculos de equilibrio sólido-líquido y vapor-líquido-sólido. Cabe destacar que implican la resolución numérica de sistemas de ecuaciones no lineales del orden de dos a tres veces el número de componentes del aceite analizado, respectivamente.

En la industria, existen softwares comerciales en que se han implementado diversos modelos termodinámicos para predecir la WAT, como los de Won. No obstante, no documentan a detalle los principios en que se basan los modelos ni en sus algoritmos de resolución; por otra parte, son costosos y de difícil acceso para los estudiantes de ingeniería petrolera. Por lo tanto, estas fueron las principales motivaciones para desarrollar el presente trabajo, cuyo objetivo general y específicos se indican a continuación.

Objetivo general

- Desarrollar una herramienta computacional que permita calcular la temperatura de aparición de ceras mediante cálculos de equilibrio sólido-líquido, basados en el modelo termodinámico de Won (1986).

Objetivos específicos

- Presentar una revisión de los fundamentos termodinámicos requeridos para el estudio de las parafinas, así como de las problemáticas que éstas pueden ocasionar en los sistemas de producción petroleros.
- Realizar una revisión de la literatura sobre: métodos experimentales para caracterizar las parafinas; modelos y correlaciones para predecir la WAT; y métodos de prevención y mitigación más comunes en la industria con relación a la precipitación y formación de depósitos de ceras.

- Documentar a detalle el modelo de Won (1986) para predecir la WAT mediante cálculos de equilibrio sólido-líquido, incluyendo algoritmos numéricos para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que lo conforman.
- Desarrollar una herramienta de cómputo que permita calcular la temperatura de aparición de ceras con base en el modelo termodinámico composicional de Won (1986) para sistemas sólido-líquido.
- Verificar los resultados de la herramienta de cómputo a partir de información recabada en la literatura.
- Realizar estudios paramétricos sobre la predicción de la WAT con variables selectas del modelo de precipitación de ceras.

Contenido de la tesis

En el primer capítulo, se documentan las definiciones y conceptos de termodinámica requeridos en este trabajo. Primeramente, se explican los diagramas de fases de una sustancia pura y de un sistema multicomponente. Posteriormente, se definen las propiedades termodinámicas relacionadas con los sistemas sólido-líquido. Se aborda la definición de las parafinas presentes en el petróleo, así como conceptos relevantes para su caracterización y clasificación. Al finalizar el capítulo, se mencionan las problemáticas que éstas generan en los sistemas integrales de producción de petróleo y gas.

El capítulo 2 inicia con la descripción de algunos métodos experimentales para caracterizar al petróleo en términos de su composición, contenido de parafinas y la temperatura en que éstas comienza a precipitarse (WAT). Asimismo, se mencionan algunos modelos termodinámicos y correlaciones para predecir la WAT. Después se abordan técnicas comunes en campo para prevenir su precipitación en los sistemas integrales de producción. Finalmente, se mencionan métodos para remediar la formación de depósitos de ceras en tuberías.

En el capítulo 3, se explican y desarrollan las ecuaciones que conforman el modelo termodinámico composicional utilizado en este trabajo para predecir la WAT en sistemas

sólido-líquido, a partir del modelo de Won (1986). Se discuten los parámetros requeridos en la evaluación de las constantes de equilibrio sólido-líquido y se presentan correlaciones para calcular las propiedades termodinámicas de los componentes del sistema analizado. Para finalizar el capítulo, se describen algoritmos numéricos para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que conforman el modelo.

La herramienta de cómputo desarrollada para predecir la WAT se presenta en el capítulo 4. Allí se indican los datos de entrada y los resultados de salida del programa. Se explican los módulos que la conforma y las tareas que realizan. Se incluye una guía de usuario con un ejemplo de aplicación. Al final, se discute cómo se verificó la correcta implementación del modelo termodinámico en la herramienta.

En el capítulo 5, se presentan estudios paramétricos sobre la predicción de la WAT con variables selectas del modelo utilizado para tal efecto. Para comenzar, se describe el caso base considerado en las comparativas. Posteriormente, se discuten los efectos del agrupamiento de los componentes más pasados del sistema, así como de las propiedades termodinámicas de la fracción C_+ . También se investigan los efectos de los parámetros de la ecuación de las constantes de equilibrio sólido-líquido sobre la WAT calculada.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

Contenido

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Prefacio	iv
Objetivo general	v
Objetivos específicos	v
Contenido de la tesis	vi
Tabla de figuras	xii
Lista de tablas	xvi
Nomenclatura	xviii
Letras griegas	xviii
Superíndices	xviii
Capítulo 1 Antecedentes.....	1
1.1 Definiciones y conceptos básicos	1
1.1.1 Propiedades termodinámicas	1
1.1.2 Cambios de fase de una sustancia.....	2
1.1.3 Capacidad térmica específica.....	5
1.1.4 Entalpía de cambio de fase	6
1.1.5 Potencial químico.....	7
1.1.6 Fugacidad	7
1.1.7 Coeficiente de actividad	9
1.1.8 Constante de equilibrio	10

1.2 Caracterización termodinámica de las parafinas	10
1.2.1 Clasificación	10
1.2.2 Temperatura de aparición de ceras.....	12
1.2.3 Curva de precipitación de ceras.....	14
1.2.4 Punto de fluidez.....	14
1.3 Precipitación y depósito de ceras.....	15
1.4 Problemáticas.....	17
Capítulo 2 Caracterización, predicción, prevención y mitigación de las parafinas.....	19
2.1 Caracterización.....	19
2.1.1 Análisis composicionales.....	19
2.1.2 Medición experimental de la WAT	24
2.2 Predicción	30
2.2.1 Modelos termodinámicos.....	30
2.2.2 Correlaciones.....	34
2.3 Prevención	35
2.3.1 Calentamiento y uso de aislantes térmicos.....	35
2.3.2 Recubrimientos químicos.....	36
2.3.3 Inhibidores de parafinas	37
2.3.4 Métodos biológicos	37
2.4 Remediación	38
2.4.1 Métodos mecánicos	38
2.4.2 Métodos térmicos	39
2.4.3 Métodos químicos	39

Capítulo 3	Modelo termodinámico.....	40
3.1	Ecuaciones fundamentales	40
3.1.1	Ecuaciones de balance de materia.....	41
3.1.2	Ecuaciones de fugacidad	42
3.2	Relación de coeficientes de actividad	47
3.2.1	Teoría de soluciones regulares.....	48
3.2.2	Enfoque de Chung	51
3.3	Ecuaciones de cierre.....	51
3.3.1	Parámetros en el cálculo de coeficientes de actividad	51
3.3.2	Término relacionado con la entalpía de fusión	52
3.3.3	Término relacionado con la capacidad térmica específica.....	54
3.3.4	Corrección de Poyting.....	54
3.4	Tabla de propiedades de Won.....	55
3.5	Algoritmos numéricos	56
3.5.1	Función de residuo.....	56
3.5.2	Algoritmo de cálculo de la WAT para solución ideal.....	58
3.5.3	Algoritmo de cálculo de la WAT para solución real	59
Capítulo 4	Herramienta de cómputo.....	61
4.1	Descripción	61
4.1.1	Módulos	62
4.1.2	Datos de entrada	64
4.1.3	Resultados	65
4.2	Guía de usuario.....	65

4.3 Verificación de resultados	73
Capítulo 5 Estudios paramétricos	77
5.1 Caso base	77
5.2 Efecto del agrupamiento de la fracción $C_n +$	79
5.2.1 Propiedades de la fracción $C_n +$ calculadas con correlaciones	80
5.2.2 Propiedades de la fracción $C_n +$ calculadas con una regla de mezclado	82
5.3 Efecto de la temperatura de fusión del $C_n +$	83
5.4 Efecto de la entalpía de fusión del $C_n +$	84
5.5 Efecto del volumen molar del $C_n +$	86
5.6 Efecto del parámetro de solubilidad del $C_n +$	87
5.7 Efecto de los parámetros de la ecuación para calcular las constantes de equilibrio sólido-líquido	89
5.7.1 Efecto del término α_3	90
5.7.2 Efecto del término α_4	91
5.7.3 Efecto del uso de la correlación de Chung (1992) para calcular los coeficientes de actividad	93
Conclusiones y recomendaciones	94
Conclusiones	94
Recomendaciones	95
Referencias bibliográficas	96

Tabla de figuras

Figura 1.1 Variación de la temperatura de una sustancia pura en un proceso de calentamiento.	3
Figura 1.2 Superficie <i>PVT</i> de una sustancia pura (modificado de Reisel, 2023).	4
Figura 1.3 Diagrama de fases típico de una sustancia pura (modificado de Cengel et al., 2019).	4
Figura 1.4 Diagrama de fases típico de un sistema multicomponente (modificado de Bahadori, 2014).	5
Figura 1.5 Representación del equilibrio de fases e iso-fugacidades (modificado de Huang et al., 2016).	9
Figura 1.6 Estructuras típicas en las cadenas de parafinas (modificado de Hussein, 2022).	11
Figura 1.7 Perfil de temperatura en un ducto y precipitación de ceras (modificado de Hussein, 2022).	12
Figura 1.8 Diagrama de fases típico de un fluido de yacimiento que ilustra las condiciones de formación de ceras. (modificado de Huang et al., 2016).	13
Figura 1.9 Curva de precipitación de ceras en el aceite (modificado de Huang et al., 2016).	14
Figura 1.10 Perfil de temperatura que muestra la temperatura de aparición de ceras y el punto de fluidez (modificado de Gudmundsson, 2017).	15
Figura 1.11 Diagrama de flujo para el modelado de la precipitación y depósito de ceras (modificado de Huang et al., 2016).	16
Figura 1.12 Ejemplo de un depósito de parafina en una tubería (Huang et al., 2016).	17
Figura 1.13 Ducto TranAlaska (Ojea, 2017).	18

Figura 2.1 Elementos de un cromatógrafo de gases.....	20
Figura 2.2 Ejemplo de señal de calibración de un cromatógrafo de gases.....	21
Figura 2.3 Ejemplo de las señales registradas mediante cromatografía de gases para fluidos de yacimientos de diversas de zonas productoras de México (Cañipa-Morales et al., 2003).....	22
Figura 2.4 Curva TBP (Behrenbruch y Dedigama, 2007).	23
Figura 2.5 Arreglo experimental para inspección visual de la WAT (modificado de Huang et al., 2016).....	26
Figura 2.6 Formación de cristales bajo CPM (Huang et al., 2016).	26
Figura 2.7 Espectrograma de absorción de luz infrarroja y picos asociados a la presencia de ceras (modificado de Huang et al., 2016).....	27
Figura 2.8 Curva de intensidad de absorción vs temperatura e identificación de la WAT (modificado de Huang et al., 2016).....	27
Figura 2.9 Curva de viscosidad del aceite vs. temperatura, con y sin presencia de ceras (modificado de Huang et al., 2016).....	29
Figura 2.10 Ejemplo de un termograma que muestra la ocurrencia de la WAT y el efecto de la tasa de enfriamiento (modificado de Huang et al., 2016).	30
Figura 2.11 Tubería de acero con aislante de poliuretano (Abtersteel, n.d.).....	36
Figura 2.12 Elemento de limpieza interna en ductos (Ducamsa, n.d.).....	39
Figura 3.1 Proceso de cambio de fase (modificado de Pedersen et al., 2014).....	43
Figura 3.2 Algoritmo de cálculo para solución ideal.....	59
Figura 3.3 Algoritmo de cálculo para una solución real.	60
Figura 4.1 Pantalla principal de la herramienta de cómputo para calcular la WAT.	62
Figura 4.2 Interfaz gráfica de usuario en Microsoft Excel ®.....	62
Figura 4.3 Módulos de la herramienta de cómputo.	63

Figura 4.4 Ejemplo del código computacional del programa para calcular la WAT.	64
Figura 4.5 Botones de comando en la interfaz gráfica de la herramienta de cómputo..	65
Figura 4.6 Portada de la herramienta de cómputo.	67
Figura 4.7 Ventana emergente para ingresar datos del pseudo componente $C_n +$ plus.	68
Figura 4.8 Formulario para configurar parámetros en el cálculo de las constantes de equilibrio sólido-líquido.	68
Figura 4.9 Venta emergente para proceder al ingreso de las fracciones molares de los componentes del sistema.....	69
Figura 4.10 Ingreso de fracciones molares y pesos moleculares de los componentes del aceite analizado.....	69
Figura 4.11 Formulario para seleccionar las correlaciones para calcular las propiedades termodinámicas de los componentes del sistema.	70
Figura 4.12 Tabla de propiedades termodinámicas calculadas para los componentes del sistema.....	70
Figura 4.13 Composición y fracciones molares calculadas para las fases sólida y líquida en equilibrio.....	71
Figura 4.14 Resultados para la curva de precipitación de ceras.	72
Figura 4.15 Curva de fusión en condiciones de equilibrio sólido-líquido.....	72
Figura 4.16 Curva de precipitación de ceras para el aceite 1 generada con el modelo de Won (1986) en la herramienta de cómputo.....	76
Figura 4.17 Curvas de precipitación de ceras para el aceite 1 reportadas por Sulaimon y Falade (2022), construidas con su propio modelo.	76
Figura 5.1 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del $C_n +$ calculadas con correlaciones y datos de Won (1986).	81

Figura 5.2 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del $Cn +$ calculadas con una regla de mezclado.....	83
Figura 5.3 Efecto de la temperatura de fusión del $Cn +$ en el cálculo de la WAT.....	84
Figura 5.4 Efecto de la entalpía de fusión del $Cn +$ en el cálculo de la WAT.	85
Figura 5.5 Efecto del volumen molar del $Cn +$ en el cálculo de la WAT.	86
Figura 5.6 Efecto del parámetro de solubilidad del $Cn +$ en la fase líquida sobre el cálculo de la WAT.	88
Figura 5.7 Efecto del parámetro de solubilidad del $Cn +$ en la fase sólida sobre el cálculo de la WAT.	89
Figura 5.8 Efecto del término $\alpha 3$ en el cálculo de la WAT – Capacidades térmicas específicas calculadas con las correlaciones de Pedersen et al. (1991) y de Sulaimon y Falade (2022).	91
Figura 5.9 Efecto del término $\alpha 4$ en el cálculo de la WAT.	92
Figura 5.10 Efecto de utilizar los coeficientes de actividad calculados con la correlación de Chung (1992) en la predicción de la WAT.	93

Lista de tablas

Tabla 1.1 Capacidad térmica específica de sustancias comunes (modificado de Joback y Reid, 1987).....	6
Tabla 1.2 Entalpía de vaporización y fusión de sustancias comunes (modificado de Joback y Reid, 1987).	7
Tabla 2.1 Resultados de prueba PNA (Gallpe,2014).....	24
Tabla 3.1 Propiedades termodinámicas del C1 al C40 de Won (1986).	55
Tabla 4.1 Composición del aceite del ejemplo (Sulaimon y Falade, 2022).	66
Tabla 4.2 Resultado del modelo de Won (1986), reportado por Sulaimon y Falade (2022).	73
Tabla 4.3 Verificación de los resultados de la herramienta de cómputo para el cálculo de la WAT con el modelo de Won (1986), en comparación con los reportados por Sulaimon y Falade (2022).	75
Tabla 5.1 Datos composicionales del aceite 1- caso base.	78
Tabla 5.2 Descripción composicional del aceite 1 con diferentes agrupamientos.	79
Tabla 5.3 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_n + calculadas con correlaciones y datos de Won (1986).	81
Tabla 5.4 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_n + calculadas con una regla de mezclado.	82
Tabla 5.5 Efecto de la temperatura de fusión del C_n + en el cálculo de la WAT.	84
Tabla 5.6 Efecto de la entalpía de fusión del C_n + en el cálculo de la WAT.....	85
Tabla 5.7 Efecto del volumen molar del C_n + en el cálculo de la WAT.	86

Tabla 5.8 Efecto del parámetro de solubilidad del $Cn +$ en la fase líquida sobre el cálculo de la WAT.	88
Tabla 5.9 Efecto del parámetro de solubilidad del $Cn +$ en la fase sólida sobre el cálculo de la WAT.	89
Tabla 5.10 Efecto del término $\alpha 3$ en el cálculo de la WAT – Capacidades térmicas específicas calculadas con las correlaciones de Pedersen et al. (1991) y de Sulaimon y Falade (2022).	91
Tabla 5.11 Efecto del término $\alpha 4$ en el cálculo de la WAT.	92
Tabla 5.12 Efecto de utilizar los coeficientes de actividad calculados con la correlación de Chung (1992) en la predicción de la WAT.	93

Nomenclatura

C _p	Capacidad térmica específica	R _s	Relación de solubilidad
f	Fugacidad	S	Sólido; entropía
G	Gas; energía libre de Gibbs	s	Fracción molar en fase sólida
g	Fracción molar en estado gaseoso	T	Temperatura
H	Entalpía	t	Tiempo
k	Constante de equilibrio	U	Energía interna
L	Líquido	v	Volumen molar
l	Fracción molar en fase líquida	x	Compuesto
P	Presión	z	Fracción molar en la mezcla
R	Constante de los gases		

Letras griegas

γ	Coeficiente de actividad	μ	Potencial químico; viscosidad
δ	Parámetro de solubilidad	φ	Coeficiente de fugacidad

Superíndices

0	Estado de referencia	L	Fase líquida
f	Fusión	S	Fase sólida
G	Fase gaseosa	v	Vaporización

Capítulo 1

Antecedentes

Este primer capítulo comienza con la definición de algunas propiedades termodinámicas de la materia que serán utilizadas en este trabajo. Posteriormente, se abordan definiciones y conceptos relevantes para la caracterización de las parafinas presentes en el petróleo, así como diversos criterios de clasificación. Se explica la diferencia entre la precipitación y el depósito de estas sustancias. Finalmente, se mencionan las problemáticas que generan en los sistemas integrales de producción de petróleo y gas.

1.1 Definiciones y conceptos básicos

A continuación, se abordan algunos conceptos termodinámicos relevantes en el estudio de los sistemas multifásicos que presentan una fase sólida, como es el caso de los fluidos de yacimiento que forman parafinas.

1.1.1 Propiedades termodinámicas

Primeramente, una propiedad termodinámica de una sustancia es cualquiera de sus características que pueda medirse directa o indirectamente y cuyo valor no depende de cómo cambia de una condición a otra, sino de su condición final. Se clasifican en intensivas y extensivas; las primeras no dependen de la cantidad de sustancia (p.e., temperatura, presión y densidad), mientras que las segundas sí (p.e., masa y volumen). Cabe destacar que una propiedad extensiva puede convertirse en intensiva al expresarla por unidad de masa (Reisel, 2023).

Ahora bien, para caracterizar el estado termodinámico de una sustancia pura es suficiente conocer el valor dos de sus propiedades que sean independientes, como lo

establece el postulado de estado (Cengel et al., 2019); al respecto, la presión y la temperatura son las más comunes por la facilidad para medirlas. Cuando se trata de sistemas multicomponentes, adicionalmente se requiere conocer su composición.

1.1.2 Cambios de fase de una sustancia

En procesos de transferencia de calor, las sustancias puras pueden experimentar diversos cambios de fase, como se muestra en la **Figura 1.1**. Por ejemplo, partiendo de una condición en fase sólida y considerando un proceso de calentamiento, se observa lo siguiente:

1. La temperatura de la sustancia se incrementa con el calentamiento hasta alcanzar un primer valor constante, mismo que se mantendrá durante cierto periodo; esta temperatura corresponde a la de fusión y marca el cambio de sólido a líquido; la temperatura permanece constante hasta que ya no queda ningún rastro de la fase sólida.
2. Una vez que concluyó el cambio de fase sólido/líquido, la temperatura del líquido comenzará a incrementarse hasta establecerse en un segundo valor constante. Esta temperatura es la de vaporización; en este caso, el líquido comenzará a formar vapor hasta desaparecer totalmente.
3. Cuando el líquido se ha evaporado totalmente, la temperatura del vapor continuará incrementándose con el calentamiento.

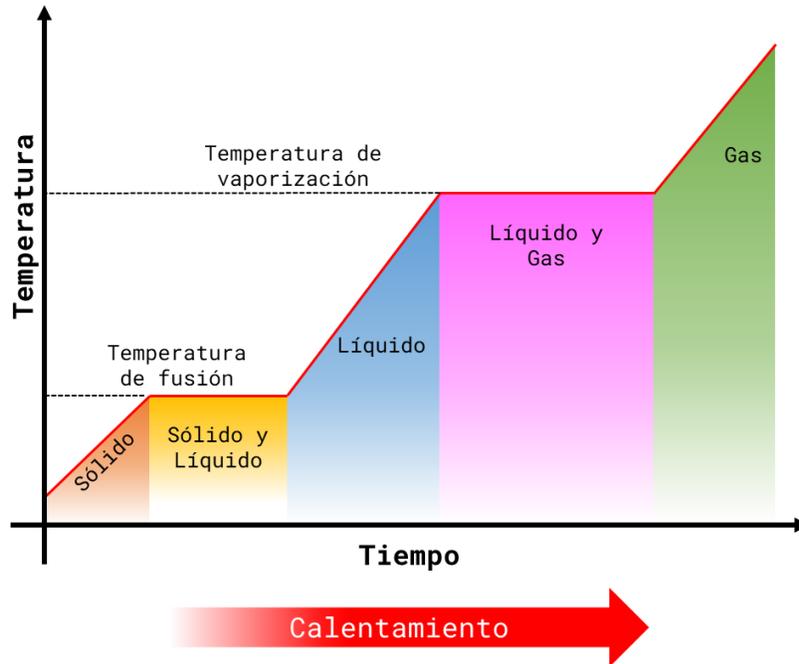


Figura 1.1 Variación de la temperatura de una sustancia pura en un proceso de calentamiento.

En el estudio de los cambios que experimenta una sustancia en un proceso termodinámico, es útil visualizar gráficamente cómo se interrelacionan sus diversas propiedades. En este sentido, como con cualquier ecuación de dos variables independientes, pueden construirse superficies a partir de tres propiedades, como la que se muestra en la **Figura 1.2** en términos de la presión, el volumen y la temperatura (*PVT*) (Cengel et al., 2019).

Debido a que la interpretación de toda una superficie *PVT* puede resultar compleja, suelen utilizarse también sus proyecciones bidimensionales. Al respecto, la proyección en el plano *PT* permite identificar claramente la fase o fases en que se encuentra la sustancia (**Figura 1.3**); por lo tanto, se le denomina diagrama de fases.

En un diagrama de fases pueden visualizarse tres líneas: 1) de vaporización, donde la sustancia se encuentra como un sistema vapor/líquido; 2) de fusión, donde coexisten las fases sólida y líquida; y 3) de sublimación, en que el sólido y el vapor están en equilibrio.

Asimismo, se muestran dos puntos relevantes: el punto crítico, que marca las condiciones de presión y temperatura en que las propiedades intensivas del líquido y el vapor son idénticas; y el punto triple, condición en que las tres fases coexisten en equilibrio.

Es interesante observar en las **Figura 1.2** y **Figura 1.3** que la línea de fusión exhibe un comportamiento distinto dependiendo de si la sustancia se contrae al momento de su congelamiento (como ocurre comúnmente) o si se expande (como es el caso del agua).

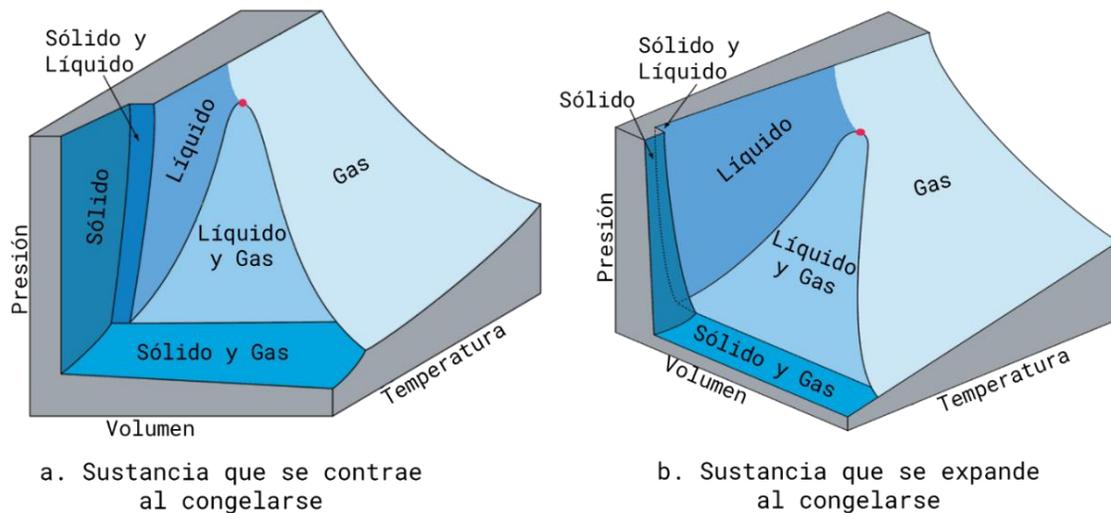


Figura 1.2 Superficie *PVT* de una sustancia pura (modificado de Reisel, 2023).

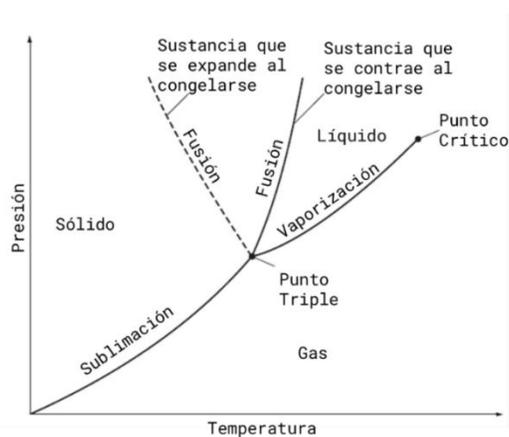


Figura 1.3 Diagrama de fases típico de una sustancia pura (modificado de Cengel et al., 2019).

Cuando la sustancia es multicomponente, el diagrama de fases exhibe una envolvente de fases (**Figura 1.4**). Ésta se delimita por la curva de puntos de burbuja y la curva de puntos de rocío; la primera indica las condiciones en que el líquido libera la primera burbuja de gas, en tanto que la segunda marca cuando el gas forma la primera gota de líquido. A diferencia de las sustancias puras, el líquido y el gas en un sistema multicomponente pueden coexistir a una temperatura máxima (cricondenbarma) y una presión máxima (cricondenbara) que no corresponden a las del punto crítico.

