

**Modelo matemático para la predicción de la precipitación de parafina aplicado al campo**

**Lisama**

**Christian Steven Herrera Vargas**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos**

**Director**

**Giovanni Morales Medina**

**PhD. en Ingeniería Química**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de ingenierías Fisicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería de Petróleos**

**Bucaramanga**

**2019**

### Agradecimientos

*Al Padre, porque sin él, nada de esto hubiese sido posible, siempre junto a mí orientándome. A mi abuela por su apoyo y amor incondicional durante este duro proceso, por permanecer junto a mí en cada una de las etapas de mi vida. A mi madre, por no solo darme la vida, sino por pelear conmigo para que siempre fuera una mejor persona que el día anterior. A mi familia, especialmente a todos los que me ayudaron cuando más lo necesite. A mi tío Henry, por ser ese modelo a seguir dándome consejos y regaños, así él no lo supiera siempre fue en el mejor momento. A mis hermanos Andrea y Camilo por los consejos y el apoyo durante todos los momentos de mi carrera. A Diego, Felipe y Pedro José por ser buenos amigos y estar ahí en los momentos difíciles. A Sarita porque su inocencia me llena de energía para seguir adelante. A Dayanna porque jamás tendré palabras para agradecer lo mucho que me ha ayudado en este camino, siempre la mejor. Al profesor Giovanni, porque apareció en el momento justo y me ayudo a finalizar mi proyecto, siempre con una sonrisa y buena disposición. A mis primos Edwar y Amparo junto con mi tío Libardo, Olguita y Carito que son muestra viviente que la familia esta para apoyarse.*

*Christian Herrera*

## Contenido

|                                                  | <b>Pág.</b> |
|--------------------------------------------------|-------------|
| Introducción .....                               | 14          |
| 1. Objetivos .....                               | 15          |
| 1.1 Objetivo General .....                       | 15          |
| 1.2 Objetivos Específicos.....                   | 15          |
| 2. Marco Teórico.....                            | 16          |
| 2.1 Depósitos orgánicos .....                    | 16          |
| 2.2 Caracterización de las parafinas.....        | 16          |
| 2.2.1 Ceras macro-cristalinas.....               | 17          |
| 2.2.2 Ceras micro-cristalinas.....               | 17          |
| 2.3 Precipitación y deposición de parafinas..... | 18          |
| 2.4 Propiedades de las parafinas .....           | 20          |
| 2.4.1 Punto de fusión. ....                      | 20          |
| 2.4.2 Punto de nube.....                         | 20          |
| 2.4.3 Punto de fluidez. ....                     | 20          |
| 2.4.4 Comportamiento Reológico. ....             | 21          |
| 2.4.5 Punto de Gel.....                          | 21          |
| 2.4.6 Punto de cristalización. ....              | 21          |
| 2.5 Problemas por deposición.....                | 22          |

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 2.6 Modelos termodinámicos.....                               | 23 |
| 2.6.1 Modelo de fase sólida. ....                             | 24 |
| 2.6.2 Modelo sólido puro ideal. ....                          | 26 |
| 2.6.3 Modelo multi-sólido.....                                | 26 |
| 2.6.4 Calculo de WAT. ....                                    | 29 |
| 2.6.5 Estado del arte.....                                    | 30 |
| 2.6.6 Principios termodinámicos.....                          | 36 |
| 2.7 Generalidades bloque Lisama .....                         | 40 |
| 2.7.1 Esquema estructural campo Lisama (Orejuela, 2010). .... | 43 |
| 2.7.1.1 Falla salina. ....                                    | 43 |
| 2.7.1.2 Falla peña de oro. ....                               | 43 |
| 2.7.1.3 Falla satélite. ....                                  | 44 |
| 2.7.2 Caracterización campo Lisama. ....                      | 44 |
| 2.7.2.1 Gravedad API.....                                     | 45 |
| 2.7.2.2 Salinidad del agua de formación.....                  | 46 |
| 2.7.2.3 Punto de nube y de ebullición. ....                   | 46 |
| 2.7.2.4 Contenido de parafinas en el campo Lisama. ....       | 46 |
| 2.7.2.5 Antecedentes de tratamiento. ....                     | 47 |
| 3. Metodología .....                                          | 48 |
| 4. Análisis de resultados .....                               | 50 |
| 4.1 Planteamiento del modelo termodinámico.....               | 50 |
| 4.1.1 Consideraciones del modelo. ....                        | 51 |
| 4.1.2 Propiedades de Fusión. ....                             | 52 |

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 4.1.3 Ecuaciones de balance de masa. ....              | 53 |
| 4.2 Solución del modelo matemático.....                | 55 |
| 4.3 Código en Matlab.....                              | 57 |
| 4.4 Validación del código desarrollado en Matlab ..... | 60 |
| 4.4.1 Resultados con el crudo sintético.....           | 61 |
| 4.4.2 Resultados con el Crudo 10 y Mezcla C. ....      | 63 |
| 4.4.3 Resultados con el Campo Lisama. ....             | 67 |
| 5. Conclusiones.....                                   | 74 |
| 6. Recomendaciones .....                               | 75 |
| Referencias Bibliográficas .....                       | 78 |
| Apéndices.....                                         | 84 |

## Lista de Figuras

|                                                                      | <b>Pág.</b> |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| Figura 1. Representación cristalina de las parafinas. ....           | 18          |
| Figura 2. Propiedades de las parafinas del campo Lisama. ....        | 21          |
| Figura 3. Deposición de parafina. ....                               | 23          |
| Figura 4. Modelo solución sólida.....                                | 25          |
| Figura 5. Modelo multi-sólido. ....                                  | 27          |
| Figura 6. Porcentaje de precipitado de parafina vs temperatura. .... | 28          |
| Figura 7. Comportamiento de la precipitación de parafina.....        | 30          |
| Figura 8. Diagrama de fases.....                                     | 37          |
| Figura 9. Ubicación campo Lisama. ....                               | 42          |
| Figura 10. Esquema estructural campo Lisama. ....                    | 44          |
| Figura 11. Distribución API.....                                     | 45          |
| Figura 12. Diagrama de flujo. ....                                   | 59          |
| Figura 13. % Parafina vs temperatura a 1 bar. ....                   | 65          |
| Figura 14. % Parafina vs temperatura.....                            | 67          |
| Figura 15. % Parafina vs Temperatura variando la presión.....        | 69          |
| Figura 16. Grafico 3D % parafina, temperatura vs presión. ....       | 70          |
| Figura 17. Comportamiento del WAT vs Presión (5-100 bar). ....       | 71          |
| Figura 18 Comportamiento del WAT vs presión (100-600 bar).....       | 72          |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| Figura 19. % parafinas vs temperatura. ....              | 73 |
| Figura 20. Componentes precipitados vs temperatura. .... | 73 |

# Lista de Tablas

|                                                                                      | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabla 1 Comparación de modelos.....                                                  | 29   |
| Tabla 2 Caracterización del crudo .....                                              | 46   |
| Tabla 3 Analisis SARA.....                                                           | 47   |
| Tabla 4. Crudos empleados para validar el modelo.....                                | 60   |
| Tabla 5 Composición y propiedades de la ecuación de estado del crudo sintético. .... | 62   |
| Tabla 6. Resultados crudo sintético. ....                                            | 63   |
| Tabla 7. Composición y propiedades de la ecuación de estado crudo 10.....            | 64   |
| Tabla 8. Composición y propiedades de la ecuación de estado de mezcla C. ....        | 66   |
| Tabla 9. Composición y propiedades de estado crudo Lisama. ....                      | 68   |
| Tabla 10 Nomenclatura.....                                                           | 76   |

## Lista de Apéndices

|                                                                                             | <b>Pág.</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Apéndice A .Calculo de los parámetros para las sustancias puras. ....                       | 84          |
| Apéndice B. Ecuaciones para el cálculo de las propiedades críticas y factor acéntrico ..... | 85          |
| Apéndice C. Diagramas de flujo.....                                                         | 86          |
| Apéndice D Modelo en matlab .....                                                           | 94          |

## Resumen

**TITULO** Modelo matemático para la predicción de la precipitación de parafina aplicado al campo Lisama\*

**AUTOR** CHRISTIAN STEVEN HERRERA VARGAS\*\*

**PALARAS CLAVE** Precipitación de parafina, Modelo termodinámico, Modelo multisólido, WAT, campo Lisama.

Un modelo matemático para la predicción de parafina en condiciones de pozo fue desarrollado y codificado en la herramienta MATLAB. El modelo fue adaptado del modelo multisólido propuesto por Lira-Galeana y Firoozabadi, considerando gas en solución y empleando la ecuación de Peng-Robinson para describir el comportamiento de la fase líquida. Asimismo, el modelo consideró las correlaciones para el cálculo de las propiedades críticas y propiedades de fusión, así como el balance de masa por medio de un proceso iterativo para la obtención de los valores de precipitación de parafinas. El código en MATLAB fue validado con resultados de parafina precipitada en campos reportados en la literatura abierta. En dos de los crudos validados, el desempeño del modelo fue apropiado, prediciendo una temperatura de precipitación de la parafina (WAT) ligeramente por encima del valor de literatura; este es un desempeño adecuado, dado la carencia de la fase gaseosa. Para las condiciones de baja presión, el valor de WAT predicho, el error del código fue mayor. Por otra parte, el código reporta valores de comportamiento inverso en los cálculos del WAT al variar la presión, el cual, puede ser solucionado con la inclusión de la fase vapor, el ajuste de datos de entrada y las correlaciones empleadas en el desarrollo del modelo. Los resultados mostraron que el modelo puede ser aplicado para la predicción de la deposición de parafina para el crudo del campo Lisama a las condiciones de cabeza de pozo.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías Fisicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos Director Giovanni Morales Medina PhD. en Ingeniería Química

### Abstract

**Title:** Mathematic model for the prediction of wax precipitation apply to Lisama's field. \*

**Author:** CHRISTIAN STEVEN HERRERA VARGAS\*\*

**KEY WORDS:** WAX precipitation, Thermodynamic model, multi-solid model, WAT.

The objective of this work was to develop a mathematic model for wax precipitation applied to conditions of pressure and temperature in the well head of Lisama's field. The different thermodynamic models were analyzed and the multi-solid model proposed by Lira-Galeana and Firoozabadi was selected for the predictions. The Peng-Robinson equation was employed describing the liquid phase with the needed correlations for the critic and fusion properties calculations. Mass balance equation was solved by an using an iterative process and implementing it numerically in Matlab language programming. The model was validate with wax precipitation experimental results reported in open literature and subsequently the model was apply to the Lisama's oil field for percentages of wax precipitations to different pressure conditions. In two oils in the validation the WAT was overestimate and the wax precipitation values to low pressures were far to the experimental values. On the other hand, high pressure condition favored predictions of WAT. WAT tendency was found to be different to the expected one according to pressure variations; modification of the model by inclusion of gas phase might correct this tendency. Despite this tendency, the proposed model could be applied for analyzing wax precipitation phenomenon at Lizama's field head conditions.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías Fisicoquímicas Escuela de Ingenieria de Petroleos Director Giovanni Morales Medina PhD.  
en Ingeniería Química

## Introducción

La deposición de parafinas genera desafíos en la industria de los hidrocarburos, ya que se puede presentar en cualquier punto desde el yacimiento hasta las facilidades de producción, generando pérdidas económicas elevadas. Los costos diarios asociados con la salida por taponamiento de un pozo de Ecopetrol con 100 bpd de producción, corresponden a \$3000 usd por ventas y \$1000 usd por puesta en servicio; es decir, un taponamiento por parafinas puede provocar una diferida de \$4000 usd diarios (Tami-Rueda, 2019). Además, la importancia de que la parafina llegue a las facilidades de superficie, radica en que de la misma se generan diversos subproductos importantes para la vida diaria. Los depósitos de parafina se forman por tres etapas en el momento en que se ponen en contacto con superficies frías: La formación del núcleo del cristal de parafina, aumento del tamaño del cristal de parafina y finalmente unión y deposición en las paredes y equipos de producción (Zhang *et al.*, 2014; Heredia *et al.*, 2018).

El campo Lisama generalmente presenta deposición de parafina de 17,4% en cabeza de pozo, conduciendo a la aplicación del tratamiento de aceite caliente para mantener la parafina diluida. La predicción de las condiciones operacionales que propician la precipitación de parafina en este campo corresponde al tópico central del presente trabajo de investigación. El modelo multisólido basado en la ecuación de Peng-Robinson fue codificado en Matlab para la predicción de la cantidad de parafinas aplicado al campo Lisama indicando el porcentaje de parafina que se depositará bajo condiciones de temperatura específicas.

## **1. Objetivos**

Los objetivos planteados en este proyecto de grado son los siguientes

### **1.1 Objetivo General**

Desarrollar un modelo matemático para la predicción de la precipitación de parafina aplicado a las condiciones de cabeza de pozo del campo Lisama.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Analizar los diferentes modelos y variables que contribuyen a la precipitación y deposición de parafinas.
- Codificar en la herramienta computacional Matlab un modelo matemático de predicción de la precipitación de parafinas, basado en el modelo elegido y en la ecuación de estado Peng-Robinson.
- Verificar el modelo desarrollado en la herramienta Matlab con casos de estudio reportados en la literatura abierta.
- Aplicar el modelo desarrollado en la definición de los rangos operacionales en cabeza de pozo del campo Lisama que conducen a la formación de precipitados.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Depósitos orgánicos

Los depósitos orgánicos son deposiciones de los componentes más pesados del crudo, que pueden aparecer y causar daños durante la perforación y producción, en la formación, tubería o facilidades de superficie, formados generalmente por parafinas y asfáltenos. Los procesos de precipitación y deposición de estas moléculas son variados, pero en general se da por la alteración en el balance termodinámico natural del crudo. Usualmente, la caracterización de un crudo se realiza por medio del análisis SARA -Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) y Asfáltenos (A)-, el cual se basa en la separación por medio de extracción líquido-líquido.

