



UPSE

**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO**

TITULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

**MODELADO TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN DE
PARAFINAS DE UN CRUDO PESADO DEL CAMPO “X” DEL
ORIENTE ECUATORIANO**

AUTOR

Araujo Freire, Freddy Miguel

TRABAJO DE TITULACIÓN

**Previo a la obtención del grado académico en
MAGISTER EN INGENIERÍA EN PETRÓLEO**

TUTOR

Chucuca Aguilar, Fidel Vladimir MSc.

Santa Elena, Ecuador

Año 2022



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO**

TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

**Q.F. Rolando Calero Mendoza, Ph.D
DIRECTOR DEL INSTITUTO DE
POSTGRADO**

MARJORIE
ALEXANDRA
CORONEL SUAREZ

Firmado digitalmente
por MARJORIE
ALEXANDRA CORONEL
SUAREZ

**Ing. Marjorie Coronel Suarez, Mgti
COORDINADORA DEL
PROGRAMA**



Firmado electrónicamente por:
MARLLELIS DEL VALLE
GUTIERREZ HINESTROZA

**Ing. Marllelis Gutierrez Hinestroza, Ph.D.
DOCENTE ESPECIALISTA**



Firmado electrónicamente por:
FIDEL VLADIMIR
CHUCHUCA
AGUILAR

**Ing. Fidel Chuchuca Aguilar, MSc.
TUTOR**

**Adg. Victor Coronel Ortiz, Mgti.
SECRETARIO GENERAL
UPSE**



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO**

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo de titulación fue realizado en su totalidad por **FREDDY MIGUEL ARAUJO FREIRE**, como requerimiento para la obtención del título de Magister en Ingeniería en Petróleo.

TUTOR



Firmado electrónicamente por:
**FIDEL VLADIMIR
CHUCHUCA
AGUILAR**

Chuchuca Aguilar, Fidel Vladimir MSc.

20 de febrero del 2022



UPSE

**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD**

Yo, FREDDY MIGUEL ARAUJO FREIRE

DECLARO QUE:

El trabajo de Titulación, **MODELADO TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DE UN CRUDO PESADO DEL CAMPO “X” DEL ORIENTE ECUATORIANO** previo a la obtención del título en Magister en Ingeniería en Petróleo, ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

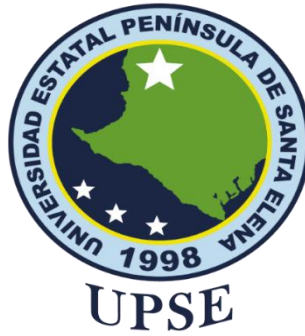
La Libertad, a los 20 días del mes de febrero de año 2022

EL AUTOR



Firmado electrónicamente por:
**FREDDY MIGUEL
ARAUJO FREIRE**

Araujo Freire, Freddy Miguel Ing.



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO**

CERTIFICACIÓN DE ANTIPLAGIO

Certifico que después de revisar el documento final del trabajo de titulación denominado **MODELADO TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DE UN CRUDO PESADO DEL CAMPO “X” DEL ORIENTE ECUATORIANO**, presentado por el estudiante, **FREDDY MIGUEL ARAUJO FREIRE** fue enviado al Sistema Antiplagio URKUND, presentando un porcentaje de similitud correspondiente al **XX%**, por lo que se aprueba el trabajo para que continúe con el proceso de titulación.

URKUND	
Document	Tesis Freddy Araujo 1.docx (D128358476)
Submitted	2022-02-19 18:13 (-05:00)
Submitted by	fchuchuca@upse.edu.ec
Receiver	fchuchuca.upse@analysis.orkund.com
Message	Tesis-Maestria_Freddy-Araujo Show full message
4% of this approx. 23 pages long document consists of text present in 2 sources.	

TUTOR



Firmado electrónicamente por:
**FIDEL VLADIMIR
CHUCHUCA
AGUILAR**

Chuchuca Aguilar, Fidel Vladimir MSc.



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA
DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
INSTITUTO DE POSTGRADO**

AUTORIZACIÓN

Yo, **FREDDY MIGUEL ARAUJO FREIRE**

Autorizo a la Universidad Estatal Península de Santa Elena a la publicación en la biblioteca de la institución del Trabajo de Titulación **MODELADO TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DE UN CRUDO PESADO DEL CAMPO “X” DEL ORIENTE ECUATORIANO** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi exclusiva responsabilidad y total autoría.

Santa Elena, a los 20 días del mes de febrero de año 2022

EL AUTOR



Firmado electrónicamente por:
**FREDDY MIGUEL
ARAUJO FREIRE**

Araujo Freire, Freddy Miguel Ing.

AGRADECIMIENTO

Primero agradecer a Dios por permitirme culminar una etapa más en mi vida profesional. A mi familia: a mis padres, hermanos a mis sobrinas y a mis hijos por ser mi motivación y mi inspiración para seguir siempre adelante.

A mi empresa, por darme el apoyo necesario para cursar este postgrado, el cual se traduce en una mejor preparación profesional para llevar a cabo mis funciones.

A mis profesores de la Maestría, en especial a mi tutor MSc. Fidel Chuchuca por su apoyo, observaciones y ayuda permanente para terminar este proyecto de maestría.

Freddy Miguel Araujo Freire

DEDICATORIA

A mis Padres Miguel y Fabiola por la comprensión y el apoyo incondicional.

A mis Hijos David Sebastián y Gabryel Alejandro por ser mi razón de ser.

A mis Sobrinas Doménica y Emilia por el amor de siempre.

A mis Hermanos de sangre y de vida Paúl y Javier

Freddy Miguel Araujo Freire

ÍNDICE GENERAL

Contenido

TITULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	I
TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN.....	II
CERTIFICACIÓN.....	III
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD	IV
CERTIFICACIÓN DE ANTIPLAGIO	V
AUTORIZACIÓN.....	VI
AGRADECIMIENTO	VII
DEDICATORIA	VIII
ÍNDICE GENERAL	IX
Índice de Tablas	XI
Índice de Figuras.....	XI
Resumen	XII
Abstract	XII
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	17
1.1. Revisión de literatura	17
1.2. Desarrollo teórico y conceptual	21
1.2.1 Desarrollo del modelo termodinámico	21
1.2.2 Propiedades de fusión.....	27
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	30
2.1. Contexto de la investigación	30

2.2. Diseño y alcance de la investigación	30
2.3. Tipo y métodos de investigación.....	30
2.4. Población y muestra.....	30
2.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	31
2.6. Procesamiento de la evaluación: Validez y confiabilidad de los instrumentos aplicados para el levantamiento de información.....	32
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
CONCLUSIONES	43
RECOMENDACIONES	44
Referencias.....	45

Índice de Tablas

Tabla 1. Análisis composicional de muestras de crudo tipo Oriente	34
Tabla 2. Análisis SARA de las muestras de crudo tipo Oriente	34
Tabla 3. Caracterización de las muestras de crudo	35
Tabla 4. Parámetros del modelo ajustado de PC-SAFT	36
Tabla 5. Propiedades del modelo multi-sólido	37
Tabla 6. Caracterización de las muestras de crudo y parámetros ajustados para asfaltenos.....	38
Tabla 7. Parámetros del modelo ajustado de PC-SAFT para asfaltenos	38
Tabla 8. Peso porcentual de cera de parafina precipitado a diferentes temperaturas	39
Tabla 9. Desviación promedio para cada modelo de predicción	41

Índice de Figuras

Figura 1. Pruebas para el diagnóstico de precipitación de parafinas	19
Figura 2. Sistema de referencia de cadenas duras para el modelo de PC-SAFT....	26
Figura 3. Pruebas para el diagnóstico de precipitación de parafinas	33
Figura 4. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 1	39
Figura 5. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 2	40
Figura 6. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 3	40
Figura 7. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 4	41

Resumen

Esta tesis de maestría nació con el objetivo de determinar la temperatura y cantidad de parafina precipitada a partir de modelos termodinámicos, en el cual se compararon los resultados del modelo teórico con los resultados obtenidos de pruebas de laboratorio de cuatro muestras representativas de un crudo tipo proveniente de una formación de un campo del oriente ecuatoriano. Se tomaron las precauciones de que la muestra recolectada no se contamine con químicos inhibidores de precipitados orgánicos ni demulsificantes, a fin de que los resultados de laboratorio sean los más representativos posibles. Los resultados obtenidos permiten establecer un buen ajuste entre el modelo teórico y los datos de laboratorio a las condiciones de superficie. Debe profundizarse a posterior este tipo de estudios que incorporen otros tipos de crudo ecuatorianos de la cuenca oriente para establecer los modelos termodinámicos que se ajusten a sus características fisicoquímicas.

Palabras claves: Modelo PC-SAFT, SARA, crudo oriente ecuatoriano.

Abstract

This master's thesis was born with the objective of determining the temperature and quantity of paraffin precipitation from thermodynamic models, in which the results of the theoretical model were compared with the results obtained from laboratory tests of four representative samples of a crude type from a formation of a field in eastern Ecuador. Precautions were taken so that the collected samples are not contaminated with chemical inhibitors of organic precipitates and demulsifiers, so the laboratory results are as representative as possible. The results obtained allow to establish a good fit between the theoretical model and the laboratory data to the surface conditions. These types of studies that incorporate other types of Ecuadorian crude oil from the eastern basin should be deepened later to establish thermodynamic models that adjust to their physicochemical characteristics.