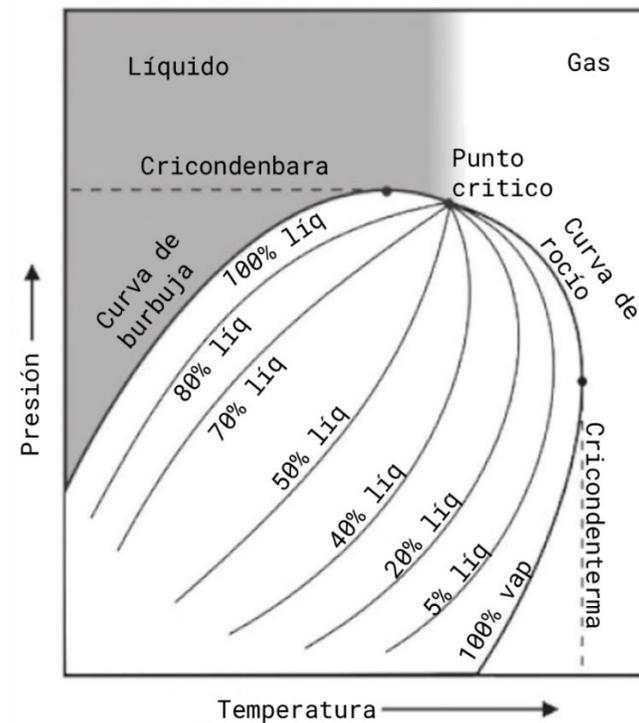


Figura 1.4 Diagrama de fases típico de un sistema multicomponente (modificado de Bahadori, 2014).

1.1.3 Capacidad térmica específica

La capacidad térmica específica (también referida en el pasado como calor específico) es una propiedad intensiva que representa la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura de una unidad de masa en una unidad (Chang, 2017). De esta

manera, una sustancia cambiará de temperatura con mayor facilidad conforme su capacidad térmica específica sea más baja.

Por otra parte, es importante mencionar que esta propiedad sigue un comportamiento análogo al de la temperatura en procesos de calentamiento, como el ilustrado en la **Figura 1.1**. En la **Tabla 1.1**, se indica la capacidad térmica específica de sustancias comunes.

Sustancia	Capacidad térmica específica $\left[\frac{J}{mol * K} \right]$
<i>Ar</i> (Argón)	20.79
<i>Br₂</i> (Bromo)	36.5
<i>CO₂</i> (Dióxido de carbono)	37.13
<i>H₂O</i> (Agua)	33.58
<i>N₂</i> (Nitrógeno)	29.12

Tabla 1.1 Capacidad térmica específica de sustancias comunes (modificado de Joback y Reid, 1987).

1.1.4 Entalpía de cambio de fase

En el modelado de sistemas termodinámicos que involucran fluidos, la expresión $U + Pv$ es una combinación de propiedades muy frecuente que recibió el nombre de entalpía por Richard Mollier (Cengel et al., 2019). Debido a que la energía interna, la presión y el volumen son propiedades de estado, entonces la entalpía también lo es (Chang, 2017).

En procesos de cambio de fase, las entalpías de fusión y de vaporización indican la energía necesaria para que una unidad de masa de la sustancia cambie de fase sólida a líquida o de líquido a vapor, respectivamente. En la **Tabla 1.2**, se indican valores de entalpía de cambio de fase para algunas sustancias comunes.

Sustancia	Entalpía de vaporización [$\frac{cal}{mol}$]	Entalpía de fusión [$\frac{cal}{mol}$]
<i>Cl</i>	1,083	601
<i>Br</i>	1,573	861
<i>CH₃</i>	572	217
<i>C</i>	152	-349
<i>F</i>	-160	334

Tabla 1.2 Entalpía de vaporización y fusión de sustancias comunes (modificado de Joback y Reid, 1987).

1.1.5 Potencial químico

El potencial químico, μ , es una función análoga de la presión y la temperatura, fue usada por primera vez por Gibbs. Representa el cambio de energía presente en un sistema cuando se agrega una partícula de la sustancia pura manteniendo la entropía y el volumen constante (Firoozabadi, 1999); únicamente se puede expresar con relación a un valor de un estado de referencia, por lo cual únicamente se puede calcular el diferencial del potencial químico, lo que complica implementar esta propiedad en análisis termodinámicos (Prausnitz et al., 2000).

Para una solución ideal, el potencial químico se puede definir como (Firoozabadi, 1999):

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(x_i) . \quad \dots\dots\dots 1.1$$

1.1.6 Fugacidad

Como el potencial químico es una propiedad abstracta que no tiene una equivalente inmediato físico, se le representa en términos de funciones auxiliares que dependen de propiedades medibles, como la temperatura, la presión y la composición. De esta manera,

el cambio isotérmico en el potencial químico de un gas ideal puro puede expresarse como (Prausnitz et al., 2000):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right). \quad \text{.....} \quad \mathbf{1.2}$$

Para un sistema en general, ideal o no, mono-componente o multi-componente y en cualquier fase, Lewis generalizó la ecuación **1.2** a partir de una función f , denominada fugacidad, tal que:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f}{f^0}. \quad \text{.....} \quad \mathbf{1.3}$$

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión; en tanto que, para el componente i -ésimo de una mezcla de gases ideales, es igual a su presión parcial. De esta manera, la fugacidad puede interpretarse como una “presión corregida”.

Al considerar que todos los sistemas a bajas presiones tienden a tener un comportamiento ideal, la fugacidad también cumple con esta propiedad, por lo que (Firoozabadi, 1999):

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i P} = 1. \quad \text{.....} \quad \mathbf{1.4}$$

La relación entre la fugacidad, la fracción molar y la presión se le denomina coeficiente de fugacidad, φ :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i P}. \quad \text{.....} \quad \mathbf{1.5}$$

En sistemas multicomponentes con diferentes fases, la fugacidad es una representación de la tendencia de los componentes a preferir una fase de la otra. Al respecto, el potencial

químico de cada especie debe ser idéntico en cada fase para que éstas se encuentren en equilibrio; en consecuencia, también debe cumplirse que (**Figura 1.5**):

$$f_i^G = f_i^L = f_i^S . \quad \text{.....} \quad 1.6$$

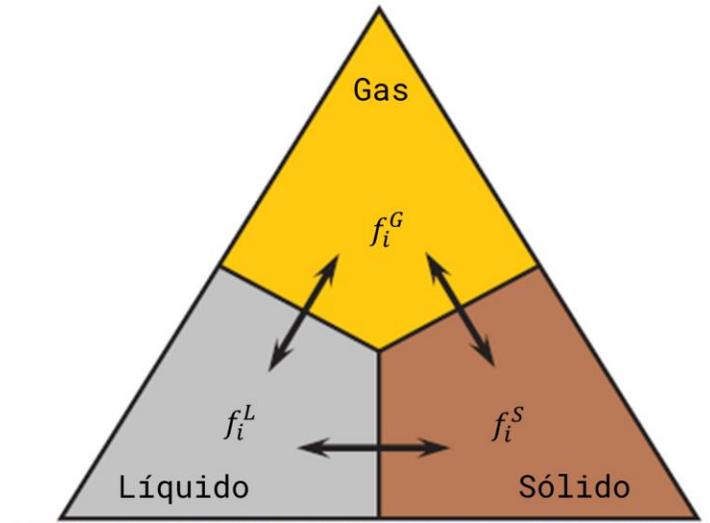


Figura 1.5 Representación del equilibrio de fases e iso-fugacidades (modificado de Huang et al., 2016).

1.1.7 Coeficiente de actividad

La ecuación 1.1 puede generalizarse para una solución real mediante la introducción del denominado coeficiente de actividad, representado por el símbolo γ , y el cual depende de la presión, la temperatura y la composición. De esta manera, se tiene que (Firoozabadi, 1999):

$$\gamma_i(T, P, x) = \frac{\exp\left(\frac{\mu_i(T, P, x) - \mu_i^0(T, P)}{RT}\right)}{x_i} . \quad \text{.....} \quad 1.7$$

1.1.8 Constante de equilibrio

En cálculos de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, se define constante de equilibrio del componente i -ésimo al cociente de sus fracciones molares en cada fase, y se representa con el símbolo k . Para sistemas multifásicos vapor-líquido y sólido-líquido, se tiene respectivamente:

$$k_i^{GL} = \frac{g_i}{l_i}; k_i^{SL} = \frac{S_i}{l_i} \quad \text{.....} \quad 1.8$$

Partiendo de la definición del coeficiente fugacidad, las constantes de equilibrio también pueden expresarse como (Firoozabadi, 1999):

$$k_i^{GL} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^G} \quad \text{.....} \quad 1.9$$

1.2 Caracterización termodinámica de las parafinas

Las parafinas son componentes presentes en el petróleo y son objeto de estudio en la industria petrolera debido a que pueden precipitarse y depositarse en diferentes puntos del sistema integral de producción, obstaculizando el flujo de los fluidos. Las parafinas que se han precipitado (cristalizado) reciben la denominación de ceras.

En esta sección, se abordan algunas definiciones, conceptos y propiedades relacionadas con la caracterización termodinámica de las parafinas, como una problemática de aseguramiento de flujo.

1.2.1 Clasificación

Desde el punto de vista del aseguramiento de flujo, las parafinas son alcanos de cadenas largas, sean normales, ramificadas o con presencia de alguna estructura cíclica (**Figura 1.6**), con un número de carbonos mayor a 15; al respecto, cabe mencionar que diversos

autores consideran algunas variantes en este número, lo que se atribuye al amplio espectro de combinaciones de parafinas que pueden estar presentes en el petróleo (Hussein, 2022). Ahora bien, entre 16 y 25 carbonos, suele referírseles como ceras blandas y, entre 26 a 60, ceras duras (Herrera Vargas, 2019).

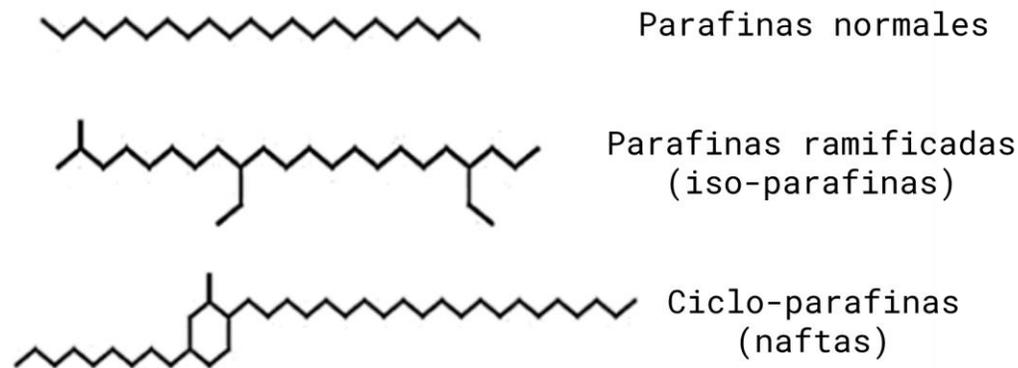


Figura 1.6 Estructuras típicas en las cadenas de parafinas (modificado de Hussein, 2022).

En cuanto a su estructura cristalina, las ceras se clasifican como micro-cristalinas y macro-cristalinas (Herrera Vargas, 2019). Las primeras se forman a partir de parafinas ramificadas y cíclicas, presentan un punto de fusión de entre 60 y 90 °C y tienden a no conglomerarse; de esta manera, se mantienen generalmente en suspensión en el aceite, por lo que no se depositan o bien los depósitos son blandos y fáciles de remover. La principal problemática con este tipo de cristales de parafina ocurre en el yacimiento, ya que reducen su permeabilidad por su afinidad para adherirse a los granos de roca.

Por otra parte, las parafinas macro-cristalinas se forman a partir de cadenas lineales-normales (alcanos saturados) y presentan un punto de fusión entre 40 y 60 °C. En este caso, su precipitación representa un problema importante de aseguramiento de flujo en el transporte en tuberías ya que se agrupan y forman depósitos duros y difíciles de remover.

1.2.2 Temperatura de aparición de ceras

La temperatura de aparición de ceras (*WAT* por sus siglas en inglés, *Wax Appearance Temperature*), punto de turbidez o punto niebla indica la temperatura a la cual se forma el primer cristal de cera en el petróleo (Huang et al., 2016).

A manera de ejemplo, la **Figura 1.7** muestra un perfil típico de la temperatura en un oleoducto. Primeramente, se observa que el aceite entra caliente, pero se enfría conforme se desplaza debido a que transfiere su calor hacia los alrededores. En algún punto, la temperatura puede disminuir hasta alcanzar la *WAT*, marcando el inicio de la precipitación de las ceras.

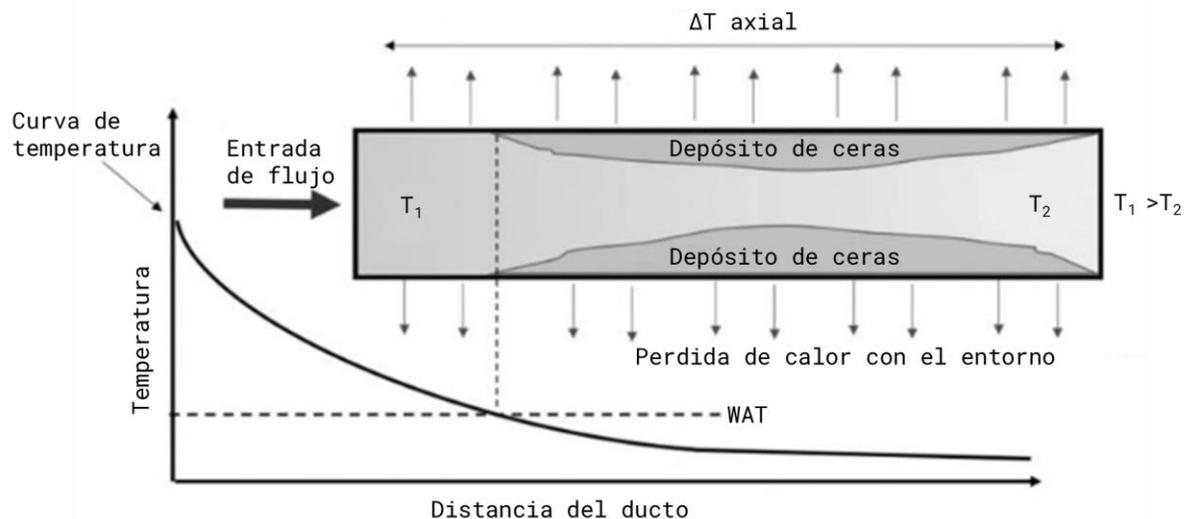


Figura 1.7 Perfil de temperatura en un ducto y precipitación de ceras (modificado de Hussein, 2022).

Continuando con la descripción de la **Figura 1.7**, es importante mencionar que, si la corriente del fluido no puede mantener en suspensión los cristales formados, entonces estos se depositarán sobre la superficie de la tubería, restringiendo el paso de los fluidos y presurizando el sistema. Es claro que la predicción de la *WAT* resulta crítica para el

diseño de las condiciones de operación de los ductos marinos por las bajas temperaturas que se encuentran en esos ambientes.

Como se muestra en la **Figura 1.8**, la WAT es una propiedad que depende de la presión y de la composición del aceite. Para determinarla, existen diferentes métodos experimentales, así como modelos termodinámicos y correlaciones empíricas, como se describe en el capítulo 2.

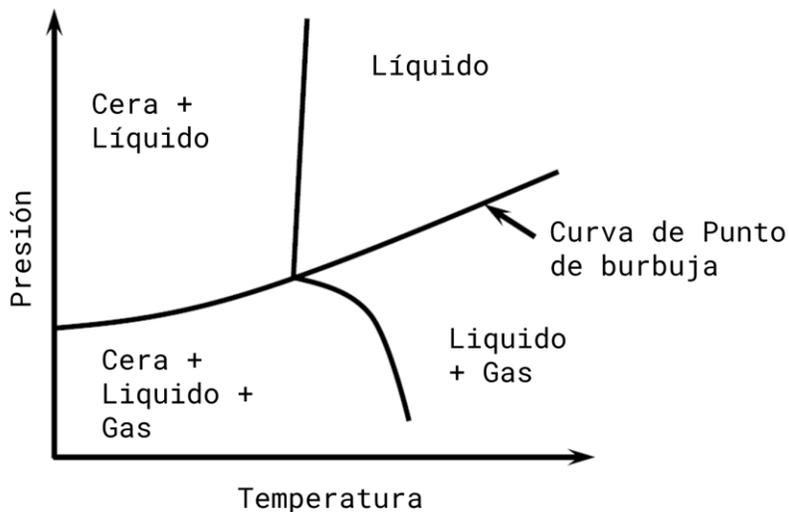


Figura 1.8 Diagrama de fases típico de un fluido de yacimiento que ilustra las condiciones de formación de ceras. (modificado de Huang et al., 2016).

Para finalizar esta sección, es importante destacar que la WAT corresponde a un proceso de enfriamiento. Ahora bien, partiendo de una condición en que ya existe presencia de cristales, puede realizarse un proceso de calentamiento para detectar la temperatura en que nuevamente se disuelven en la matriz de la fase líquida; a esta temperatura se le refiere como WDT (*Wax Dissolution Temperature*, por sus siglas en inglés). Esta temperatura no necesariamente corresponde a la WAT, y generalmente es mayor en varios grados centígrados; siendo un fenómeno complejo, aún es un área de investigación en desarrollo (Amiri-Ramsheh et al., 2022).

1.2.3 Curva de precipitación de ceras

Una vez que se alcanza la WAT, la precipitación de ceras se incrementará a medida que la temperatura continúe disminuyendo; de esta manera, la concentración y la composición del aceite y de las ceras cambian en el proceso. Esto se ilustra en la **Figura 1.9**, mediante la curva de precipitación de ceras (*WPC* por sus siglas en inglés, *Wax Precipitation Curve*), la cual indica la fracción másica de parafinas precipitadas en el aceite en función de la temperatura, a presión constante.

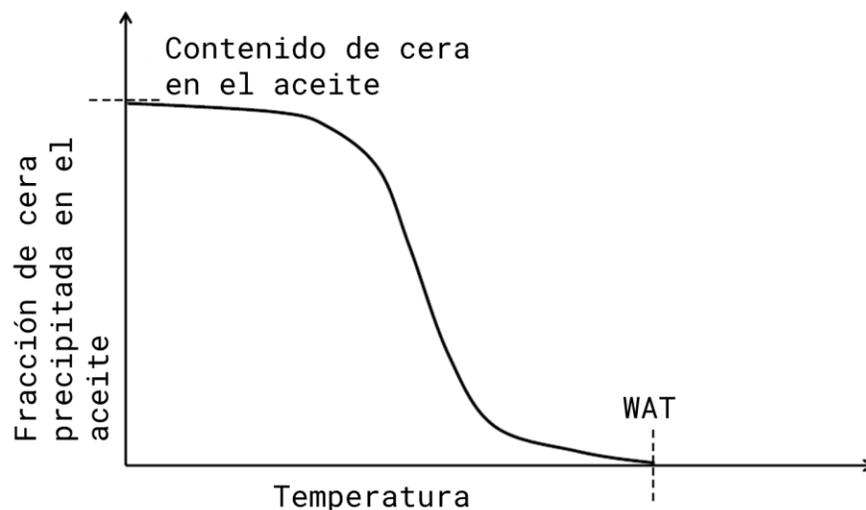


Figura 1.9 Curva de precipitación de ceras en el aceite (modificado de Huang et al., 2016).

1.2.4 Punto de fluidez

El punto de fluidez representa la temperatura mínima a la cual el aceite aún puede fluir y depende de la composición del aceite y de la concentración de ceras en el fluido. Generalmente, se encuentra de 10 a 40 °C por debajo de la WAT (Hussein, 2022).

La determinación del punto de fluidez es particularmente relevante en estudios de aseguramiento de flujo en sistemas costa afuera, donde resulta crítico determinar si

existen condiciones adecuadas para el cierre o puesta en operación de ductos, procurando siempre que el petróleo pueda fluir cuando así sea requerido. La **Figura 1.10** muestra un perfil de la temperatura en un ducto en que se indica este parámetro y la WAT.

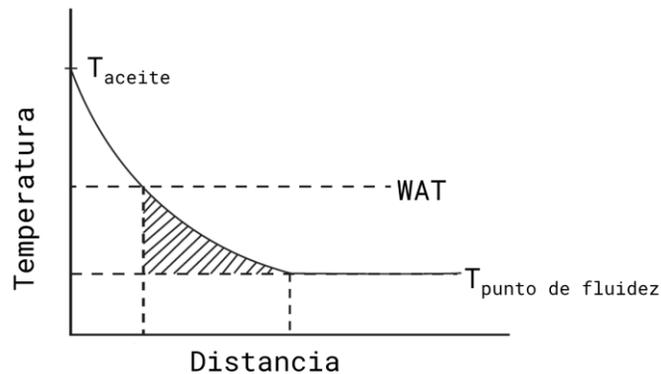


Figura 1.10 Perfil de temperatura que muestra la temperatura de aparición de ceras y el punto de fluidez (modificado de Gudmundsson, 2017).

1.3 Precipitación y depósito de ceras

Como se comentó en secciones previas, el que las parafinas se precipiten no implica que se depositen sobre una superficie sólida, sea que se trate del medio poroso, una tubería o cualquier otro elemento del sistema integral de producción. De esta manera, la precipitación y el depósito de las parafinas constituyen dos áreas de estudio con modelos experimentales y teóricos específicos, así como con técnicas de prevención y remediación particulares.

Por una parte, la precipitación de las ceras de una muestra de petróleo con cierta composición depende principalmente de aspectos termodinámicos, siendo el equilibrio de las fases el más relevante. Los estudios experimentales o los modelos teóricos usualmente están orientados a la determinación de la WAT y la curva de precipitación, ya que resultan cruciales para identificar si existen las condiciones de presión y temperatura requeridas para que ésta ocurra.

En cuanto al depósito de las ceras, éste depende de mecanismos cinéticos a nivel molecular, las características de la superficie y la hidrodinámica del flujo (Hussein, 2022), además de aspectos termodinámicos. En este caso, es importante determinar la ubicación de las regiones en que existen las condiciones favorables para se acumulen las ceras, así como el ritmo con el que se forman los depósitos.

La **Figura 1.11** muestra un diagrama de flujo con una secuencia general de pasos para modelar la precipitación y el depósito de las ceras en un estudio de aseguramiento de flujo, y con el objetivo de desarrollar estrategias de prevención, mitigación o remediación apropiadas y de manera oportuna.

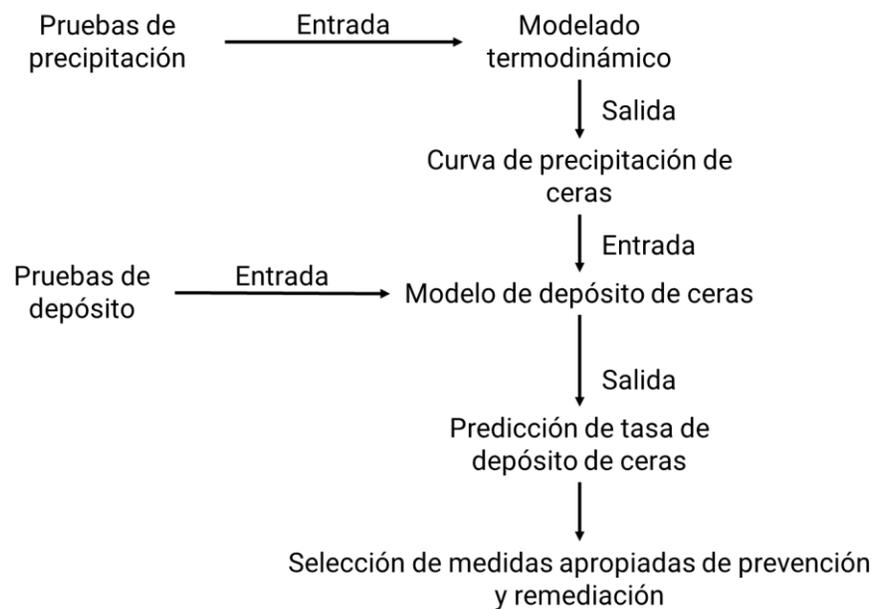


Figura 1.11 Diagrama de flujo para el modelado de la precipitación y depósito de ceras (modificado de Huang et al., 2016).

1.4 Problemáticas

El problema de las parafinas puede presentarse tanto en petróleos pesados como en ligeros, con concentraciones que pueden alcanzar hasta el 32.5%. Asimismo, las ceras también pueden ocurrir en sistemas de gas y condensado, en cuyo caso la concentración de parafinas puede alcanzar hasta el 30% (Hussein, 20220). En el caso del condensado, la precipitación y el depósito de las ceras pueden ser más complicadas de controlar ya que se forman por microcristales.

Además de la formación de depósitos que obstruyen el paso de fluidos en las tuberías (**Figura 1.12**) y las reducciones de la permeabilidad en los yacimientos descritas en secciones anteriores, la presencia de las ceras puede derivar en otras problemáticas en diferentes partes del sistema (Gudmundsson, 2017).

Por ejemplo, las ceras generan cambios en la reología del aceite, haciéndolo más viscoso; en consecuencia, se incrementan las caídas de presión en las tuberías. En los separadores, las parafinas pueden acumularse en el fondo, reduciendo así el volumen disponible para el proceso de separación; como resultado, las corrientes de gas y líquido no se separan de manera eficiente ya que su tiempo de residencia disminuye.



Figura 1.12 Ejemplo de un depósito de parafina en una tubería (Huang et al., 2016).

Para ilustrar la problemática de las ceras en ductos, puede mencionarse el caso del oleoducto Trans-Alaska (Ojea, 2017). Este ducto de 48 pulgadas es uno de los más importantes de Alaska, y se extiende a lo largo de aproximadamente 1300 kilómetros en condiciones ambientales extremas; por ejemplo, la temperatura puede descender a 50 grados bajo cero en ciertas ubicaciones.