### 2.2 Caracterización de las parafinas

Las parafinas son productos derivados del petróleo; también conocidos como alcanos, las parafinas precipitan bajo diferentes condiciones, ya sea en el yacimiento o durante las diferentes cadenas de producción. Están caracterizadas por tener átomos de carbono desde C16 hasta C60; entre 16 y 25 átomos las parafinas se denominan ceras blandas y si contiene entre 26 a 60, o más, se denominan ceras duras (Amaya *et al.*, 2012). Las parafinas son moléculas no polares y de naturaleza cristalina, tienden a cristalizar y precipitar del crudo por debajo de su punto de cristalización (Manejo de petróleo y gas en superficie. , 2014). Generalmente, las deposiciones de parafina están

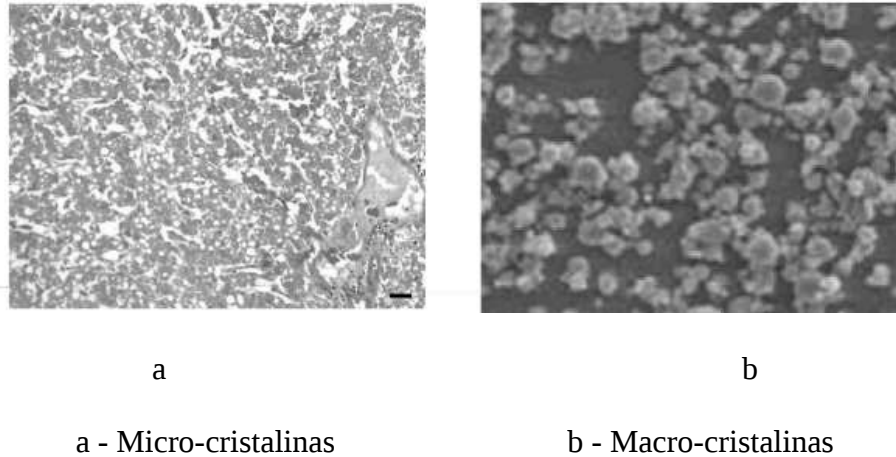
acompañadas de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en algunas ocasiones agua (Hernández & Garcia, 2010).

Las parafinas se clasifican en dos grupos de acuerdo a su estructura molecular y número de carbonos que contengan. Las ceras parafínicas o ceras macro-cristalinas y las ceras micro-cristalinas, las cuales presentan diferentes tipos de daños a la formación en su deposición por el tamaño de sus cristales.

**2.2.1 Ceras macro-cristalinas.** Son compuestos sólidos constituidos por hidrocarburos de un alto peso molecular, alcanos saturados en su mayoría. Están comprendidas por parafinas que contienen de 18 a 30 carbonos en cadena lineal, formando una estructura molecular llamada macro-cristales, los cuales al cristalizar forman grandes depósitos de cera que causan problemas irreversibles en yacimiento y en las líneas de producción, generando un aumento de la viscosidad por la acumulación de parafina causando taponamiento en los poros del yacimiento, los cañonamientos en la cara del pozo o en puntos determinados del sistema de producción (Candelo & Carvajal, 2010). Son insolubles en agua y alcohol, solubles en gran cantidad de disolventes orgánicos, miscibles en ceras y grasas a elevadas temperaturas, presentan un color que va de blanco a ligeramente amarillento y no tienen olor.

**2.2.2 Ceras micro-cristalinas.** Contienen parafinas de 30 a 60 carbonos, con pesos moleculares entre 450 y 800 uma. Son compuestos de cadenas lineales con ramificaciones y grupos cíclicos a lo largo de una cadena principal. Están compuestos por cristales pequeños e irregulares, por lo que a diferencia de las ceras macro-cristalinas en que las primeras no tienden a hacer grupos, por lo que permanecerán dispersas sin aglomerarse. Estas ceras pueden causar reducción en la

permeabilidad si precipitan en el yacimiento, ya que tienden a adherirse en la superficie de los granos de la roca (Candelo & Carvajal, 2010). El conocimiento del tipo de cera que presenta un crudo indica los cuidados que se deben tomar para evitar y mitigar precipitaciones, además que conduce a la selección del tratamiento adecuado una vez comience la cristalización de las mismas.



*Figura 1.* Representación cristalina de las parafinas. Tomado de Petrobras. Espaço conhecer  
Recuperado de  
[http://www.hotsitespetrobras.com.br/espacoconhecer//esp/images/img\\_Prod\\_12.jpg](http://www.hotsitespetrobras.com.br/espacoconhecer//esp/images/img_Prod_12.jpg).

### 2.3 Precipitación y deposición de parafinas

La precipitación y deposición de ceras son dos términos que hacen referencia a diferentes fenómenos. En condiciones de yacimiento, la parafina se encuentra disuelta en el crudo y puede iniciar su precipitación bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, cuando la temperatura disminuye a valores por debajo de la WAT (temperatura a la que aparece la cera, *wax appearance temperature*), comienza el proceso de precipitación, con lo cual aparecen cristales de parafinas esparcidos en el crudo; esta aparición no conlleva al fenómeno de la deposición de parafinas (Venkatesan *et al.*,

2018). La deposición de la parafina se produce al formarse una capa de los cristales de parafina que se aglomeran, ya que dependiendo del tamaño de estos cristales pueden viajar dispersos en el crudo o depositar (Amaya *et al.*, 2012).

Otro factor que influye directamente en la precipitación de parafinas corresponde a la presión. Al iniciar la producción del pozo, inmediatamente se genera un gradiente de presión entre el yacimiento y la cabeza de pozo, haciendo que este fluya. Lo anterior sumado a la reducción en la temperatura, se genera una liberación de livianos dando como resultado precipitación de las parafinas (Amaya *et al.*, 2012). Al reducirse la cantidad de livianos del mismo, inmediatamente se reduce la capacidad de sostenimiento en solución del crudo hacia la parafina (Reistle, 1935). Un factor importante a tener en cuenta es que la deposición de las parafinas decrece con el aumento de la fracción pesada y contenido de asfáltenos, porque funcionan como depresores y modificadores naturales de los cristales de parafina (Sanjay *et al.*, 1995). Los asfáltenos en estado coloidal evitan la cristalización de la parafina en la solución, con poca afinidad para adherirse y un pobre crecimiento del cristal, por lo que crudos con un alto contenido de asfáltenos y a su vez alto contenido de parafina generalmente no presentan deposición de la misma (Lira-Galeana & Foroozabadi, 1996).

Por su parte, el peso molecular influye directamente sobre el punto de cristalización de la parafina disminuyéndolo y retardando la precipitación cuando el peso molecular de la solución disminuye. Por otro lado, si el peso molecular de la parafina aumenta, disminuye la solubilidad de los solventes incrementando el punto de fusión de la parafina. Por lo tanto el peso molecular influye directamente el punto de fusión y de cristalización de la misma (Chavarria & Niño, 2010).

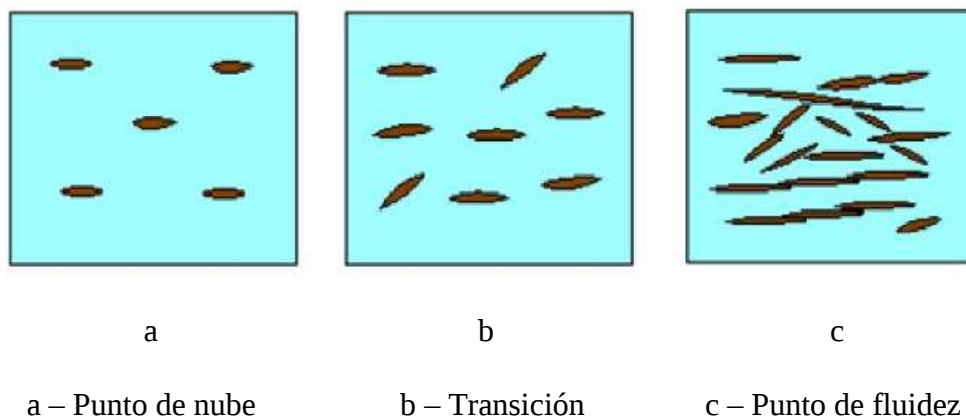
## 2.4 Propiedades de las parafinas

Para escoger un método de tratamiento de parafina se deben tener en cuenta propiedades dependientes de la temperatura de saturación y la tasa de enfriamiento del crudo que influencia directamente el tamaño y la forma del cristal de parafina (Rodríguez & Castañeda, 2001).

**2.4.1 Punto de fusión.** Es definido como la temperatura en la que un sólido se funde, deja de ser sólido y se convierte en líquido. El punto de fusión para una mezcla de componentes es ligeramente diferente a su punto de cristalización, razón por la que este último es empleado para caracterización de las parafinas (Chavarría & Niño, 2010). El punto de fusión puede ser implementado para definir la temperatura a la cual debe ser calentada la tubería o las facilidades para remover depósitos de parafina (Candelo & Carvajal, 2010).

**2.4.2 Punto de nube.** Es la temperatura a la cual se comienzan a formar los primeros cristales de parafinas en el crudo a presión atmosférica (Figura 2). Esta depende de la temperatura de saturación de sus componentes y tasa de enfriamiento del crudo (Ochoa & López, 2011). Es uno de los parámetros más importantes para evaluar el potencial de deposición de parafina.

**2.4.3 Punto de fluidez.** Es la mínima temperatura a la cual un fluido sigue siendo líquido o la temperatura a la cual el fluido deja de fluir debido a que las fracciones líquidas quedan atrapadas en la red cristalina de parafina (Figura 2) (Cordero & Hernández, 2018). En el crudo, el punto de fluidez indica la capacidad del cristal de parafina para desarrollar una red lo suficientemente grande y fuerte para retener el movimiento del crudo (Candelo & Carvajal, 2010).



*Figura 2.* Propiedades de las parafinas del campo Lisama. Tomado de: Candelo, A. y Carvajal, B. (2010). Estudio comparativo de los métodos de control de parafinas para aplicación en el campo colorado.

**2.4.4 Comportamiento Reológico.** El comportamiento Reológico representa las características de deformación y de flujo tanto de líquidos como de sólidos, su comportamiento a partir de la temperatura, gradiente de velocidad de deformación, el esfuerzo de corte y la viscosidad, siendo este último un parámetro fundamental en la reología de un fluido (Morales & Rodríguez, 2012).

**2.4.5 Punto de Gel** Es definido como la temperatura de formación de la red cristalina de parafina, la cual se da al momento de tener el fluido en reposo y enfriarlo por debajo del punto de fluidez (Chavarría & Sandoval, 2010).

**2.4.6 Punto de cristalización.** Es la temperatura a la cual se empiezan a formar los cristales de parafina en el crudo con gas en solución o crudo vivo (León, 2013). Es una propiedad termodinámica dependiente de la presión, temperatura y composición del crudo.

## 2.5 Problemas por deposición

Los problemas generados por la deposición de parafina se pueden presentar en yacimiento o en las líneas de producción. Estos problemas generan anualmente millones de dólares en pérdidas, ya que dependiendo del problema se puede llegar incluso a parar el pozo para el tratamiento (Ariza *et al.*, 2007). La precipitación de parafinas en la cara de la formación tiende a afectar la permeabilidad, lo que incide directamente en la producción, llevando incluso al taponamiento de las perforaciones realizadas.

Si se tiene un yacimiento en condiciones cercanas a su punto de nube y se realizan tratamientos como acidificación o inyecciones de agua fría que disminuyan la temperatura de la formación, este enfriamiento puede generar un problema irreversible de deposición y daño de la formación (Candelo & Carvajal, 2010; Chavarría & Niño, 2010) la disminución en la producción serán consecuencia del aumento en la permeabilidad y la viscosidad de los fluidos.

En producción, existen dos tipos de problemas derivados de la precipitación de parafinas; estos problemas se diferencian por el lugar en que se presentan. El primer lugar es en pozo, causando reducción en el diámetro efectivo de la tubería (Figura 3), aumentando la presión y provocando daños en el cabezal y equipos de subsuelo; esto obliga a detener la producción para remover los tapones. La precipitación en pozo ocurre por disminución en la presión y en la temperatura (Nwankwo *et al.*, 2018).

El segundo sitio con problemas por depósitos de parafinas corresponde a los equipos y líneas de las facilidades de producción. En estos, la parafina impide la purificación de la mezcla agua-aceite en los separadores; asimismo, la parafina se deposita en el fondo de los tanques de almacenamiento, lo que puede incrementar el precio del crudo por el tratamiento.



*Figura 3. Deposición de parafina. Tomado de: Andrzej, A. et al. (2001). Emergence of flow assurance as a technical discipline specific to deepwater: Technical challenges and integration into subsea systems engineering.*

## **2.6 Modelos termodinámicos**

Los modelos termodinámicos han sido de gran ayuda en la predicción de la precipitación y deposición de parafina para la industria petrolera. En general, los diferentes modelos están en función de las propiedades fisicoquímicas, como temperatura de fusión, entalpías de fusión y de transición solido-solido, pesos moleculares, composiciones, capacidades caloríficas, fugacidades, coeficientes de actividad, volúmenes molares y densidades; además, si se está representando el modelo termodinámico con el coeficiente de fugacidad se necesitan conocer también las propiedades críticas del fluido (Ariza *et al.*, 2007; Priscila *et al.*, 2018).