Keywords: PC-SAFT Model, SARA, Oriente Ecuadorian Oil Crude.

INTRODUCCIÓN

La precipitación de parafina puede ocurrir durante la producción o el transporte de petróleo, lo cual representa un problema serio para la industria petrolera. Los problemas de aseguramiento del flujo relacionados con la precipitación de parafina hacen que sea necesario desarrollar un modelo termodinámico adecuado que permita predecir la temperatura de aparición de cristales de parafina y la cantidad de precipitado a diferentes condiciones termodinámicas. En este trabajo de investigación se propone un procedimiento para caracterizar el petróleo crudo basado en la prueba SARA considerando a la parafina y al asfalteno como pseudocomponentes individuales. Se eligieron dos escenarios para la caracterización del petróleo crudo, esto es con y sin pseudocomponente de asfalteno. Además, se ha tomado en consideración el modelo de Cadena Alterada de la Teoría Estadística Asociada de Fluidos, más conocida como PC-SAFT en inglés, para evaluar la capacidad del modelo para predecir la precipitación de parafina. Se ha logrado establecer que el modelo PC-SAFT puede correlacionarse con buen grado de certeza la cantidad de precipitado de parafina, contrario a los modelos clásicos de solución sólida y multi-sólida utilizados con mucha frecuencia en la industria. Los resultados obtenidos con el modelo aplicado muestran un buen ajuste con los datos experimentales respecto a los valores de precipitación de parafina. Los resultados alcanzados en esta investigación podrían ser utilizados en otros tipos de crudo para estudiar la aplicabilidad general de este método en la predicción de la precipitación de parafina.

Planteamiento de la investigación

Uno de los mayores problemas que se presentan en la producción y en el transporte de petróleo tiene que ver con el depósito y precipitación de compuestos orgánicos como las parafinas tanto como de incrustaciones de compuestos inorgánicos en las paredes de las tuberías y otros equipos de superficie, lo cual representa un desafío hasta nuestros días para el aseguramiento de flujo. Entre los problemas causados tenemos principalmente disminución de la tasa de producción de los pozos, aumento en la potencia de bombeo entre otros problemas como lo indica Gonçalves et al, (2010).

La existencia de compuestos orgánicos sólidos junto con el agotamiento de la energía natural puede contribuir directamente a la disminución de la producción. En campos maduros el problema de aseguramiento del flujo es causado en su mayoría por sólidos orgánicos. Según Alian et al. (2013) la formación de depósitos orgánicos en la región vecina a la cara del pozo y en el interior de la tubería de producción puede disminuir la presión y consecuentemente el caudal.

A través de transformaciones de fase complejas en el petróleo, los sólidos disueltos y suspendidos (asfaltenos, resinas, parafina pesada/cera de parafina, diamantoides, sólidos de formación, etc.) precipitan a partir de la solución. A veces, estas segregaciones de fases van seguidas de la floculación de los precipitados resultantes. La solución o el paliativo de los muchos problemas tecnológicos planteados por tales depósitos radica en una buena comprensión del comportamiento multifásico de las especies que precipitan. También es necesario comprender las interacciones entre estas diversas especies en el entorno local donde tiene lugar la segregación de fases y la floculación (Vazquez y Mansoori, 2000).

El estudio de las características fisicoquímicas del petróleo crudo y de la parafina depositada son dos temas importantes al momento de definir el tratamiento adecuado para el control de la depositación tal como lo indican Bagdat y Masoud (2015) y Nayef y Thabet (2017). Así también, el conocimiento de la composición de las incrustaciones orgánicas puede ser usado para estimar el crecimiento del espesor de la costra mediante el uso de varios modelos matemáticos (Caleyo et al. 2012)

Los componentes del petróleo se clasifican en dos grupos principales, volátiles (fracción C_6^-) y no volátiles (fracción C_6^+). La fracción C_6^+ es más compleja en comparación con el grupo volátil, en la fracción C_6^- todos los componentes e incluso sus isómeros son bien conocidos, sin embargo, cuando el número de carbonos aumenta, la posibilidad de combinación de múltiples isómeros también aumenta (Springer, 2007). Debido a esta complejidad, las mezclas de hidrocarburos se clasifican según la clase de solubilidad en lugar de su clase química (Mansoori, 1997; Jamaluddin et al. 2001). Otra razón es que componentes como los asfaltenos no existen como moléculas puramente idénticas, por lo tanto, es más práctico definirlos como una clase de solubilidad (Civan, 2007).

El grupo no volátil se clasifica en parafinas (P), naftenos (N), aromáticos (Ar), resinas (R) y asfaltenos (As). Generalmente, las parafinas y los naftenos se incluyen en un grupo

denominado saturados (S) (Springer, 2007). Los principales problemas de los campos petrolíferos surgen de la depositación de saturados y asfaltenos (Alian et al. 2013).

Registros de trabajos realizados para el tratamiento de crudos para inhibir la precipitación de compuestos orgánicos son los que se presentan en (Cortés, 2017) por ejemplo quien realiza un ensayo de laboratorio de tratamiento de químicos comerciales con muestras de crudo pesado de un campo del oriente ecuatoriano como agentes reductores de fricción e inhibidores de precipitación de asfaltenos para transporte de crudo en oleoductos, mediante los cuales obtuvo una serie de resultados en base a la concentración del químico y la temperatura de ensayo.

También en la literatura se encuentra una investigación presentada por (Guzmán, 2018) quien realiza un ensayo de laboratorio mediante el método del dedo frío donde se investiga la relación del perfil de temperatura de la capa límite térmica (formada entre una superficie fría y el crudo caliente) con la cantidad de depósitos obtenidos, la eficiencia de cuatro modificadores de cristales y la severidad de los depósitos de parafinas resultantes. Entre los resultados se concluyó que la reducción de la temperatura de la superficie fría ocasionó una mayor región a temperatura inferior a la de enturbiamiento que favoreció el aumento de la cantidad de depósitos. Uno de los productos testeados alcanzó eficiencias en la inhibición de precipitados de más del 90 %.

En base a lo anteriormente descrito, es importante estudiar el modelado de la precipitación de parafinas a partir de crudos mayormente pesados, actualmente en producción del oriente ecuatoriano, para poder conocer una aproximación del fenómeno de precipitación en formación o en sistemas de producción acorde a las condiciones de presión y temperatura y de tal manera diseñar una metodología de producción que minimicen la depositación de este tipo de compuestos orgánicos.

Formulación del problema de investigación

¿Es posible realizar un modelado termodinámico a partir de muestras de crudo pesado de un campo del oriente ecuatoriano que permita determinar la tendencia de precipitación de parafinas?

Objetivo General:

Realizar un modelado termodinámico de la tendencia de precipitación de parafinas de un crudo pesado para una formación productora del Campo “X” del Oriente Ecuatoriano.

Objetivos Específicos:

- Identificar los modelos termodinámicos de precipitación de parafinas en la literatura científica.
- Realizar la caracterización fisicoquímica y termodinámica de muestras de crudo pesado de la formación correspondiente al Campo “X”.
- Seleccionar el modelo termodinámico en base a los parámetros fisicoquímicos de las muestras de crudo pesado.
- Simular los escenarios de precipitación de acuerdo con las condiciones de producción de la formación.
- Validar los modelos termodinámicos con datos reales a partir de muestras de crudo pesado de la formación en análisis.

Planteamiento hipotético

Hipótesis nula: Se puede determinar con un alto grado de certidumbre el modelo de termodinámico de precipitación de parafinas de un crudo pesado perteneciente a una formación productora del Campo “X” del Oriente ecuatoriano.

Hipótesis alternativa: No es posible determinar con una alta certidumbre el modelo termodinámico de precipitación de parafinas de una formación productora del Campo X del Oriente ecuatoriano.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Revisión de literatura

El petróleo se caracteriza por ser un líquido viscoso, negro y con una composición química muy variada, la cual puede contener miles de compuestos hidrocarbonados. En general, los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por átomos de carbono e hidrógeno, donde la mayoría se extrae de combustibles fósiles. La composición elemental del crudo de petróleo está en función de la relación de los compuestos Carbono e Hidrógeno en la mezcla: entre un 84-87% (en peso) Carbono y un 11-14% (en peso) Hidrógeno. Otros elementos presentes en el petróleo crudo son; Azufre de 0-8% (en peso), Oxígeno y Nitrógeno 0-4% (en peso, incluyendo mezclas de éstos últimos en la forma de NO), metales pesados como el Níquel y el Vanadio y trazas de elementos nobles como el Argón, Xenón y otros acorde a lo descrito por Bouzas (2011).

Según Torres y Zuluaga (2009), los principales componentes se subdividen y purifican en distintas fracciones:

- Fracción saturada. n-alcanos, alcanos ramificados con cadenas alquílicas, las cicloparafinas o cicloalcanos y los hopanos.
- Fracción aromática. Hidrocarburos monoaromáticos, diaromáticos y aromáticos policíclicos (HAP).
- Fracción de resinas. Agregados de piridinas, quinolinas, carbazoles, tiofenos, sulfóxidos y amidas.
- Fracción de asfaltenos. Agregados de HAP, ácidos nafténicos, sulfuros, ácidos grasos, metaloporfirinas, fenoles polihidratados. Son menos abundantes y consisten en compuestos más polares, pudiéndose encontrar hidrocarburos heterocíclicos, hidrocarburos oxigenados y agregados de alto peso molecular.