En su pico de producción a finales de los años 80, el ducto llegó a transportar alrededor de 2,000 Mbpd. Ya para el año 2015, la producción disminuyó a 400 Mbpd; bajo este escenario, la velocidad del petróleo disminuyó, enfriándose más, se hizo más viscoso y el riesgo de precipitación y depósito de parafinas se incrementó. De esta manera, en algún momento se consideró el cierre de la línea, lo que representaría actualmente pérdidas económicas de hasta 19,200 millones de dólares por día (considerando un precio de 48.68 USD/bbl). Sin embargo, se decidió invertir cerca de 200 millones de dólares, con el objetivo de mejorar las estaciones de bombeo existentes, así como la instalación de calefactores para evitar el cierre del ducto.



Figura 1.13 Ducto TranAlaska (Ojea, 2017).

Capítulo 2

Caracterización, predicción, prevención y mitigación de las parafinas

En este segundo capítulo, se describen métodos experimentales para caracterizar una muestra de aceite en términos de su composición, contenido de parafinas y la WAT. Asimismo, se mencionan algunos modelos termodinámicos y correlaciones para predecir la WAT. Posteriormente, se abordan técnicas comunes en campo para prevenir la precipitación de las parafinas en los sistemas integrales de producción. Finalmente, se mencionan métodos para remediar la formación de depósitos de ceras en tuberías.

2.1 Caracterización

En esta sección se describen diversos métodos experimentales utilizados en la industria para determinar la composición de una muestra de petróleo y cuantificar su contenido de parafinas, así como para medir su temperatura de aparición de ceras.

2.1.1 Análisis composicionales

El primer paso en un estudio de aseguramiento de flujo consiste en determinar la composición del fluido de yacimiento de interés. Para tal efecto, existen diversas pruebas que se realizan en laboratorio, cuyos objetivos y procedimientos varían de acuerdo con

la información que se desea obtener. A continuación, se describen algunas de las comunes.

2.1.1.1 Cromatografía de gases

En la industria petrolera, la cromatografía de gases es el método de laboratorio por excelencia utilizado para separar y cuantificar los componentes de una muestra en fase gaseosa o que pueda vaporizarse mediante calentamiento. Los elementos principales que conforman un cromatógrafo de gases se indican en la **Figura 2.1**.

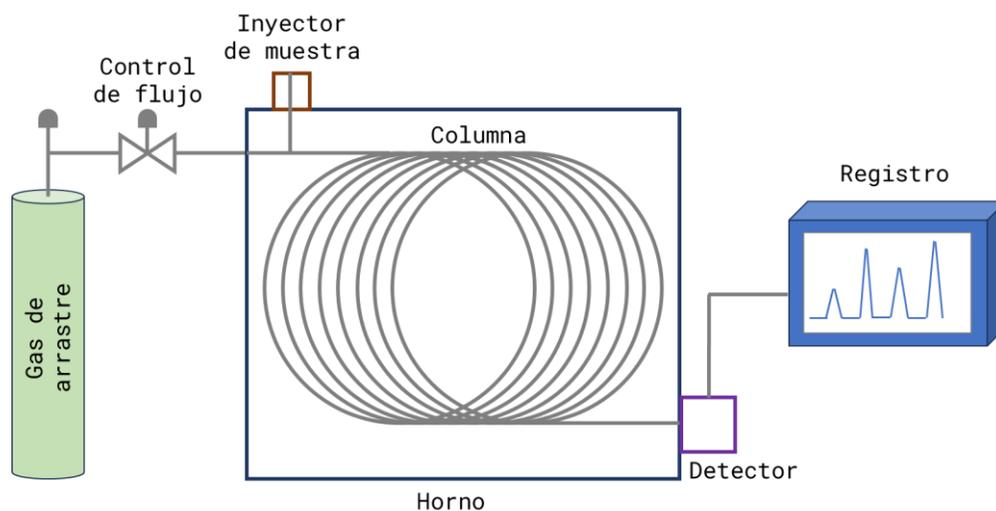


Figura 2.1 Elementos de un cromatógrafo de gases.

El principio de operación es el siguiente: la muestra de fluido se coloca en el inyector y pasa por la columna cromatográfica mediante un gas portador (usualmente, helio); el horno cuenta con controles de temperatura y ritmo de calentamiento; los componentes de la muestra se van separando en la columna y llegan al detector a diferentes tiempos, recuperándose primero los ligeros y al final los más pesados. Cabe mencionar que la identificación de los componentes se realiza con base en patrones de calibración ya

conocidos y configurados en el equipo (

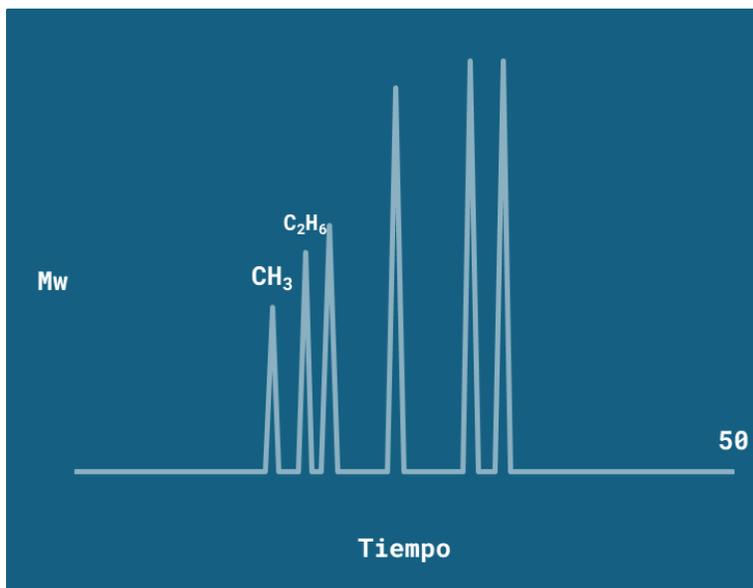


Figura 2.2).

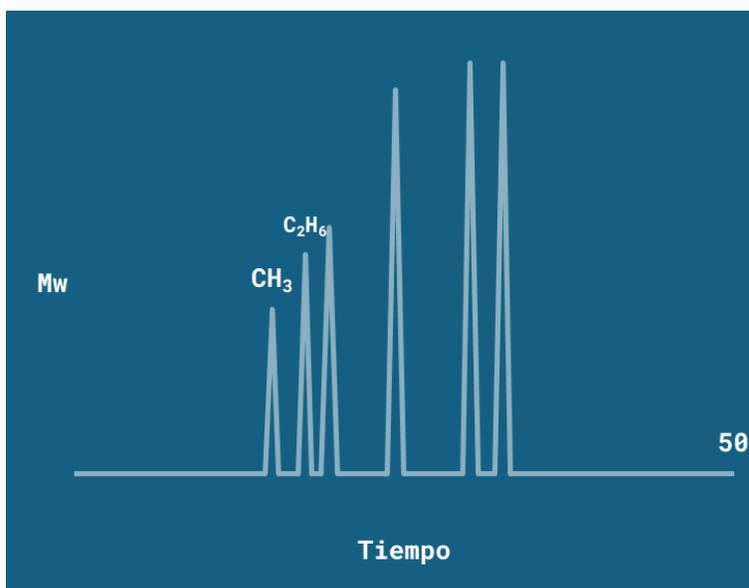


Figura 2.2 Ejemplo de señal de calibración de un cromatógrafo de gases.

Como resultados de la prueba, se obtienen las fracciones molares de los compuestos hidrocarburos, así como de nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. La **Figura 2.3** ejemplifica el tipo pulsos que se registran en el detector para identificar y

cuantificar los componentes de una muestra a partir de patrones de calibración conocidos.

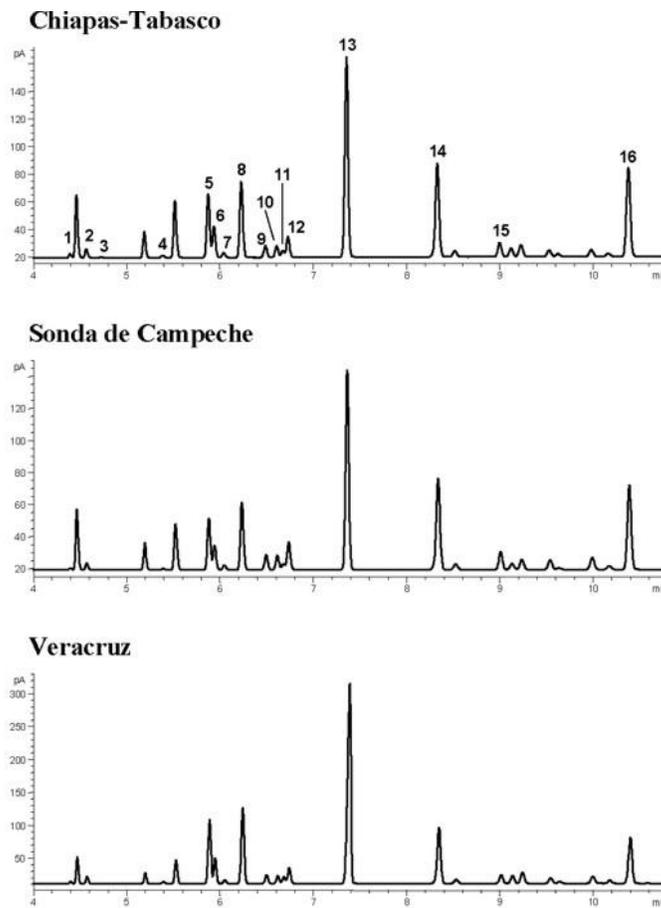


Figura 2.3 Ejemplo de las señales registradas mediante cromatografía de gases para fluidos de yacimientos de diversas de zonas productoras de México (Cañipa-Morales et al., 2003).

2.1.1.2 Destilación por punto de ebullición verdadero (TBP)

La destilación por punto de ebullición verdadero (*TBP* por sus siglas en inglés, *true boiling point*) es uno de los experimentos más comunes para la caracterización del petróleo crudo (Behrenbruch y Dedigama, 2007). El principio de operación es separar en grupos aquellos compuestos que presentan una temperatura de ebullición similar en rangos

preestablecidos. Estos rangos se establecen con referencia a la temperatura de ebullición de los alcanos normales. Cabe mencionar que los componentes en cada grupo presentan otras propiedades termodinámicas similares, tales como la presión y temperatura críticas (Whitson y Brulé, 2000).

Ahora bien, a partir del volumen o la masa recuperada en cada etapa del experimento, es posible determinar la fracción de cada grupo en la muestra analizada, y generar una “huella” característica, como se ejemplifica en la **Figura 2.4**. En el estándar ASTM D-2892, pueden consultarse detalles de cómo se realiza la prueba y las especificaciones del equipo que debe utilizarse.

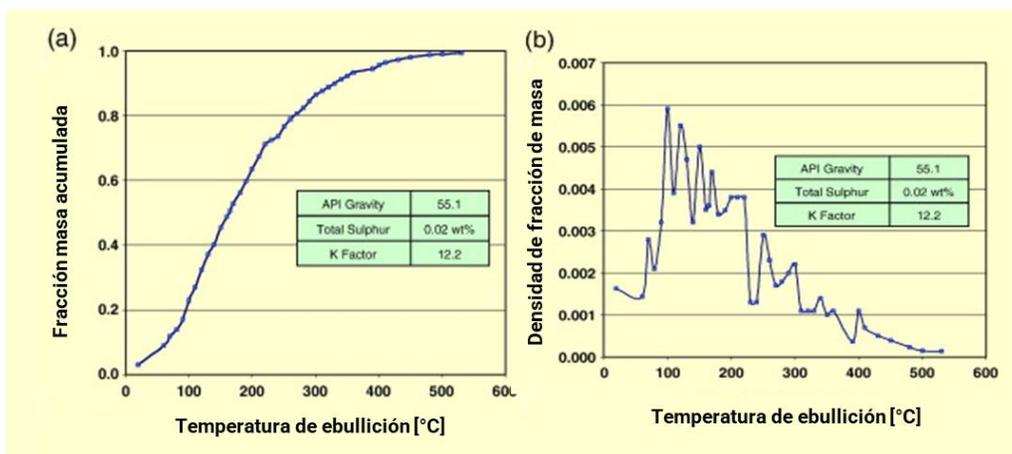


Figura 2.4 Curva TBP (Behrenbruch y Dedigama, 2007).

2.1.1.3 Análisis SARA

El objetivo de un análisis SARA es cuantificar la concentración de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (de allí el acrónimo, SARA) presentes en una muestra de petróleo crudo. Para tal efecto, existen diferentes métodos experimentales; por ejemplo (Fan et al., 2002): cromatografía impulsada por gravedad, cromatografía de capa fina (TLC) y cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), entre otros.

Es importante mencionar que los resultados de un análisis SARA permiten evaluar el riesgo de precipitación de asfaltenos. En el caso de la formación de parafinas, los

resultados no son concluyentes y deben complementarse con otros estudios (Mmata et al., 2017).

2.1.1.4 Análisis PNA

Basado nuevamente en técnicas de cromatografía, en este tipo de estudio se determina la concentración de tres grupos de hidrocarburos homólogos: parafinas, naftenos y aromáticos (de allí, el acrónimo PNA) en cada una de las familias de carbonos que constituyen una muestra de petróleo, desde el C_5 en adelante, como se ejemplifica en la **Tabla 2.1** (Gallpe, 2014). En los estándares ISO 22854 y ASTM D6839 se indican los procedimientos para realizar este tipo de pruebas experimentales. Los resultados del análisis usualmente se utilizan para clasificar el petróleo según el grupo dominante.

C_n	Parafinas	Aromáticos	Naftenos	Total
4	-	-	-	-
5	0.06	0	0	0.06
6	0.32	0.06	0.77	1.15
7	12.11	3.8	9.51	25.42
8	17.48	7.69	11.45	36.62
9	12.72	5.21	7.95	25.88
10	6.13	0.3	3.02	9.45
12	0.12	0	0.94	1.06
12+	0.1	0.11	0	0.21
Poly	0	0	0.15	0.15
Total	49.04	17.17	33.79	100

Tabla 2.1 Resultados de prueba PNA (Gallpe,2014).

2.1.2 Medición experimental de la WAT

Como se describió en el capítulo 1, la determinación de la temperatura de aparición de las ceras (WAT) resulta fundamental en estudios de aseguramiento de flujo. Para tal

efecto, existen diversas pruebas de laboratorio. A continuación, se describen algunas de ellas.

2.1.2.1 Inspección visual

El principio físico en que se basa la inspección visual radica en que las parafinas dispersan la luz cuando se precipitan, provocando de esta manera un cambio en la turbidez del aceite; al respecto, de allí que a la WAT también se le conozca como punto de turbidez o punto niebla. Como referencias para la realización del experimento, puede consultarse la norma ASTM D2500 si se trata de un aceite traslúcido, y la ASTM D3117 si es relativamente más oscuro.

En la prueba, la muestra de aceite se coloca en un recipiente, el cual se sumerge en un baño a temperatura constante (**Figura 2.5**). El equipo cuenta con un termómetro y controles para ir reduciendo la temperatura del sistema en etapas, con pasos de 1 °C. Una vez que se establece el equilibrio térmico, se extrae el recipiente con la muestra de aceite y se inspecciona para identificar si presenta un cambio en su turbidez como resultado de la precipitación de las ceras; de no ser el caso, se procede a reducir la temperatura nuevamente, y el proceso se repite hasta detectar la WAT.

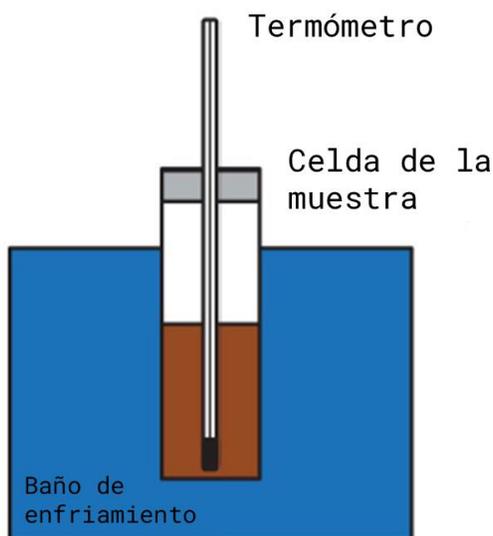


Figura 2.5 Arreglo experimental para inspección visual de la WAT (modificado de Huang et al., 2016).

2.1.1.2 Microscopía de polarización cruzada (CPM)

El principio de la microscopía de polarización cruzada (*CPM* por sus siglas en inglés, *Cross Polarized Microscopy*) guarda ciertas similitudes con la inspección visual. En este caso, la inspección se realiza mediante un microscopio sobre una gota de aceite colocada en un portaobjetos; de esta manera, es posible detectar la formación de cristales de pequeña escala con mayor precisión. En el dispositivo, se utiliza una luz con polarización cruzada, permitiendo que los cristales formados se muestren como puntos brillantes (**Figura 2.6**).

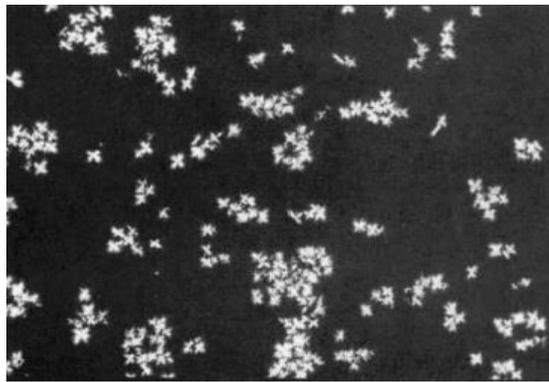


Figura 2.6 Formación de cristales bajo CPM (Huang et al., 2016).

2.2.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica utilizada para detectar la presencia de diferentes fases de agregación de la materia en un sistema multifásico, a partir de la diferencia en los patrones de ondas de luz infrarroja que absorben. De esta manera, en un espectrograma de absorción vs. número de onda (**Figura 2.7**), es posible detectar la presencia de cristales de parafinas con precisión, ya

que se conocen los valores aproximados de número de onda (722 y 730 cm^{-1}) en que se manifiestan.

Por otra parte, de acuerdo con Huang et al. (2016), la cantidad de cera precipitada se correlaciona con la intensidad de absorción, la cual se define como el área bajo la curva de un espectrograma como el de la **Figura 2.7**. Finalmente, con base en datos de intensidad vs. temperatura, es posible identificar la WAT, ya que corresponde al punto de inflexión de la curva generada.

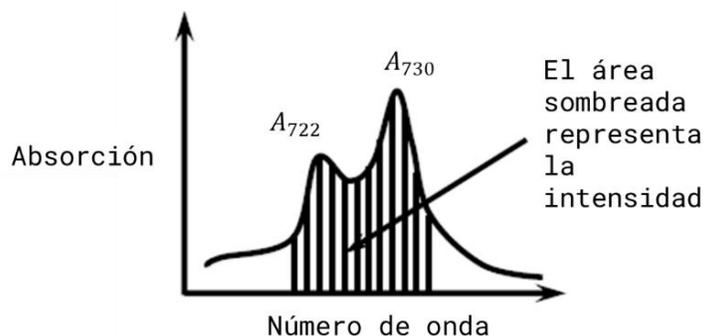


Figura 2.7 Espectrograma de absorción de luz infrarroja y picos asociados a la presencia de ceras (modificado de Huang et al., 2016).

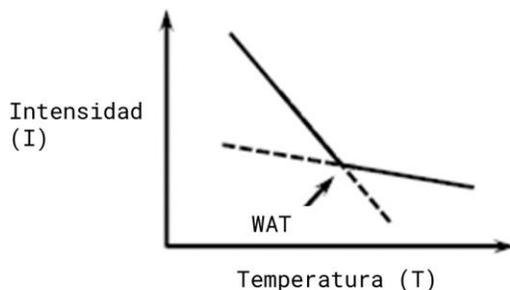


Figura 2.8 Curva de intensidad de absorción vs temperatura e identificación de la WAT (modificado de Huang et al., 2016).

2.2.1.4 Viscosimetría

En este método experimental, la WAT se determina a partir de datos de viscosidad del petróleo crudo a diferentes temperaturas. Para tal efecto, se utiliza un reómetro que permite reducir la temperatura a una tasa de entre 0.03 °C a 2 °C por minuto, manteniendo constante la velocidad de corte, entre 30 y 300 s⁻¹. En términos generales, el principio físico en que se basa el método es que el comportamiento reológico del aceite usualmente es newtoniano (la viscosidad no depende de la velocidad de corte) a temperaturas mayores que la WAT, pero cambia a no newtoniano a temperaturas menores por la precipitación de las parafinas, como se ejemplifica en la **Figura 2.9**.

Con referencia a la figura, partiendo de una condición sin presencia de sólidos, el aceite se comporta inicialmente como fluido newtoniano y su viscosidad se incrementa al disminuir la temperatura. Continuando con este proceso de enfriamiento, eventualmente pueden identificarse dos cambios en la pendiente de la curva. El primer punto marca el inicio de la formación de los cristales, la WAT.

Por otra parte, el umbral de temperatura entre el primero y el segundo punto corresponde a una condición en que los cristales se encuentran en suspensión; de esta manera, su efecto sobre la viscosidad del sistema es relativamente pequeño y su comportamiento continúa siendo newtoniano, aunque diferente al original del aceite. A partir del segundo punto, el comportamiento cambia a no newtoniano por el crecimiento y acumulación de los cristales; de esta manera, la viscosidad depende también de la velocidad de corte.

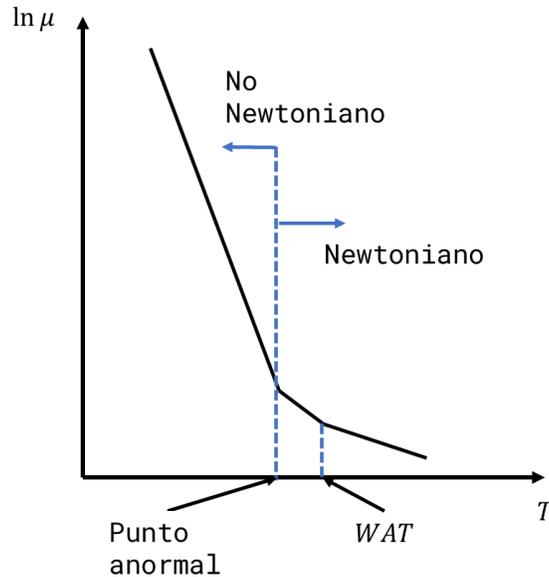


Figura 2.9 Curva de viscosidad del aceite vs. temperatura, con y sin presencia de ceras (modificado de Huang et al., 2016).

2.2.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*DSC*, por sus siglas en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*) se basa en que la precipitación de ceras es un proceso exotérmico. Por lo tanto, en un termograma (ritmo de transferencia de calor vs. temperatura) de un proceso de enfriamiento a un ritmo constante, se pueden observar los picos ocasionados por la formación de cristales (**Figura 2.10**). Como referencia, el estándar para la realización de la prueba es el ASTM D 4419-90.

Cabe mencionar que mediante este método experimental es posible determinar la WPC, así como identificar la precipitación de diferentes alcanos a temperaturas distintas. Por otra parte, existen aparatos basados en el mismo principio que permiten identificar la WAT en muestras de aceite vivo a presiones elevadas. Entre las limitaciones del método, puede mencionarse que la tasa de enfriamiento establecida en el experimento puede afectar el valor resultante de la WAT, también puede observarse en la **Figura 2.10**.

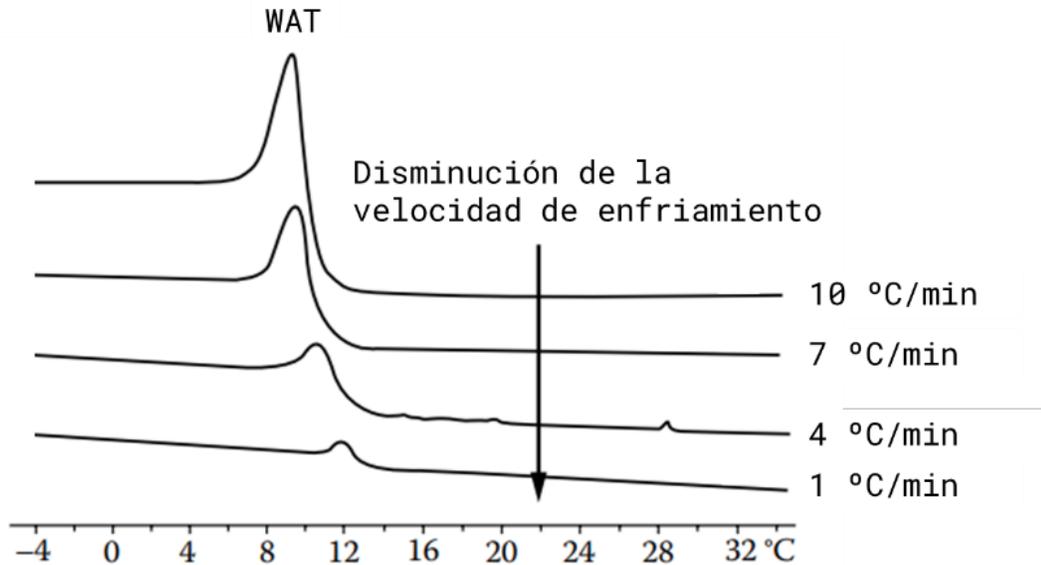


Figura 2.10 Ejemplo de un termograma que muestra la ocurrencia de la WAT y el efecto de la tasa de enfriamiento (modificado de Huang et al., 2016).

2.2 Predicción

Como se discutió en secciones previas, los métodos experimentales para determinar la WAT pueden presentar diversas limitaciones; por ejemplo, los resultados pueden variar por la interpretación del operador y el procedimiento implementado; asimismo, puede haber restricciones en los costos y el tiempo para realizar las pruebas. De esta manera, se han desarrollado diversos modelos teóricos y correlaciones para predecir la presencia de ceras. A continuación, se describen algunos de ellos.

2.2.1 Modelos termodinámicos

En general, los modelos termodinámicos están orientados a predecir el comportamiento de fases (sólido/líquido/vapor) del fluido de yacimiento, siendo éste un sistema multicomponente. Para tal efecto, en la formulación de los modelos se plantean balances

de materia por componente y ecuaciones de equilibrio de fases; usualmente, también se requieren relaciones constitutivas para cerrar el sistema de ecuaciones resultante.