La diferencia entre los modelos propuestos para la precipitación de parafinas radica en como definen la no idealidad de las fases; si se tiene un crudo muerto (baja presión), se puede tomar el líquido como ideal. Por otro lado, si tenemos un crudo con gas en solución (alta presión), se describe la fase líquida mediante una ecuación de estado (Ariza *et al*, 2007). En la actualidad no existe una ecuación de estado que pueda describir el comportamiento volumétrico de la fase sólida; sin embargo, se puede relacionar el potencial químico que tiene la fase sólida con el potencial químico de la fase líquida (Acevedo, 2010). Por otro lado la fase sólida es definida generalmente teniendo en cuenta dos enfoques principales: el primero de ellos es asumiendo que el sólido precipitado es una solución sólida ideal, mientras que el segundo asume que la fase sólida corresponde a una solución de componentes puros independientes o pseudocomponentes.

**2.6.1 Modelo de fase sólida.** El modelo de fase sólida considera cada una de las fases como una única solución, en donde los depósitos de la fase sólida forman una sustancia homogénea (Figura 4), además supone que la fugacidad de cualquier componente a temperatura y presión constante es proporcional a su forma medible de concentración, normalmente molar (Acevedo, 2010).

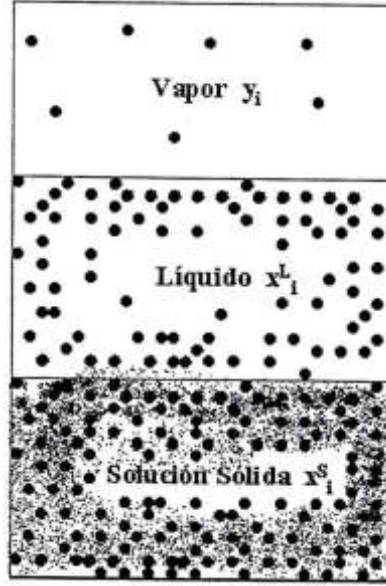


Figura 4. Modelo solución sólida. Tomado de: Lira-Galeana, C. y Firoozabadi, A. (1996). *Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures*.

El primero en desarrollarlo fue Won en 1980, quien asumió primero que la diferencia en el volumen molar entre las fases sólida y líquida era pequeña, solo de 10 por ciento (10%) y segundo que el factor de corrección de Poynting es insignificante en rango de presión bajo-moderado en comparación con la diferencia en la entalpía estándar sólido-líquido, además a esto desprecia la capacidad calorífica asumiendo que la diferencia entre las fases líquida y sólida es insignificante comparada con la diferencia en la entalpía estándar (Zhenyu *et al.*, 2015). El modelo está representado por las siguientes ecuaciones.

$$f_i^L(P, T, X^S) = f_{puro,i}^S(P, T, X^S) \quad \text{Ec. 1}$$

$$f_i^S(P, T, X^S) = x_i^S f_{puro,i}^S(P, T) \quad \text{Ec. 2}$$

En donde las fugacidades de las fases vapor y líquido son calculadas mediante una ecuación de estado o empleando un modelo de coeficientes de actividad para describirlas. Pero, se sabe que los

modelos de coeficientes de actividad no son adecuados para fluidos de yacimientos, ya que están basados en que el volumen no cambia por el mezclado (Acevedo, 2010).

**2.6.2 Modelo sólido puro ideal.** Este modelo considera un solo sólido puro y desprecia los efectos del cambio en el volumen, las capacidades caloríficas y supone la razón entre los coeficientes de actividad igual a 1 (Patiño, 2015). El primero en asumir el término fase solida ideal fue Pedersen en su modelo, pero al determinar que en la mezcla existe una fase solida ideal sobre estima el WPC lo que implica sobre estimar el valor real de parafina depositada en tubería (Zhenyu *et al.*, 2015). Este modelo está representado por la siguiente ecuación:

$$X_{io} = \exp\left(\frac{\Delta H_i^f}{R} \left(\frac{1}{T_i^f} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Ec. 3}$$

En donde la entalpia de fusión y la temperatura de fusión son calculadas mediante regresión de los datos experimentales. Un buen modelado de la no idealidad de la fase solida es esencial para la correcta predicción de los depósitos de parafina.

**2.6.3 Modelo multi-sólido.** El modelo Multisólido considera el gas y liquido como una sola fase, mientras que la fase sólida está compuesta por múltiples capas inmiscibles en donde cada fase sólida es considerada como un componente puro el cual no se mezcla con otros componentes de la fase sólida (Figura 5) (Lira-Galeana & Firoozabadi, 1996). En donde S1 es el sólido número 1 y SNs es el último sólido. La fase liquida es descrita por medio de una ecuación de estado. El modelo planteado por Lira-Galeana caracteriza una división de la fracción sin realizar subdivisiones de los pseudocomponentes (Patiño, 2015). Por otro lado si se tienen mezclas binarias normales de alcanos, se ha encontrado que durante el enfriamiento de la misma la precipitación es inestable segregando dos fases sólidas (Ariza *et al.*, 2007).

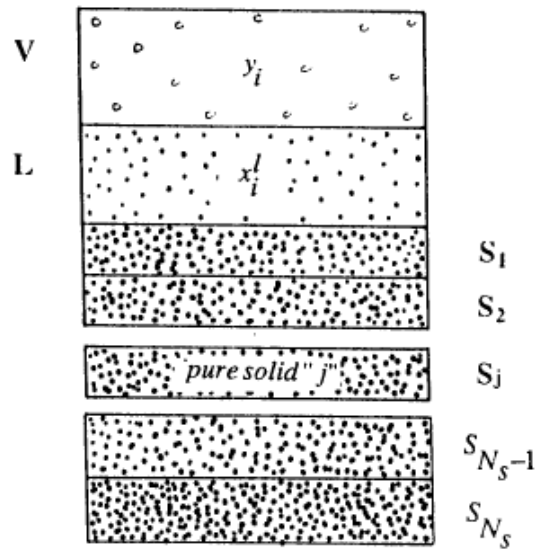


Figura 5. Modelo multi-sólido. Tomado de: Lira-Galeana, C. y Firoozabadi, A. (1996).

*Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures.*

También se pueden representar cada una de las fases por medio del porcentaje de parafina precipitada por debajo del punto de nube (Figura 6), por medio del cual, se explica como a medida que decrece la temperatura por debajo del punto de nube empieza a precipitarse las primeras capas de cera y así sucesivamente hasta el sólido  $N_s$ . Este modelo tiene cálculos y planteamientos más sencillos que los otros modelos, además que tiene un acercamiento realista a la parafina al representarla como múltiples sólidos que componen una capa sólida (Lira-Galeana & Firoozabadi, 1996).

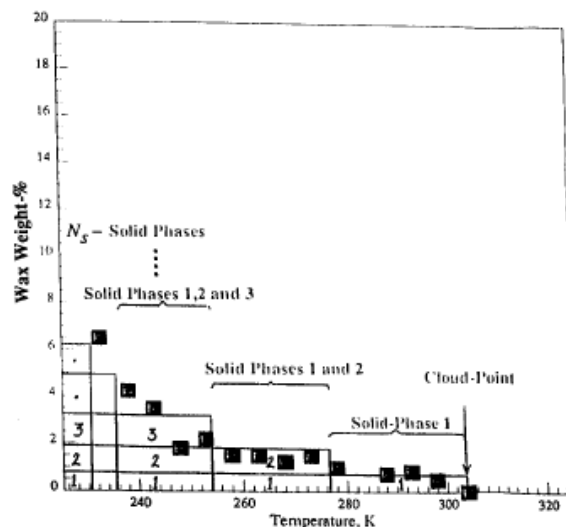


Figura 6. Porcentaje de precipitado de parafina vs temperatura. Tomado de: Lira-Galeana, C. y Firoozabadi, A. (1996). *Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures*.

Los modelos planteados por Conoco y Lira-Galeana son de los más importantes por sus planteamientos y aproximaciones. El modelo planteado por Conoco considera de manera empírica la existencia de fases sólidas múltiples, en donde al disminuir la temperatura del crudo aparecen las primeras capas de cera, si continúa el descenso de la temperatura aparecerán nuevas capas de cera con diferente composición y diferentes a las primeras, además, asume que la fase líquida solo se encuentra en equilibrio termodinámico con las fases sólidas formadas, esto indica que las primeras fases sólidas no afectan el equilibrio líquido-sólido (Zhenyu *et al.*, 2015). Por otro lado el modelo planteado por Lira-Galeana caracteriza una división de la fracción  $C_{7+}$  sin realizar subdivisiones de los pseudocomponentes (Patiño, 2015), además modela la formación de la fase multi-sólida mediante el criterio de estabilidad de fase, por lo que al tomar en consideración lo establecido hace que los cálculos para describir la fase sólida sean más sencillos.

Algunos de los criterios de comparación para la selección del modelo termodinámico están consignados en la Tabla 1. El planteamiento del modelo multisólido tiene aproximaciones más

cercanas a los datos experimentales en su descripción de la fase sólida, de acuerdo con investigaciones realizadas se demostró que para un componente binario al disminuir la temperatura se obtienen dos componentes precipitados (Ariza *et al.*, 2007). Además, el modelo multisólido incluye la capacidad calorífica y los cálculos matemáticos son más sencillos en comparación con los otros modelos.

Tabla 1

*Comparación de modelos*

|                                 | Modelo de<br>solución Solida | Modelo sólido<br>puro ideal | Modelo<br>Multisólido |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Consideración en la fase solida | 1 fase                       | 1 fase                      | Fases múltiples       |
| Capacidad calorífica            | No                           | No                          | Si                    |
| Coeficientes de actividad       | Si/No                        | Igual a 1                   | Si/No                 |
| Cambios volumétricos            | No                           | No                          | No                    |
| Cálculos matemáticos            | Complicados                  | Complicados                 | Sencillos             |

**2.6.4 Calculo de WAT.** Las ceras inician su proceso de precipitación en forma de solido con el descenso en la temperatura del crudo; esta temperatura en donde aparece la primera cantidad infinitesimal de parafina es conocida como la WAT (Figura 7). La WAT es uno de los primeros parámetros usados no solo en el diseño de tratamientos para el pozo, sino también en diseño de las facilidades de perforación costa afuera, ya que indica las posibles deposiciones de cera así como la ubicación del comienzo de la deposición (Zhenyu *et al.*, 2015). Esta temperatura puede ser estimada por medio de mediciones que involucren fenómenos ópticos, reológicos y térmicos.

La toma de datos de las precipitaciones de parafina detectan una cantidad finita de parafinas con una incertidumbre de más o menos 5 °F, por lo que es importante recurrir a los modelos termodinámicos para la toma de mejores decisiones en el punto y cantidad de precipitaciones y

deposiciones de parafina. Además, la toma de datos presenta inconvenientes como el tiempo que lleva realizar las pruebas y el costo de las mismas, así como el manejo inapropiado de las muestras y un diseño inapropiado de las condiciones del experimento. Es por estas razones que se hace importante el uso de modelos termodinámicos para la predicción de las precipitaciones, ya que si nos referimos solo a pruebas de laboratorio, podemos encontrar que con dos métodos diferentes arroja resultados diferentes, y no se puede realizar un tercer procedimiento ya que incrementaría el costo y podría reportar errores en los resultados (Zhenyu *et al.* 2015).

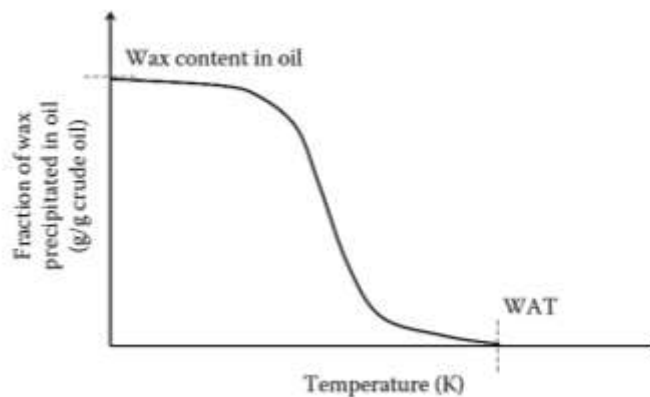


Figura 7. Comportamiento de la precipitación de parafina. Tomado de: Zhenyu Huang, Sheng Zheng, Scott Fogler, H. 2015. *Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices*.

**2.6.5 Estado del arte.** Diferentes modelos han sido desarrollados con el fin de evaluar y predecir el comportamiento de la deposición de parafina en los diferentes puntos a través de las líneas de producción. Estos modelos presentan aproximaciones a las deposiciones de parafina sin los errores y con costos menores a los asociados con los experimentos.

El primero en proponer un modelo termodinámico para predecir los límites de la fase de parafina fue Won en 1986, quien empleo la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para los cálculos del equilibrio líquido-vapor, además utiliza un enfoque modificado de la solución para realizar cálculos en el equilibrio líquido-sólido e incluyendo los coeficientes de solubilidad y componentes individuales. Para el cálculo de las temperaturas de fusión, presión y factor acéntrico emplea las correlaciones de Spencer y Daubert, Lydersen, y Lee-kesler. Posteriormente en 1989 Won por medio de la ecuación de Flory Huggings para determinar los coeficientes de actividad de la fase líquida, modifico su modelo probándolo en crudos del Mar del Norte.

Pedersen, *et al.*, en 1991 en su estudio “*Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling*” modifica el modelo de Won en relación al equilibrio líquido-sólido y lo compara con el mismo. Luego Pedersen, *et al.*, en 1995 modifica su estudio empleando el coeficiente de fugacidad incluyendo a su modelo el uso de ecuaciones cubicas de estado para definir la fase líquida.

Lira Galeana y Firoozabadi en 1996 en su estudio “*Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures*” propone un modelo termodinámico para la predicción de la deposición de parafina, usando un modelo multi-sólido y suponiendo cada fase sólida como un componente puro, además emplea la ecuación de Peng-Robinson para el cálculo de las fugacidades líquido-vapor. Finalmente valida el modelo con datos de crudos del mar del norte.