Según el National Research Council (1985), Bouzas (2011) y Vázquez (2009) los hidrocarburos presentes en el petróleo se encuentran agrupados en las siguientes familias:

- Parafinas volátiles. Son alcanos no ramificados y ramificados formados por cadenas de 1 a 10 átomos de carbono, representa hasta el 30 % del crudo de petróleo.
- Parafinas no volátiles. Son alcanos lineales y ramificados formados por cadenas de 11 a 40 átomos de carbono, puede constituir entre el 15-20 % del crudo de petróleo.
- Naftenos o cicloalcanos. Son compuestos que pueden llegar a representar hasta el 31 % del crudo.
- Olefinas o alquenos. Son compuestos que están poco presentes en el crudo de petróleo, pero adquieren importancia en los productos resultantes de su refinado.
- Hidrocarburos aromáticos. Son estructuras formadas por moléculas que contienen uno o varios anillos de seis miembros de carbono (anillos bencénicos) subdividiéndose en hidrocarburos monoaromáticos (un anillo bencénico), diaromáticos (dos anillos bencénicos) y poliaromáticos (HAPs, con más de dos anillos bencénicos).

Respecto a las parafinas, se puede indicar que son un compuesto de hidrocarburo que a menudo se precipita en las instalaciones de producción como resultado de los cambios de temperatura y presión dentro del sistema. Las parafinas pesadas se producen como sustancias parecidas a la cera que pueden acumularse sobre la tubería de producción y pueden, si son severas, restringir la producción. La parafina normalmente se encuentra en la cabeza de pozo. Sin embargo, puede formarse en las perforaciones, o incluso dentro de la formación, especialmente en yacimientos maduros o yacimientos bajo inyección cíclica de gas (Schlumberger, 2018).

Según Sánchez Caba (2003), los tipos de parafinas son:

- **Parafinas Macrocrystalinas** (“paraffin wax”): Su estructura química está compuesta por cadenas principalmente lineales, denominadas n-parafinas, con ligeras proporciones de cadenas ramificadas (isoparafinas). Están constituidas por moléculas de 20-40 átomos de carbono.

- Parafinas Semimicrocristalinas: Productos cuyos puntos de fusión varían aproximadamente entre 60-80 °C. Son hidrocarburos saturados cuyo porcentaje de n-parafinas está comprendido entre el 60 y el 40 %.
- Parafinas Microcristalinas: Hidrocarburos saturados en los que predominan las cadenas ramificadas de poca longitud, denominados isoparafinas, y las cadenas con sustituyentes nafténicos o ciclos saturados de 5 ó 6 carbonos. Los porcentajes de n-parafinas son inferiores al 30 %, correspondiendo el resto a isoparafinas y cicloparafinas o naftenoparafinas. Están constituidas por moléculas de 30-60 átomos de carbono.

La clasificación de las parafinas más universalmente aceptada es la definida por ASTM-TAPPI (1963), que las ordena en función de su punto de congelación y de su índice de refracción a 212 °F.

En Ariza et al. (2011) se puede encontrar las pruebas más importantes que permiten diagnosticar el problema de precipitación de parafinas. Estas se resumen en la Figura 1 y se definen a continuación:

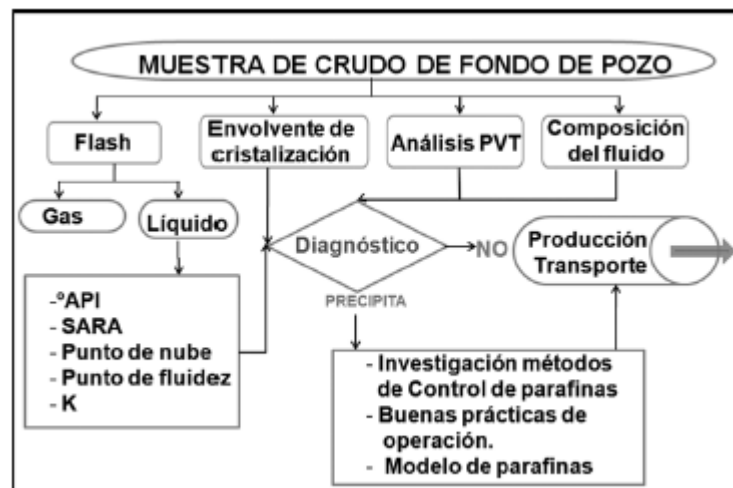


Figura 1. Pruebas para el diagnóstico de precipitación de parafinas

Fuente: Ariza *et al.* (2011)

- Gravedad °API: los crudos parafínicos generalmente tienen gravedades API mayores a 35 °API.

- Análisis SARA: sirve para determinar las fracciones presentes de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. El análisis SARA es útil para conocer que fracciones pueden precipitar como sólidos orgánicos en el yacimiento o las líneas de producción.
- Para el análisis de precipitación de asfaltenos se usa el índice de inestabilidad coloidal (IC) cuya relación (saturados + Asfaltenos) / (Aromáticos + Resinas) indica la tendencia a precipitar asfaltenos. Si el IC es mayor a 0.9 indica tendencia de precipitación de asfaltenos. Para las parafinas no existe un índice definido; sin embargo, se infiere que a mayor contenido de saturados (S) en un crudo, mayor es la gravedad °API y más alta será la temperatura de cristalización.
- Factor de caracterización de Watson (K): sirve para determinar el tipo de crudo (aromático, parafínico o nafténico). Se determina a partir de la temperatura de ebullición molar promedio (T) en °R con la prueba de destilación simulada y con la densidad ρ_0 (gr/cc) del crudo a 60 °F.

$$K = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (1)$$

- Valores de K entre 11.5 y 12.1 representan un crudo mixto (nafténico-parafínico), valores mayores que 12.1 indica que es un crudo parafínico, cuando es superior a 13 es altamente parafínico.
- Punto de cristalización y envolvente: es la temperatura ligada a una determinada presión precipita el primer cristal de parafina, la cual depende de la composición del crudo. Cuando la prueba se realiza en un crudo muerto (desgasificado) a presión atmosférica se denomina punto de nube.
- Punto de fluidez: se realiza en muestras de crudo muerto y es la temperatura a la cual el crudo deja de fluir. Sirve para determinar el aseguramiento del flujo de crudo por oleoductos. Si la temperatura del punto de fluidez es cercana a la de cristalización, significa que el problema de precipitación y depositación de parafinas es severo

De acuerdo con Sotomayor (2008), la precipitación de parafinas puede explicarse mediante modelos termodinámicos ya que se trata de un equilibrio líquido-sólido. Componentes sólidos de alto peso molecular (parafinas) se encuentran disueltos en componentes de bajo peso molecular. Si el disolvente es alterado por algún efecto termodinámico, la disolución se sobresatura y en consecuencia se produce la deposición en sitios preferenciales a una velocidad definida por la cinética.

Según lo indicado por Hammami et al. (2003), la depositación se define como la formación y crecimiento de una capa de precipitado. La formación de depósitos de parafina depende de factores termodinámicos, pero además de términos cinéticos y de la fluidodinámica del crudo que determinan la transferencia de materia y energía entre las fases sólido-sólido y superficie-sólido.

La predicción de la temperatura a la que se forman los primeros cristales de cera parafínica, conocida como temperatura de aparición de cera o WAT, y la cantidad de cera precipitada es crucial en el diseño de los procesos de producción y transporte de petróleo. Por lo tanto, es necesario describir el equilibrio sólido-líquido de los hidrocarburos mediante el desarrollo de un modelo termodinámico para hacer frente a todos los procesos que implican la cristalización de la cera. En la literatura se encuentran descritos varios modelos termodinámicos que intentan estimar la precipitación de cera, pero estos resultados no se ajustan en mayor grado a los datos experimentales obtenidos por lo que es necesario encontrar otro modelo que permita estimar con mejor ajuste a datos experimentales, por lo que aquí se ha tomado en consideración el modelo presentado por Ghotbi et al. (2016). Se debe indicar que este modelo se hace en base a un ajuste de los resultados de análisis SARA a condiciones ambiente.

1.2. Desarrollo teórico y conceptual

1.2.1 Desarrollo del modelo termodinámico

El modelo termodinámico se basa en el desarrollo del concepto del modelo multi-sólido, el cual considera cada fase sólida como un componente puro que no se mezcla con otras fases sólidas. A partir de esto, bajo condiciones de equilibrio de las fases de vapor, líquido y sólido se considera que las fugacidades para cada componente i son iguales, por lo tanto, se tienen las siguientes ecuaciones bajo el criterio antes señalado:

$$f_i^L = f_i^V = f_{puro,i}^S, i = n - N_s + 1, \dots, n \quad (2)$$

$$f_i^L = f_i^V, i = 1, 2, 3, \dots, n - N_s \quad (3)$$

De la anterior expresión se indica que f es la fugacidad, n es el número total de componentes, N_s es el número total de fases sólidas determinada por el análisis de estabilidad de Michelsen (1982). Las fugacidades de las fases líquida y de vapor se calculan directamente a partir de las ecuaciones de estado, pero la fugacidad de la fase sólida debe calcularse a partir de la siguiente expresión

$$\ln\left(\frac{f^S}{f^L}\right)_{puro,i} = \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} - \ln\left(\frac{T}{T_i^f}\right)\right) \quad (4)$$

Donde T_i^f es la temperatura de fusión, $\Delta C_{pi} = C_{pi}^L - C_{pi}^S$, donde C_{pi}^L y C_{pi}^S son la capacidad calorífica del componente puro i a presión constante de las fases líquida y sólida respectivamente y Δh_i^f es la entalpia de fusión.