Considerando que el objeto de estudio en esta tesis está acotado a sistemas líquido (aceite) – sólido (ceras), la ecuación general para determinar las constantes de equilibrio por componente es la siguiente (Sulaimon y Falade, 2022):

$$k_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} * \exp \left\{ \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) \right] + \left[\frac{\Delta C p_i}{R} \left[1 + \frac{T_i^f}{T} + \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) \right] \right] + \left[\frac{P \Delta v_i}{RT} \right] \right\}. \quad \dots\dots\dots 2.1$$

En la ecuación **2.1**, el factor fuera del exponencial es el cociente de los coeficientes de actividad en cada fase; dentro del exponencial, el primer término involucra la entalpía de fusión; el segundo depende de la capacidad térmica específica y el tercero es una corrección por la variación volumétrica por efecto de la presión (corrección de Poyting). Al respecto de esta ecuación, puede mencionarse que la principal diferencia entre los modelos termodinámicos que se abordan en este trabajo radica en el tratamiento de esos tres términos, como se describe brevemente a continuación.

2.2.1.1 Modelos de Won (1985 y 1986)

En 1985, Won presentó uno de los primeros modelos termodinámicos de equilibrio sólido-líquido para predecir las condiciones de precipitación de las ceras; posteriormente, en 1986 extendió su modelo a sistemas trifásicos sólido-líquido-vapor, y el cual marcaría las bases para el desarrollo de los modelos de otros autores.

En el modelo de 1986, Won no consideró relevantes el término de capacidad térmica específica ni el de los cambios volumétricos en la ecuación **2.1**. Asumiendo que las fases sólida y líquida se comportan como sustancias reales, utilizó la teoría de soluciones regulares para determinar los coeficientes de actividad de cada fase y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para plantear las condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Otra de las contribuciones de este autor en su trabajo de 1986 fue el desarrollo de correlaciones para calcular la temperatura y la entalpía de fusión; además, presentó una tabla de valores de ambas propiedades, así como de un parámetro de solubilidad para la fase sólida y líquida, para las familias de carbonos del C_1 al C_{40} y el CO_2 .

2.2.1.2 Modelo de Pedersen (1995)

En el año 1991, Pedersen et al. determinaron que el modelo de Won (1986) sobreestimaba la WAT y la cantidad de parafina precipitada. En 1995, Pedersen presentó un modelo en el que, al igual que Won (1986), despreció los efectos de la capacidad térmica específica y de la variación volumétrica por presión. En su formulación, consideró a la fase sólida como una mezcla ideal ($\gamma_i^S = 1$). Por otra parte, asumió que únicamente los compuestos que integran al C_{7+} son los que forman la fase sólida de las parafinas; de esta manera, desarrolló una ecuación para estimar su fracción molar. Utilizó las correlaciones de Won (1986) para calcular la entalpía y la temperatura de fusión para componentes mayores al C_7 ; del C_1 al C_6 , usó valores de reportados en la literatura.

2.2.1.3 Modelo de Chung (1992)

El modelo de Chung (1992) es para sistemas bifásicos sólido-líquido. Al igual que Won (1986), despreció los efectos de la capacidad térmica específica y la corrección volumétrica por la presión en la ecuación 2.1. En su propuesta, consideró la fase sólida como una fase ideal ($\gamma^S = 1$); para calcular el coeficiente de actividad de los componentes en fase líquida derivó una ecuación partiendo de la energía libre de Gibbs. Utilizó las correlaciones de Won (1986) para estimar la temperatura de fusión y propuso correlaciones propias para calcular la entalpía de fusión y el parámetro de solubilidad de la fase líquida.

2.2.1.4 Modelo de Lira-Galeana et al. (1996)

Lira-Galeana et al. (1996) desarrollaron la teoría de multi-sólidos e iniciaron un nuevo tipo de modelos termodinámicos. En su formulación, sí tomaron en cuenta el efecto de la capacidad térmica específica de los componentes que precipitan, aunque continuaron despreciando la corrección volumétrica por presión. Para los cálculos de equilibrio líquido-vapor, utilizaron la ecuación de estado de Peng-Robinson. Presentaron nuevas correlaciones para estimar el valor de la entalpía y la temperatura de fusión.

2.2.1.5 Modelo de Sulaimon y Falade (2022)

En su trabajo, Sulaimon y Falade (2022) presentaron dos modelos que toman en cuenta los tres términos del exponencial en la ecuación **2.1**. En su formulación, utilizaron el método de Chung (1992) para calcular el coeficiente de actividad, con la diferencia de que consideraron ambas fases (sólida y líquida) como reales. Asimismo, desarrollaron correlaciones para calcular la temperatura de fusión, entalpía de fusión, capacidad térmica específica, volumen molar, parámetro de solubilidad de compuesto en fase líquida y sólida en función del peso molecular únicamente.

El primer modelo de estos autores es para sistemas sólido-líquido; asumiendo que el peso molecular de la fase sólida sigue una distribución estadística tipo gamma, la utilizaron para determinar la fracción molar de los compuestos en fase sólida. El segundo modelo es una extensión para sistemas trifásicos, en el cual usaron la ecuación de Ahmed (1989) para calcular los coeficientes de fugacidad de las fases vapor y líquido.

2.2.1.6 Otros modelos

En general, las principales diferencias entre los diversos modelos termodinámicos que pueden identificarse en la literatura pueden resumirse en los siguientes aspectos:

- Si el modelo es bifásico o trifásico.
- Las simplificaciones en la ecuación de equilibrio líquido-sólido.
- La idealización de las fases sólida y líquida.

- La forma de calcular los coeficientes de actividad.
- Las ecuaciones de estado para resolver el equilibrio gas-líquido en los modelos trifásicos.
- Las correlaciones para calcular las propiedades termodinámicas de los componentes en el punto de fusión.

Para una revisión de las aportaciones de diferentes autores en el campo de los modelos termodinámicos para la predecir la precipitación de parafinas puede consultarse en Kiyingi et al. (2022).

2.2.2 Correlaciones

Las correlaciones son el resultado del ajuste de curvas a datos experimentales. Por su propia naturaleza, es claro que no explican la física del fenómeno analizado y su validez está restringida al rango de valores de las variables consideradas en su desarrollo. Ahora bien, constituyen una forma sencilla de estimar el comportamiento de alguna variable de interés. En el caso de la predicción de la WAT, a continuación, se presentan las correlaciones de Hosseinipour et al. (2019) y de Eytayo et al. (2020).

2.2.3.1 Correlación de Hosseinipour et al. (2019)

Hosseinipour et al. (2019) desarrollaron dos correlaciones para estimar la WAT que dependen de la composición del aceite. La primera de ellas se aplica cuando en análisis composicional describe la composición de los ligeros, y es la siguiente:

$$T_{WAT} = 6.808x_1 + 0.366x_2 + 3.381x_3 + 3.028x_4 . \quad \dots\dots\dots \quad \mathbf{2.2}$$

donde x_1 es la fracción molar de los componentes menores a C_{10} ; x_2 , la del C_{10} al C_{15} ; x_3 , la del C_{16} al C_{20} ; y, x_4 , la del C_{21} en adelante. En esta ecuación, la WAT se expresa en grados Kelvin.

La segunda correlación se aplica cuando los ligeros se encuentran agrupados en un pseudo componente plus, y es la siguiente:

$$T_{WAT} = 1.017x_1 + 0.075x_2 + 1.611x_3 + 213.586 . \quad \text{.....} \quad \mathbf{2.3}$$

donde x_1 es la fracción molar de los componentes C_{10} a C_{15} ; x_2 , la del C_{16} al C_{20} ; y x_3 , la del C_{21} en adelante.

2.2.3.2 Correlación de Eyitayo et al. (2020)

Basándose en datos de campo en el delta del Níger, Eyitayo et al. (2020) observaron que existe una relación entre la relación de solubilidad y la WAT, desarrollando la siguiente expresión:

$$T_{WAT} = 301.43 R_s^{-0.0060} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{2.4}$$

donde la relación de solubilidad está en pies cúbicos estándar sobre barriles estándar (scf/STB) y la WAT en grados Kelvin (K).

2.3 Prevención

Debido a que la formación de cristales de parafinas en el sistema integral de producción puede comprometer la continuidad de las operaciones y derivar en pérdidas económicas considerables, existen diversas estrategias de prevención en campo para evitar que se presente esta problemática (Hussein, 2022). A continuación, se describen algunas de las comunes.

2.3.1 Calentamiento y uso de aislantes térmicos

Una forma de evitar que se precipiten las ceras es manteniendo la temperatura del sistema por arriba de la WAT. Esto puede lograrse mediante:

- Circulación de un fluido caliente.
- Calentamiento eléctrico.
- Uso de aislantes térmicos.

En principio, estos métodos pueden implementarse en pozos o ductos según resulte apropiado de acuerdo con las restricciones de diseño, operación y costos de cada caso. Por ejemplo, el calentamiento subsuperficial mediante resistencias eléctricas se ha utilizado particularmente en pozos que producen aceite pesado o extrapesado, pero podría resultar inviable económicamente en ductos de gran extensión (decenas o cientos de kilómetros). Por otra parte, el recubrimiento de las tuberías con materiales aislantes térmicos es una práctica común en ductos, sean marinos o terrestres (**Figura 2.11**). En cuanto a la circulación de fluidos calientes, este método demanda instalaciones y diseños especiales de arreglos tuberías para favorecer la transferencia de calor al conducto que transporta los fluidos del yacimiento.



Figura 2.11 Tubería de acero con aislante de poliuretano (Abtersteel, n.d.).

2.3.2 Recubrimientos químicos

Esta técnica consiste en realizar un tratamiento químico de la superficie interna de las tuberías, previo a su instalación en campo, con productos que minimizan el depósito de las parafinas y que mejoran el flujo al reducir la fricción. Algunos de estos tratamientos también funcionan como aislantes y ofrecen resistencia a la corrosión y la abrasión. Como desventaja, su costo es elevado.

2.3.3 Inhibidores de parafinas

Los inhibidores de parafinas son compuestos químicos que evitan que éstas se precipiten o bien que los cristales se depositen si es que ya se formaron, y se inyectan directamente en la corriente de fluidos transportados en las tuberías. A partir de su función, se clasifican en los siguientes rubros (Bai y Bai, 2018):

- Inhibidores termodinámicos: Estos productos químicos actúan modificando la WAT, así como el punto de fluidez y la viscosidad del aceite.
- Dispersantes: Cuando las parafinas ya se precipitaron, este tipo de sustancias evitan que los cristales se aglomeren y los mantiene en suspensión en la fase aceite.
- Modificadores de cristales: Son sustancias que se co-cristalizan con los cristales de parafinas debilitando sus fuerzas de adhesión; por lo tanto, minimizan su aglomeración, así como su depósito sobre la superficie de las tuberías.

Es importante destacar que la selección del inhibidor, así como de la dosis con que se inyectará, se establecen específicamente para el sistema de interés con base en estudios de laboratorio; esto con la finalidad de procurar su correcto funcionamiento en campo y para evitar problemas de incompatibilidad de fluidos. Adicionalmente, cabe mencionar que la selección del inhibidor debe considerar restricciones por toxicidad, inflamabilidad y contaminación ambiental.

2.3.4 Métodos biológicos

De acuerdo con Kiyingi et al. (2022), existen ciertas bacterias que producen sustancias que forman una película sobre la superficie interna de las tuberías, inhibiendo el depósito de las ceras. Adicionalmente, pueden degradar alcanos de cadenas largas reduciendo la viscosidad y mejorando el flujo del aceite.

2.4 Remediación

Los métodos de remediación tienen como objetivo remover (acción comúnmente referida en campo como “limpiar”) los depósitos de ceras que se han formado en una tubería. Al respecto, es importante destacar que la limpieza no necesariamente representa una mala ejecución de las técnicas de prevención, sino que en muchos casos es un reflejo de la severidad de la tendencia del fluido a formar los depósitos. A continuación, se describen algunos de los métodos de remediación más comunes.

2.4.1 Métodos mecánicos

En el caso del transporte por ductos, la remoción de los depósitos de ceras puede realizarse mediante la introducción de elementos mecánicos (**Figura 2.12**) que abarcan prácticamente la totalidad del área transversal de la tubería y se desplazan con la corriente de flujo. Existen diferentes tipos elementos de limpieza interna, que van desde simples esferas de polímeros y copas con cepillos raspadores hasta arreglos de herramientas sofisticadas que permiten evaluar la integridad mecánica de la tubería. A este tipo de operación, se le conoce en campo como “corrida de diablos” (o *pigging*, en la literatura inglesa). En el caso de los pozos, se realiza una intervención al pozo para remover los depósitos mediante el uso de raspadores.



Figura 2.12 Elemento de limpieza interna en ductos (Ducamsa, n.d.).

2.4.2 Métodos térmicos

El objetivo de los métodos térmicos es disolver los depósitos de ceras mediante el suministro de calor en el sistema. Esto puede realizarse mediante la circulación de un fluido caliente, como agua, vapor de agua o aceite tratados previamente. Por otra parte, si se dispone de las instalaciones y equipos requeridos, el calentamiento puede realizarse con resistencias eléctricas.

2.4.3 Métodos químicos

La limpieza química está relacionada con la inyección de agentes dispersantes, emulsionantes y/o solventes. Entre las desventajas del uso de este tipo de productos, puede mencionarse que representan un alto costo operativo y que el uso de algunos de ellos puede estar restringido por aspectos de toxicidad, inflamabilidad y contaminación ambiental. En el caso de los solventes, la temperatura también es un aspecto que debe considerarse ya que afecta la efectividad del tratamiento.

Capítulo 3

Modelo termodinámico

En este capítulo, se presentan las ecuaciones que conforman el modelo termodinámico composicional utilizado en este trabajo para predecir la WAT en sistemas sólido-líquido, y que está basado en el modelo de Won (1986). Primeramente, se abordan las ecuaciones fundamentales de balance de materia y de equilibrio de fases, así como las ecuaciones de restricción que deben resolverse. Posteriormente, se discuten los parámetros requeridos en la evaluación de las constantes de equilibrio sólido-líquido y se presentan correlaciones para calcular las propiedades termodinámicas relevantes de los componentes de la sustancia. Finalmente, se describen algoritmos para determinar la WAT.

3.1 Ecuaciones fundamentales

En general, para predecir la WAT de un aceite mediante un modelo termodinámico composicional deben plantearse y resolverse diversas ecuaciones de balance de materia y ecuaciones de equilibrio de fases. El número de ecuaciones resultante en el modelo está en función del número de componentes (n) presentes en el aceite y si el sistema en consideración es bifásico o trifásico. Como se describe más adelante, el número de ecuaciones que deben resolverse en cada caso es el siguiente:

- Número de ecuaciones para modelos líquido/sólido:

$$2n + 2 .$$

..... 3.1

- Número de ecuaciones para modelos vapor/líquido/sólido:

$$3n + 3. \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.2}$$

3.1.1 Ecuaciones de balance de materia

Partiendo de las fracciones molares de cada componente en un aceite (z_i), se realizan balances de materia en términos del número de moles de cada uno de ellos en cada una de las fases presentes. De esta manera, considerando por generalidad un sistema trifásico y que se tiene un mol de mezcla, para el componente i -ésimo se tiene que:

$$G * g_i + L * l_i + S * s_i = z_i \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, n\}, \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.3}$$

donde G , L y S son las fracciones molares totales de vapor, líquido y sólido en el sistema, respectivamente; g_i , l_i y s_i son las fracciones molares del componente i -ésimo en cada una de ellas. De esta manera, se tienen n ecuaciones de balance materia.

Observar que también deben cumplirse las siguientes **3** ecuaciones de restricción:

$$\sum_{i=1}^n g_i = 1; \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.4}$$

$$\sum_{i=1}^n l_i = 1; \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.5}$$

$$\sum_{i=1}^n s_i = 1. \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.6}$$

En un sistema bifásico, se tendrán solo **2** ecuaciones de restricción.

3.1.2 Ecuaciones de fugacidad

Como se describió en el capítulo 1, para que un sistema multifásico se encuentre en una condición de equilibrio debe cumplirse que la fugacidad de cada componente sea idéntica en todas las fases presentes:

$$f_i^G = f_i^L = f_i^S . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.7}$$

Siendo la fugacidad una propiedad que está en función de la temperatura, presión y la composición molar de la fase, en un sistema trifásico deben cumplirse las siguientes relaciones (Huang et al., 2016):

$$f_i^G(T, P, g_1, g_2, \dots, g_{i-1}, g_i) = f_i^L(T, P, l_1, l_2, \dots, l_{i-1}, l_i) , \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.8}$$

$$f_i^S(T, P, s_1, s_2, \dots, s_{i-1}, s_i) = f_i^L(T, P, l_1, l_2, \dots, l_{i-1}, l_i) . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.9}$$

El desarrollo de métodos para resolver las ecuaciones de equilibrio vapor-líquido ha sido tema de investigación para diferentes autores. En el contexto de los modelos de predicción de la WAT, pueden mencionarse los trabajos de Won (1986), quién utilizó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, y de Lira-Galeana et al. (1996), quienes implementaron la de Peng-Robinson; los detalles de los cálculos involucrados están fuera del alcance de este trabajo, pero se remite al lector a los trabajos mencionados.

En el caso del equilibrio sólido-líquido, la ecuación **3.9** puede expresarse en términos de las constantes de equilibrio y los respectivos coeficientes de fugacidad; para el componente i-ésimo, se tiene que:

$$k_i^{SL} = \frac{s_i}{l_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^S} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.10}$$

Ahora bien, para realizar cálculos prácticos, las constantes de equilibrio de la ecuación **3.10** deben formularse en términos de propiedades termodinámicas comunes. Para tal efecto, a continuación, se presenta el desarrollo de Pedersen et al., 2014.

A partir de la energía libre de Gibbs (G), es posible determinar el cambio de fase de los componentes puros. De esta manera, se parte de la siguiente relación termodinámica:

$$dG = dH - T * dS . \quad \text{..... } 3.11$$

Aplicando la expresión anterior para un proceso de fusión, se obtiene que:

$$\Delta G_i^f = \Delta H_i^f - T * \Delta S_i^f . \quad \text{..... } 3.12$$

Si la fusión del componente i -ésimo ocurre en la temperatura de fusión del sistema, donde $\Delta G_i^f = 0$, se tiene que:

$$\Delta S_i^f = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} . \quad \text{..... } 3.13$$

El proceso para el cambio de fase se puede ver ilustrado en la **Figura 3.1**.

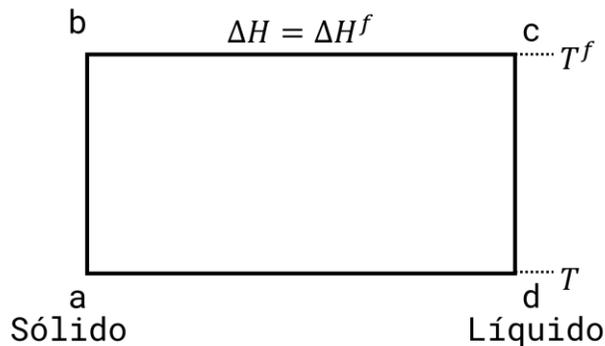


Figura 3.1 Proceso de cambio de fase (modificado de Pedersen et al., 2014)

Para lograr el cambio de sólido a líquido, el componente *i*-ésimo debe pasar por los puntos **a**, **b**, **c** y **d** en ese orden; en la primera etapa, del punto **a** al **b**, la temperatura se incrementa para alcanzar la temperatura de fusión:

$$\Delta H_{ab} = \int_T^{T_i^f} C p_i^s dT . \quad \text{..... 3.14}$$

Posteriormente, el componente pasa de fase sólida a líquida:

$$\Delta H_{bc} = \Delta H_i^f . \quad \text{..... 3.15}$$

Finalmente, para alcanzar la temperatura **T** en fase líquida:

$$\Delta H_{cd} = \int_{T^f}^T C p_i^l dT . \quad \text{..... 3.16}$$

La entalpía total para el cambio de fase del componente *i*-ésimo puede expresarse como:

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{cd} = \Delta H_i^f + \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT . \quad \text{..... 3.17}$$

De manera similar se puede derivar la expresión para el cambio de la entropía y energía libre de Gibbs del estado **a** al **d**:

$$\Delta S_{ad} = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} + \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT . \quad \text{..... 3.18}$$

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_i^f = \Delta H_i^f \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT - \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT . \quad \text{..... 3.19}$$

Para los cálculos de cambio de fase en un sistema multicomponente se implementa el término de la fugacidad o coeficiente de fugacidad, para lo cual la energía libre de Gibbs se puede expresar de la siguiente manera:

$$dG = RT d \ln f_i . \quad \text{..... } \mathbf{3.20}$$

Como las propiedades de temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad térmica específica se calculan a presión atmosférica (presión de referencia, P_{ref}), el cambio de la energía libre de Gibbs en un proceso de fusión se puede expresar como:

$$\Delta G_{ad} = RT(\ln f_i^{ol}(P_{ref}) - \ln f_i^{os}(P_{ref})) = RT \ln \frac{f_i^{ol}(P_{ref})}{f_i^{os}(P_{ref})} . \quad \text{..... } \mathbf{3.21}$$

Combinando la ecuación anterior con la **3.19** se obtiene:

$$f_i^{os}(P_{ref}) = f_i^{ol}(P_{ref}) \exp \left(-\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT + \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT \right) . \quad \text{..... } \mathbf{3.22}$$

Por otra parte, asumiendo que los volúmenes molares de líquido y sólido son independientes de la presión, las fugacidades respectivas pueden expresarse como:

$$f_i^{ol}(P) = f_i^{ol}(P_{ref}) \exp \frac{v_i^L (P - P_{ref})}{RT} \quad \text{..... } \mathbf{3.23}$$

$$f_i^{os}(P) = f_i^{os}(P_{ref}) \exp \frac{v_i^S (P - P_{ref})}{RT} \quad \text{..... } \mathbf{3.24}$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación **3.22** se obtiene la expresión de la relación de las fugacidades del estado sólido y líquido de referencia en función del cambio de la energía libre de Gibbs:

$$\ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0S}} = \frac{\Delta H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \left[1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) \right] + \frac{P \Delta V_i}{RT}. \quad \text{..... } \mathbf{3.25}$$

En una mezcla no ideal, la fugacidad de referencia debe corregirse mediante la introducción del coeficiente de actividad y la fracción molar correspondiente:

$$f_i^L = l_i \gamma_i^L f_i^{0L}, \quad \text{..... } \mathbf{3.26}$$

$$f_i^S = s_i \gamma_i^S f_i^{0S}. \quad \text{..... } \mathbf{3.27}$$

De esa manera, sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación **3.25** se obtiene la expresión general para el equilibrio de las fases sólido-líquido:

$$k_i^{SL} = \frac{s_i}{l_i} = \alpha_1 \exp(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) \quad \text{..... } \mathbf{3.28}$$

donde:

$$\alpha_1 = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \quad \text{Relación de los coeficientes de actividad.}$$

$$\alpha_2 = \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \quad \text{Término de la entalpía de fusión.}$$

$$\alpha_3 = \frac{\Delta C p_i}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \quad \text{Término de la capacidad térmica específica.}$$

$$\alpha_4 = \frac{P\Delta v}{RT}$$

Término de corrección volumétrica de Poyting.

Al aplicar la ecuación **3.28** para todos los componentes en un sistema bifásico sólido-líquido, se conforma un conjunto de n ecuaciones de equilibrio. En el caso de los sistemas trifásicos, deberán plantearse $2n$.

En resumen, en los modelos termodinámicos para predecir la WAT en sistemas sólido-líquido debe resolverse un sistema de $2n + 2$ ecuaciones no lineales:

- n ecuaciones de balance materia (ecuación **3.3**)
- 2 ecuaciones de restricción (ecuaciones **3.5** y **3.6**)
- n ecuaciones de equilibrio (ecuación **3.28**)

Para finalizar, conviene destacar que en el modelo de Won (1986) los parámetros α_3 y α_4 se consideran despreciables y se asume que las fases se comportan como soluciones reales.

3.2 Relación de coeficientes de actividad

El primer término (α_1) de la ecuación **3.28** para las constantes de equilibrio sólido-líquido corresponde a la relación de los coeficientes de actividad. Con este término se trabaja la idealización de alguna de las fases; así, cuando $\gamma_i = 1$ se asumen que la fase tiene un comportamiento ideal.

Al respecto, cabe recordar que un líquido se puede considerar como ideal asumiendo que es incomprensible y se desprecian las interacciones moleculares con el sistema y entre otros compuestos, por lo que no se ve afectado por su entorno. Por otra parte, un sólido se puede considerar como ideal asumiendo que los cristales que se forman son uniformes y que no existe interacción entre ellos, por lo que la presencia de los cristales no afecta en la formación de otros.

A continuación, se describe brevemente la teoría de soluciones regulares y su relación con los coeficientes de actividad. Asimismo, se presenta el enfoque de Chung (1992) para el tratamiento de estos coeficientes.

3.2.1 Teoría de soluciones regulares

La teoría de soluciones regulares es una de forma de tratar la no idealización de una mezcla sólido-líquido. A continuación, se describe brevemente la teoría de Scatchard y Hildebrand, como la presentan Prausnitz et al. del 2000.