Coutinho, *et al*, en el 2000 en su estudio “*A thermodynamic model for predicting a wax formation in jet and diesel fuels*” presenta un modelo termodinámico a bajas para predecir precipitados de parafina en productos refinados, validando el modelo con diferentes combustibles en rangos de 200 a 300 kelvin (K). Este modelo describe la composición de la fase líquida y sólida, y la fracción de sólidos formados en una fluido que se encuentra parcialmente cristalizado.

Mohsen, *et al*, en el 2000 en su estudio “*Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method*” modificando un modelo multi-sólido para representar la deposición de la parafina en mezclas y comparándolo con datos experimentales y los propuestos por Lira-Galeana. Mohsen encontró que las parafinas normales son las primeras en depositarse seguidas de las isoparafinas y naftenos, además encontró que al aumentar la presión con composición constante el punto en el que aparece la parafina crece y al incrementar la concentración de livianos el mismo tiende a disminuir.

Coutinho en el 2001 en su estudio “*A thermodynamic model to predict wax formation in petroleum fluids*” propuso un modelo para la no idealidad de la fase sólida basado en una aproximación estándar para ingeniería química y de petróleos (UNIQUAC).

Heng-Joo, *et al*, en el 2001 en su estudio “*An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids*” desarrollan un modelo predictivo para el cálculo del punto de precipitación y cantidad de parafina para crudos y gases sintéticos, crudos muertos y gases condensados, el cual validan y ajustan de acuerdo a datos experimentales. Heng-Joo, *et al*, proporcionaron dos parámetros para el comportamiento de fase bajo condiciones diferentes a las de su estudio.

Chen, *et al*, en el año 2006 en su estudio “*Thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oils*” desarrollan un modelo termodinámico en función de la temperatura y la composición del crudo, también lo comparan con el modelo propuesto por Leelavanichkul y con datos experimentales, ya que los resultados de ese modelo subestiman los valores experimentales. Además, establecen nuevas correlaciones aplicables a los cálculos de la entalpía de fusión, temperatura de transición sólido-sólido y entalpía de n-alcenos.

Ghanaei, *et al*, en el 2006 en su estudio “*A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition*” comparan tres modelos que funcionan a altas presiones y desarrollan uno nuevo con el factor de corrección de poynting que permite predecir el punto de deposición de parafina y la cantidad que se deposita. Como resultado su modelo funciona para bajas y altas temperaturas.

Reza, *et al*, en el 2006 en su estudio “*A thermodynamic model for wax deposition phenomena*” presentan una modificación del modelo multi-sólido presentado por Lira-Galeana para describir la fase sólida y la ecuación de estado modificada de Peng-Robinson para describir el equilibrio liquido-vapor (Feyzi, F. *et al*. 1998). Además, modifican la ecuación presenta Won para el cálculo de las entalpias de fusión modificando su factor de corrección. Reza et al validan su modelo comparándolo con el modelo de Lira-Galeana y un modelo de solución sólida, mostrando mejor convergencia respecto a los datos experimentales.

Nazar, *et al*, en 2007 en su estudio “*A multi-solid phase thermodynamic model for predicting wax precipitation in petroleum mixtures*” Desarrolla un modelo termodinámico para predecir la deposición de parafina, suponiendo fases multi-solidas puras existentes en la deposición, mediante la ecuación de estado de Peng y Robinson para el equilibrio solido-liquido.

Chen, *et al*, en 2007 en su estudio “*Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils*” empleo la ecuación de estado modificada de SRK y el modelo UNIQUAC del coeficiente de composición de actividad local para describir la no idealidad de la cera y las fases liquido-vapor. En el 2009, Chen *et al* en su trabajo “*Uniquac model for wax solution with pour point depressant*” emplean de nuevo el modelo UNIQUAC para realizar predicciones a resultados experimentales, además, implementando nuevas correlaciones para las temperaturas de fusión y transición.

Seyyed, *et al*, en 2009 en su estudio “*An investigation on the sensitivity analysis of the parameters of proposed wax precipitation model*” Desarrollan un modelo predictivo para la cantidad de parafina, su temperatura de deposición y composición de cada fase, comparándolo con pruebas experimentales y evaluando la sensibilidad de sus parámetros.

Oyekunle, *et al*, en 2011 en su estudio “*Thermodynamic prediction of paraffin wax precipitation in crude oil pipelines*” Desarrollan un modelo con el análisis composicional del crudo para predecir el comportamiento en extremos livianos y alta presión en la deposición de la parafina. El modelo mostro que el punto de nube está fuertemente influenciado por las parafinas pesadas. Además, indican como la concentración de n-parafinas en solución con isoparafinas, naftenos y aromáticos influye en la deposición de parafina, y como la presión es tan importante a la temperatura en la deposición de la misma.

Rosendo, *et al*, en 2013 en su estudio “*An efficient method to calculate multisolid-(wax) precipitation*” Presentan un procedimiento para los cálculos en el equilibrio liquido – multi-solido a temperaturas y presiones fijas. Mostrando que este procedimiento es más simple y eficiente que el método basado en la solución global de Newton. Este método empleara bajos esfuerzos computacionales en la medida que no necesite de la solución de ecuaciones lineares o derivadas termodinámicas.

Wang, *et al*, en 2013 en su estudio “*Thermodynamics prediction of wax precipitation in black oil using regular solution model and plus fraction characterization*” Establecieron un modelo de solución regular basado en el coeficiente de actividad combinado con métodos mejorados para la caracterización de más fracciones aplicado a crudo pesado, predicciones de la temperatura de aparición de la cera y la cantidad de la misma.

Parsa, *et al*, en 2015 en su estudio “*Experimental measurements and thermodynamic modeling of wax disappearance temperatura for the binary systems  $nC_{14}H_{30} + nC_{16}H_{34}$ ,  $nC_{16}H_{34} + nC_{18}H_{38}$  y  $nC_{11}H_{24} + nC_{18}H_{38}$* ” En donde modelan la temperatura de solución de la parafina usando la teoría de una única solución para la fase solida empleando diferentes modelos de los coeficientes de actividad y las soluciones UNIQUAC y UNIFAC.

Kazmierczak, *et al.*, En 2018 en su estudio “*A comparative analysis of thermophysical properties correlations for n-paraffins to be used in wax precipitation modeling*”, realizó un análisis comparativo de alrededor 60 correlaciones de propiedades termo-fisicas usadas para modelar la precipitación de n-parafinas, con el fin de encontrar aquellas con mejores aproximaciones a la cantidad de parafina depositada empleando los métodos de solución sólido-sólido y multi-sólido. Encontrando las aproximaciones más cercanas para el cálculo de la temperatura de precipitación y cantidad de parafina depositada, además de concluir que es difícil determinar cuál es la mejor correlación para todas las situaciones establecidas. Finalmente observando los resultados que obtuvieron en su estudio, para la predicción de la deposición de parafina las aproximaciones aquellas ecuaciones con mejores resultados fueron aquellas con menores desviaciones de los datos de componentes puros experimentales, las ecuaciones de J.A.P Coutinho (2000), D.V. Nichita, *et al*, (2001) y E. Ghanaei, *et al*, (2007).

Estos son algunos de los diversos y variados modelos encontrados en las bases de datos de la literatura abierta. A partir de aquí se generan diferentes modelos termodinámicos los cuales están en función del número de términos que se evalúen y la manera en que se pueden calcular cada uno de ellos. El criterio para el equilibrio termodinámico solido-liquido es la igualdad entre las fugacidades de cada componente en sus fases, en donde el cálculo matemático puede realizarse

mediante una ecuación que relacione las propiedades termodinámicas de cada componente (Pricila *et al.*, 2018).

**2.6.6 Principios termodinámicos.** Es difícil modelar el comportamiento de la cera dentro del crudo, más cuando existe gas interactuando con el líquido y la cera en proceso de precipitación. La cera está compuesta por carbonos generalmente mayores a 15 y el crudo por el resto de componentes que quedan luego de la separación, teniendo en cuenta que a medida que la temperatura y la presión disminuyen los componentes volátiles como el metano y el etano se separan en forma de gas (Zhenyu *et al.*, 2015). Por lo tanto, al tener temperaturas y presiones elevadas el compuesto estará en fase líquida, si disminuimos solo la temperatura manteniendo presión constante los componentes volátiles no se separarán del compuesto obteniendo al final cera y crudo líquido, por otro lado, si solo descendemos la presión manteniendo la temperatura constante mantendremos el compuesto en forma líquida y gaseosa con la cera en solución o sin precipitar, finalmente, al descender la temperatura depositara la cera obteniendo los tres componentes (figura 8). Este último es el resultado final que sufre el crudo desde yacimiento hasta superficie.

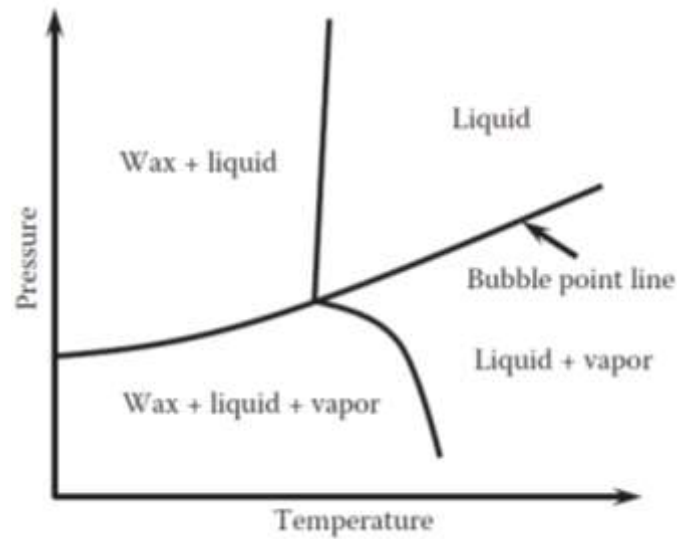


Figura 8. Diagrama de fases. Tomado de: Zhenyu Huang, Sheng Zheng, Scott Fogler, H. 2015.

Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices.

La construcción de un modelo termodinámico debe seguir con tres pasos fundamentales, el primero de ellos es la construcción de las ecuaciones, luego se simplifican y al final se resuelve el proceso iterativo. Generalmente la construcción de un modelo compuesto de gas, líquido y cera con  $N$  componentes, puede contener de una cantidad de  $3N + 3$  variables para su desarrollo, además, en algunos casos se hace importante simular el equilibrio liquido-sólido ( $2N + 2$ ), ya que los tanques de almacenamiento son deficientes en extremos ligeros por la remoción de gas flujos arriba (Zhenyu *et al.*, 2015). Las ecuaciones del modelo se pueden dividir en 3 pasos principales:

- El primer paso es la construcción de las ecuaciones de la fase de equilibrio basadas en la condición de igualdad de la fugacidad, la cual indica que al existir equilibrio termodinámico la fugacidad de alguna especie  $i$  es igual para las tres fases (vapor, líquido y sólido o cera).

$$f_i^V = f_i^L = f_{Puro,i}^S$$

Ec. 4

La fugacidad es dependiente de la temperatura, presión y composición molar de cada componente  $i$ . Para una mezcla de crudo que contenga  $N$  componentes se pueden obtener  $2N$  ecuaciones.

- El segundo paso es la construcción de las ecuaciones de balance de masa basadas en el balance de materia de cada componente  $i$  en la corriente de alimento.

$$n_i^V y^i + n_i^L x^i + n_i^S s^i = n_i^{alimento} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $y^i$ ,  $x^i$  y  $s^i$  con las fracciones molares para el vapor, líquido y sólido respectivamente, mientras  $n_i$  será la cantidad de moles de cada fase. Para una mezcla que contenga  $N$  componentes se pueden obtener  $N$  ecuaciones.

- El tercer paso es la construcción de las ecuaciones constitutivas, que la sumatoria de cada fracción igual a 1.

$$\sum_i^N y^i = 1 \quad \text{Ec. 6}$$

$$\sum_i^N x^i = 1 \quad \text{Ec. 7}$$

$$\sum_i^N s^i = 1 \quad \text{Ec. 8}$$

La fase de equilibrio vapor-líquido, es definida por muchos autores mediante una ecuación de estado (EDE). Para este trabajo se tomará la ecuación de estado de Peng-Robinson para calcular la fugacidad de la fase líquida en la mezcla, ya que esta ecuación es generalmente empleada en la industria petrolera por sus resultados. Se emplearán además los parámetros de temperaturas y presiones críticas junto con los factores acéntricos de cada componente necesarios para el desarrollo de la ecuación.

$$P = \frac{R.T}{V - b_{mezcla}} - \frac{a_{mezcla}}{V^2 + 2Vb_{mezcla} - b_{mezcla}^2} \quad \text{Ec.9}$$

Adicional a esto se emplearán las reglas convencionales de mezclado.

$$am = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad \text{Ec. 10}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad \text{Ec. 11}$$

$$bm = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad \text{Ec. 12}$$

En donde  $a_m$  y  $b_m$  son los parámetros de Peng-Robinson para mezclas y  $k_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria entre los componentes  $i$  y  $j$ , el cual fue estimado con los volúmenes críticos de cada componente de acuerdo a la expresión desarrollada por Chueh y Prausnitz.

$$k_{ij} = 1 - \left( \frac{2Vc_i^{\frac{1}{6}} Vc_j^{\frac{1}{6}}}{Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}} \right) \quad \text{Ec. 13}$$

Los parámetros  $a_i$  y  $b_i$  de cada componente son calculados de acuerdo a las formulas establecidas para cada sustancia pura. Las condiciones críticas y el factor acéntrico puede ser leído de tablas o mediante ecuaciones (Anexo A).