Con las ecuaciones anteriores y la ecuación de estado de Peng-Robinson se pueden calcular las fugacidades, la misma viene dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (5)$$

Donde a y b son parámetros descritos por las condiciones críticas.

En el modelo de solución sólida, las fugacidades en las fases sólida y líquida se expresan por las siguientes ecuaciones

$$f_i^S(p, T, x_i^S) = x_i^S \gamma_i^S f_{puro,i}^S \quad (6)$$

$$f_i^L(p, T, x_i^L) = x_i^L \gamma_i^L f_{puro,i}^L \quad (7)$$

$$f_i^S(p, T, x_i^S) = f_i^L(p, T, x_i^L) \quad (8)$$

Combinando las Ecs. (6), (7) y (8) bajo el criterio de igualdad de fugacidades se tiene entonces la siguiente expresión:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_{puro,i}^L}{\gamma_i^S f_{puro,i}^S} \quad (9)$$

Para determinar los coeficientes de actividad, Won (1986) ha utilizado la teoría de soluciones regulares, lo que significa que los coeficientes de actividad dependen de los parámetros de solubilidad δ_i para cada componente como las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{RT} \quad (10)$$

$$\ln \gamma_i^S = \frac{V_i^S (\bar{\delta}^S - \delta_i^S)^2}{RT} \quad (11)$$

$$\bar{\delta}^L = \sum_i \varphi_i^L \delta_i^L \quad (12)$$

$$\bar{\delta}^S = \sum_i \varphi_i^S \delta_i^S \quad (13)$$

$$\varphi_i^L = \frac{x_i^L V_i^L}{\sum_i x_i^L V_i^L} \quad (14)$$

$$\varphi_i^S = \frac{x_i^S V_i^S}{\sum_i x_i^S V_i^S} \quad (15)$$

Donde δ_i^L y δ_i^S son los parámetros de solubilidad de cada componente i en la fase líquida y sólida, respectivamente. Los términos φ_i^L y φ_i^S representan la fracción de volumen del componente i en las fases líquida y sólida, respectivamente. Los parámetros de solubilidad en estado líquido pueden calcularse a partir de la correlación propuesta por Riazi y Al-Sahhaf (1996) para las parafinas en el petróleo crudo:

$$\delta_i^L = 8.6 - \exp(2.219195 - 0.54907 MW_i^{0.3}) \quad (16)$$

Los parámetros de solubilidad de otros componentes se estiman mediante las correlaciones propuestas por Leelavanichkul et al. (2004) de la siguiente manera.

- Para componentes nafténicos se tiene:

$$\delta_i^L = 8.7 - \exp(2.219195 - 0.54907MW_i^{0.3}) \quad (17)$$

- Para componentes aromáticos se tiene:

$$\delta_i^L = 8.8 - \exp(2.219195 - 0.54907MW_i^{0.3}) \quad (18)$$

La solubilidad del componente i en la fase sólida se puede calcular como:

$$\delta_i^S = \left(\frac{\Delta h_i^f}{V_i} + \delta_i^{L2} \right)^{0.5} \quad (19)$$

Won (1986) utilizó la siguiente expresión para estimar los volúmenes molares para líquidos y sólidos:

$$V_i = V_i^L = V_i^S = \frac{MW_i}{D_{i,25}^L} \quad (20)$$

Donde $D_{i,25}^L$ es la densidad de la fase líquida a 25° C la misma que puede ser calculada de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D_{i,25}^L = 0.8155 + 0.6722 \times 10^{-4}MW_i - \frac{13.06}{MW_i} \quad (21)$$

Según Gross,y Sadowski (2001) el modelo PC-SAFT para fluidos no asociados en términos de la energía libre residual de Helmholtz se expresa de la siguiente manera:

$$\tilde{\alpha}^{res} = \frac{A^{res}}{NKT} = \tilde{\alpha}^{hc} + \tilde{\alpha}^{disp} \quad (22)$$

La contribución de referencia de la cadena fuerte es la siguiente:

$$\tilde{\alpha}^{hc} = \bar{m}\tilde{\alpha}^{hs} + \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} (\sigma_{ii}) \quad (23)$$

Donde \bar{m} es el número de segmento medio en la mezcla y además

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (24)$$

La energía libre de Helmholtz del fluido idealizado compuesto por esferas duras viene dada por la siguiente relación

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left(\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right) \quad (25)$$

La función de distribución radial del fluido compuesto por esferas duras viene dada la siguiente expresión:

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (26)$$

Donde ζ_n viene definida por

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (27)$$

Para $n = 0, 1, 2, 3$

El segmento de diámetro d_i dependiente de la temperatura viene dado por:

$$d_i = \sigma_i \left(1 - 0.12 e^{\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{KT} \right)} \right) \quad (28)$$

La contribución de la dispersión para la energía libre de Helmholtz viene dada por la siguiente expresión

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 = -2\pi\rho I_1 \overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2 \overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)} \quad (29)$$

En donde C_1 se define por medio de la ecuación de la compresibilidad

$$\begin{aligned}
C_1 &= \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} & (30) \\
&= \left[1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} \right. \\
&\quad \left. + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{(1 - \eta)^2(2 - \eta)^2} \right]^{-1}
\end{aligned}$$

La regla de combinación de Lorentz (1881) y Berthelot (1898) se puede utilizar para dos segmentos distintos, la cual se representa en las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j (1 - k_{ij})} \quad (32)$$

Los valores de I_1 e I_2 dependen de la fracción de empaquetamiento del sistema y del número promedio de segmentos y se sustituyen por series de potencias en función de la densidad (Gross y Sadowski, 2001). En este modelo, hay 3 parámetros para cada componente (en fluidos no asociados) que deben determinarse. Varios investigadores han propuesto algunas correlaciones para determinar los parámetros mencionados en términos del peso molecular. De esta forma, el peso molecular promedio se puede utilizar para los pseudocomponentes del petróleo crudo.

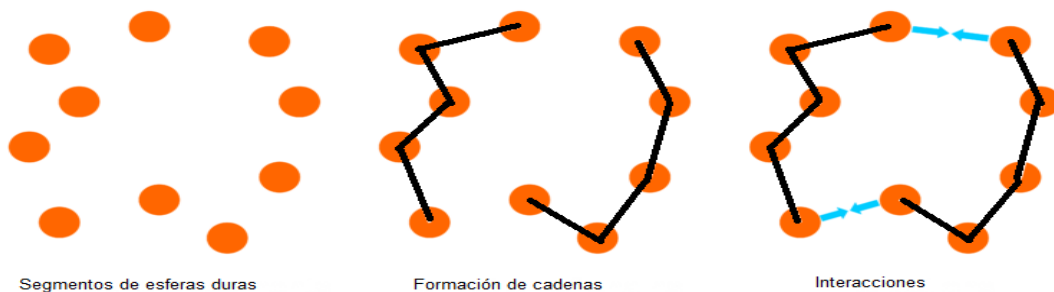


Figura 2. Sistema de referencia de cadenas duras para el modelo de PC-SAFT

Fuente: <http://www.kosekgroup.cz/equipment/pc-saft-equation-of-state/>

1.2.2 Propiedades de fusión

Tal como se ha indicado anteriormente, la relación de fugacidad de cada componente sólido depende de las propiedades de fusión, es decir, de la temperatura del punto de fusión, de la entalpía de fusión y del cambio de capacidad calorífica. Para cada tipo de componente que forman parte de un petróleo crudo, tales como los saturados, aromáticos, etc. se tienen diferentes tipos de correlaciones que permiten la determinación de las propiedades arriba mencionadas. Por ejemplo, la temperatura de fusión de los alcanos normales se puede calcular utilizando la correlación propuesta por Won (1986)

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617MW_i - \frac{20172}{MW_i} \quad (33)$$

La temperatura de fusión de los naftenos y aromáticos puede calcularse usando la correlación propuesta por Pan et al. (1997)

$$T_i^f = 333.46 - 419.01e^{-0.008546MW_i} \quad (34)$$

La temperatura de la fase parafínica se calcula mediante la correlación descrita por Chen et al. (2007)

$$T_i^f = 411.4 - \frac{32326}{MW_i} \quad (35)$$

La entalpía de fusión de los compuestos parafínicos se la calcula usando la correlación descrita por Won (1986)

$$\Delta h_i^f = 0.1426MW_iT_i^f \quad (36)$$

La correlación anterior fue optimizada por Feyzi y Dalirsefat (2007) tomando en consideración el efecto de los naftenos y aromáticos sobre la entalpía de fusión

$$\Delta h_i^f = 0.06599MW_iT_i^f \quad (37)$$

La capacidad de intercambio calórico se calcula mediante la correlación propuesta por Pedersen et al. (1991)

$$\Delta C_{pi} = 0.3033MW_i - 4.635 \times 10^{-4}MW_iT \quad (38)$$

Para el modelamiento mediante el método PC-SAFT se necesitan calcular tres parámetros para cada pseudocomponente. Gross y Sadowski (2001) determinaron estos parámetros de componentes puros para moléculas no asociadas de n-alcenos (hasta C₂₀) al correlacionar sus respectivas presiones de vapor con los volúmenes de líquido. El peso molecular promedio del pseudocomponente liviano se utiliza para estimar los parámetros PC-SAFT mediante las siguientes ecuaciones

$$m = 0.0263MW + 0.8161 \quad (39)$$

$$m\sigma = 0.1071MW + 2.4498 \quad (40)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 40.802 \ln(MW) + 54.209 \quad (41)$$