Primeramente, puede mencionarse que una solución regular es aquella cuya entropía de exceso se hace cero cuando la mezcla se produce a temperatura y volumen constante. En la teoría de Scatchard y Hildebrand, utilizan un parámetro c que representa la densidad de energía de cohesión:

$$c = \frac{\Delta U_{vap}}{v^L}, \quad \dots\dots\dots 3.29$$

donde ΔU_{vap} representa el cambio de la energía de vaporización isotérmica de un líquido saturado hasta el estado de gas ideal. Posteriormente, generalizaron la ecuación anterior para una mezcla líquida binaria, considerando un mol de la mezcla:

$$-(U_{liq} - U_{gas\ ideal})_{mezcla} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2}. \quad \dots\dots\dots 3.30$$

La constante c_{in} se refiere a la interacción entre las moléculas de tipo i y de tipo n ; la ecuación 3.30, puede expresarse en términos de las fracciones de volumen molar definidas como:

$$\phi_1 = \frac{x_1v_1}{x_1v_1 + x_2v_2}, \quad \dots\dots\dots 3.31$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}. \quad \text{..... 3.32}$$

De esta manera, la ecuación **3.30** se puede escribir como:

$$-(U_{liq} - U_{gas\ ideal})_{mezcla} = (x_1 v_1 + x_2 v_2)[c_{11}\phi_1^2 + 2c_{12}\phi_1\phi_2 + c_{22}\phi_2^2]. \quad \text{..... 3.33}$$

El cambio de energía molar debido a la mezcla se define como:

$$\Delta U_{mix} = U^E = U_{mez} - x_1 U_1 - x_2 U_2. \quad \text{..... 3.34}$$

La ecuación **3.29** para cada componente y la ecuación **3.33** se sustituyen en la ecuación **3.34** y utilizando la relación para gases ideales:

$$\Delta U_{mix} = U_{ideal}^E = 0. \quad \text{..... 3.35}$$

Reordenando términos se obtiene:

$$U^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\phi_1\phi_2(x_1 v_1 + x_2 v_2). \quad \text{..... 3.36}$$

Scatchard y Hildebrand supusieron que existe una relación simple entre c_{11} , c_{22} y c_{12} :

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{\frac{1}{2}}. \quad \text{..... 3.37}$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$U^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2)\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad \text{..... 3.38}$$

donde:

$$\delta_1 = c_{11}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta U_{vap}}{v} \right)_1^{\frac{1}{2}}, \quad \dots\dots\dots 3.39$$

$$\delta_2 = c_{22}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta U_{vap}}{V} \right)_2^{\frac{1}{2}}. \quad \dots\dots\dots 3.40$$

A la raíz positiva de c se le denomina parámetro de solubilidad. Después de eliminar la entropía de exceso y el volumen de exceso a presión constante, se tiene que:

$$G^E = U^E. \quad \dots\dots\dots 3.41$$

Para una disolución ideal se sabe que:

$$G^E = RT \ln \gamma. \quad \dots\dots\dots 3.42$$

Con esto se puede obtener la ecuación general para determinar los coeficientes de actividad aplicando la teoría de soluciones regulares:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i(\bar{\delta} - \delta_i)^2}{RT}, \quad \dots\dots\dots 3.43$$

donde:

$$\bar{\delta} = \sum \phi_i \delta_i, \quad \dots\dots\dots 3.44$$

$$\phi_i^L = \frac{l_i v_i}{\sum l_i v_i} \quad y \quad \phi_i^S = \frac{s_i v_i}{\sum s_i v_i}. \quad \dots\dots\dots 3.45$$

3.2.2 Enfoque de Chung

Chung (1992) desarrolló un método diferente para determinar los coeficientes de actividad. De acuerdo con este autor, se pueden derivar de la energía libre de Gibbs, considerando los efectos de entalpía y entropía:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta H^E}{RT} - \frac{\Delta S^E}{R} = \frac{Nv_m}{2} \sum_i \sum_j A_{ij} \phi_i \phi_j + \sum_i n_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right), \quad \dots\dots\dots 3.46$$

donde $NV_m = \sum n_i v_i$, $A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2$ y el superíndice E denota el exceso de la propiedad correspondiente. Partiendo de esta relación, Chung obtuvo el siguiente resultado para determinar los coeficientes de actividad para una fase ideal.

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} (\bar{\delta} - \delta_i)^2 + \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) - \sum_{k \neq i}^n \left(\frac{v_i}{v_k} \phi_k \right). \quad \dots\dots\dots 3.47$$

3.3 Ecuaciones de cierre

En esta sección se presentan algunas correlaciones útiles para calcular las propiedades termodinámicas requeridas en la determinación de las constantes de equilibrio sólido-líquido (ecuación 3.28).

3.3.1 Parámetros en el cálculo de coeficientes de actividad

Como se describió en secciones previas, los coeficientes de actividad dependen del volumen molar de los componentes del sistema, así como de los parámetros de solubilidad de los componentes en fase líquida y fase sólida. Algunas correlaciones para estimar estos parámetros son las siguientes.

Volumen molar:

- Won (1986):

$$v_i = \frac{Mw_i}{0.8155 + 0.6272 * 10^{-4} * Mw_i - \frac{13.06}{Mw_i}} \cdot \dots\dots\dots 3.48$$

- Chung (1992):

$$v_i = 3.8(Mw_i)^{0.786} \cdot \dots\dots\dots 3.49$$

- Sulaimon y Falade (2022):

$$v_i = 1.153 * Mw_i + 32.979 \cdot \dots\dots\dots 3.50$$

Parámetro de solubilidad del componente en fase líquida:

- Chung (1992):

$$\delta_i^L = 6.993 + 0.781 \ln(Mw_i) - 0.049 \ln(Mw_i)^2 - \frac{10.235}{\ln Mw_i} \cdot \dots\dots\dots 3.51$$

- Sulaimon y Falade (2022):

$$\delta_i^L = 0.7956 * \ln(Mw_i) + 3.6359 \cdot \dots\dots\dots 3.52$$

Parámetro de solubilidad del componente en fase sólida:

- Sulaimon y Falade (2022):

$$\delta_i^S = 0.6839 * \ln(Mw_i) + 5.6406 \cdot \dots\dots\dots 3.53$$

3.3.2 Término relacionado con la entalpía de fusión

El término asociado a la entalpía de fusión en la ecuación (3.28) de las constantes de equilibrio, representado por α_2 , es el único que siempre se ha considerado en todos los

modelos termodinámicos para predecir la WAT. Este término representa la energía necesaria para realizar el cambio de fase líquido/sólido y está en función de la temperatura de fusión y la entalpía de fusión. A continuación, se presentan correlaciones para estimar el valor de estas propiedades.

Temperatura de fusión:

- Won (1986); para las familias de carbono mayores a C_6 :

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617 * Mw_i - \frac{20172}{Mw_i} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.54}$$

- Sulaimon y Falade (2022):

$$T_i^f = 105.16 * \ln(Mw_i) - 291.25 \quad [C_1 - C_{12}] ; \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.55}$$

$$T_i^f = 64.861 * \ln(Mw_i) - 60.713 \quad [C_n \geq C_{13}] . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.56}$$

Entalpía de fusión:

- Won (1986); para familias de carbonos mayores a C_6 :

$$\Delta H_i^f = 0.1426 * Mw_i * T_i^f . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.57}$$

- Chung (1992):

$$\Delta H_i^f = 0.9 * T^f * Mw^{0.55} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.58}$$

- Sulaimon y Falade (2022):

$$\Delta H_i^f = 3.2885 * Mw_i^{1.5281} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.59}$$

3.3.3 Término relacionado con la capacidad térmica específica

El término relacionado con la capacidad térmica específica, representado como α_3 , es el segundo dentro del exponencial de la ecuación 3.28 para las constantes de equilibrio sólido-líquido. En los primeros modelos, como en el caso de Won (1986), este término no se tomaba en cuenta porque se asumía que la diferencia de la capacidad térmica específica era despreciable. Ahora bien, Lira-Galeana et al. (1996) demostraron que esta diferencia afecta la formación de las ceras. Por lo tanto, a continuación, se presentan algunas correlaciones para calcularla.

Cambio de capacidad térmica específica:

- Pedersen et al. (1991):

$$\Delta C p_i = 0.3033 * M w_i - 4.635 * 10^{-4} * M w_i * T . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.60}$$

- Sulaimon y Falade (2022):

$$\Delta C p_i = 1.3485 * M w_i^{0.6394} . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.61}$$

3.3.4 Corrección de Poyting

La corrección de Poyting, representado α_4 , es el tercer término dentro del exponencial de la ecuación 3.28 para las constantes de equilibrio sólido-líquido, y representa el cambio del volumen por efectos de la presión. Este término suele despreciarse en sistemas a baja presión debido a que este cambio volumétrico es cercano a cero. Ahora bien, a continuación, se presenta una correlación para calcularlo:

- Sulaimon y Falade (2022):

$$\Delta v_i = 0.0041 * 10^{-3} * M w_i . \quad \text{.....} \quad \mathbf{3.62}$$

3.4 Tabla de propiedades de Won

En la **Tabla 3.1**, se reproducen los valores entalpía de fusión, temperatura de fusión y parámetros de solubilidad de los componentes en estado líquido y sólido presentados por Won (1986).

C_n	T^f [K]	ΔH^f [$\frac{cal}{gr - mol}$]	δ^L [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]	δ^S [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]
C_1	90	0	5.68	5.68
C_2	101	385	6.6	6.6
C_3	86	0	6.65	6.65
C_4	138	0	6.65	6.65
C_5	97	996	7.02	7.62
C_6	143	1750	7.25	8.13
C_7	176	2510	7.41	8.5
C_8	201	2070	7.53	8.78
C_9	221	3270	7.63	9
C_{10}	237	4030	7.71	9.17
C_{11}	250	4800	7.78	9.32
C_{12}	261	5560	7.83	9.44
C_{13}	270	6330	7.88	9.55
C_{14}	278	7100	7.92	9.64
C_{15}	285	7870	7.96	9.72
C_{16}	291	8640	7.99	9.79
C_{17}	297	9410	8.02	9.86
C_{18}	302	10200	8.05	9.92
C_{19}	306	11000	8.07	9.97
C_{20}	311	11700	8.09	10
C_{21}	314	12500	8.11	10.1
C_{22}	318	13300	8.13	10.1
C_{23}	321	14900	8.15	10.1
C_{24}	324	15600	8.17	10.2
C_{25}	327	16400	8.18	10.2
C_{26}	329	17200	8.2	10.3
C_{27}	332	18000	8.21	10.3
C_{28}	334	18800	8.22	10.3
C_{29}	336	19000	8.24	10.3
C_{30}	338	20400	8.25	10.4

Tabla 3.1 Propiedades termodinámicas del C_1 al C_{40} de Won (1986).

C_n	T^f [K]	ΔH^f [$\frac{cal}{gr - mol}$]	δ^L [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]	δ^S [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]
C_{31}	340	21200	8.26	10.4
C_{32}	342	22000	8.27	10.4
C_{33}	343	22800	8.28	10.4
C_{34}	345	23600	8.29	10.4
C_{35}	346	24400	8.3	10.5
C_{36}	348	25200	8.31	10.5
C_{37}	349	26000	8.32	10.5
C_{38}	351	26800	8.33	10.5
C_{39}	352	27600	8.34	10.5
C_{40}	353	28400	8.35	10.6

Tabla 3.1 (Continuación) Propiedades termodinámicas del C_1 a C_{40} de Won (1986).

3.5 Algoritmos numéricos

En esta sección se presentan algoritmos numéricos para resolver el conjunto de $2n + 2$ ecuaciones no lineales que conforman los modelos termodinámicos para predecir la WAT en sistemas sólido-líquido. Primeramente, se describe la obtención de una función de residuo, la cual facilita los cálculos de equilibrio. Posteriormente, se indican los algoritmos respectivos para calcular la WAT cuando el sistema se trata como solución ideal y como solución real.

3.5.1 Función de residuo

Partiendo de las ecuaciones de restricción (3.5 y 3.6), debe cumplirse que:

$$\sum s_i - \sum l_i = 0. \quad \dots\dots 3.63$$

Ahora bien, de la definición de las constantes de equilibrio, se tiene que:

$$s_i = k_i^{SL} * l_i . \quad \text{..... } \mathbf{3.64}$$

Por otra parte, por balance de materia, debe cumplirse que las fracciones molares de la fases s33lida y l33lquida deben ser igual a 1 (considerando un mol de sustancia):

$$S + L = 1 . \quad \text{..... } \mathbf{3.65}$$

Tambi33n, mediante un balance de materia por componente en cada fase, se cumple que:

$$z_i = Ss_i + Ll_i . \quad \text{..... } \mathbf{3.66}$$

De las ecuaciones **3.64** y **3.65** en **3.66**, se obtiene que:

$$z_i = l_i [1 + S(k_i^{SL} - 1)] , \quad \text{..... } \mathbf{3.67}$$

de donde:

$$l_i = \frac{z_i}{1 + S(k_i^{SL} - 1)} . \quad \text{..... } \mathbf{3.68}$$

De **3.64** y **3.68**, en **3.63**, se obtiene finalmente la funci33n de residuo (Chung,1992) que se utiliza en c33lculos de equilibrio:

$$F^{SL}(S) = \sum \frac{z_i(k_i^{SL} - 1)}{1 + S(k_i^{SL} - 1)} = 0 \quad \text{..... } \mathbf{3.69}$$

En general, la ecuaci33n **3.69** es no lineal para la fracci33n molar de la fase s33lida. Para determinar la WAT, adicionalmente debe iterarse en temperatura. En las siguientes secciones se indican los algoritmos respectivos para cuando el sistema se trata como soluci33n o como una soluci33n real.

3.5.2 Algoritmo de cálculo de la WAT para solución ideal

Para el caso de una solución ideal, el coeficiente α_1 en la definición de las constantes de equilibrio (ecuación 3.28) es 1. En este caso, la función de residuos se resuelve iterando sobre la temperatura del sistema hasta encontrar la WAT con el modelo de Won (1986). Para tal efecto, en este trabajo se utiliza el método de bisección. El algoritmo correspondiente se muestra en la **Figura 3.2** y se explica a continuación:

1. Datos de entrada: fracciones molares y pesos moleculares por componente en la mezcla y la fracción molar de la fase líquida igual a 1.
2. Calcular: la temperatura de fusión y entalpía de fusión de los componentes.
3. Establecer valores supuestos mínimo y máximo para la WAT: WAT_{inf} y WAT_{sup} .
4. Calcular las constantes de equilibrio de los componentes utilizando: WAT_{inf} y WAT_{sup} .
5. Calcular la función de residuo de: WAT_{inf} y WAT_{sup} .
6. Calcular el punto medio del intervalo: WAT .
7. Calcular las constantes de equilibrio de los componentes con: WAT .
8. Calcular la función de residuo con: WAT .
9. Si el valor de la función de residuo es mayor a la tolerancia, reemplazar la WAT en el intervalo, con lo que se obtiene un nuevo WAT_{inf} y WAT_{sup} y se repite el paso 3.
10. Si el valor de la función de residuo es menor que la tolerancia: la WAT se toma como válida y se calculan las fracciones molares de los componentes en cada fase.

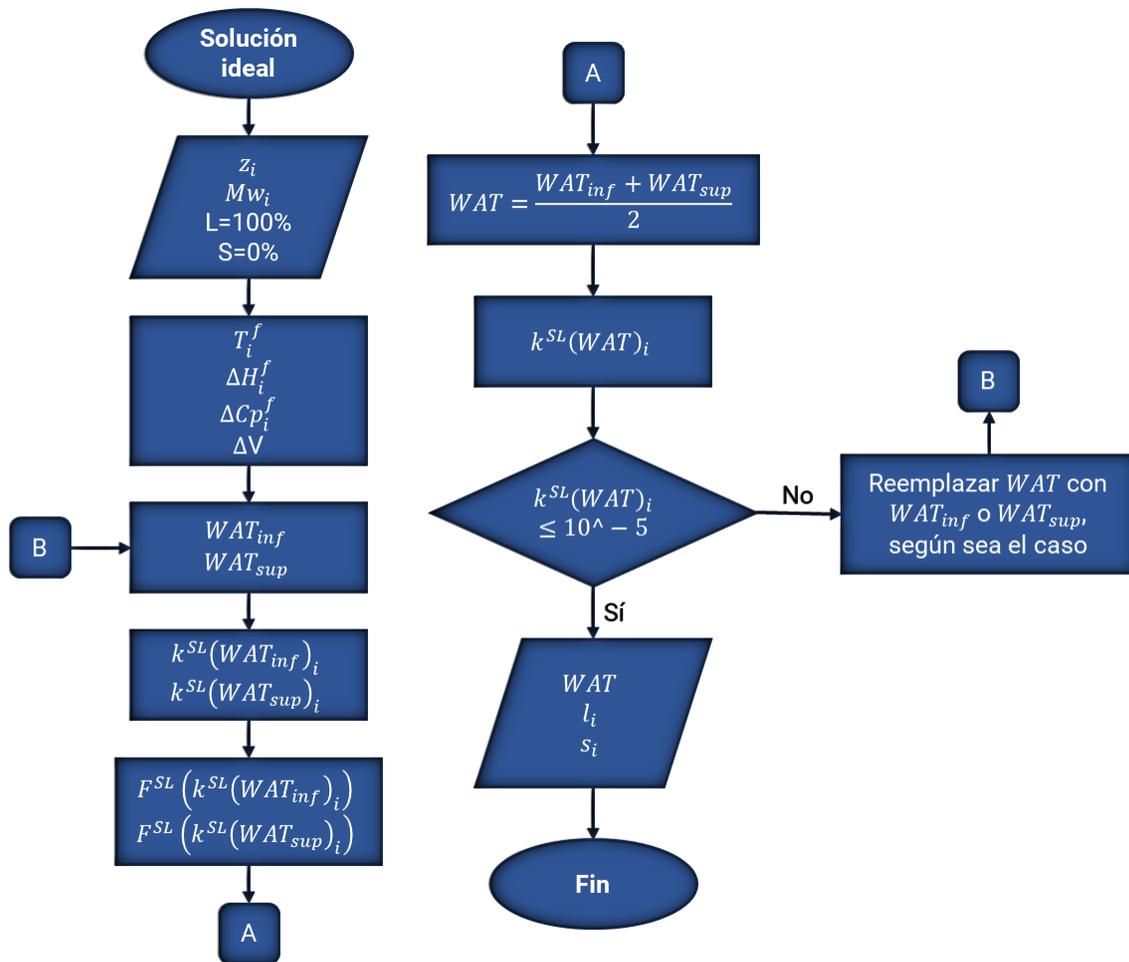


Figura 3.2 Algoritmo de cálculo para solución ideal.

3.5.3 Algoritmo de cálculo de la WAT para solución real

El trabajar al menos una de las fases como real aumenta la complejidad en los cálculos de las condiciones de equilibrio debido a que los parámetros de solubilidad de los componentes dependen de las fracciones volumétricas. Por esto, es necesario realizar un proceso iterativo adicional como se indica en la **Figura 3.3** y se explica a continuación.

1. Datos de entrada: fracción molar de la mezcla, el peso molecular de los compuestos y la cantidad de materia en estado líquido igual a 1.
2. Realizar el proceso: Solución ideal.

3. A la WAT resultado de la solución ideal se le asigna el nombre: WAT_1 .
4. Calcular los parámetros de solubilidad de los componentes, considerados como reales, utilizando las fracciones molares resultado de la solución ideal.
5. Calcular α_1 .
6. Se realiza el proceso de Solución ideal, con α_1 como dato de entrada.
7. Al resultado de este proceso se le asigna el nombre: WAT_2 .
8. Calcular la diferencia de: WAT_1 y WAT_2 .
9. Si la diferencia es mayor a la tolerancia: $WAT_2 = WAT_1$ y se repite desde el paso 4.
10. Si la diferencia es menor a la tolerancia $WAT = WAT_1$.
11. Se tiene como resultados: WAT y las fracciones molares de los compuestos en estado líquido y sólido.

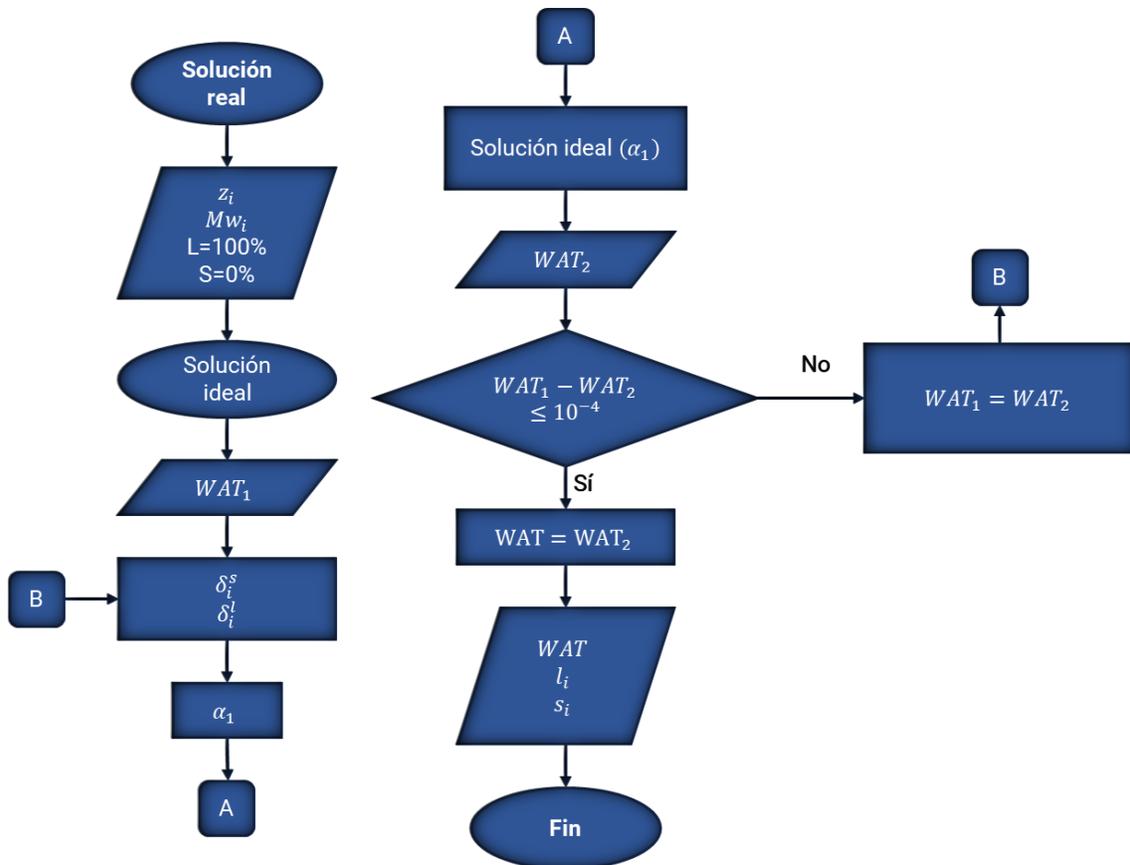


Figura 3.3 Algoritmo de cálculo para una solución real.

Capítulo 4

Herramienta de cómputo

En este capítulo se describe la herramienta de cómputo desarrollada en el marco de este trabajo para la predicción de la temperatura de aparición de ceras (WAT). Se proporciona una guía de usuario que explica su funcionamiento, detallando cada una de sus funciones. Finalmente, se discute cómo se verificó la correcta implementación del modelo termodinámico descrito en el capítulo 3.

4.1 Descripción

Se desarrolló una herramienta de cómputo que permite calcular la temperatura de aparición de ceras con base en el modelo termodinámico composicional de Won (1986) para sistemas sólido-líquido. Como entorno de trabajo se utilizó Microsoft Excel®; el código computacional se desarrolló en macros de VB; como interfaz gráfica de usuario, se utilizan formularios diseñados para configurar los modelos, así como hojas de Excel para la entrada de datos y la visualización de resultados en forma numérica y gráfica. La **Figura 4.1** muestra la pantalla principal del programa y la **Figura 4.2** ejemplifica la interfaz gráfica de usuario en Excel. En las siguientes secciones se describen los módulos que integran la herramienta y se indican los datos de entrada requeridos y los resultados que se generan.



Figura 4.3 Módulos de la herramienta de cómputo.

- a) **Módulo “Comandos”**: Este módulo contiene subrutinas vinculadas a la acción de los botones de comando de la interfaz gráfica de usuario, permitiendo mostrar formularios para configurar un modelo.
- b) **Módulo “Correlaciones”**: Contiene funciones que permiten calcular las propiedades termodinámicas de los componentes y que son requeridas en el cálculo de las constantes de equilibrio; así mismo, cuenta con datos experimentales reportados por Won (1986). Las correlaciones implementadas son: temperatura de fusión - Won (1986), Sulaimon y Falade (2022); entalpía de fusión - Won (1986), Chung (1992), Sulaimon y Falade (2022); capacidad térmica específica - Pedersen et al. (1991) y Sulaimon y Falade (2022); volumen molar - Won (1986), Chung (1992) y Sulaimon y Falade (2022); diferencial del volumen molar - Sulaimon y Falade (2022); el parámetro de solubilidad del compuesto en fase líquida - Chung (1992), Sulaimon y Falade (2022); parámetro de solubilidad del compuesto en fase sólida - Sulaimon y Falade (2022).
- c) **Módulo “Solución ideal”**: Está conformado por procedimientos para realizar el cálculo de la WAT bajo el supuesto de que las fases se comportan como soluciones ideales.
- d) **Módulo “Solución real”**: En este módulo se implementó el algoritmo numérico para estimar la WAT en el caso de que las fases se comportan como sustancias reales.

```

Option Explicit
Sub Nuevo()
    'Se abre el formulario 1
    UserForm4.Show
End Sub
Sub Composicion()
    UserForm1.Show
End Sub
Sub Formula()
    'Se abre el formulario 2
    UserForm2.Show
End Sub
Sub Editar()

    Dim ht As Worksheet 'Hoja de trabajo
    Dim Cod As String 'Codigo
    Dim SR As String 'Identificador de solucion real
    Dim val As Integer 'Identificador de validacion

    Range(Cells(1, 4), Cells(1, 16)).ClearContents 'Se borra el codigo de las correlaciones
    val = Verificar() 'Se llama la funcion de verificar

    If val = 1 Then 'Si la tabla esta completa

        Set ht = ThisWorkbook.Sheets(1) 'Hoja de trabajo
        Cod = ht.Cells(1, 2).Value 'Se almacena el codigo principal
        SR = ht.Cells(1, 3).Value 'Se guarda el codigo del tipo de solucion

        'Si se considera a3
        If InStr(1, Cod, "C") > 0 Then
            'Se muestra el menu de correlaciones para cp
            UserForm3.MultiPage1.Page3.Visible = True
        End If

        'Si es una solucion real
        If InStr(1, SR, "1") > 0 Then
            'Se muestra el menu de correlaciones para volumen molar y coeficiente de actividad
            UserForm3.MultiPage1.Page4.Visible = True
            UserForm3.MultiPage1.Page7.Visible = True
        End If

        'Líquido real
        If InStr(1, Cod, "E") > 0 Then
    
```

Figura 4.4 Ejemplo del código computacional del programa para calcular la WAT.

4.1.2 Datos de entrada

Los datos de entrada para configurar un modelo en la herramienta son:

- a) Fracciones molares y pesos moleculares de los componentes del aceite.
- b) Fracción molar de la fase líquida en el sistema bifásico sólido-líquido.
- c) Presión del sistema.

Cabe mencionar que el programa cuenta con datos experimentales de pesos moleculares y otras propiedades termodinámicas de grupos de hidrocarburos comunes, por si el usuario no dispone de ellos. En cuanto al valor de la presión, éste se necesita únicamente cuando se requiere la corrección de Poyting. Por otra parte, si la fracción molar de la fase líquida no se indica, entonces se procede directamente al cálculo de la WAT.