La ecuación de Peng-Robinson también puede ser expresada en su forma polinómica en función del factor de compresibilidad ( $Z$ ) (Riazi, 2005) (Reid, Prausnitz, & Poling, s.f), obteniéndose una ecuación de tercer grado más sencilla de resolver y escogiendo el valor más elevado para el desarrollo del modelo.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ec. 14}$$

En donde  $A$  y  $B$  están en función de la temperatura y presión de la mezcla así como de los parámetros  $a_m$  y  $b_m$ .

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad \text{Ec. 15}$$

$$B = \frac{b_m P}{R T} \quad \text{Ec. 16}$$

La fugacidad ( $f_i$ ) es una propiedad térmica auxiliar que actúa como factor correctivo de la presión y transformar una ecuación teórica ideal en una situación practica real, además indica la capacidad que tiene un componente para pasar de un estado a otro. La fugacidad del componente  $i$  en la fase liquida es calculada mediante el coeficiente de fugacidad que está en función de  $Z$  y

los parámetros A y B calculados anteriormente, estos cálculos se realizan para cada sustancia por separado en la mezcla mediante la siguiente ecuación (Reid, Prausnitz, & Poling, s.f):

$$\ln \Phi = \left( \frac{b_i}{b_m} \right) * (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} * \left( \frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) * \ln \frac{Z+B*(1+\sqrt{2})}{Z+B*(1-\sqrt{2})} \quad \text{Ec. 17}$$

En donde  $\delta_i$  y  $f$  se pueden calcular como sigue.

$$\delta_i = 2 * \sqrt{\left( \frac{a_i}{a_m} \right)} \quad \text{Ec. 18}$$

$f_i = \Phi P x_i$  , sustancia en mezcla.

$f_i = \Phi P$  , sustancia pura.

Calculando de esta manera la fugacidad para cada componente en la mezcla. Por otro lado no existe una ecuación de estado para la solución del equilibrio liquido-sólido, razón para que diferentes modelos termodinámicos fuesen desarrollados para analizar la no idealidad del equilibrio liquido-sólido y estimar los coeficientes de actividad necesarios para algunas ecuaciones. Las ecuaciones para el cálculo de la fugacidad de un componente puro se encuentran en el apéndice A.

## 2.7 Generalidades bloque Lisama

El área Lisama está ubicada en el margen oriental de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, al sur-oeste de la cuenca de Provincia y al norte de los campos de La Cira e Infantas. Está conformado de un anticlinal situado a 45 km de Barrancabermeja al noreste de la antigua concesión de Mares, limitado hacia el oeste por la falla Peña de Oro y hacia el este por la falla de La Salina (Figura 9).

El área tiene una extensión aproximada de 70 Km<sup>2</sup> y está comprendida cartográficamente dentro de las siguientes coordenadas geográficas (Gauss) (Hernández & Lozano, 2014):

N: 1'255.000 a 1'282.000

S: 1'050.000 a 1'065.000

La cuenca del Valle Medio del Magdalena corresponde a una depresión alargada ubicada entre la cordillera central y la cordillera oriental de Colombia, compuesta por un área de 34.000 Km<sup>2</sup>, La exploración de crudo ha estado orientada a las trampas estructurales en depósitos del cenozoico. La secuencia cretácica está compuesta por depósitos calcáreos y siliclásticos de origen marino a transicional, las rocas del cenozoico fueron depositadas en ambientes continentales principalmente (Beltrán, 2012).

La acumulación de hidrocarburos en el campo está relacionada con una trampa combinada de tipo estructural-estratigráfico. El potencial de estos proviene del terciario, principalmente de las formaciones colorado, que está comprendida por la zona A (parte superior de la formación) y la mugrosa, comprendida por las zonas B y C (Amaya & Oviedo, 2012).

El bloque de producción Lisama está compuesto por cuatro áreas operativas denominadas campo Lisama, campo Tesoro, campo Nutria y campo Peroles.

El mecanismo de producción generalmente es gas en solución excepto en la parte noreste del campo Lisama, en donde se combinan mecanismos como capa de gas, drenaje gravitacional, gas en solución y algún efecto de empuje por agua (Mayorga *et al.*, 2010).

La información sísmica y las correlaciones estratigráficas muestran la presencia de una silla estructural que separa el norte del campo Tesoro hacia el sur del campo Lisama. Igualmente, la estructura del campo Lisama se conecta con la del campo Tesoro.



Figura 9. Ubicación campo Lisama. Tomada de: Orejuela, P. (2010). Caracterización de la gravedad API en el campo Lisama (Cuenca valle medio del magdalena) a partir de la pirolisis RCOK-EVAL VI.

- Formación Mugrosa

Esta formación es de la edad del Oligoceno, corresponde a la parte inferior del grupo chuspas, compuesta principalmente por areniscas grises verdosas, de grano fino a medio, conglomeráticas con presencia de intercalaciones de arcillolitas, limolitas, shales y conglomerados polimícticos (Duarte & Ortiz, 2011). Sobre la formación mugrosa se reportan suelos troporthents, dystropepts, eutropepts y tropofluvents.

- Formación Colorado

Esta formación es de la edad del Oligoceno superior – Mioceno inferior, compuesta en su parte superior por arcillolitas grises de oscuras a negras, carbonosas, fosilíferas con intercalaciones de areniscas en capas delgadas (Duarte & Ortiz, 2011). Sobre la formación Colorado se desarrollan suelos dystropepts, troporthents y tropofluvents.

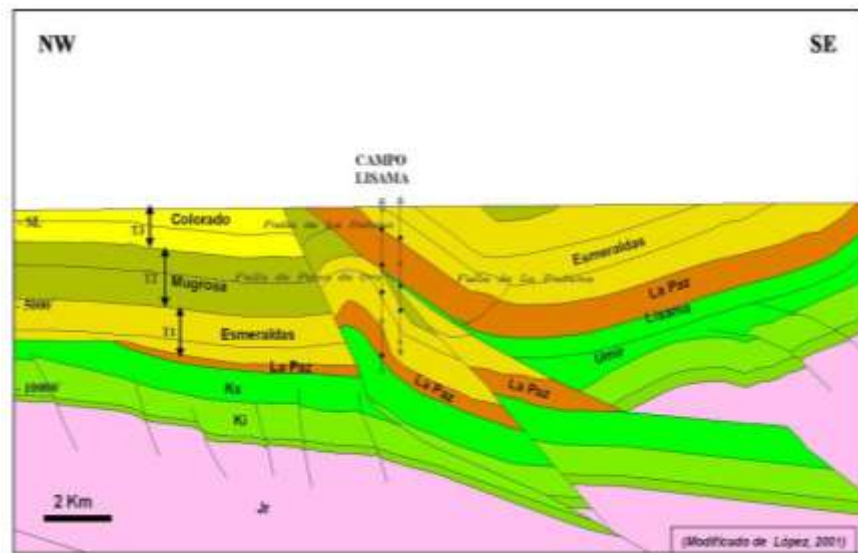
**2.7.1 Esquema estructural campo Lisama (Orejuela, 2010).** El anticlinal que conforma el campo Lisama es asimétrica, elongada, su flanco oriental está más desarrollado, con falla de tipo inverso y salto medio de entre 100 y 200 pies, el cual es atribuido a la falla satélite. Por interpretación sísmica se observó que la estructura del campo es escalonada y presenta tres zonas diferenciadas por sus buzamientos. La primera es el área norte en donde el buzamiento varía entre 80 y 60 grados, la segunda es el área central con capas buzando entre 40 y 25 grados y por último el área sur con buzamientos de hasta 10 grados.

Finalmente, el anticlinal está limitado al norte por la falla salina, que tiene una flexión al oeste en un punto medio de la estructura, al su limitado por el cabeceo propio de los estratos y al este limitado por la falla Peña de Oro, con movimiento tipo inverso y aumento en dirección norte.

**2.7.1.1 Falla salina.** Es una falla de tipo inverso con vergencia noroccidental. Tiene una longitud aproximada de 130 - 160 Km con trazo sinuoso, esta falla es el límite oriental de la cuenca del Valle medio del Magdalena (Duarte & Ortiz, 2011). Es la falla más continua del grupo cortando los estratos desde la superficie hasta una profundidad aproximada de 20.000 pies en el subsuelo (Figura 10).

**2.7.1.2 Falla Peña de Oro.** Esta falla se encuentra ubicada en el límite occidental del campo Lisama y se manifiesta como una falla inversa con vergencia hacia el oeste. Es la falla más joven dentro del conjunto, con su primer movimiento en la edad del oligoceno. Presenta dos splay en su zona norte, dividiendo la parte norte del campo, generando un salto irregular que llega a cero al finalizar la falla y un salto de 3.000 pies en el norte (Figura 10) (Orejuela, 2010).

**2.7.1.3 Falla satélite.** También conocida como falla de santa Helena. Es una falla ciega con vergencia al oeste y carácter inverso afectando capas inferiores del terciario, dando origen a una estructura anticlinal estrecha con fuerte inclinación de su flanco oriental a la altura del campo Nutria y cortando el flanco este del anticlinal Lisama al norte de la misma (Figura 10) (Gomez & Morales, 2008).



*Figura 10.* Esquema estructural campo Lisama. Tomado de: Orejuela, P. (2010). Caracterización de la gravedad API en el campo lisama (cuenca valle medio del magdalena) a partir de la pirolisis RcoK-eval VI.

**2.7.2 Caracterización campo Lisama.** Diferentes análisis en laboratorio han sido realizados con el fin de caracterizar los fluidos del campo Lisama, como lo son, la gravedad API, la salinidad del agua, punto de fluidez y de nube del petróleo entre otros.

**2.7.2.1 Gravedad API.** La gravedad API es una propiedad del crudo usado en la determinación de la calidad del mismo, a mayor API crudos más livianos por ende mayor valor comercial, la figura muestra la distribución de la gravedad API en el campo Lisama. Orejuela en el 2010 evaluó 18 muestras de crudo de diferentes campos de la cuenca del valle medio de la magdalena, 119 muestras de rípios y 49 muestras de corazones del campo Lisama para determinar su gravedad API. En donde determina que el API promedio para el campo Lisama es de 32,8 para los livianos y 28,5 para los crudos medios.

Gonzáles y Romero en el 2011, indican que el crudo parafínico del campo Lisama oscila entre 20 y 34 °API (Figura 11), esto dependiendo de la zona que se esté evaluando (González & Romero, 2011).

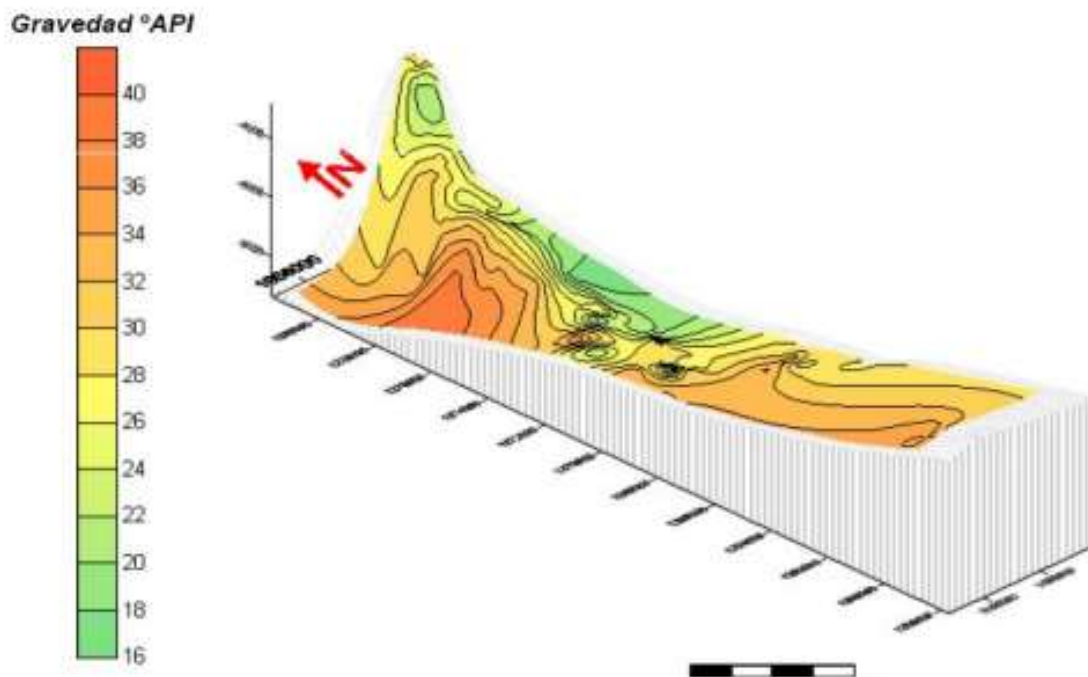


Figura 11. Distribución API. Tomado de: Orejuela, P. (2010). Caracterización de la gravedad API en el campo lisama (cuenca valle medio del magdalena) a partir de la pirolisis Rcok-eval VI.

**2.7.2.2 Salinidad del agua de formación.** En la formación la mugrosa el contenido promedio es de 7000 ppm de NaCl a 83 °F, exceptuando el sector localizado en la parte sur del campo en donde se tienen valores superiores a 30.000 ppm de NaCl a 83 °F, que además coincide con un bajón estructural del yacimiento (Amaya & Oviedo, 2012).

**2.7.2.3 Punto de nube y de ebullición.** El crudo del campo Lisama presente un punto de fluidez del mismo de 64,4 °F, es decir que su punto de fluidez sin deshidratar y deshidratado es igual. Por otro lado la misma muestra de crudo contiene un valor de punto de ebullición inicial de 271,22 °F (Morales & Rodríguez, 2012). Estos valores serán considerados para este trabajo.

Los datos de caracterización del crudo junto con el análisis SARA para el desarrollo de este trabajo estarán descritos en la siguiente tabla.