Los parámetros del modelo PC-SAFT para pseudocomponentes saturados y para aromáticos incluyendo resinas también se calculan a partir de su peso molecular promedio. La sub-fracción de saturados se trata como n-alcenos, por tanto, los parámetros del modelo PC-SAFT se estiman con las siguientes ecuaciones

$$m = 0.0253MW + 0.9263 \quad (42)$$

$$m\sigma = 0.1037MW + 2.7985 \quad (43)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 32.8 \ln(MW) + 80.398 \quad (44)$$

González et al. (2007) proponen las siguientes correlaciones para estimar los parámetros del modelo PC-SAFT para el pseudocomponente aromáticos y resinas. Estos son

$$m = 0.0139MW + 1.2988 \quad (45)$$

$$m\sigma = 0.0597MW + 4.2015 \quad (46)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 119.4 \ln(MW) - 230.21 \quad (47)$$

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1. Contexto de la investigación

Para esta investigación se tomaron muestras de un crudo tipo de un yacimiento de la cuenca oriente de Ecuador. Las muestras fueron llevadas a un laboratorio para su caracterización y determinación de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos a condiciones ambiente.

2.2. Diseño y alcance de la investigación

La investigación es de carácter experimental. De acuerdo con el alcance es de tipo exploratorio y correlacional. Exploratorio porque permite conocer propiedades de un crudo tipo del oriente ecuatoriano al cual no se le han realizado análisis SARA con anterioridad y correlacional porque permite a través de modelos matemáticos validados estimar la temperatura de precipitación de parafina.

2.3. Tipo y métodos de investigación

El tipo de investigación realizado es Cuantitativo, ya que se obtienen valores a partir de ensayos de laboratorio y de estimaciones de equilibrio termodinámico con modelos matemáticos representativos.

En cuanto al método de investigación es de tipo Hipotético-Deductivo y Analítico. Se plantea una hipótesis científica la cual debe descartarse o no mediante la realización del modelado de las variables a investigar (la temperatura y masa de precipitación de asfaltenos) y comparación con datos de laboratorio que permitan predecir bajo otras condiciones termodinámicas de temperatura, el contenido de parafina a depositarse a partir de las muestras del crudo tipo bajo análisis.

2.4. Población y muestra

Población de estudio: crudo tipo proveniente de un yacimiento ubicado en un campo de la cuenca Oriente de Ecuador, sujeta bajo condiciones de confidencialidad.

Muestra: 1000 mL de crudo deshidratado, compuesta de 4 recipientes de 250 mL cada uno, tomadas en 4 pozos diferentes, los cuales producen crudo de la misma formación. Adicionalmente, se tomó una quinta muestra, la cual se usó como contramuestra o muestra de comprobación para validar los resultados obtenidos y para ajuste del modelo termodinámico.

Muestreo: se tomaron de los 4 pozos de forma aleatoria, a partir de un random donde se seleccionaron los números de los pozos a muestrear a partir de la base de datos de los números de los pozos productores con la misma capa en producción.

Protocolo de muestreo: las muestras tomadas de los pozos seleccionados estuvieron libres de químicos anti-incrustación, desemulsionantes e inhibidores de precipitados orgánicos. Con una anticipación de 24 horas se suspendió la inyección de químicos para la toma de las muestras. Se tomaron las temperaturas de las muestras en superficie y en el laboratorio.

Ensayos de laboratorio:

Las muestras fueron sometidas a centrifugado y calentamiento para eliminar el agua de formación. Como protocolo de laboratorio de campo se tomaron datos como: gravedad API, densidad relativa y BSW.

Posteriormente, las muestras una vez deshidratadas, etiquetadas y rotuladas fueron llevadas a un laboratorio especializado para que se realice el análisis SARA a cada una de ellas. Este tipo de ensayo también incluye la determinación de la temperatura de aparición de precipitados de parafina WAT, análisis composicional y la cantidad de precipitado de cera de parafina y asfaltenos formados.

2.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Instrumentos de recolección de datos: archivos de producción de pozos y formaciones productivas, características del crudo, presiones de flujo, caudales, randomización para selección de pozos, y otros parámetros considerados relevantes para esta investigación.

Técnicas implementadas: Cuantitativa. Levantamiento de datos alfanuméricos y características del crudo producido, resultados de análisis de laboratorio de campo y de laboratorio especializado externo.

2.6. Procesamiento de la evaluación: Validez y confiabilidad de los instrumentos aplicados para el levantamiento de información.

El procedimiento de validación de la información corresponde a la comparación de los resultados obtenidos del análisis SARA de laboratorio, la temperatura de aparición de precipitados (parafina) WAT entre las muestras y con los resultados obtenidos a través del modelo termodinámico sobre las mismas variables y adicionalmente con la cantidad en peso de precipitado formado.

Se procede también a comparar con otros modelos como el modelo de solución sólida y el modelo multi-sólido usando para esto el paquete informático de CMG®. Las propiedades de los componentes que se han usado corresponden a la base de datos del programa.

El algoritmo que se utilizó para el modelo PC-SAFT corresponde al presentado en la Figura 2. Se parte de los datos composicionales obtenidos de los ensayos de laboratorio con los datos de presión y temperatura normales a las cuales se encuentra el crudo en el yacimiento. Posteriormente se asumen valores para parafinas y asfaltenos, los cuales se consideran en una sola fase, posteriormente se calculan los parámetros necesarios para el modelo PC-SAFT, los cuales comprenden las fugacidades y relación de fugacidades en condiciones de equilibrio de fases para cada componente, así como de las condiciones de fusión. Posteriormente el programa da la posibilidad de analizar la estabilidad del modelo, y a continuación de superada esta etapa se procede a los cálculos de liberación instantánea, lo cual corresponde al momento que las fases se separan y los sólidos se empiezan a separar, etapa que se conoce como desequilibrio termodinámico. En esta etapa se procede a calcular, bajo condiciones de temperatura y presión la formación de precipitados de cera de parafina y/o asfaltenos. El modelo permite refinar los valores obtenidos para asegurar una convergencia a un valor determinado o cuando la diferencia del último valor calculado se ajusta a la tolerancia definida como parámetro de terminación del ciclo de refinamiento o del algoritmo.

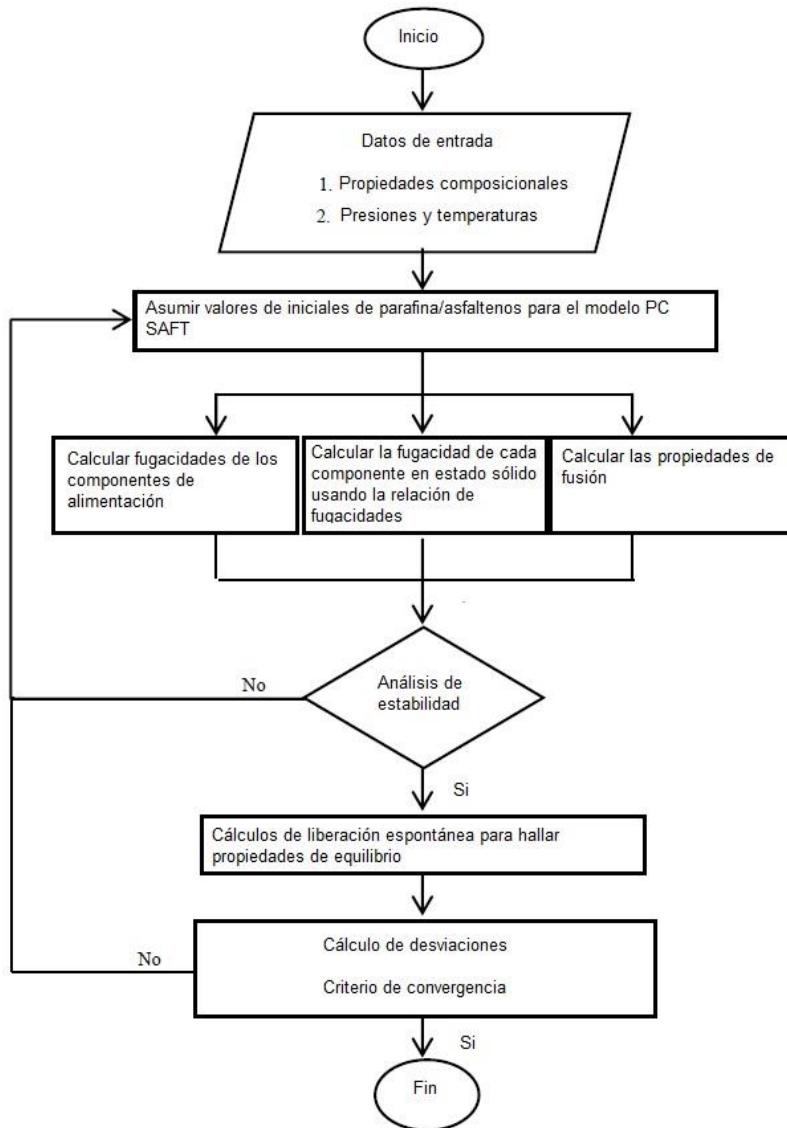


Figura 3. Pruebas para el diagnóstico de precipitación de parafinas

Fuente: Adaptado de Ghotbi *et al.* (2016)

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del análisis composicional y SARA de las muestras de crudo, los cuales se presentan respectivamente en la Tabla 1 y Tabla 2.