Para ilustrar el funcionamiento de la herramienta, se considerará la composición del aceite que se indica en la **Tabla 4.1**.

Nc	Componente	Mw [gr mol]	z [%]
1	C1	16.05	1.13%
2	C2	30.08	0.50%
3	C3	44.11	0.48%
4	C4	58.14	0.56%
4	nC4	58.14	0.63%
5	C5	72.17	1.10%
5	nC5	72.17	0.51%
6	C6	84	1.98%
7	C7	96	5.42%
8	C8	107	8.67%
9	C9	121	7.15%
10	C10	134	5.36%
11	C11	147	5.27%
12	C12	161	4.53%
13	C13	175	5.24%
14	C14	190	4.67%
15	C15	206	4.40%
16	C16	222	3.52%
17	C17	237	3.61%
18	C18	251	3.07%
19	C19	263	2.69%
20	C20	275	2.57%
21	C21	291	1.92%
22	C22	305	2.02%
23	C23	318	1.64%
24	C24	331	1.60%
25	C25	345	1.41%
26	C26	359	1.22%
27	C27	374	1.41%
28	C28	388	1.33%
29	C29	402	1.29%
30	C30	624	13.10%

Tabla 4.1 Composición del aceite del ejemplo (Sulaimon y Falade, 2022).

Las acciones por realizar se describen a continuación:



1. Abrir la hoja de cálculo asociada a la herramienta y oprimir "Nuevo"; se desplegará la pantalla de inicio del programa (**Figura 4.6**), donde se deberá presionar el botón "Inicio".



Figura 4.6 Portada de la herramienta de cómputo.



2. El botón "C plus" despliega una ventana emergente en que deberá ingresarse el número de carbonos del pseudo componente plus y su peso molecular (**Figura 4.7**). Con este botón se puede editar la cantidad de componentes en el sistema. Al finalizar, oprimir el botón "Continuar".

Figura 4.7 Ventana emergente para ingresar datos del pseudo componente C_{n+} plus.



3. El botón “Fórmula” despliega un formulario para definir si las fases se consideran ideales o reales, así como para activar o desactivar los parámetros α_3 y α_4 en el cálculo de las constantes de equilibrio.

Figura 4.8 Formulario para configurar parámetros en el cálculo de las constantes de equilibrio sólido-líquido.

4. Al oprimir el botón “Continuar” del formulario para configurar parámetros en el cálculo de las constantes de equilibrio sólido-líquido (**Figura 4.8**), se muestra una ventana emergente para proceder con el ingreso de las fracciones molares y peso molecular los componentes del sistema analizado en la hoja de Excel (**Figura 4.9**).

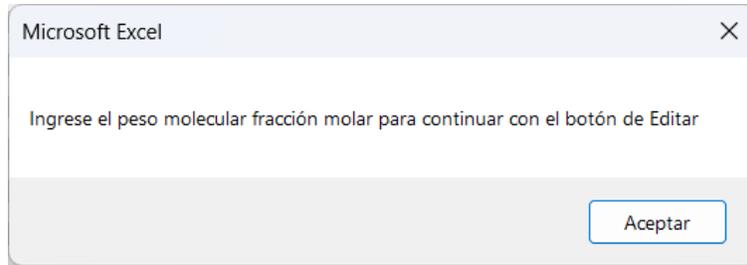


Figura 4.9 Venta emergente para proceder al ingreso de las fracciones molares de los componentes del sistema.

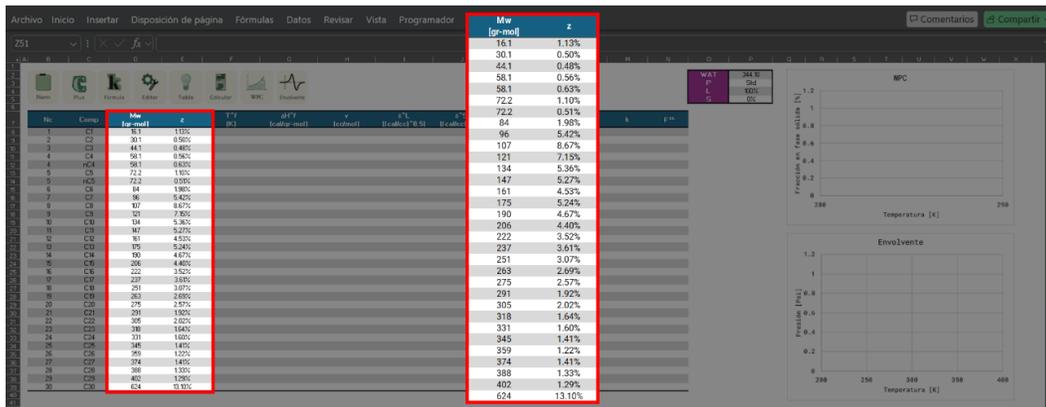


Figura 4.10 Ingreso de fracciones molares y pesos moleculares de los componentes del aceite analizado.



- Al oprimir el botón "Editar", se despliega un formulario para configurar las correlaciones que se utilizarán en el cálculo de las propiedades termodinámicas de los componentes (**Figura 4.11**). Al respecto, cabe mencionar que también se puede configurar que se utilicen los valores de propiedades reportados por Won (1986).

Correlaciones

Temperatura de fusión

Correlación

- Won (1986)
- Sulaimon & Falade (2022)

Tabla de Won (1986)

- Todos los comp
- C1-C7
- Ninguno

Regresar Continuar

Figura 4.11 Formulario para seleccionar las correlaciones para calcular las propiedades termodinámicas de los componentes del sistema.



6. Luego de oprimir el botón “Continuar” del formulario de selección de correlaciones, las propiedades termodinámicas de los componentes del sistema se despliegan en automático en la hoja de trabajo de Excel (**Figura 4.12**). Si se desea recalcular la tabla, oprimir el botón “Tabla”.

Comp	M _w [g/mol]	T _m [K]	ΔH _f [cal/g-mol]	V [cc/mol]	ΔH _v [cal/mol]	C _p [cal/oc ^o /g]
1	CL	30	0	70	540	5.68
2	CC	30	305	39.89	640	6.60
3	CI	44.1	0.805	0	84.47	6.65
4	CA	58.1	0.805	0	97.79	6.65
5	PC4	58.1	0.805	0	97.79	6.65
6	CS	72.2	1.865	0	98	7.62
7	FCB	72.2	3.955	0	98	7.62
8	CC	84	1.865	0	10.35	7.62
9	CP	86	8.425	0	10.35	7.62
10	CC	97	0.975	0	12.070	8.50
11	CC	101	7.985	0	2.270	8.50
12	CC	104	8.385	0	4.050	8.50
13	CC	107	8.385	0	4.050	8.50
14	CC	110	8.385	0	4.050	8.50
15	CC	113	8.385	0	4.050	8.50
16	CC	116	8.385	0	4.050	8.50
17	CC	119	8.385	0	4.050	8.50
18	CC	122	8.385	0	4.050	8.50
19	CC	125	8.385	0	4.050	8.50
20	CC	128	8.385	0	4.050	8.50
21	CC	131	8.385	0	4.050	8.50
22	CC	134	8.385	0	4.050	8.50
23	CC	137	8.385	0	4.050	8.50
24	CC	140	8.385	0	4.050	8.50
25	CC	143	8.385	0	4.050	8.50
26	CC	146	8.385	0	4.050	8.50
27	CC	149	8.385	0	4.050	8.50
28	CC	152	8.385	0	4.050	8.50
29	CC	155	8.385	0	4.050	8.50
30	CC	158	8.385	0	4.050	8.50
31	CC	161	8.385	0	4.050	8.50
32	CC	164	8.385	0	4.050	8.50
33	CC	167	8.385	0	4.050	8.50
34	CC	170	8.385	0	4.050	8.50
35	CC	173	8.385	0	4.050	8.50
36	CC	176	8.385	0	4.050	8.50
37	CC	179	8.385	0	4.050	8.50
38	CC	182	8.385	0	4.050	8.50
39	CC	185	8.385	0	4.050	8.50
40	CC	188	8.385	0	4.050	8.50
41	CC	191	8.385	0	4.050	8.50
42	CC	194	8.385	0	4.050	8.50
43	CC	197	8.385	0	4.050	8.50
44	CC	200	8.385	0	4.050	8.50
45	CC	203	8.385	0	4.050	8.50
46	CC	206	8.385	0	4.050	8.50
47	CC	209	8.385	0	4.050	8.50
48	CC	212	8.385	0	4.050	8.50
49	CC	215	8.385	0	4.050	8.50
50	CC	218	8.385	0	4.050	8.50
51	CC	221	8.385	0	4.050	8.50
52	CC	224	8.385	0	4.050	8.50
53	CC	227	8.385	0	4.050	8.50
54	CC	230	8.385	0	4.050	8.50
55	CC	233	8.385	0	4.050	8.50
56	CC	236	8.385	0	4.050	8.50
57	CC	239	8.385	0	4.050	8.50
58	CC	242	8.385	0	4.050	8.50
59	CC	245	8.385	0	4.050	8.50
60	CC	248	8.385	0	4.050	8.50
61	CC	251	8.385	0	4.050	8.50
62	CC	254	8.385	0	4.050	8.50
63	CC	257	8.385	0	4.050	8.50
64	CC	260	8.385	0	4.050	8.50
65	CC	263	8.385	0	4.050	8.50
66	CC	266	8.385	0	4.050	8.50
67	CC	269	8.385	0	4.050	8.50
68	CC	272	8.385	0	4.050	8.50
69	CC	275	8.385	0	4.050	8.50
70	CC	278	8.385	0	4.050	8.50
71	CC	281	8.385	0	4.050	8.50
72	CC	284	8.385	0	4.050	8.50
73	CC	287	8.385	0	4.050	8.50
74	CC	290	8.385	0	4.050	8.50
75	CC	293	8.385	0	4.050	8.50
76	CC	296	8.385	0	4.050	8.50
77	CC	299	8.385	0	4.050	8.50
78	CC	302	8.385	0	4.050	8.50
79	CC	305	8.385	0	4.050	8.50
80	CC	308	8.385	0	4.050	8.50
81	CC	311	8.385	0	4.050	8.50
82	CC	314	8.385	0	4.050	8.50
83	CC	317	8.385	0	4.050	8.50
84	CC	320	8.385	0	4.050	8.50
85	CC	323	8.385	0	4.050	8.50
86	CC	326	8.385	0	4.050	8.50
87	CC	329	8.385	0	4.050	8.50
88	CC	332	8.385	0	4.050	8.50
89	CC	335	8.385	0	4.050	8.50
90	CC	338	8.385	0	4.050	8.50
91	CC	341	8.385	0	4.050	8.50
92	CC	344	8.385	0	4.050	8.50
93	CC	347	8.385	0	4.050	8.50
94	CC	350	8.385	0	4.050	8.50
95	CC	353	8.385	0	4.050	8.50
96	CC	356	8.385	0	4.050	8.50
97	CC	359	8.385	0	4.050	8.50
98	CC	362	8.385	0	4.050	8.50
99	CC	365	8.385	0	4.050	8.50
100	CC	368	8.385	0	4.050	8.50
101	CC	371	8.385	0	4.050	8.50
102	CC	374	8.385	0	4.050	8.50
103	CC	377	8.385	0	4.050	8.50
104	CC	380	8.385	0	4.050	8.50
105	CC	383	8.385	0	4.050	8.50
106	CC	386	8.385	0	4.050	8.50
107	CC	389	8.385	0	4.050	8.50
108	CC	392	8.385	0	4.050	8.50
109	CC	395	8.385	0	4.050	8.50
110	CC	398	8.385	0	4.050	8.50
111	CC	401	8.385	0	4.050	8.50
112	CC	404	8.385	0	4.050	8.50
113	CC	407	8.385	0	4.050	8.50
114	CC	410	8.385	0	4.050	8.50
115	CC	413	8.385	0	4.050	8.50
116	CC	416	8.385	0	4.050	8.50
117	CC	419	8.385	0	4.050	8.50
118	CC	422	8.385	0	4.050	8.50
119	CC	425	8.385	0	4.050	8.50
120	CC	428	8.385	0	4.050	8.50
121	CC	431	8.385	0	4.050	8.50
122	CC	434	8.385	0	4.050	8.50
123	CC	437	8.385	0	4.050	8.50
124	CC	440	8.385	0	4.050	8.50
125	CC	443	8.385	0	4.050	8.50
126	CC	446	8.385	0	4.050	8.50
127	CC	449	8.385	0	4.050	8.50
128	CC	452	8.385	0	4.050	8.50
129	CC	455	8.385	0	4.050	8.50
130	CC	458	8.385	0	4.050	8.50
131	CC	461	8.385	0	4.050	8.50
132	CC	464	8.385	0	4.050	8.50
133	CC	467	8.385	0	4.050	8.50
134	CC	470	8.385	0	4.050	8.50
135	CC	473	8.385	0	4.050	8.50
136	CC	476	8.385	0	4.050	8.50
137	CC	479	8.385	0	4.050	8.50
138	CC	482	8.385	0	4.050	8.50
139	CC	485	8.385	0	4.050	8.50
140	CC	488	8.385	0	4.050	8.50
141	CC	491	8.385	0	4.050	8.50
142	CC	494	8.385	0	4.050	8.50
143	CC	497	8.385	0	4.050	8.50
144	CC	500	8.385	0	4.050	8.50
145	CC	503	8.385	0	4.050	8.50
146	CC	506	8.385	0	4.050	8.50
147	CC	509	8.385	0	4.050	8.50
148	CC	512	8.385	0	4.050	8.50
149	CC	515	8.385	0	4.050	8.50
150	CC	518	8.385	0	4.050	8.50
151	CC	521	8.385	0	4.050	8.50
152	CC	524	8.385	0	4.050	8.50
153	CC	527	8.385	0	4.050	8.50
154	CC	530	8.385	0	4.050	8.50
155	CC	533	8.385	0	4.050	8.50
156	CC	536	8.385	0	4.050	8.50
157	CC	539	8.385	0	4.050	8.50
158	CC	542	8.385	0	4.050	8.50
159	CC	545	8.385	0	4.050	8.50
160	CC	548	8.385	0	4.050	8.50
161	CC	551	8.385	0	4.050	8.50
162	CC	554	8.385	0	4.050	8.50
163	CC	557	8.385	0	4.050	8.50
164	CC	560	8.385	0	4.050	8.50
165	CC	563	8.385	0	4.050	8.50
166	CC	566	8.385	0	4.050	8.50
167	CC	569	8.385	0	4.050	8.50
168	CC	572	8.385	0	4.050	8.50
169	CC	575	8.385	0	4.050	8.50
170	CC	578	8.385	0	4.050	8.50
171	CC	581	8.385	0	4.050	8.50
172	CC	584	8.385	0	4.050	8.50
173	CC	587	8.385	0	4.050	8.50
174	CC	590	8.385	0	4.050	8.50
175	CC	593	8.385	0	4.050	8.50
176	CC	596	8.385	0	4.050	8.50
177	CC	599	8.385	0	4.050	8.50
178	CC	602	8.385	0	4.050	8.50
179	CC	605	8.385	0	4.050	8.50
180	CC	608	8.385	0	4.050	8.50
181	CC	611	8.385	0	4.050	8.50
182	CC	614	8.385	0	4.050	8.50
183	CC	617	8.385	0	4.050	8.50
184	CC	620	8.385	0	4.050	8.50
185	CC	623	8.385	0	4.050	8.50
186	CC	626	8.385	0	4.050	8.50
187	CC	629	8.385	0	4.050	8.50
188	CC	632	8.385	0	4.050	8.50
189	CC	635	8.385	0	4.050	8.50
190	CC	638	8.385	0	4.050	8.50
191	CC	641	8.385	0	4.050	8.50
192	CC	644	8.385	0	4.050	8.50
193	CC					

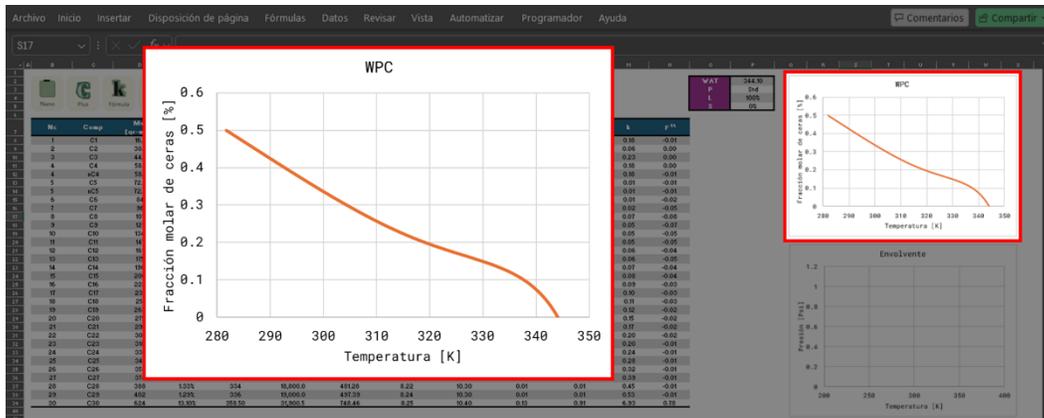


Figura 4.14 Resultados para la curva de precipitación de ceras.



- El botón “Envolvente” permite generar la curva fusión en un diagrama de fases P-T (Figura 4.15). Esta función está disponible únicamente cuando la corrección de Poyting está activa en la configuración del modelo. Como en el caso de la WPC, se asumen condiciones de equilibrio sólido-líquido.

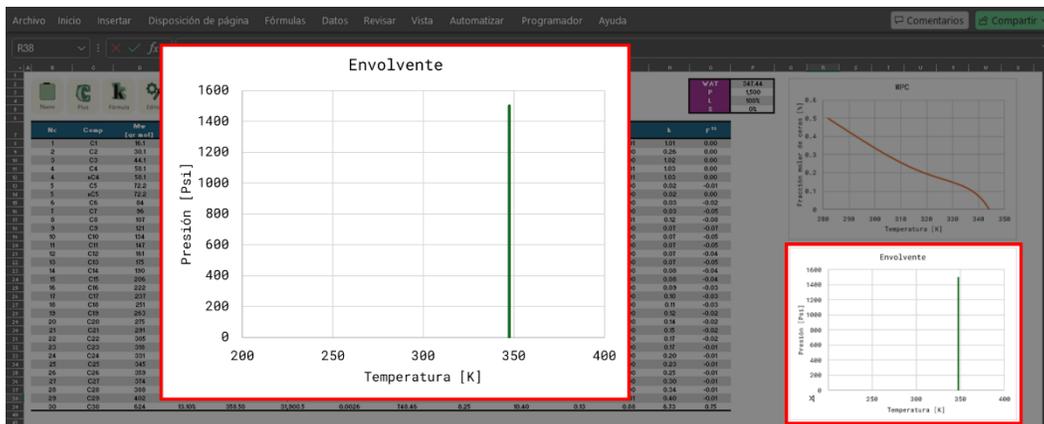


Figura 4.15 Curva de fusión en condiciones de equilibrio sólido-líquido.

4.3 Verificación de resultados

Para la verificación de los resultados de la herramienta, se utilizó información reportada por Sulaimon y Falade (2022) con relación a valores de la WAT calculados con el modelo de Won (1986) para ocho muestras de diferentes aceites (**Tabla 4.2**).

Aceite	1	2	5	8	10	11	12	15
Componente	Composición molar (%)							
C1	1.139	-	0.056	-	0.016	-	-	0.021
C2	0.507	0.009	0.368	0.113	0.145	0.1	0.173	0.254
C3	0.481	0.476	1.171	1.224	1.392	0.118	1.605	1.236
iC4	0.563	0.585	0.466	0.645	1.18	0.106	1.148	0.588
nC4	0.634	1.572	1.486	2.832	3.088	0.099	3.596	2.512
iC5	1.113	1.705	0.961	1.959	2.98	0.162	3.086	1.955
nC5	0.515	1.985	1.396	3.335	3.802	0.038	4.171	3.485
C6	2.003	1.491	2.251	5.633	7.207	0.458	7.841	6.842
C7	5.478	9.11	6.536	9.933	11.333	2.194	11.11	12.85
C8	8.756	10.84	8.607	10.75	12.465	2.847	13.43	13.98
C9	7.222	7.413	4.882	7.179	7.784	1.932	9.419	9.19
C10	5.414	6.394	2.83	6.561	5.314	5.75	5.583	6.435
C11	5.323	5.649	3.019	5.494	5.033	4.874	4.89	5.118
C12	4.571	5.27	3.119	4.547	3.989	5.66	3.864	4.111
C13	5.289	4.541	3.687	4.837	3.869	6.607	4.298	4.231
C14	4.72	4.921	3.687	3.7	3.627	6.149	3.272	3.682
C15	4.445	3.903	3.637	3.52	3.165	5.551	2.274	3.044
C16	3.559	2.894	3.079	2.922	2.311	5.321	2.791	2.255
C17	3.642	3.42	3.657	3.072	2.472	5.022	2.311	2.405
C18	3.104	2.399	3.289	2.214	2.815	4.016	1.96	2.006
C19	2.717	2.737	3.109	2.493	2.11	4.176	1.821	1.766
C20 (C20+)	2.597	0.909	(38.4)	(17)	(14.4)	(38.8)	(11.3)	(12)

Tabla 4.2 Resultado del modelo de Won (1986), reportado por Sulaimon y Falade (2022).

Aceite	1	2	5	8	10	11	12	15
Componente	Composición molar (%)							
C21	1.936	2.207	-	-	-	-	-	-
C22	2.039	1.463	-	-	-	-	-	-
C23	1.661	1.226	-	-	-	-	-	-
C24	1.616	0.933	-	-	-	-	-	-
C25	1.421	1.327	-	-	-	-	-	-
C26	1.233	1.074	-	-	-	-	-	-
C27	1.426	0.852	-	-	-	-	-	-
C28	1.343	0.9	-	-	-	-	-	-
C29	1.3	0.662	-	-	-	-	-	-
C30+	13.23	8.177	-	-	-	-	-	-
Datos del pseudo componente C_{n+}								
MW C_{n+}	624	612	423	544	418	472	388	399
S.G.	0.953	0.935	0.893	0.934	0.88	0.963	0.872	0.887
Resultados								
WAT lab [K]	304	312	313	311	314	295	305	308
Won [K]	340	330	313	306	304	313	302	303
Error relativo	11.84%	5.77%	0.00%	1.61%	3.18%	6.10%	0.98%	1.62%

Tabla 4.2 (Continuación) Resultado del modelo de Won (1986), reportador por Sulaimon y Falade (2022).

Con relación a los datos y valores calculados de WAT reportados por Sulaimon y Falade (2022), es importante destacar que los autores no indicaron las consideraciones que tomaron al utilizar el modelo de Won (1986) ni presentaron información sobre los valores que usaron para las propiedades termodinámicas de los componentes de los aceites analizados. Por lo tanto, para verificar los resultados de la herramienta, en este trabajo se consideró lo siguiente:

1. En el cálculo de las constantes de equilibrio se despreciaron los términos α_3 y α_4 .
2. Las fases sólida y líquida se consideran soluciones reales. Para el cálculo de los coeficientes de actividad, se utilizó la correlación de Won (1986).
3. Para definir el valor de las propiedades termodinámicas de los componentes, se utilizó la tabla de Won (**Tabla 3.1**). En el caso de la fracción C_{n+} , se calcularon con las correlaciones presentadas por Won (1986).

Bajo las consideraciones anteriores, en la **Tabla 4.3** se presentan los valores de WAT calculados con el modelo de Won (1986) en la herramienta para las ocho muestras de aceite, y se comparan con los reportados por Sulaimon y Falade (2022).

Verificación de resultados			
Aceite	Modelo [K]	WAT [K]	Error relativo [%]
1	340	344.1	1%
2	330	340.0	3%
5	313	328.5	5%
8	306	337.4	9%
10	304	318.5	5%
11	313	327.9	5%
12	302	310.9	3%
15	303	313.5	3%

Tabla 4.3 Verificación de los resultados de la herramienta de cómputo para el cálculo de la WAT con el modelo de Won (1986), en comparación con los reportados por Sulaimon y Falade (2022).

De acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 4.3**, el error relativo promedio en el cálculo de la WAT fue de 4%, el máximo de 9% (aceite 8) y el mínimo de 1% (aceite 1). Las diferencias obtenidas con relación a los valores calculados con Sulaimon y Falade (2022) pueden atribuirse a que no indicaron sus consideraciones al utilizar el modelo de Won. Por lo tanto, al observar que el error relativo es menor de 5% en 7 de los 8 casos analizados, se considera que los resultados de la herramienta son correctos para los efectos de este trabajo.

En cuanto a la verificación de los cálculos para construir la curva de precipitación de las ceras (WPC), no se tuvieron datos disponibles que hayan sido obtenidos con el modelo de Won. Ahora bien, al comparar las **Figuras 4.16** y **4.17**, donde la primera se calculó para el aceite 1 con la herramienta computacional y la segunda fue desarrollada por Sulaimon y Falade con su propio modelo de equilibrio, se observa que presentan un comportamiento similar.

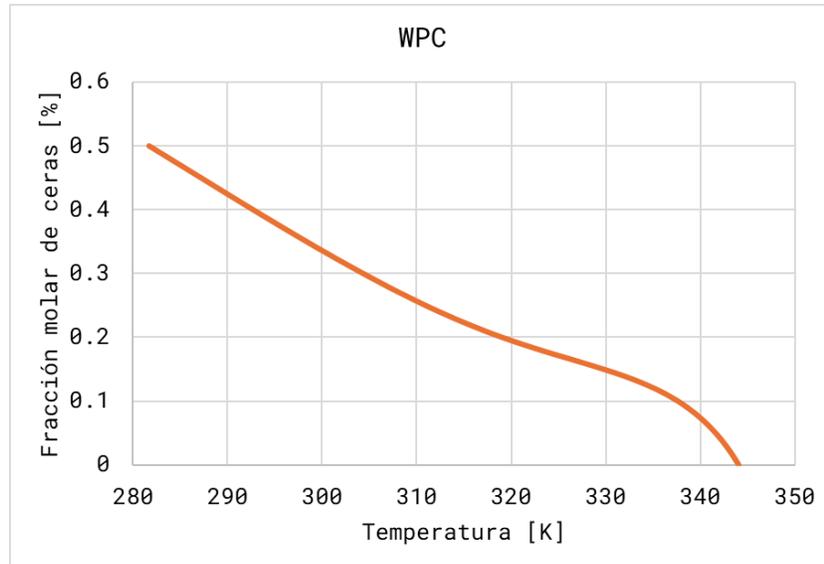


Figura 4.16 Curva de precipitación de ceras para el aceite 1 generada con el modelo de Won (1986) en la herramienta de cómputo.