Tabla 2

*Caracterización del crudo*

| PROPIEDAD           | Valor          | Unidades    |
|---------------------|----------------|-------------|
| API                 | 24 – 34        | °API a 60°F |
| Salinidad           | 7.000 – 30.000 | ppm         |
| Punto de fluidez    | 64,4           | °F          |
| Punto de ebullición | 271,22         | °F          |
| Bsw                 | 26             | %           |

Adaptado de: Morales, D. y Rodríguez, L. (2012)

**2.7.2.4 Contenido de parafinas en el campo Lisama.** Se ha encontrado que la formación la mugrosa, en las zonas B y C tiene problemas significativos de precipitación de parafinas, con mecanismo de empuje de gas en solución, capa de gas y drenaje gravitacional.

Evidencias del contenido de parafina en el crudo del campo Lisama han sido datados en la literatura, encontrando taponamientos en líneas de producción, dentro del pozo cuando se realizan procesos de inyección de agua caliente, taponamientos en bombas de subsuelo, que generalmente se encuentran a profundidades entre 7000 y 8000 pies, además de que de encontrarse casos en donde se reduce la producción por daño a la formación causado por partículas de parafina depositadas en el yacimiento (Orejuela, 2010).

De acuerdo con un estudio de cromatografía realizado sobre un crudo del campo Lisama, en donde se realizó una prueba de destilación simulada, se encontró que en una deposición de parafina el grupo de carbonos con mayor presencia son aquellos del C15 al C20, con un porcentaje de 17,4% (Morales & Rodríguez, 2012).

La Tabla 3 muestra el análisis SARA realizado a un crudo del campo Lisama, en él se muestra que el contenido de saturados es de 51,28 %, el de aromáticos 26,98%, el de resinas 10,83% y el de asfáltenos de 1,11%.

Tabla 3

*Analisis SARA*

|              | Saturados | Aromáticos | Resinas | Asfáltenos |
|--------------|-----------|------------|---------|------------|
| Crudo Lisama | 51,28     | 26,98      | 10,83   | 1,11       |

Adaptado de: Morales, D. y Rodríguez, L. (2012)

**2.7.2.5 Antecedentes de tratamiento.** En el 2004 el instituto colombiano de petróleo (ICP), realizó un estudio sobre mecanismos de precipitación de parafinas y evaluación de métodos para controlar las parafinas, encontrando que en el campo antes de realizar un tratamiento con aceite

caliente, el pozo requería de limpieza de las paredes de la tubería de 1-2 veces y posterior al tratamiento permaneció 7 meses sin presentar inconveniente (Amaya & Oviedo, 2012).

En el 2009, Niño, A. en su tesis de grado realiza una evaluación de un fluido de fracturamiento para los campos Nutria y Tesoro, determinando afinidad con los fluidos de la formación, mostrando viabilidad en el fracturamiento para mejora del flujo de crudo (Niño, 2009).

En el pozo Lisama XX, se presenta un problema de deposición de parafinas en cabeza de pozo que refleja una reducción en la producción del mismo, el cual hasta el 2012 presentó inyección de aceite caliente como método de remediación (Morales & Rodríguez, 2012). Morales y Rodríguez en su tesis de grado “Diseño de un esquema para el aseguramiento de flujo de un crudo parafínico con alto punto de fluidez, aplicado al crudo Lisama” aplican campos magnéticos a un crudo del campo Lisama, observando una reducción en el punto de fluidez reflejada directamente en la precipitación y deposición de la parafina, además, encontrando que el tratamiento puede deshidratar el crudo y que la temperatura de nube debe ser menor que la temperatura de tratamiento para que la aplicación con campos magnéticos obtenga los resultados esperados.

### **3. Metodología**

El desarrollo de la metodología se realizó de acuerdo a lo siguiente

1. La información necesaria se recopiló de bases de datos y literatura abierta con los trabajos que contenían toda la información relacionada con precipitados de parafina, modelos empleados en la predicción junto con las variables y ecuaciones involucradas en su desarrollo.

2. Los diferentes modelos termodinámicos identificados en la evidencia científica se compararon, evaluando las variables de entrada, sencillez, tamaño de las ecuaciones, variaciones, suposiciones de los modelos y métodos de solución de los mismos.
3. Se seleccionó el modelo termodinámico multi sólido planteado por Lira Galeana con gas en solución, con el fin de comparar su aplicabilidad y generar un precedente de la adaptabilidad del modelo en cabeza de pozo.
4. Para la ecuación de Peng-Robinson se establecieron las ecuaciones para un componente en una mezcla de crudo y para un componente en estado puro, junto con las variables involucradas en la solución.
5. Se propuso un diagrama de flujo explicando el paso a paso del modelo final codificado en la herramienta Matlab con los datos de entrada y salida del modelo. El diagrama de flujo muestra las subrutinas del modelo y posteriormente las explica.
6. Fueron codificadas 10 subrutinas del modelo en lenguaje Matlab, que solicitan los datos de entrada al modelo como la presión, temperatura y número de componentes contenidos en el crudo, además dejó abierta la posibilidad de incluir algunas propiedades por medio de tablas. Por otro lado el modelo muestra como datos de salida el número de componentes precipitados y por medio de las matrices se pueden leer los datos de parafina depositada y la cantidad de líquido total como LM.
7. Se seleccionaron 3 casos de estudio reportados en la literatura para validar el modelo. El primero de ellos trabajando a altas presiones y los otros dos con datos a presión ambiente con el fin de validar la flexibilidad del modelo.
8. El modelo fue depurado con cada uno de los casos de estudio seleccionados. Se analizaron los porcentajes de parafina precipitada en función de la temperatura y presión de operación.

9. Las predicciones resultantes de la ejecución del modelo planteado en esta investigación fueron cotejados con los datos reportados en los casos de estudio tomados de la literatura abierta.
10. Se seleccionaron los datos de entrada requeridos para el modelamiento del crudo del campo Lisama, con datos de la literatura abierta, escogiendo el crudo que mejor se adaptó al modelo.
11. El código desarrollado fue ejecutado con los datos representativos del campo Lisama, para diferentes condiciones de temperatura y presión. Las diferentes variaciones en los resultados fueron analizadas según lo esperado para este crudo.

#### 4. Análisis de resultados

##### 4.1 Planteamiento del modelo termodinámico

El modelo multisólido propuesto por Lira-Galeana y Firoozabadi en 1996 fue adaptado para la predicción de la parafina precipitada en el campo Lisama. La fase solida está compuesta por fases solidas puras que no se mezclan entre sí, en donde un componente existe en su fase sólida (Lira & Firoozabadi, 1996):

$$f_i^L(P, T, M) - f_{puro,i}^S(P, T) \geq 0 \quad \text{Ec. 19}$$

En donde  $f_i^L(P, T, z)$  es la fugacidad del componente i con composición M del alimento y  $f_{puro,i}^S(P, T)$  es la fugacidad del componente solido puro i a la presión y temperatura de trabajo.

La fugacidad para fase líquida en la mezcla para cada componente se calcula de acuerdo al desarrollo planteado anteriormente. Por otra parte, para la fase sólida se usará el modelo original que considera las fases sólidas y líquidas únicamente, asumiendo el gas en solución. Para obtener la fugacidad de la fase sólida y aplicarla en la ecuación 25, se emplea la relación de fugacidad expresada por (Firoozabadi, 1999).

$$\ln \frac{f_i^f}{f_i^l} = \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( \frac{T}{T_i^f} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left( \frac{T}{T_i^f} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left( \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

En donde  $T_i^f$  es la temperatura de fusión del componente  $i$  en kelvin,  $\Delta C_{pi}$  es la capacidad calorífica de fusión del componente  $i$  en calorías/mol kelvin y la entalpía de fusión del componente  $i$  es  $\Delta H_i^f$  en calorías/mol. Es importante aclarar que la ecuación 25 compara la fugacidad de la fase líquida para el componente  $i$  en la mezcla, mientras en la ecuación 26 relaciona las fugacidades de la fase sólida y líquida de componentes en estado puro.

**4.1.1 Consideraciones del modelo.** El modelo multisólido está basado en la precipitación de algunos componentes pesados y realiza los cálculos para las fases líquidas y multisólido. Cada componente en la fase líquida en la mezcla y en estado puro serán definidos por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson correspondiente para cada caso (Firoozabadi, 1999) (Smith & Van Ness) (Prausnitz, Linchtenthaler, & Gomez de Azevedo). Las ecuaciones empleadas para el cálculo de la fugacidad en la fase líquida para cada compuesto puro están consignadas en el apéndice A. La ecuación de Peng-Robinson es una de las ecuaciones más empleadas en la industria petrolera por su eficiencia estimando el comportamiento volumétrico y de fase de los fluidos del yacimiento, especialmente con componentes pesados. Para definirla, se requieren calcular las propiedades críticas y el factor acéntrico para cada componente, además si todos los componentes son puros y no están definidos dentro de una mezcla C+ o son componentes sintéticos sus

propiedades pueden ser leídas de tablas en los libros o daos en la literatura abierta (Riazi, 2005), es importante definir, que el cálculo de estas propiedades y parámetros por medio de correlaciones genera un error en el modelo final que debe tenerse en cuenta. Riazi en el 2005, define algunas ecuaciones para el cálculo de las propiedades críticas junto con el factor acéntrico, las cuales fueron empleadas en este trabajo (Anexo B).

**4.1.2 Propiedades de Fusión.** La fase sólida generalmente está compuesta de los componentes más pesados en el crudo y los componentes ligeros se encuentran en la fase liquida y/o estado gaseoso, que son generalmente de C1 a C15 (Reza & Feyzi, 2006). Como se determinó en la ecuación 26 el cálculo de la fugacidad para la fase solida de cada componente depende de las propiedades de fusión, que pueden ser leídas por medio de tablas o calculadas por medio de correlaciones. Si no se cuentan con tablas para las propiedades de fusión se pueden emplear las siguientes correlaciones para calcularlas (Firoozabadi, 1999; Riazi, 2005), aunque estas pueden incrementar el error en los resultados del modelo como ya se mencionó.

Won en 1968 estimo la siguiente correlación para el cálculo de la temperatura de fusión para alcanos normales:

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617 * M_i - \frac{20172}{M_i} \quad \text{Ec. 21}$$

En donde  $T_i^f$  está en kelvin y M es el peso molecular del compuesto i en gramos-mol. Además, Pan y Firoozabadi en 1997 propusieron la siguiente ecuación para el cálculo de la temperatura de fusión para naftenos, aromáticos e iso-parafinas:

$$T_i^f = 333,46 - 419,01 * \exp(-0,008546 * M_i) \quad \text{Ec. 22}$$

En donde  $M_i$  es el peso molecular del compuesto i en gramos-mol.

La entalpia de fusión se calcula por medio de la correlación planteada por Won en 1968:

$$\Delta H_i^f = 0,1426 * M_i * T_i^f \quad \text{Ec. 23}$$

Por último Pedersen et al. En 1994, desarrollo una ecuación para el cálculo de la capacidad calorífica de fusión para las especies parafinicas, naftenicas y asfaltenicas:

$$\Delta C_{pi} = 0,3033 * M_i - 4,635 * 10^{-4} * M_i * T \quad \text{Ec. 24}$$

En donde  $\Delta C_{pi}$  está en calorías/g-mol k y T en kelvin. Esta última ecuación es ampliamente usada en la literatura.

Es importante acotar que el cálculo de estas propiedades se desvía del valor real para los componentes livianos, siendo más eficiente su implementación en componentes pesados mayores a C6.

**4.1.3 Ecuaciones de balance de masa.** Generalmente la solución del balance de masa para el modelo multisólido se realiza mediante solución de ecuaciones no lineales en simulador o por sustitución. Estas se generan de ecuaciones basadas en la perdida de componentes livianos y sólidos de la fase liquida, formando junto con las ecuaciones constitutivas, N+Nc ecuaciones, en donde N es el número de componentes que precipitan y Nc el número total de componentes en el alimento.

Monroy-Loperena plantea un método iterativo de sustitución sucesiva (Firoozabadi, 1999), en donde al alcanzar el equilibrio la fugacidad en la fase solida es igual a la fugacidad en la fase liquida para el componente i en la mezcla, empleando los coeficientes de fugacidad para una sustancia pura y en la mezcla.

$$\Phi_i(T, P, x) = f_i(T, P, x)/x_i P \quad \text{Ec. 25}$$

$$\Phi_i(T, P) = f_i(T, P)/P \quad \text{Ec. 26}$$

En donde al igualar las ecuaciones cuando se alcanza el equilibrio obtenemos una ecuación que nos relaciona las fugacidades en las fases sólidas y líquida.

$$x_i * \Phi_i^L = \Phi_i^S \quad \text{Ec. 27}$$

Por otro lado, la ecuación general del balance de masa es

$$M * x_i^M = L * x_i + n_i \quad \text{Ec. 28}$$

En donde M son los moles totales de entrada en el alimento, L los moles totales en la fase líquida luego de la precipitación,  $x_i^M$  la fracción molar del componente i en el alimento,  $x_i$  la fracción molar del componente i después de la precipitación y  $n_i$  la cantidad total de moles precipitados. Para el modelo se tomara una base de cálculo de 100 moles de entrada.