Tabla 1. Análisis composicional de muestras de crudo tipo Oriente

Componente	Muestra 1 Mol %	Muestra 2 Mol %	Muestra 3 Mol %	Muestra 4 Mol %
CO2	0.15	0.2	0.5	0.35
H2S	1.35	1.48	1.51	1.33
C1	0.01	0.01	0.01	0.01
C2	0.15	0.14	0.18	0.16
C3	2.00	1.95	2.35	2.12
C4	0.99	0.98	1.01	0.89
C5	3.00	3.00	2.94	2.97
C6	3.20	3.00	3.56	3.65
C7	2.96	2.96	2.96	2.56
C8	8.26	8.11	7.50	7.41
C9	12.57	11.30	11.04	10.58
C10	10.03	11.38	9.55	9.68
C11	8.65	8.12	8.32	8.15
C12	6.58	6.20	6.32	6.15
C13	4.66	4.65	4.52	4.62
C14	2.95	2.90	2.93	2.96
C15	2.65	2.85	2.80	2.72
C16	2.91	2.90	2.90	2.91
C17	2.01	3.05	3.03	3.40
C18	2.62	2.54	2.30	3.22
C19	3.01	2.91	4.15	5.04
C20+	19.29	19.38	19.62	19.12
C20+ MW	400	421	415	434

Fuente: Autor

Tabla 2. Análisis SARA de las muestras de crudo tipo Oriente

Componentes	Muestra 1 % peso	Muestra 2 % peso	Muestra 3 % peso	Muestra 4 % peso
Saturados	36.22	35.00	38.51	37.45
Aromáticos	48.21	49.24	44.74	45.20
Resinas	13.32	13.51	14.18	14.61
Asfaltenos	2.25	2.35	2.57	2.74

Fuente: Autor

En esta investigación se ha considerado que los modelos PC-SAFT y multi-sólidos describen al crudo como una mezcla de cuatro pseudocomponentes para crudos con bajo contenido de asfaltenos. Estas sub-fracciones están compuestas por hidrocarburos livianos (hasta C₆), Saturados (comprendidos entre C₇ a C₁₉₊), Aromáticos y Resinas (comprendidos entre C₇ a C₁₉) y pseudocomponente de cera de parafina (parafinas macrocristalinas o *paraffin wax* presente en el corte C₁₉₊). La cantidad relativa de cada pseudocomponente se puede calcular en función de los datos de composición y los resultados del análisis SARA. A pesar de que en el análisis SARA se considera a los asfaltenos como una sub-fracción, la baja concentración de estos hace que sea razonablemente aceptable considerar que su precipitado se encuentra dentro de los precipitados de la cera de parafina. Para calcular el porcentaje molar del pseudocomponente de cera de parafina y el peso molecular medio, se utilizó la correlación de Pedersen et al. (1991). Estos autores sugieren que es probable que cada componente se precipite como cera de parafina. Esto indicaría que cada componente puede precipitar dependiendo de su peso molecular, estructura y densidad. Usando esta correlación es posible encontrar el peso molecular y su porcentaje molar de la cera de parafina, los cuales están presentes en la caracterización de las muestras de crudo de la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de las muestras de crudo

Componentes	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3		Muestra 4	
	Mol %	MW	Mol %	MW	Mol %	MW	Mol %	MW
HC livianos	9.54	65.78	9.38	63.81	8.56	54.37	8.78	57.84
Aromáticos y Resinas	58.01	162.35	56.23	156.32	57.44	159.68	58.06	161.41
Saturados	29.41	207.42	27.89	204.15	26.57	198.67	30.01	208.36
Cera de parafina	3.04	405	6.5	400.21	7.43	398.23	3.15	399.10

Fuente: Autor

Los parámetros del pseudocomponente de la cera de parafina se determinaron mediante ajuste utilizando la curva de precipitación de laboratorio. La Tabla 4 muestra los valores

de los parámetros ajustados para el modelo PC-SAFT en base a las propiedades de las muestras de crudo.

Tabla 4. Parámetros del modelo ajustado de PC-SAFT

Componentes	Muestra 1			Muestra 2		
	m	σ (A)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	m	σ (A)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)
HC livianos	2.546114	3.72914881	225.019059	2.494303	3.72202214	223.778436
Aromáticos y Resinas	3.555465	3.90772937	377.506687	3.471648	3.89838025	372.987479
Saturados	6.174026	3.93713178	255.377660	6.091295	3.93493584	254.856445
Cera de parafina	9.365001	3.892156	257.264712	9.656231	3.887489	255.481235
Componentes	Muestra 3			Muestra 4		
	m	σ (A)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)	m	σ (A)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (K)
HC livianos	2.246031	3.68330936	217.246143	2.337292	3.69849552	219.770483
Aromáticos y Resinas	3.518352	3.90364466	375.526714	3.542399	3.90630107	376.813357
Saturados	5.952651	3.93111892	253.963961	6.197808	3.93775219	255.525969
Cera de parafina	10.81272	3.905748	322.568412	9.852341	3.756120	268.325417

Fuente: Autor

Utilizando las correlaciones de Riazi y Al-Sahhaf (1996) se determinó el factor acéntrico ω con lo cual fue factible determinar los parámetros restantes para completar las secuencias de cálculos del modelo multi-sólido.

Tabla 5. Propiedades del modelo multi-sólido

Componentes	Muestra 1			Muestra 2		
	Tc (K)	Pc (bar)	ω	Tc (K)	Pc (bar)	ω
HC livianos	455.89	38.21	0.235	457.25	37.39	0.238
Aromáticos y Resinas	690.12	23.87	0.458	704.32	23.88	0.495
Saturados	700.53	13.92	0.556	698.53	14.59	0.548
Cera de parafina	905.12	10.24	0.575	899.65	13.55	0.559
Componentes	Muestra 3			Muestra 4		
	Tc (K)	Pc (bar)	ω	Tc (K)	Pc (bar)	ω
HC livianos	456.27	36.38	0.236	456.13	36.99	0.238
Aromáticos y Resinas	691.45	23.55	0.447	700.00	24.01	0.481
Saturados	703.50	13.89	0.545	701.03	14.21	0.547
Cera de parafina	899.05	10.05	0.561	901.03	13.35	0.548

Fuente: Autor

Se realizó el ajuste del contenido molar de asfaltenos con su peso molecular con los resultados del análisis SARA se realizó para poder incorporarlos al modelo PC-SAFT, de tal manera que el modelo corresponda a las características de las muestras de crudo. Para ello se tomó una muestra aleatoria de los cuatro disponibles más la de la contramuestra para correlacionar los resultados, a fin de poder validar los resultados durante el proceso experimental y el modelado PC-SAFT. Los resultados se presentan en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Caracterización de las muestras de crudo y parámetros ajustados para asfaltenos

	Muestra 3		Muestra 5 (contramuestra)	
Contenido de asfaltenos (% peso)	2.57		2.68	
Componentes	Mol %	MW	Mol %	MW
HC livianos	9.02	68.23	9.38	65.81
Aromáticos y Resinas	56.12	168.87	56.23	156.32
Saturados	29.68	221.12	27.89	204.15
Cera de parafina	1.89	391.04	1.25	400.21
Asfaltenos	3.29	2350	5.25	2500

Fuente: Autor

Tabla 7. Parámetros del modelo ajustado de PC-SAFT para asfaltenos

Componente	Muestra 3			Muestra 5		
	m	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	m	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k}$ (K)
Asfaltenos	8.765	4.623	558.545	8.653	4.725	600.443

Fuente: Autor

En la Tabla 8 se presentan los resultados de laboratorio obtenidos de la precipitación de cera de parafina a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Se considera el caso cuando se tiene mezcla de producción de diferentes pozos en equipos de facilidades tempranas de producción para analizar la presencia de precipitados en estos equipos de producción. La temperatura de 355.2 K mostrada en la tabla representa la temperatura de superficie a la que se encuentra el crudo producido. Al incrementarse la temperatura, en todas las muestras, la cantidad de cera de parafina precipitada es menor, lo cual representa que la temperatura de fusión de la cera de parafina está por encima de la temperatura de

producción del crudo en superficie, por lo tanto, se va a presentar precipitados de este tipo en líneas y equipos de facilidades en superficie.

Tabla 8. Peso porcentual de cera de parafina precipitado a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
273	1.25	1.32	1.28	1.24
300	0.93	0.98	0.97	0.91
325	0.85	0.82	0.88	0.85
350	0.65	0.61	0.70	0.68
355.2	0.37	0.41	0.49	0.40

Fuente: Autor

De las Figuras 4 a 7 se presentan los resultados correspondientes al modelo PC-SAFT, multi-sólido y solución sólida para las cuatro muestras de crudo tipo Oriente.