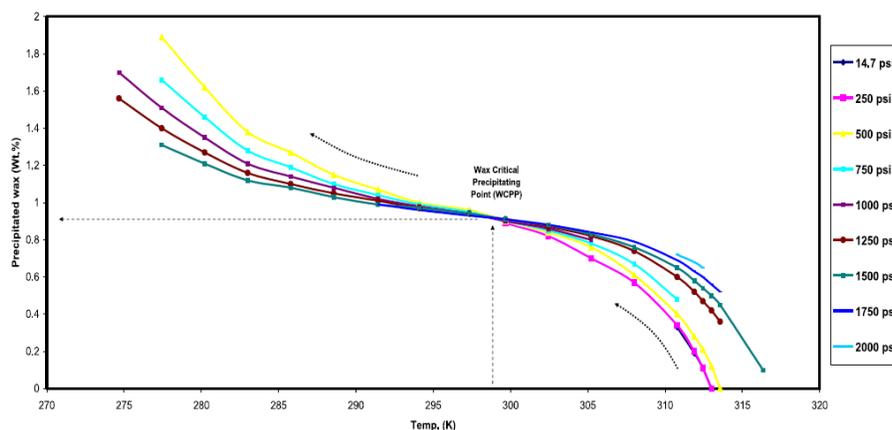


Figura 4.17 Curvas de precipitación de ceras para el aceite 1 reportadas por Sulaimon y Falade (2022), construidas con su propio modelo.

Capítulo 5

Estudios paramétricos

En este capítulo, se presentan estudios paramétricos sobre la predicción de la WAT con variables selectas del modelo descrito en el capítulo 3. Primero, se describe el caso base. Posteriormente, se discuten los efectos del agrupamiento de los componentes más pasados, así como de las propiedades termodinámicas de la fracción C_{n+} : temperatura de fusión, entalpía de fusión, volumen molar y parámetros de solubilidad. Finalmente, se investigan los efectos de los parámetros de la ecuación para calcular las constantes de equilibrio sólido-líquido.

5.1 Caso base

En la definición del caso base se consideraron los datos composicionales reportados por Sulaimon y Falade (2022) para el aceite 1, presentados en la **Tabla 4.2** del capítulo 4. Las consideraciones en la realización del estudio fueron las siguientes:

- En el cálculo de las constantes de equilibrio sólido-líquido, no se toman en cuenta los términos α_3 y α_4 , a menos que se indique lo contrario.
- Para la temperatura y entalpía de fusión de los componentes y pseudo componentes comunes en el petróleo, así como para los parámetros de solubilidad, se utilizan los valores reportados por Won (1986).
- Las propiedades del pseudo componente plus y los coeficientes de actividad de los componentes se calculan con las correlaciones de Won (1986).

Bajo las consideraciones mencionadas, en la **Tabla 5.1** se presentan los valores calculados para las propiedades termodinámicas de los componentes del aceite 1, mismos que se utilizaron como datos de entrada en los estudios paramétricos que se

presentan en las siguientes secciones. El valor de la WAT calculado en la herramienta de cómputo para este caso base fue de 344.1 [K].

Comp.	Mw [gr mol]	z [%]	T ^f [K]	ΔH^f [cal/gr mol]	v [cc]	δ^L [(cal/cc) ^{0.5}]	δ^s [(cal/cc) ^{0.5}]	l [%]	s [%]
C1	16.1	1.13%	90	0	70	5.68	5.68	1.13%	0.20%
C2	30.1	0.50%	101	385	78.5	6.60	6.60	0.50%	0.03%
C3	44.1	0.48%	86	0	84.5	6.65	6.65	0.48%	0.11%
C4	58.1	0.56%	138	0	97.8	6.65	6.65	0.56%	0.10%
nC4	58.1	0.63%	138	0	97.8	6.65	6.65	0.63%	0.11%
C5	72.2	1.10%	97	996	112.9	7.02	7.62	1.10%	0.01%
nC5	72.2	0.51%	97	996	112.9	7.02	7.62	0.51%	0.00%
C6	84	1.98%	143	1750	126.3	7.25	8.13	1.98%	0.02%
C7	96	5.42%	176	2510	140	7.41	8.50	5.42%	0.08%
C8	107	8.67%	201	2070	152.8	7.53	8.78	8.67%	0.60%
C9	121	7.15%	221	3270	169.2	7.63	9.00	7.15%	0.32%
C10	134	5.36%	237	4030	184.5	7.71	9.17	5.36%	0.26%
C11	147	5.27%	250	4800	199.8	7.78	9.32	5.27%	0.27%
C12	161	4.53%	261	5560	216.3	7.83	9.44	4.53%	0.26%
C13	175	5.24%	270	6330	232.8	7.88	9.55	5.24%	0.33%
C14	190	4.67%	278	7100	250.4	7.92	9.64	4.67%	0.32%
C15	206	4.40%	285	7870	269.3	7.96	9.72	4.40%	0.34%
C16	222	3.52%	291	8640	288.1	7.99	9.79	3.52%	0.30%
C17	237	3.61%	297	9410	305.7	8.02	9.86	3.61%	0.36%
C18	251	3.07%	302	10200	322.1	8.05	9.92	3.07%	0.35%
C19	263	2.69%	306	11000	336.2	8.07	9.97	2.69%	0.33%
C20	275	2.57%	311	11700	350.2	8.09	10.00	2.57%	0.39%
C21	291	1.92%	314	12500	368.9	8.11	10.10	1.92%	0.32%
C22	305	2.02%	318	13300	385.2	8.13	10.10	2.02%	0.39%
C23	318	1.64%	321	14900	400.3	8.15	10.10	1.64%	0.33%
C24	331	1.60%	324	15600	415.4	8.17	10.20	1.60%	0.39%
C25	345	1.41%	327	16400	431.6	8.18	10.20	1.41%	0.40%
C26	359	1.22%	329	17200	447.8	8.20	10.30	1.22%	0.39%
C27	374	1.41%	332	18000	465.2	8.21	10.30	1.41%	0.55%
C28	388	1.33%	334	18800	481.3	8.22	10.30	1.33%	0.59%
C29	402	1.29%	336	19000	497.4	8.24	10.30	1.29%	0.68%
C30+	624	13.10%	358.5	31900.5	748.5	8.25	10.40	13.10%	90.83%

Tabla 5.1 Datos composicionales del aceite 1- caso base.

5.2 Efecto del agrupamiento de la fracción C_{n+}

En el caso base, la descripción composicional se extiende hasta la fracción C_{30+} . Al respecto, es conveniente mencionar que usualmente se utiliza un número más reducido de componentes para reducir tiempos de cómputo en cálculos de equilibrio. Por lo tanto, se investigó el efecto del agrupamiento de los componentes más pesados sobre la WAT. Se consideraron agrupamientos hasta las fracciones C_{25+} , C_{20+} , C_{15+} , C_{10+} y C_{7+} . Los resultados obtenidos para cada corte a partir de cálculos de balance de materia se indican en la **Tabla 5.2**.

Comp	Caso base C30+		Caso 1 C25+		Caso 2 C20+		Caso 3 C15+		Caso 4 C10+		Caso 5 C7+	
	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z
C1	16.1	1.13%	16.1	1.13%	16.1	1.13%	16.1	1.13%	16.1	1.13%	16.1	1.13%
C2	30.1	0.50%	30.1	0.50%	30.1	0.50%	30.1	0.50%	30.1	0.50%	30.1	0.50%
C3	44.1	0.48%	44.1	0.48%	44.1	0.48%	44.1	0.48%	44.1	0.48%	44.1	0.48%
C4	58.1	0.56%	58.1	0.56%	58.1	0.56%	58.1	0.56%	58.1	0.56%	58.1	0.56%
nC4	58.1	0.63%	58.1	0.63%	58.1	0.63%	58.1	0.63%	58.1	0.63%	58.1	0.63%
C5	72.2	1.10%	72.2	1.10%	72.2	1.10%	72.2	1.10%	72.2	1.10%	72.2	1.10%
nC5	72.2	0.51%	72.2	0.51%	72.2	0.51%	72.2	0.51%	72.2	0.51%	72.2	0.51%
C6	84	1.98%	84	1.98%	84	1.98%	84	1.98%	84	1.98%	84	1.98%
C7	96	5.42%	96	5.42%	96	5.42%	96	5.42%	96	5.42%	257.3	93.11%
C8	107	8.67%	107	8.67%	107	8.67%	107	8.67%	107	8.67%		
C9	121	7.15%	121	7.15%	121	7.15%	121	7.15%	121	7.15%		
C10	134	5.36%	134	5.36%	134	5.36%	134	5.36%	301.1	71.87%		
C11	147	5.27%	147	5.27%	147	5.27%	147	5.27%				
C12	161	4.53%	161	4.53%	161	4.53%	161	4.53%				
C13	175	5.24%	175	5.24%	175	5.24%	175	5.24%				
C14	190	4.67%	190	4.67%	190	4.67%	190	4.67%				
C15	206	4.40%	206	4.40%	206	4.40%	376.4	46.80%				
C16	222	3.52%	222	3.52%	222	3.52%						
C17	237	3.61%	237	3.61%	237	3.61%						
C18	251	3.07%	251	3.07%	251	3.07%						
C19	263	2.69%	263	2.69%	263	2.69%						
C20	275	2.57%	275	2.57%	460.6	29.51%						

Tabla 5.2 Descripción composicional del aceite 1 con diferentes agrupamientos.

Comp	Caso base C30+		Caso 1 C25+		Caso 2 C20+		Caso 3 C15+		Caso 4 C10+		Caso 5 C7+	
	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z	Mw [gr mol]	z
C21	291	1.92%	291	1.92%								
C22	305	2.02%	305	2.02%								
C23	318	1.64%	318	1.64%								
C24	331	1.60%	331	1.60%								
C25	345	1.41%	539.5	19.76%								
C26	359	1.22%										
C27	374	1.41%										
C28	388	1.33%										
C29	402	1.29%										
C30	624.0	13.10%										

Tabla 5.2 (Continuación) Descripción composicional del aceite 1 con diferentes agrupamientos.

Para calcular las propiedades de la fracción C_{n+} , se consideraron dos alternativas: a) una vez calculado su peso molecular, sus propiedades termodinámicas se determinaron mediante las correlaciones de Won; y b) las propiedades del C_{n+} se obtuvieron mediante la regla de mezclado de Kay con base en las propiedades originales de los componentes agrupados. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos en cada caso.

5.2.1 Propiedades de la fracción C_{n+} calculadas con correlaciones

En este primer estudio, la temperatura y entalpía de fusión de la fracción C_{n+} se calcularon con las correlaciones de Won (1986), y se utilizaron los datos de este autor para establecer los parámetros de solubilidad. Los valores de la WAT calculados para los diferentes casos analizados se presentan en la **Tabla 5.3** y la **Figura 5.1**.

De acuerdo con los resultados mostrados, la reducción en el número de componentes utilizados en los cálculos de equilibrio tiene un efecto significativo en la predicción de la WAT. Se observa que el valor calculado de la WAT disminuye conforme se reduce la descripción composicional del aceite. De esta manera, con el agrupamiento de todos los

componentes más pesados en la fracción C_{7+} , el valor predicho de la WAT disminuyó a 302 [K], lo que representa una diferencia de 42 [K] y un error relativo de 12% con respecto al caso base de composición extendida al C_{30+} .

Caso	WAT [K]	Error relativo [%]
Base (C30+)	344.10	-
1 (C25+)	338.18	2%
2 (C20+)	331.51	4%
3 (C15+)	322.50	6%
4 (C10+)	311.19	10%
5 (C7+)	301.97	12%

Tabla 5.3 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_{n+} calculadas con correlaciones y datos de Won (1986).

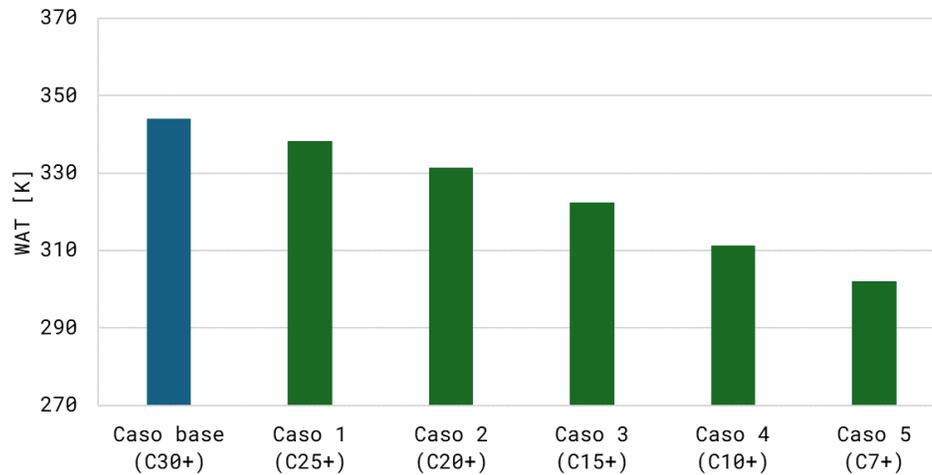


Figura 5.1 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_{n+} calculadas con correlaciones y datos de Won (1986).

5.2.2 Propiedades de la fracción C_{n+} calculadas con una regla de mezclado

En este estudio, las propiedades de la fracción C_{n+} se determinaron a partir de las propiedades originales de los componentes agrupados y la regla de mezclado de Kay:

$$X_{C+} = \sum z_i * X_i , \quad \dots\dots\dots 5.1$$

donde X_i es la propiedad original de interés para el componente i -ésimo en el grupo. Las propiedades termodinámicas calculadas para cada agrupamiento y los respectivos valores de WAT obtenidos se presentan en la **Tabla 5.4** y la **Figura 5.2**.

De manera consistente con los resultados discutidos en la sección 5.2.1, la **Tabla 5.4** y la **Figura 5.2** muestran que el valor predicho de la WAT disminuye al reducir el número de componentes en la descripción composicional del aceite. Ahora bien, este efecto sobre la WAT es más pronunciado cuando se utilizan reglas de mezclado para estimar las propiedades del C_{n+} . En comparación, la WAT aquí se calculó en un valor de 276.8 [K] con el agrupamiento al C_{7+} y un error relativo del 20% con respecto al caso base.

Caso	T^f [K]	ΔH^f [$\frac{cal}{gr mol}$]	v [cc]	δ^L [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]	δ^S [$(\frac{cal}{cc})^{0.5}$]	WAT [K]	Error relativo [%]
Base (C30+)	358.5	31900.5	748.5	8.3	10.4	344.1	-
1 (C25+)	349.4	27172.4	652.7	8.2	10.4	336.7	2%
2 (C20+)	338.7	22610.4	562.7	8.2	10.3	327.9	5%
3 (C15+)	322.5	17673.0	465.8	8.1	10.1	314.7	9%
4 (C10+)	300.2	13434.5	378.6	8.0	9.9	296.4	14%
5 (C7+)	277.7	10959.5	327.6	7.9	9.6	276.8	20%

Tabla 5.4 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_{n+} calculadas con una regla de mezclado.

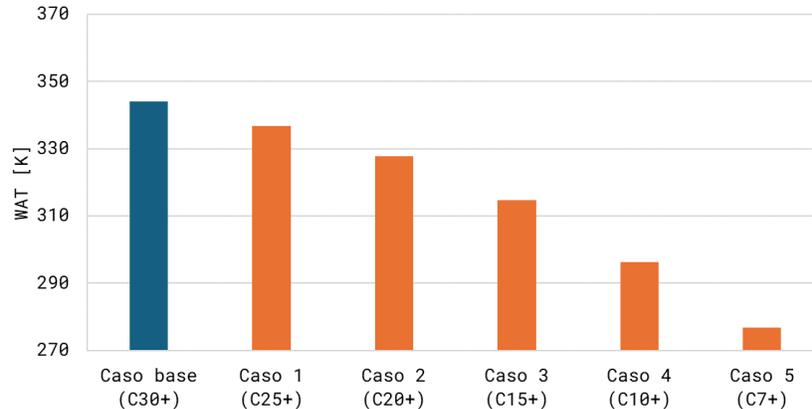


Figura 5.2 Efecto del agrupamiento de los componentes más pesados en la predicción de la WAT - Propiedades del C_{n+} calculadas con una regla de mezclado.

Como conclusión, para obtener un valor conservador de la WAT cuando se utilice el modelo de Won (1986), los resultados obtenidos sugieren que es preferible utilizar una descripción composicional extendida hasta dónde se disponga de información y calcular las propiedades de la fracción C_{n+} con las correlaciones propuestas por el propio autor.

5.3 Efecto de la temperatura de fusión del C_{n+}

A continuación, se investiga el efecto de la temperatura de fusión del pseudocomponente C_{n+} en la predicción de la WAT. En este estudio paramétrico se consideraron variaciones en intervalos de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ y $\pm 20\%$ con respecto al valor de la temperatura de fusión del C_{n+} en el caso base (358.5 [K]). Los valores calculados para la WAT en los casos analizados se presentan en la **Tabla 5.5** y la **Figura 5.3**.

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 5.5**, y como puede visualizarse en la **Figura 5.3** Efecto de la temperatura de fusión del C_{n+} en el cálculo de la WAT., el valor de la WAT aumenta de manera importante conforme la temperatura de fusión de la fracción C_{n+} se incrementa. Por ejemplo, con la disminución de esta última en un 20%, la WAT fue de 307.4 [K] y el error relativo de 10.7%. Por otra parte, la WAT aumentó a 408.7 [K] cuando la temperatura de fusión se incrementó un 20%; esto representa una

diferencia de +65 [K] con respecto a la del caso base (344.1 [K]) y un error relativo de 18.8%.

Caso	$T^f C_+$ [K]	WAT [K]	Error relativo [K]
1 (-20%)	286.8	307.4	10.7%
2 (-15%)	304.7	308.3	10.4%
3 (-10%)	322.7	315.0	8.4%
4 (-5%)	340.6	328.5	4.5%
Base	358.5	344.1	-
5 (+5%)	376.4	360.2	4.7%
6 (+10%)	394.4	376.4	9.4%
7 (+15%)	412.3	392.6	14.1%
8 (+20%)	430.2	408.7	18.8%

Tabla 5.5 Efecto de la temperatura de fusión del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

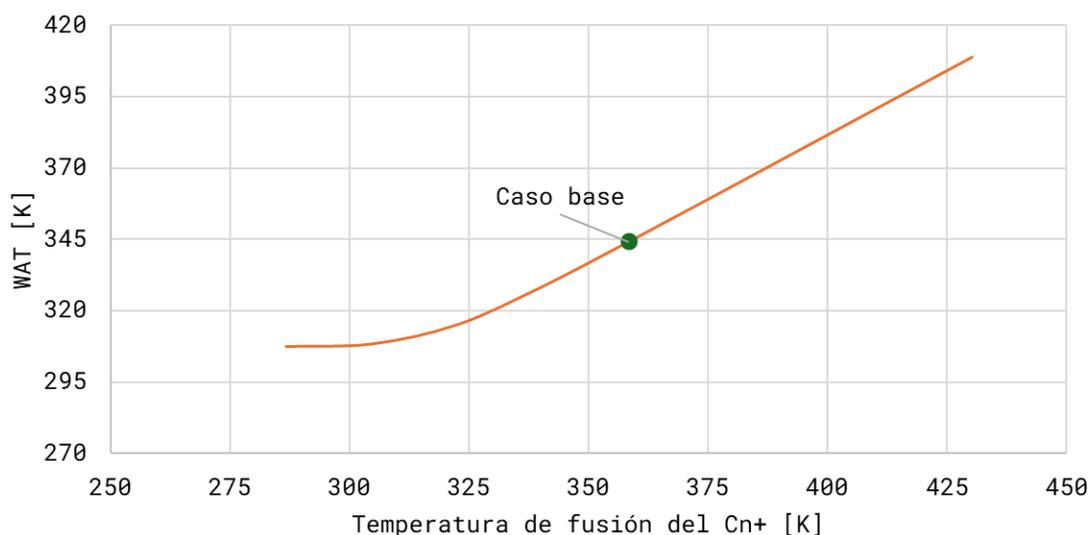


Figura 5.3 Efecto de la temperatura de fusión del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

5.4 Efecto de la entalpía de fusión del C_{n+}

En esta sección se presenta un análisis del efecto de la entalpía de fusión de la fracción C_{n+} en la predicción de la WAT. Para tal efecto, se consideraron variaciones de $\pm 20\%$ con

respecto a la entalpía de fusión del C_{n+} en el caso base, cuyo valor es de 31,900 $\left[\frac{cal}{gmol}\right]$.

En la **Tabla 5.6** y la **Figura 5.4** se presentan los resultados obtenidos.

Como puede observarse en la **Tabla 5.6**, la variación de la entalpía de fusión del C_{n+} afecta poco el cálculo de la WAT. En los casos analizados, el error relativo en la predicción de ésta es menor de 1%, aun cuando la entalpía de fusión del C_{n+} varió en $\pm 20\%$. Ahora bien, la **Figura 5.4** muestra que el valor de la WAT aumenta ligeramente conforme se incrementa la entalpía de fusión del C_{n+} , aunque no de manera significativa.

Caso	$\Delta H^f C_+$ $\left[\frac{cal}{gr mol}\right]$	WAT [K]	Error relativo [K]
1 (-20%)	25,520.4	340.8	0.9%
Base	31,900.5	344.1	-
2 (+20%)	38,280.6	346.4	0.7%

Tabla 5.6 Efecto de la entalpía de fusión del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

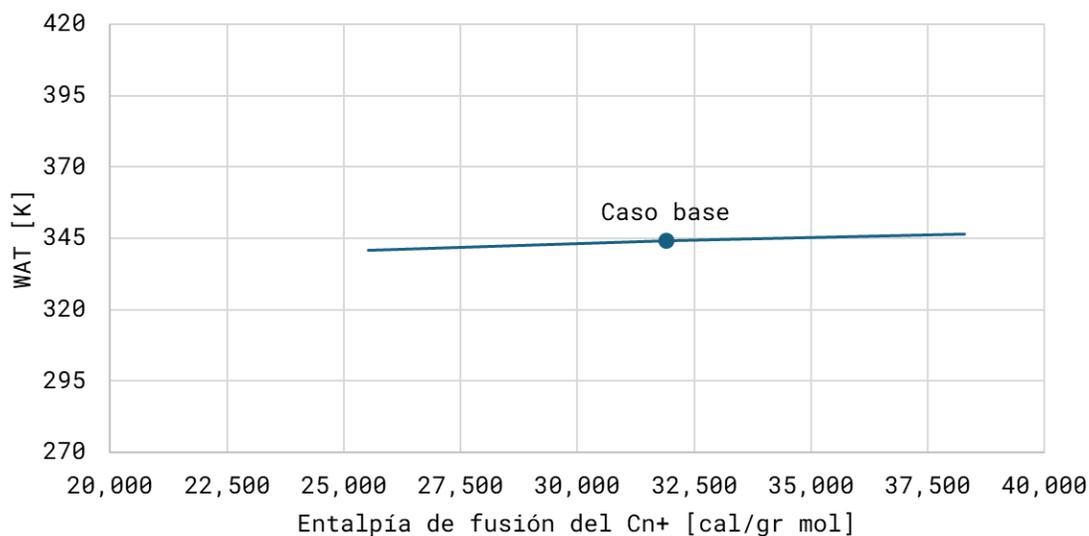


Figura 5.4 Efecto de la entalpía de fusión del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

5.5 Efecto del volumen molar del C_{n+}

El valor del volumen molar calculado para la fracción C_{n+} en el caso base fue de 748.46 [cc]. Para estudiar el efecto de esta propiedad sobre la predicción de la WAT, se realizaron cálculos considerando variaciones de $\pm 20\%$ con respecto al caso base. En la **Tabla 5.7** y la **Figura 5.5** se presentan los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la **Tabla 5.7** y en la **Figura 5.5**, la variación del volumen molar de la fracción C_{n+} no afecta el cálculo de la WAT, al menos para el aceite considerado en el estudio.

Caso	$v C_+$ [cc]	WAT [K]	Error relativo [K]
1 (-20%)	598.8	344.06	0%
Base	748.5	344.10	-
2 (+20%)	898.2	344.12	0%

Tabla 5.7 Efecto del volumen molar del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

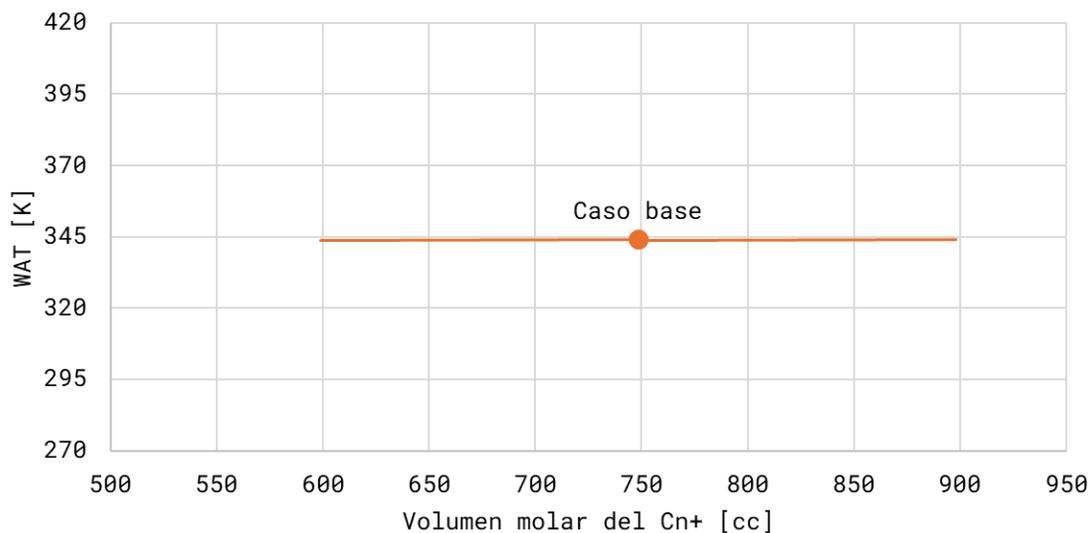


Figura 5.5 Efecto del volumen molar del C_{n+} en el cálculo de la WAT.