Reemplazando la ecuación 33 en la 34, además, dividiendo y multiplicando por  $n_i$  el primer término obtenemos:

$$M * x_i^M = L * \frac{n_i * \Phi_i^L}{n_i * \Phi_i^S} + n_i \quad \text{Ec. 29}$$

Ahora definiendo el valor de  $k_i$  y reemplazándola en la ecuación 35, la ecuación de balance quedará definida como:

$$k_i = \frac{\Phi_i^S}{n_i * \Phi_i^L} \quad \text{Ec.30}$$

$$M * x_i^M = L * k_i * n_i + n_i \quad \text{Ec.31}$$

En donde de la ecuación 37 se define  $k_i$  como una relación entre la fracción del componente i en la fase líquida y la cantidad molar en la fase sólida (Monroy, 2013; Firoozabadi, 1999), como:

$$k_i = \frac{x_i}{n_i} \quad \text{Ec. 32}$$

Para los componentes que no precipitan, la ecuación de balance se define fácil de la ecuación 34 haciendo  $n_i$  igual a cero. Por último de la ecuación 37 se despeja  $n_i$ , obteniendo la ecuación final de balance, definida como:

$$n_i = \frac{x_i^M}{k_i * \left(\frac{L}{M}\right) + \left(\frac{1}{M}\right)} \quad \text{Ec. 33}$$

Permitiendo de esta manera definir todas las ecuaciones necesarias para realizar el proceso iterativo en el balance de masa.

## 4.2 Solución del modelo matemático

La solución de este proceso iterativo puede realizarse por dos métodos que son similares en ejecución pero con diferente resultado. El primero de ellos planteado por Monroy para la solución del balance de masa liquido-multisólido, que se extiende a la fase vapor y propuesto por Firoozabadi que desarrolla el proceso iterativo para un sistema de dos fases (vapor-liquido). El segundo plantea el proceso reemplazando una ecuación en otra para  $N+N_c$  ecuaciones (Firoozabadi, 1999).

Se analizaron los dos métodos de solución y se adaptaron para el proceso iterativo los propuestos por Monroy y Firoozabadi, resultando en un nuevo proceso iterativo:

- Paso 1. Se debe realizar primero el análisis de sensibilidad para determinar los componentes que precipitan de la fase liquida definidos por la ecuación 25.
- Paso 2. Realizar aproximaciones iniciales para iniciar el proceso iterativo. Es importante que estas aproximaciones sean cercanas a la solución del equilibrio para que el proceso pueda converger rápidamente, de lo contrario divergirá de los puntos reales. Estas aproximaciones pueden hacerse de dos maneras. La primera de ellas asume inicialmente que el componente precipita totalmente dando el valor inicial de  $n_i$  de la ecuación general de balance de masa y obteniendo los valores de  $x_i$  como un valor inicial del valor  $L/M$ . El

segundo que fue el implementado en el desarrollo de este trabajo, asume que todo el componente precipita y toma un valor pequeño de  $k_i$ .

- Paso 3. Se calculan los valores de  $x_i$  para los componentes precipitados de la ecuación 38. Si se sigue la primera suposición en este paso se calculan los valores de  $k_i$  de la misma ecuación.
- Paso 4. Actualizar los coeficientes de fugacidad de la fase líquida para los componentes que precipitan mediante la ecuación 33.
- Paso 5. Actualizar el valor de  $k_i$  mediante la ecuación 38 y compararlo con el valor inicial de  $k_i$ . La ecuación 38 puede ser modificada para calcular el siguiente valor de  $k_i$  empleando el valor anterior (Heidemann & Michelsen, 1995).

$$k_i^{+1} = k_i * \exp - \ln \frac{f_i^L}{f_i^S} \quad \text{Ec. 34}$$

Si los valores son cercanos ( $<10^{-8}$ ) se obtendrá la convergencia (Seguir con el paso 7), de lo contrario continuar al paso 6.

- Paso 6. Para continuar con el proceso iterativo, se deben actualizar nuevamente todos los valores, incluyendo  $n_i$ , para esto se debe emplear la ecuación 39 y continuar con el paso 3 hasta obtener convergencia en el paso 5.
- Paso 7. Calcular el nuevo valor de  $L/M$ . Obtenida la convergencia en el paso 5 se debe calcular el nuevo valor de  $L/M$  por medio de la ecuación constitutiva para la fase líquida, en donde se determinaran mediante las ecuaciones ya planteadas una ecuación general que me relacione las especies que precipitan y las que se mantienen en el líquido.

$$\sum_i^N \frac{x_i^M}{k_i * \left(\frac{L}{M}\right) + \left(\frac{1}{M}\right)} + \sum_i^{Nc} \frac{x_i^M}{\left(\frac{L}{M}\right)} - 1 = 0 \quad \text{Ec. 35}$$

La ecuación se soluciona por medio de fórmulas recursivas para el desarrollo de ecuaciones no lineales, como el método de iteración de Newton-Raphson. La convergencia se alcanza cuando la ecuación tenga un rango de tolerancia menor a  $10^{-8}$ .

- Paso 8. Si la tolerancia es alcanzada en el paso 7, se tendrán las cantidades molares de los componentes precipitados y sus cantidades restantes en la fase líquida. Si no se alcanza la tolerancia el proceso se repite desde el paso 2.

**4.3 Código en Matlab.** En total, 10 subrutinas para el cálculo de la cantidad de parafina que precipita del crudo en estudio (Figura 13) fueron codificadas en Matlab; los diagramas de flujo detallando cada una de las subrutinas está del modelo está consignado en el apéndice C. la primera subrutina inicia solicitando los datos de entrada para inicial el modelamiento, la presión, temperatura de trabajo y cantidad de componentes en el crudo. Luego solicita los datos necesarios para la solución de las ecuaciones en el modelo, como se explicó anterior mente, se deja abierta la opción para que estas propiedades se calculen mediante correlaciones o sean leídas de tablas. La tercera subrutina calcula la capacidad calorífica de fusión para cada componente y continua con los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson para cada componente, es decir, la cuarta subrutina. Luego, la siguiente subrutina calcula los coeficientes de interacción binaria para cada componente en la mezcla de crudo guardándolos en una matriz para emplearlos posteriormente en el cálculo de los parámetros de Peng-Robinson para la mezcla, subrutina seis. El cálculo del factor de compresibilidad para la mezcla y para cada componente en estado puro se calcula en la subrutina siete. Con el factor de compresibilidad para la mezcla se calcula la fugacidad en la fase líquida en la mezcla para cada componente con la subrutina ocho. Por otro lado, en la subrutina nueve con los datos obtenidos se calcula la fugacidad para la fase sólida, en donde se calculan

simultáneamente la fugacidad para la fase líquida y factor de compresibilidad para cada componente puro realizando el análisis de estabilidad, determinando los componentes que precipitan del crudo. Finalmente se soluciona el balance de masa con la subrutina 10 para obtener la cantidad de parafina precipitada en función de la temperatura y presión de operación. El código en lenguaje Matlab se encuentra consignado en el anexo D.

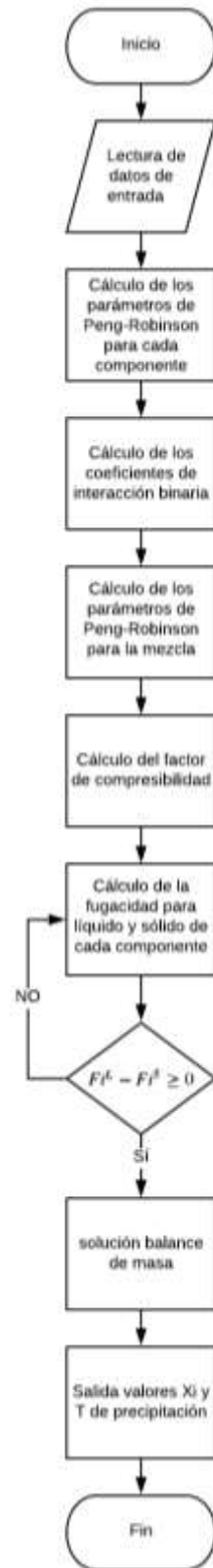


Figura 12. Diagrama de flujo.

#### 4.4 Validación del código desarrollado en Matlab

El modelo desarrollado se aplicó a los crudos planteados en la Tabla 4. Esta muestra la composición y fracción molar de las mezclas de crudo. El crudo sintético fue reportado por Monroy en el desarrollo de su modelo termodinámico. El crudo 10 es una muestra del mar del norte, reportada como un sistema de crudo ligero reportado inicialmente por Pedersen et al 1991 pero empleada por otros autores para validar sus modelos. Por otro lado, la mezcla C es una muestra de crudo reportada igualmente por Pedersen et al 1991 y comparada posteriormente por otros autores a presión de 1 bar. La composición del crudo del campo Lisama fue tomada de la literatura abierta y adaptada con datos adicionales suministrados por diferentes fuentes como el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) (Castrillón & Pinto, 1998).

Tabla 4.

*Crudos empleados para validar el modelo.*

|            | <b>Crudo<br/>Sintético</b> | <b>Crudo 10</b> | <b>Mezcla C</b> | <b>Campo<br/>Lisama</b> |
|------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| Componente | % Molar                    | % Molar         | % Molar         | % Molar                 |
| C1         | 51,47                      | 0,016           | 65,02           | 68,688                  |
| C2         | 7,353                      | 0,00145         | -               | 0,006                   |
| C3         | 5,882                      | 1,392           | -               | 0,341                   |
| i-C4       | -                          | 1,18            | -               | 0,286                   |
| C4         | 4,412                      | 3,088           | -               | 0,911                   |
| i-C5       | -                          | 2,98            | -               | 0,947                   |
| C5         | 4,412                      | 3,802           | -               | 1,357                   |
| C6         | 5,882                      | 7,207           | -               | 3,75                    |
| C7         | -                          | 11,333          | -               | 4,655                   |
| C8         | -                          | 12,465          | -               | 4,543                   |

|      | Crudo<br>Sintético | Crudo 10 | Mezcla C | Campo<br>Lisama |
|------|--------------------|----------|----------|-----------------|
| C9   | -                  | 7,784    | -        | 4,181           |
| C10  | -                  | 5,314    | -        | 4,559           |
| C11  | -                  | 5,033    | -        | 3,373           |
| C12  | -                  | 3,989    | -        | 2,346           |
| C13  | -                  | 3,869    | -        | 0,057           |
| C14  | -                  | 3,627    | -        | -               |
| C15  | -                  | 3,165    | -        | -               |
| C16  | -                  | 2,311    | -        | -               |
| C17  | -                  | 2,472    | -        | -               |
| C18  | -                  | 2,815    | 3,5525   | -               |
| C19  | -                  | 2,11     | 3,5525   | -               |
| C20  | -                  | **14,4   | 3,5595   | -               |
| C21  | -                  | -        | 3,5525   | -               |
| C22  | -                  | -        | 3,5315   | -               |
| C23  | -                  | -        | 3,5105   | -               |
| C24  | -                  | -        | 3,486    | -               |
| C25  | -                  | -        | 3,451    | -               |
| C26  | -                  | -        | 3,416    | -               |
| C27  | -                  | -        | 3,388    | -               |
| PC-1 | 8,824              | -        | -        | -               |
| PC-2 | 7,353              | -        | -        | -               |
| PC-3 | 4,412              | -        | -        | -               |

Lira, C. Firoozabadi, A. 1996. Monroy, R. 2013. Pedersen, K. et al. 1991. Escobar-Remolina, J. C. et al. 2009.

**4.4.1 Resultados con el crudo sintético.** El crudo sintético planteado por Monroy en su modelo contiene composición ligera desde C1 hasta C6 que equivale al 88,35 % de la composición total

del crudo, por otro lado, la parte sintética está compuesta por 3 componentes PC-1, PC-2 y PC-3 (Monroy, 2013). La Tabla 5 contiene el peso molecular, propiedades críticas, temperaturas y entalpías de fusión para cada componente en la mezcla de crudo sintético.

Tabla 5

*Composición y propiedades de la ecuación de estado del crudo sintético.*

| Componente | %M    | Wt      | Tc      | Pc     | w     | Vc      | Tf      | Hf        |
|------------|-------|---------|---------|--------|-------|---------|---------|-----------|
| C1         | 51,47 | 16,000  | 190,500 | 46,000 | 0,012 | 99,000  | 90,000  | 225,000   |
| C2         | 7,353 | 30,100  | 305,300 | 48,700 | 0,099 | 148,000 | 90,000  | 698,600   |
| C3         | 5,882 | 44,100  | 369,800 | 42,500 | 0,152 | 200,000 | 86,000  | 861,300   |
| C4         | 4,412 | 58,100  | 425,200 | 37,900 | 0,199 | 260,000 | 138,000 | 905,000   |
| C5         | 4,412 | 72,500  | 469,800 | 33,800 | 0,251 | 305,000 | 97,000  | 996,000   |
| C6         | 5,882 | 86,200  | 507,900 | 30,400 | 0,299 | 370,000 | 143,000 | 1750,000  |
| PC-1       | 8,824 | 142,000 | 614,700 | 25,100 | 0,590 | 489,500 | 228,700 | 4631,500  |
| PC-2       | 7,353 | 282,000 | 763,100 | 14,300 | 1,091 | 878,000 | 295,600 | 11886,500 |
| PC-3       | 4,412 | 338,000 | 799,200 | 12,100 | 1,279 | 999,000 | 306,000 | 14747,600 |

El modelo planteado se aplicó al crudo analizando inicialmente las condiciones de entrada de 400 bar y 260 K, datos similares al modelo propuesto por Monroy; tanto en el reporte de Monroy como en el presentado en este trabajo, las fases líquidas y sólidas se modelan con gas en solución. La ejecución del código reporta los datos consignados en la Tabla 6. Según esta tabla, la precipitación se presenta solo en los componentes pesados PC-2 y PC-3, mientras que los livianos permanecen en solución; además, se obtiene el mismo número de componentes precipitados e iteraciones realizadas por modelo. Posteriormente, las condiciones iniciales de 40 bar y 260 K fueron definidas en la simulación con el fin de observar la variación del modelo con el modelado de tres fases de Monroy y una disminución en la presión. Se comparó el porcentaje de parafina

precipitado encontrando un error menor con 40 bar, con un porcentaje de parafina más cercano al modelo de Monroy.

Tabla 6.