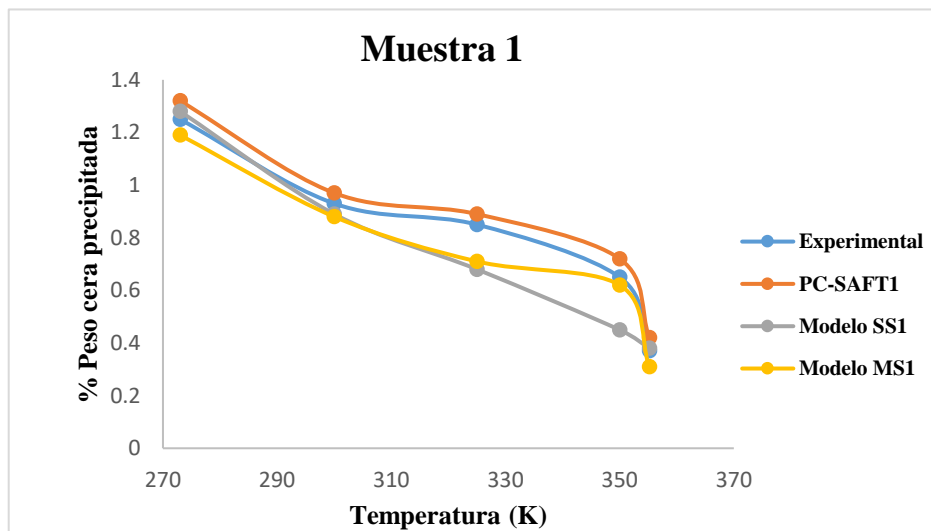


Figura 4. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 1

Fuente: Autor

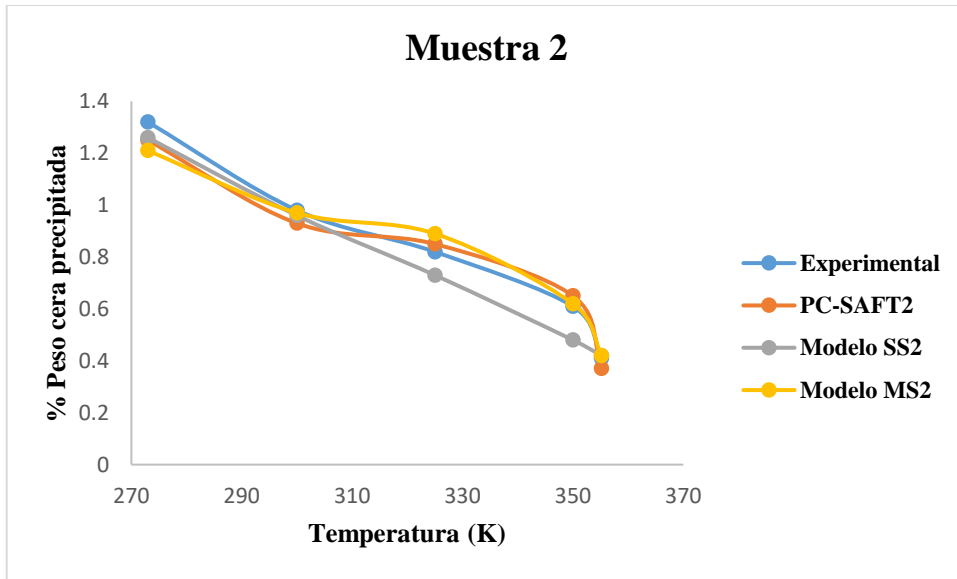


Figura 5. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 2

Fuente: Autor

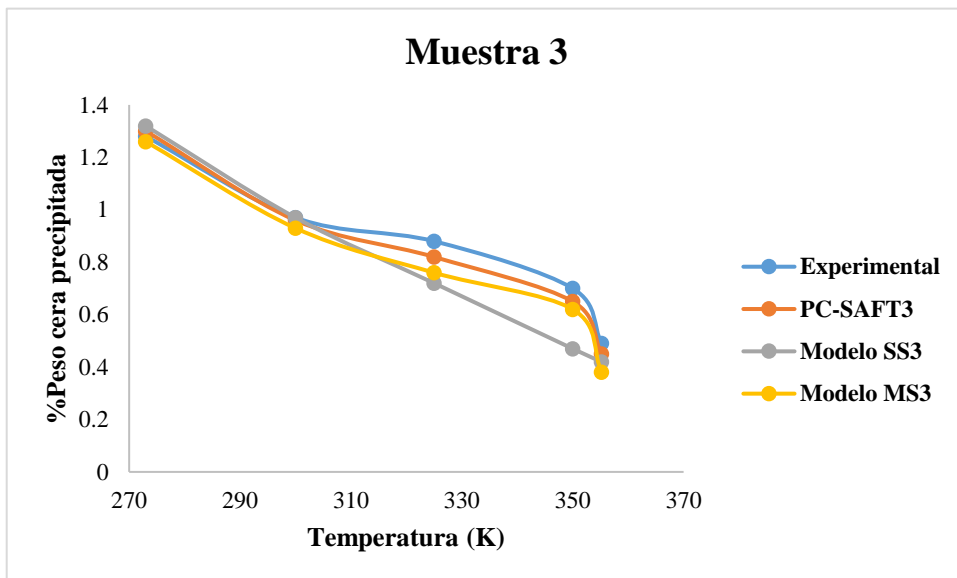


Figura 6. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 3

Fuente: Autor

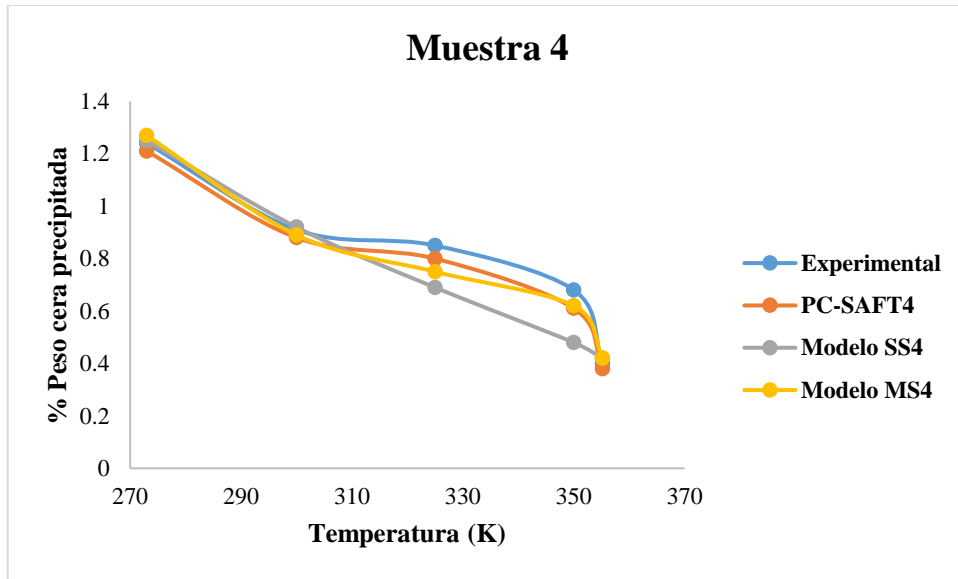


Figura 7. Predicción de precipitación de cera de varios modelos Muestra 4

Fuente: Autor

La desviación promedio DP de los tres modelos se puede calcular mediante la siguiente expresión

$$DP = \sum_{i=1}^n \frac{|t_{cal} - t_{exp}|}{t_{cal}} \quad (48)$$

Donde t_{cal} es el dato calculado mediante el modelo de predicción y t_{exp} es el dato obtenido mediante el experimento. Los valores de la desviación promedio de los tres modelos, se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9. Desviación promedio para cada modelo de predicción

Desviación promedio, DP				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Modelo PC-SAFT	0,355481	0,314704	0,264784	0,288770
Modelo multi-sólido	0,789142	0,486383	0,908554	0,715039
Modelo solución sólida	0,546357	0,219809	0,635284	0,323821

Fuente: Autor

Una vez revisados los resultados obtenidos a partir de las desviaciones promedio se puede observar que las mismas no presentan variaciones extremas, lo cual puede indicar que el modelo PC-SAFT se ajusta al crudo tipo estudiado, notando que el modelo toma en consideración la presencia de asfaltenos como sub-componente de los precipitados de cera parafínica.

Se propone para investigaciones posteriores estudiar el fenómeno de precipitación de parafinas y de asfaltenos, aplicado a un amplio rango de crudos provenientes de otros estratos productivos, los cuales una vez que se producen, en superficie son mezclados con otras formaciones y pueden producir alteración del equilibrio termodinámico de las ceras parafínicas y de asfaltenos, lo cual puede provocar su precipitación en equipos de producción y oleoductos.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de la investigación se puede concluir lo siguiente:

- Existen tres modelos termodinámicos que permiten predecir la precipitación de parafinas a partir de un crudo, estos son: modelo PC-SAFT (modelo desarrollado), modelo multi-sólido y modelo de solución sólida.
- Se realizó la caracterización fisicoquímica y termodinámica de muestras de crudo pesado de la formación correspondiente al Campo “X” de acuerdo con los protocolos de muestreo, inalteración de muestras en origen, conservación y transporte de muestras al laboratorio.
- Se seleccionó el modelo PC-SAFT en base a los parámetros fisicoquímicos de las muestras de crudo pesado.
- Se simuló los escenarios de precipitación de acuerdo con las condiciones de producción de la formación, donde se tomó como base la temperatura de producción en superficie y la presión atmosférica. Además, se consideró que en los precipitados orgánicos se encuentran dos componentes: ceras parafínicas y asfaltenos. De esta manera se toma en cuenta un modelo más realístico de crudos tipo en producción en la cuenca Oriente del país.
- Se validaron los modelos termodinámicos con datos reales a partir de muestras de crudo pesado de la formación, los cuales demostraron una desviación promedio acorde a evaluaciones experimentales.