5.6 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+}

En esta sección se investigan los efectos que tienen los parámetros de solubilidad de la fracción C_{n+} , tanto en la fase líquida como en la sólida, sobre la predicción de la WAT. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

5.6.1 Parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida

El parámetro de solubilidad del pseudocomponente C_{n+} en la fase líquida se calculó en un valor de $8.3 \left[\left(\frac{cal}{cc} \right)^{0.5} \right]$ para el caso base. Para determinar su efecto sobre la WAT, se consideraron variaciones de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ y $\pm 20\%$. Los respectivos valores calculados de la WAT se presentan en la **Tabla 5.8** y se muestran gráficamente en la **Figura 5.6**.

De acuerdo con los resultados del estudio, existe una relación no lineal entre el parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida y la WAT. Como se puede observar en la **Figura 5.6**, la WAT disminuye inicialmente con la disminución del parámetro de solubilidad, alcanza un valor mínimo y posteriormente crece. Ahora bien, la **Tabla 5.8** indica que el error relativo en el valor calculado de la WAT fue menor de 4.2% en todos los casos analizados; esto representa una variación máxima de 14 [K], lo cual se presentó con el incremento de 20% en el parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida, donde la WAT alcanzó un valor de 358.5[K].

Caso	$\delta^L C_+ \left[\left(\frac{cal}{cc} \right)^{0.5} \right]$	WAT [K]	Error relativo [K]
1 (-20%)	6.6	350.0	1.7%
2 (-15%)	7.0	346.6	0.7%
3 (-10%)	7.4	344.5	0.1%
4 (-5%)	7.8	343.7	0.1%
Base	8.3	344.1	-
5 (+5%)	8.7	345.8	0.5%
6 (+10%)	9.1	348.7	1.3%
7 (+15%)	9.5	353.0	2.6%
8 (+20%)	9.9	358.5	4.2%

Tabla 5.8 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida sobre el cálculo de la WAT.

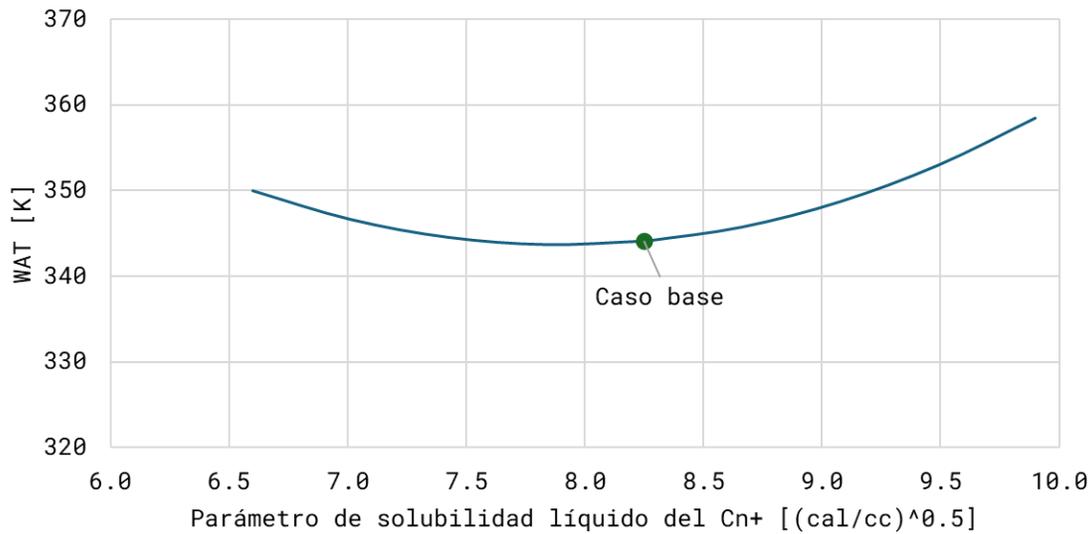


Figura 5.6 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida sobre el cálculo de la WAT.

5.6.2 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase sólida

En cuanto al valor del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase sólida, éste se calculó en $10.4 \left[\left(\frac{cal}{cc} \right)^{0.5} \right]$. En el estudio paramétrico correspondiente, se consideraron variaciones de $\pm 20\%$. En la **Tabla 5.9** y la **Figura 5.7**, se presentan los resultados obtenidos. Como

puede observarse en ambas, el parámetro de solubilidad de la fracción C_{n+} no tiene un efecto aparente en el cálculo de la WAT, al menos en el aceite analizado.

Caso	$\delta^S C_+$ [[$\frac{cal}{cc}$] ^{0.5}]	WAT [K]	Error relativo [K]
1 (-20%)	8.3	343.9	0.1%
Base	10.4	344.1	-
2 (+20%)	12.5	343.4	0.2%

Tabla 5.9 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase sólida sobre el cálculo de la WAT.

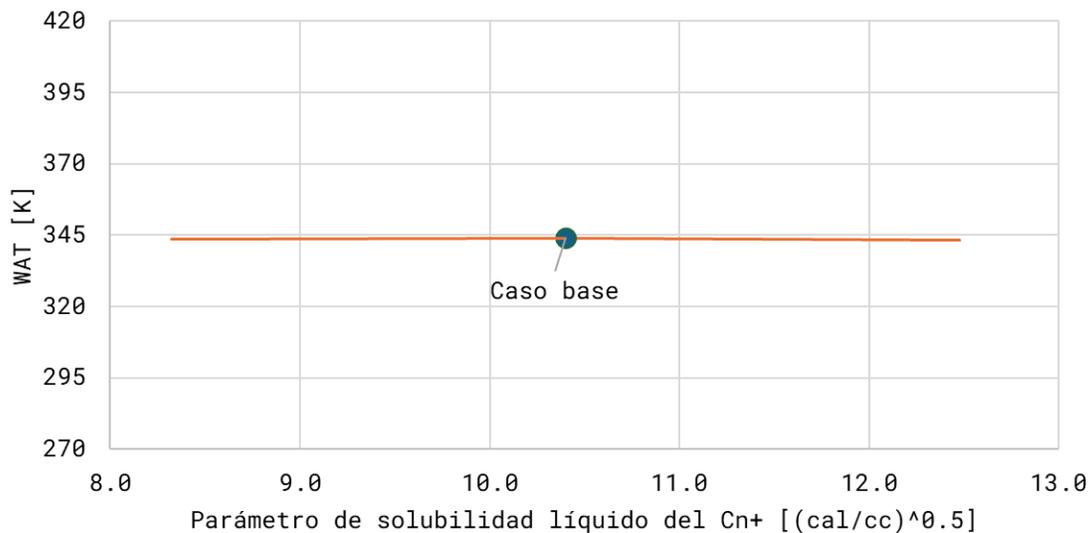


Figura 5.7 Efecto del parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase sólida sobre el cálculo de la WAT.

5.7 Efecto de los parámetros de la ecuación para calcular las constantes de equilibrio sólido-líquido

En esta última sección, se presentan estudios paramétricos sobre los efectos de α_3 y α_4 en la predicción de la WAT, los cuales son términos que intervienen en la ecuación de las constantes de equilibrio sólido-líquido (ecuación **3.28**). Asimismo, se estudia el efecto

del uso de la correlación de Chung (1992) para calcular los coeficientes de actividad. Para realizar los análisis, se consideraron los datos composicionales de los aceites identificados como 1, 2, 5, 8 y 10, reportados por Sulaimon y Falade (2022) y que se presentaron en la **Tabla 4.1** del capítulo 4. Es importante destacar que los términos α_3 y α_4 no se toman en cuenta en el modelo original de Won (1986); de esta manera, los valores de la WAT así calculados se consideran como casos base en cada muestra.

5.7.1 Efecto del término α_3

En el cálculo de las constantes de equilibrio (ecuación **3.28**), el término α_3 depende del cambio de las capacidades térmicas específicas y temperaturas de fusión de los componentes del aceite, así como de la temperatura del sistema. Los cálculos del cambio en la capacidad térmica específica se realizaron con la correlación de Pedersen et al. (1991) y la de Sulaimon y Falade (2022). Los valores de la WAT calculados para cada aceite se presentan en la **Tabla 5.10** y la **Figura 5.8**.

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 5.10** y la **Figura 5.8**, la inclusión del término α_3 en el cálculo de las constantes de equilibrio no tiene un efecto significativo en la predicción de la WAT de los aceites analizados. En todos los casos, independientemente de la correlación utilizada para determinar las capacidades térmicas específicas de los componentes, la variación de la WAT es menor de 1 [K].

Aceite	Caso base	Pedersen et al. (1991)	Sulaimon y Falade (2022)		
	WAT [K]	WAT [K]	Error relativo [K]	WAT [K]	Error relativo [K]
1	344.1	343.7	0.13%	343.6	0.14%
2	340.0	339.4	0.18%	339.4	0.18%
5	328.5	328.2	0.12%	328.1	0.14%
8	337.4	336.9	0.17%	336.8	0.18%
10	318.5	318.2	0.11%	317.5	0.31%

Tabla 5.10 Efecto del término α_3 en el cálculo de la WAT – Capacidades térmicas específicas calculadas con las correlaciones de Pedersen et al. (1991) y de Sulaimon y Falade (2022).

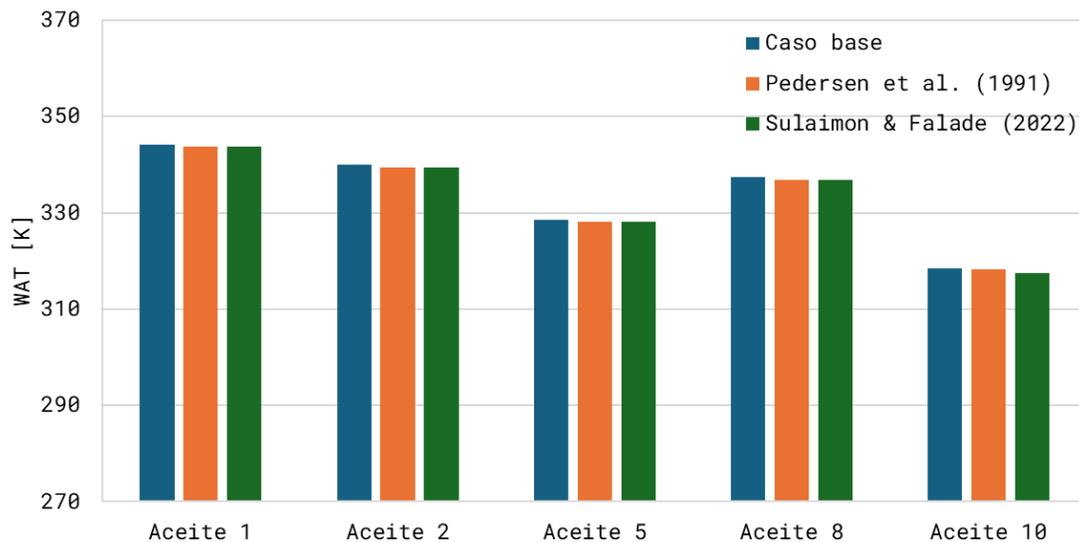


Figura 5.8 Efecto del término α_3 en el cálculo de la WAT – Capacidades térmicas específicas calculadas con las correlaciones de Pedersen et al. (1991) y de Sulaimon y Falade (2022).

5.7.2 Efecto del término α_4

El término α_4 en la ecuación para calcular las constantes de equilibrio líquido-sólido corresponde a la corrección de Poyting, y depende de los cambios volumétricos de los

componentes del sistema por efecto de la presión. Para calcular estos diferenciales en volumen se utilizó la correlación de Sulaimon y Falade (2022), y se consideró una presión de 1500 [psi]. En la **Tabla 5.11** y la **Figura 5.9** se presentan los valores de la WAT calculados para los aceites analizados.

Aceite	WAT caso base [K]	WAT [K]	Error relativo [%]
1	344.1	347.4	0.96%
2	340.0	342.8	0.82%
5	328.5	330.4	0.56%
8	337.4	340.7	0.96%
10	318.5	320.0	0.46%

Tabla 5.11 Efecto del término α_4 en el cálculo de la WAT.

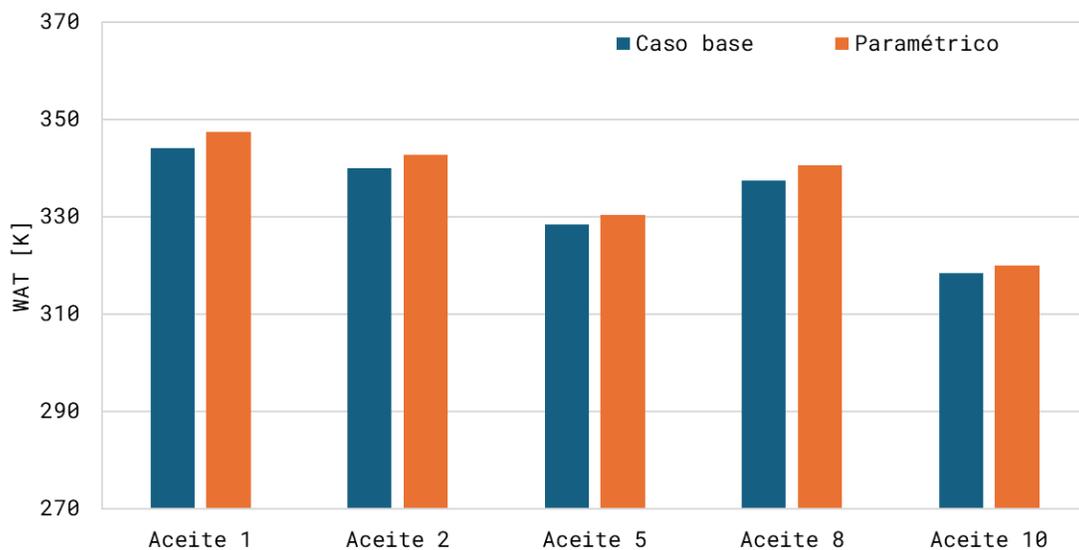


Figura 5.9 Efecto del término α_4 en el cálculo de la WAT.

Los resultados presentados en la **Tabla 5.11** y la **Figura 5.9** revelan que la inclusión del término α_4 en el cálculo de las constantes de equilibrio incrementa el valor calculado de la WAT, aunque no de manera significativa. Para los cinco aceites analizados, la WAT calculada se incrementó en menos de 4 [K] con respecto a los respectivos casos base (sin incluir α_4).

5.7.3 Efecto del uso de la correlación de Chung (1992) para calcular los coeficientes de actividad

Para finalizar los estudios paramétricos sobre la predicción de la WAT, se investigó el efecto de calcular los coeficientes de actividad en la ecuación de las constantes de equilibrio mediante la correlación de Chung (1992). Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 5.12** y la **Figura 5.10**. Como se puede observar, los valores de la WAT calculados con la correlación de Chung son ligeramente menores a cuando se determinan con el método de Won (1986), considerados estos últimos como casos base. Comparando los resultados, las diferencias en la predicción de la WAT fueron menores de 5 [K], lo que representa un error relativo el orden de 1%.

Aceite	WAT caso base [K]	WAT [K]	Error relativo [%]
1	344.1	341.0	0.90%
2	340.0	335.7	1.29%
5	328.5	327.6	0.28%
8	337.4	333.5	1.17%
10	318.5	315.3	1.03%

Tabla 5.12 Efecto de utilizar los coeficientes de actividad calculados con la correlación de Chung (1992) en la predicción de la WAT.

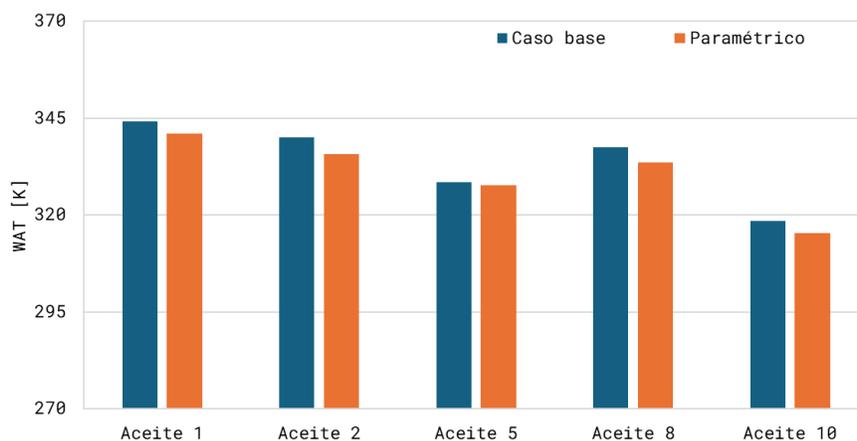


Figura 5.10 Efecto de utilizar los coeficientes de actividad calculados con la correlación de Chung (1992) en la predicción de la WAT.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

1. Se documentaron los fundamentos termodinámicos requeridos para el estudio de las parafinas y las problemáticas que éstas generan en los sistemas integrales de producción de petróleo y gas.
2. Se realizó una revisión de la literatura sobre: métodos experimentales para caracterizar las parafinas; modelos y correlaciones para predecir la temperatura de aparición de ceras (WAT); y métodos de prevención y mitigación más comunes en la industria con relación a la precipitación y formación de depósitos de ceras.
3. Se describió a detalle el modelo de Won (1986) para predecir la WAT mediante cálculos de equilibrio sólido-líquido, incluyendo algoritmos numéricos para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que lo conforman.
4. Se desarrolló una herramienta de cómputo en macros de VB para Excel que permite calcular la WAT con base en el modelo termodinámico composicional de Won (1986) para sistemas sólido-líquido.
5. Se verificaron exitosamente los resultados de la herramienta de cómputo con base en información recabada en la literatura.
6. Se realizaron estudios paramétricos sobre la predicción de la WAT con variables selectas del modelo de Won (1986). Se obtuvieron los siguientes resultados:
 - a. La reducción en el número de componentes a partir de su agrupamiento en la fracción C_{n+} tiene un efecto significativo en la predicción de la WAT, haciendo que su valor disminuya. De esta manera, es preferible utilizar una descripción composicional extendida para obtener un valor conservador (el más grande) de la WAT.
 - b. El valor de la WAT aumenta de manera importante conforme la temperatura de fusión de la fracción C_{n+} se incrementa.
 - c. La entalpía de fusión, el volumen molar y el parámetro de solubilidad en la fase sólida de la fracción C_{n+} tienen poco efecto en la predicción de la WAT.

- d. Existe una relación no lineal entre el parámetro de solubilidad del C_{n+} en la fase líquida y la WAT. Ésta disminuye inicialmente con la disminución del parámetro de solubilidad, alcanza un valor mínimo y posteriormente crece.
- e. La inclusión del término α_3 en el cálculo de las constantes de equilibrio no tiene un efecto significativo en la predicción de la WAT de los aceites analizados.
- f. Al considerar el término α_4 – corrección de Poyting – en el cálculo de las constantes de equilibrio, el valor calculado de la WAT se incrementa, aunque no de manera significativa. Para los cinco aceites analizados, la WAT calculada se incrementó en menos de 4 [K].
- g. Al calcular los coeficientes de actividad con la correlación de Chung, los valores de la WAT son ligeramente menores a cuando se determinan con el método de Won, aunque las diferencias encontradas en los casos analizados fueron menores de 5 [K].

Recomendaciones

1. Complementar la herramienta computacional desarrollada con otros modelos bifásicos sólido-líquido para predecir la WAT, así como con modelos trifásicos vapor-líquido-sólido.
2. Recopilar información para verificar los resultados de la herramienta desarrollada en cuanto a la generación de la curva de precipitación de parafinas.
3. Realizar estudios paramétricos adicionales sobre el cálculo de la WAT, utilizando diferentes correlaciones para estimar las propiedades de los componentes del sistema.

Referencias bibliográficas

- Abtersteel. *Tubo de acero con aislamiento de calor*. <https://www.abtersteel.com/es/line-pipe/polyurethane-thermal-insulation-steel-pipe/> (Recuperado el 9 de julio 2024).
- Ahmed, T.H., 1989. *Hydrocarbon Phase Behavior*. Gulf Pub. Co, Houston.
- Amiri-Ramsheh, B., Safaei-Farouji, M., Larestani, A., Zabihi, R., y Hemmati-Sarapardeh, A. (2022). *Modeling of wax disappearance temperature (WDT) using soft computing approaches: Tree-based models and hybrid models*. *Journal of Petroleum Science y Engineering*, 208. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109774>
- Bahadori, A. (2014). *Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design*. Gulf Professional Publishing.
- Bai, Y., y Bai, Q. (2018). *Subsea Engineering Handbook*. Gulf Professional Publishing.
- Behrenbruch, P., y Dedigama, T. (2007). *Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties*. *Journal of Petroleum Science y Engineering*, 57, 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.016>
- Cañipa-Morales, N. K., Galán-Vidal, C. A., Pérez-Ortiz, J. A., y Guzmán-Vega, M. A. (2003). *Clasificación de petróleos mexicanos mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales*. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47(3), 275–282. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0583-76932003000300012yscript=sci_arttext
- Cengel, Y. A., Boles, M. A., y Kanoglu, M. (2019). *Termodinámica*. McGrawHill.
- Chang, R. (2017). *Química* - 12a edición. McGraw-Hill Educación.
- Chung, T.-H. (1992). *Thermodynamic modeling for organic solid precipitation*. <https://doi.org/10.2118/24851-ms>

- Ducamsa. (n.d.). *Limpieza de ductos*. <https://www.ducomsa.com/servicios/limpieza-de-ductos/> (recuperado el 9 de julio 2024)
- Eyitayo, S. I., Lawal, K. A., Guobadia, K. O., Ovuru, M. I., Okoh, O. M., Yadua, A. U., y Matemilola, S. (2020). *A comparative evaluation of selected correlations for estimating wax-appearance temperature of crude oils*. <https://doi.org/10.2118/203618-ms>
- Fan, T., Wang, J., y Buckley, J. S. (2002). *Evaluating crude oils by SARA analysis*. <https://doi.org/10.2118/75228-ms>
- Firoozabadi, A. (1999). *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill Professional.
- Gallpe. (2014). *Análisis de Parafinas, Naftenos y Aromáticos (PNA) en Corrientes de Hidrocarburos utilizando el AC Reformulyzer M4*. <https://www.gallpe.com/wp-content/uploads/2014/01/51-APP-NOTE-M4-MODO-PNA.pdf> (descargado el 08 de febrero de 2024).
- Gallpe. (2014). *Análisis de Parafinas, Naftenos y Aromáticos (PNA) en Corrientes de Hidrocarburos utilizando el AC Reformulyzer M4*. <https://www.gallpe.com/wp-content/uploads/2014/01/51-APP-NOTE-M4-MODO-PNA.pdf> (descargado el 08 de febrero de 2024).
- Gudmundsson, J. S. (2017). *Flow assurance solids in oil and gas production*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315185118>
- Herrera Vargas, Christian S. (2019). *Modelo matemático para la predicción de la precipitación de parafina aplicado al campo Lisama* [Tesis de Licenciatura, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio de la Universidad Industrial de Santander
- Hosseinipour, A., Japper-Jaafar, A. B., y Yusup, S. (2019). *Calculation of wax appearance temperature directly from hydrocarbon compositions of crude oil*. *International journal of advanced and applied sciences*, 6, 90–94. <https://doi.org/10.21833/ijaas.2019.01.012>

- Huang, Z., Zheng, S., y Fogler, H. S. (2016). *Wax deposition: Experimental characterizations, theoretical modeling and field practices*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18482>
- Hussein, A. (2022). *Essentials of flow assurance solids in oil and gas operations*. Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/c2021-0-00361-8>
- Joback, K. G., y Reid, R. C. (1987). *Estimation of pure-component properties from group-contributions*. Chemical Engineering Communications, 57, 233–243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>
- Katz, D. L., & Firoozabadi, A. (1978). Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. Journal of Petroleum Technology, 30(11), 1649–1655. <https://doi.org/10.2118/6721-pa>
- Kiyingi, W., Guo, J.-X., Xiong, R.-Y., Su, L., Yang, X.-H., y Zhang, S.-L. (2022). *Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques*. Petroleum Science, 19 (5), 2343–2357. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.08.008>
- Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., y Prausnitz, J. M. (1996). *Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures*. AIChE Journal. American Institute of Chemical Engineers, 42 (1), 239–248. <https://doi.org/10.1002/aic.690420120>
- Mmata, B., Ajenka, J., Onyekonwu, M., y Chukwu, G. (2017). *Determination of wax precipitation tendency using Sara analysis*. <https://doi.org/10.2118/189130-ms>
- Ojea, L. (2017, abril 17). *El oleoducto TransAlaska, uno de los más grandes del mundo, a punto de echar el cierre*. El Periódico de la Energía. <https://elperiodicodelaenergia.com/el-oleoducto-transalaska-uno-de-los-mas-grandes-del-mundo-a-punto-de-echar-el-cierre/>
- Pedersen, K. S. (1995). *Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation*. SPE Production y Facilities, 10, 46–49. <https://doi.org/10.2118/27629-pa>

- Pedersen, K. S., Christensen, P. L., y Shaikh, J. A. (2014). *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. CRC Press.
- Pedersen, W.B., Baltzer Hansen, A., Larsen, E., Nielsen, A.B., Roenningsen, H.P., (1991). *Wax precipitation from North Sea crude oils. 2. Solid-phase content as function of temperature determined by pulsed NMR*. Energy Fuels **5** (6), 908–913."
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., y de Azevedo Edmundo, G. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall Iberia.
- Reisel, J. R. (2023). *Termodinámica*. Cengage Learning.
- Sulaimon, A. A., y Falade, G. K. (2022). *New two-phase and three-phase thermodynamic models for predicting wax precipitation in hydrocarbon mixtures*. Journal of Petroleum Science y Engineering, 208. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109707>
- Whitson, C. H., y Brulé, M. R. (2000). *Phase Behavior*. Society of Petroleum Engineers.
- Won, K. W. (1986). *Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 30, 265–279. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80061-9)
- Won, K., 1985. *Continuous thermodynamics for solid-liquid equilibria: wax formation from heavy hydrocarbon mixtures*. In: AIChE Spring National Meeting (March 1986).