RECOMENDACIONES

Debido a la complejidad en el muestreo de este tipo de crudos y para no obstaculizar la producción de pozos se recomienda seguir protocolos de muestreo y de conservación de muestras inalteradas con presencia de químicos inhibidores de parafinas, asfaltenos y desemulsionantes, así como anti-incrustantes.

Referencias

- Ajienka, J. (1994). Criteria for the design of waxy crude oil pipelines: maximum pump (horsepower) pressure requirement. *SPE-ARCO*, 121-126.
- Alian, S. S., Singh, K., Mohamed, A. S., Ismail, M. Z., & Anwar, M. L. (2013). Organic Deposition: From Detection and Laboratory Analysis to Treatment and Removal. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibitionheld*. Jakarta, Indonesia: SPE.
- Ariza, E. (Ene/JUn de 2011). De la caracterización de crudos que es la clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 9(1), 33-39.
- Ariza, E. (Ene/JUn de 2011). De la caracterización de crudos que es la clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 9(1), 33-39.
- Bagdat, M., & Masoud, R. (2015). Control of Paraffin Deposition in Production Operation by Using Ethylene–TetraFluoroEthylene (ETFE). *Springer Science+Business Media Singapore*, 13-21. doi:0.1007/978-981-287-368-2_2
- Berthelot, D. (1898). Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 126 págs.1703-1855.
- Bouzas, I. (2011). Determinación de la Precipitación de Parafinas de Crudo de Petróleo Mediante Precipitación Fraccionada por Transformada de Fourier. España: Universidad Rey Juan Carlos. Obtenido de <https://docplayer.es/89300267-Universidad-rey-juan-carlos.html>
- Caleyo, F., Valor, A., Venegas, V., Espina, J., Velazquez, J., & Hallen, J. (10 de 01 de 2012). PIPELINE INTEGRITY—1: Accurate corrosion modeling improves reliability estimations. *Oil and Gas Journal*, 110(10). Obtenido de <https://www.ogj.com/articles/print/vol-110/issue-10/transportation/accurate-corrosion-modeling-improves.html>
- Chen, W., Zhao, Z., Zhang, X., Wang, L. (2007). Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils. *Fluid Phase Equilib.*, vol 255, pp 31–36.

- Recuperado de:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381207001513>.
- Civan, F. (2007). *Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation*. Gulf Professional Publishing. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7738-7.X5000-3>
- Cortés, C. F. (2017). *Técnicas para Mejorar el Transporte de Crudos Pesados por Oleoductos*. Quito: Universidad Politécnica Nacional del Ecuador.
- Dalirsefat, R., Feyzi, F. (2007). A thermodynamic model for wax deposition phenomena. *Fuel*, vol 86, pp 1402-1408. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.034>.
- Ghotbi, C., Mashhadi Meighani, H., Jafari Behbahani, T.(2016). Thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oil based on PC-SAFT Model. 12th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. Barcelona, España.
- Gonçalves, J. L., Bombard, A. J., Soares, D. A., & Alcantara, G. B. (2010). Reduction of Paraffin Precipitation and Viscosity of Brazilian Crude Oil Exposed to Magnetic Fields. *Energy & Fuels*, 24(5), 3144-3149. doi:10.1021/ef901302y
- Gonzalez, D. L., Hirasaki, G. J., Creek, J., Chapman, W. G. (2007). Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State *Energy and Fuels*, vol 21, pp 1231-1242.
- Gross, J., Sadowski, G. (2001). Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules *Ind. Eng. Chem. Res.* vol 40, pp 1244-1260. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0003887>.
- Guzmán, L. (2018). Evaluación de la Disminución del Depósito de Parafinas Empleando Modificadores de Cristales en Petróleo Liviano. *Revista Politécnica*, 41(1), 29-38. Obtenido de
https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/911

- Hammami, A., Ratulowski, J., & Coutinho, J. A. (2003). Cloud Points: Can We Measure or Model Them? *Petroleum Science and Technology*, 21(3 y 4), 345-358.
- Jamaluddin, A., Creek, J., Kabir, C. S., McFadden, J., D'Cruz, D., Joseph, M., . . . Ross, B. (2001). A Comparison of Various Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability. *SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia: SPE. Obtenido de <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-72154-MS>
- Kumar, S., Gandhi, V., Agrawal, N., & Patel, S. (1995). Rheological behaviour of waxy crude oils for transportation trough pipeline. (Petrotech, Ed.) *Institute of reservoir studies, ONGC*, 23(25), 609 -516.
- Leelavanichkul, P., Deo, M. D., Hanson, F. V. (2004). Crude oil characterization and regular solution approach to thermodynamic modeling of solid precipitation at low pressure *Petrol. Sci. Technol.*, vol 22, pp 973-990.
- Lorentz, H. A. (1881). Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physik*. 248 (1): 127–136. Bibcode:1881AnP ... 248..127L. doi:10.1002 / y p.18812480110.
- Mansoori, A. G. (1997). Asphaltene Deposition and Its Control. (*The Role of Asphaltene in Petroleum Flow Arterial Blockage* (pp. 1-24). Interenational Business Council. Retrieved from <http://trl.lab.uic.edu/1.OnlineMaterials/HOD/97.ASPHALTENE%20DEPOSITI ON%20AND%20ITS%20CONTROL.pdf>
- Michelsen, M. L. (1982). The isothermal flash problem: 1. Stability Fluid Phase Equilib., vol 9, pp 1-19.
- National Research Council. (1985). Oil in the Sea. nputs, Fates, and Effects. En N. R. Council, & T. N. Press (Ed.). Washington, DC, Estados Unidos: The National Academies Press. doi:<https://doi.org/10.17226/314>
- Nayef, K., & Thabet, A. (2017). Measurement and Prediction of Paraffin Wax Deposition in Oil Pipelines: A Review. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 4(5), :190-196. Obtenido de <http://oaji.net/articles/2017/4834-1525509347.pdf>

- Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P. (1997). Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results. *SPE Production & Facilities*, vol 12, pp 250-258. Recuperado de: <https://onepetro.org/PO/article-abstract/12/04/250/108001/Pressure-and-Composition-Effect-on-Wax?redirectedFrom=fulltext>
- Pedersen, K. S., Skovborg, P., Ronningsen, H. P. (1991). Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy and Fuels*, vol 5, pp 924-932. Recuperador de: <https://doi.org/10.1021/ef00030a022>
- Riazi, M. R., Al-Sahhaf, T. A. (1996). Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils *Fluid Phase Equilib.*, vol 117, pp 217-224.
- Rodriguez, L., & Castañeda, M. (2001). Estudio de los Fenómenos de Cristalización de Parafinas en el Comportamiento Fluidodinámico de Crudos Parafinicos-Fase 1. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2(2), 65-79.
- Sánchez Caba, J. (2003). Purificación de Parafinas de Petróleo por Hidrogenación Catalítica. Universidad Complutense de Madrid. Obtenido de <http://eprints.ucm.es/4423/1/T26589.pdf>
- Schlumberger. (2018, Abril 18). <http://www.glossary.oilfield.slb.com>. Retrieved from <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/p/paraffin.aspx>
- Sosa, D. (2012). *Evaluación del desempeño del inhibidor de incrustaciones no convencional a base de Aloe Vera (INTAV) en diferentes sistemas de producción de la industria petrolera nacional*. Caracas, Venezuela: UCV. Recuperado el 18 de Julio de 2018, de <http://saber.ucv.ve/bitstream/123456789/2884/1/TEG%20Daniel%20Sosa%2018-06-12.pdf>
- Sotomayor, J. C. (2008). *Las Fases Sólidas Orgánicas en la Explotación de Petróleo y Gas - Una Contribución al Análisis de sus Causas*. GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL .
- Springer. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. (M. O. C., E. Y. Sheu, A. Hammami, & A. G. Marshall, Eds.) New York, New York, USA: Springer. doi:10.1007/0-387-68903-6

- Thanh, N., Hsieh, M., Allen, J., & Philp, P. (1998, 03). Paraffin and Asphaltene Deposition Resulting from Commingling of Oils during Pipeline Transportation and Storage. *ACS Fuel*, 213-215. Retrieved from https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/43_2_DALLAS_03-98_0213.pdf
- Torres, K., & Zuluaga, T. (2009). Biorremediación de suelos contaminados de hidrocarburos. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Obtenido de http://www.bdigital.unal.edu.co/815/1/32242005_2009.pdf
- Vázquez, B. (2009). Variación en las propiedades físicas e hidráulicas de un suelo restaurado a través de un proceso de lavado con surfactantes. En *Cap. 4* (pág. 9). Puebla, Puebla, México: Universidad de las Américas Puebla. Recuperado el 08 de 09 de 2018, de: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/vazquez_b_b/capitulo4.pdf
- Vazquez, D., & Mansoori, G. A. (2000). Analysis of Heavy Organic Deposits. *J. Petrol. Sci. & Engineering*.(26), 49-56.
- Won, K. W. (1986). Continuous Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures Fluid Phase Equilib., vol 30, pp 265-279.