*Resultados crudo sintético.*

| Modelo  |         | %<br>parafina | % error | Numero de<br>iteraciones | Componentes<br>precipitados |
|---------|---------|---------------|---------|--------------------------|-----------------------------|
| 400 bar | Monroy  | 9,9234        |         | 3                        | 2                           |
| 260 k   | Herrera | 9,2610        | 6,6757  | 3                        | 2                           |
| 40 bar  | Monroy  | 9,7539        |         | 10                       | 2                           |
| 260 k   | Herrera | 9,4421        | 3,4019  | 3                        | 2                           |

La tabla 6 también presenta los resultados del modelo a altas presiones; en el primer caso el error respecto al modelo de Monroy es de 6,67 % con igualdad en los componentes precipitados y numero de iteraciones realizadas por cada modelo. En el segundo caso al disminuir la presión el modelo reporta un valor 3,40 % de error respecto al modelo de Monroy, además los componentes precipitados son los mismos y requiere un menor número de iteraciones en el modelo para alcanzar la tolerancia. Por otro lado, la cantidad de parafina al disminuir la presión aumento, comportamiento contrario al esperado del modelo. Es importante que para el último caso (40 bar) el proceso iterativo para el modelo de Monroy fue cambiado incluyendo la fase gaseosa en las ecuaciones, razón por la que su número de iteraciones fue mayor. Estas diferencias en los resultados se deben al procedimiento de cálculo, el proceso iterativo y suposiciones del modelo.

**4.4.2 Resultados con el Crudo 10 y Mezcla C.** La Tabla 7 presenta la composición y las propiedades del crudo 10. La Figura 13 presenta los resultados de la variación en la precipitación

en el crudo 10 con el aumento en la temperatura. Asimismo, los resultados de la ejecución del código desarrollado son comparados en esta figura, con los modelos propuestos por Dalirsefat, Escobar, Lira Galeana y Firoozabadi. Según la Figura 13, a 1 bar el modelo tiende a sobre estimar el valor de parafina precipitada y WAT por las razones ya mencionadas anteriormente, arrojando porcentajes por encima de los experimentales. Asimismo, a temperaturas cercanas a 240 k se tienen porcentajes cercanos a los 8, pero a medida que la temperatura aumenta (260 k en adelante) el error en los porcentajes disminuye y posterior a que todos los modelos encuentran el WAT la gráfica mantiene tendencia casi constante pero por debajo de 1 por ciento hasta que cae bruscamente a cero, este efecto será analizado posteriormente. A temperatura ambiente, el modelo tiende a comportarse similar que los datos experimentales, arrojando valores sin sobre estimar el porcentaje de parafina experimental.

Tabla 7.

*Composición y propiedades de la ecuación de estado crudo 10.*

| Componente | %M     | Wt      | Tc      | Pc     | w     | Vc      | Tf      | Hf       |
|------------|--------|---------|---------|--------|-------|---------|---------|----------|
| C1         | 0,016  | 16,000  | 190,500 | 46,000 | 0,012 | 99,000  | 90,000  | 225,000  |
| C2         | 0,001  | 30,100  | 305,300 | 48,700 | 0,099 | 148,000 | 90,000  | 698,600  |
| C3         | 1,392  | 44,100  | 369,800 | 42,500 | 0,152 | 200,000 | 86,000  | 861,300  |
| i-C4       | 1,180  | 58,100  | 425,200 | 37,900 | 0,199 | 260,000 | 138,000 | 905,000  |
| C4         | 3,088  | 58,100  | 425,200 | 37,900 | 0,199 | 260,000 | 138,000 | 905,000  |
| i-C5       | 2,980  | 72,500  | 469,800 | 33,800 | 0,251 | 305,000 | 97,000  | 996,000  |
| C5         | 3,802  | 72,500  | 469,800 | 33,800 | 0,251 | 305,000 | 97,000  | 996,000  |
| C6         | 7,207  | 86,200  | 507,900 | 30,400 | 0,299 | 370,000 | 143,000 | 1750,000 |
| C7         | 11,333 | 94,100  | 540,000 | 27,400 | 0,350 | 428,000 | 145,972 | 906,430  |
| C8         | 12,465 | 107,000 | 569,000 | 24,900 | 0,400 | 486,400 | 165,543 | 1168,884 |
| C9         | 7,784  | 122,000 | 594,500 | 22,900 | 0,444 | 543,700 | 185,745 | 1495,395 |
| C10        | 5,314  | 136,000 | 617,600 | 21,100 | 0,492 | 600,000 | 202,402 | 1816,485 |

| Componente | %M     | Wt      | Tc      | Pc     | w     | Vc       | Tf      | Hf       |
|------------|--------|---------|---------|--------|-------|----------|---------|----------|
| C11        | 5,033  | 147,000 | 638,900 | 19,500 | 0,530 | 658,700  | 214,161 | 2027,475 |
| C12        | 3,989  | 161,000 | 657,900 | 18,200 | 0,576 | 715,700  | 227,614 | 2418,256 |
| C13        | 3,869  | 175,000 | 674,900 | 16,800 | 0,617 | 774,600  | 239,549 | 2766,375 |
| C14        | 3,627  | 189,000 | 692,900 | 15,700 | 0,643 | 829,800  | 250,139 | 3119,761 |
| C15        | 3,165  | 203,000 | 707,900 | 14,800 | 0,686 | 888,500  | 259,535 | 3476,717 |
| C16        | 2,311  | 214,000 | 723,000 | 14,000 | 0,717 | 944,300  | 266,167 | 3758,778 |
| C17        | 2,472  | 230,000 | 736,000 | 13,400 | 0,770 | 1000,000 | 274,767 | 4170,336 |
| C18        | 2,815  | 244,000 | 747,000 | 12,700 | 0,811 | 1060,000 | 281,386 | 4530,749 |
| C19        | 2,110  | 258,000 | 756,000 | 12,100 | 0,852 | 1120,000 | 287,258 | 4890,685 |
| C20+       | 14,400 | 418,000 | 837,285 | 6,817  | 0,158 | 1643,263 | 321,689 | 8873,402 |

La temperatura de fusión se basó en las correlaciones de Riazi, 2005, y la entalpia de fusión junto con la capacidad calorífica de fusión se calculó mediante las correlaciones propuestas.

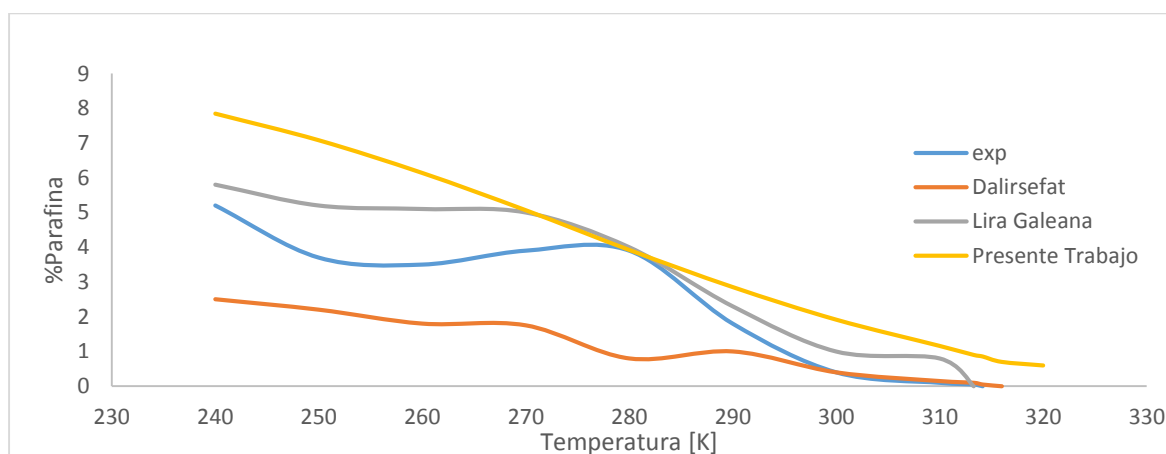


Figura 13. % Parafina vs temperatura a 1 bar.

La mezcla C, crudo sintético (Tabla 8), fue modelada a presión de 1 bar, obteniendo tendencias similares al crudo 10, sobreestimando igualmente los valores de WAT, pero obteniendo porcentajes de parafina por debajo del experimental. Este último descende similar a los datos

experimentales de acuerdo con el modelado, pero al llegar al 1 por ciento cambia con tendencia a cero pero lentamente similar al crudo 10 (Figura 14), además se puede ver claramente que para este crudo no sobre estima la cantidad de parafina precipitada pero se sigue observando como si sobre estima el WAT. La reducción en el porcentaje de parafina puede estar influenciado también por la caracterización del crudo.

Tabla 8.

*Composición y propiedades de la ecuación de estado de mezcla C.*

| Componente | %M     | Wt  | Tc  | Pc | w      | Vc  | Tf  | Hf     |
|------------|--------|-----|-----|----|--------|-----|-----|--------|
| C1         | 0,8029 | 16  | 191 | 46 | 0,012  | 99  | 90  | 225    |
| C7         | 0,0245 | 9   | 540 | 27 | 0,3495 | 428 | 146 | 1959   |
| C8         | 0,0232 | 107 | 569 | 25 | 0,3996 | 486 | 166 | 2526   |
| C9         | 0,0221 | 122 | 595 | 23 | 0,4435 | 544 | 186 | 3231,4 |
| C10        | 0,021  | 136 | 618 | 21 | 0,4923 | 600 | 202 | 3925,3 |
| C11        | 0,02   | 147 | 639 | 20 | 0,5303 | 659 | 214 | 4489,3 |
| C12        | 0,019  | 161 | 658 | 18 | 0,5764 | 716 | 228 | 5226   |
| C13        | 0,0181 | 175 | 675 | 17 | 0,6174 | 775 | 240 | 5978   |
| C14        | 0,0172 | 189 | 693 | 16 | 0,643  | 830 | 250 | 6742   |
| C15        | 0,0163 | 203 | 708 | 15 | 0,6863 | 889 | 260 | 7513   |

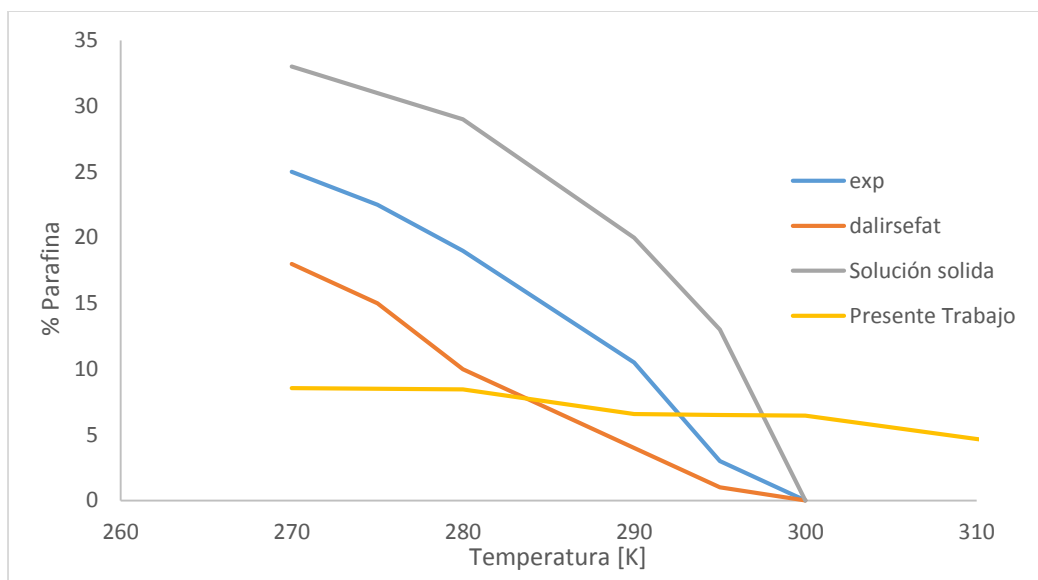


Figura 14. % Parafina vs temperatura.

A pesar de las diferencias en resultados, el modelo propuesto y codificado en el presente trabajo presenta un bajo error. Estos errores en los resultados se presentan primeramente porque el modelo propuesto asume gas en solución, que es uno de los factores que más influye a bajas presiones. En segundo lugar, una verificación de las correlaciones utilizadas o su cambio por otras con menor error puede conducir a una mejor reproducción de los valores experimentales para los crudos analizados. Por último, la disminución del error en los resultados también puede obtenerse de una mejor identificación experimental para el corte final; por ejemplo, el crudo 10 puede presentar una mayor identificación, ya que su corte final C20+ exhibe un 14,4% (en el laboratorio es posible alcanzar una identificación hasta C30+).

**4.4.3 Resultados con el Campo Lisama.** Los errores de sobre estimación encontrados a bajas presiones pueden ser omitidos en este paso, ya que se requiere modelar el crudo a presiones de cabeza de pozo, con condiciones de presión y temperatura elevadas. La composición y el

porcentaje en peso fueron encontrados en bases de datos y literatura abierta. Por otro lado las condiciones críticas y las propiedades de fusión fueron estimadas con las correlaciones planteadas y leídas de tablas (Tabla 9).

Tabla 9.

*Composición y propiedades de estado crudo Lisama.*

| componente | %M    | Wt     | Tc     | Pc    | W     | Vc       | Tf      | Hf       |
|------------|-------|--------|--------|-------|-------|----------|---------|----------|
| C1         | 45,11 | 16     | 190,5  | 46    | 0,012 | 99       | 90      | 225      |
| C2         | 8,14  | 30,1   | 305,3  | 48,7  | 0,099 | 148      | 90      | 698,6    |
| C3         | 6,39  | 44,1   | 369,8  | 42,5  | 0,152 | 200      | 86      | 861,3    |
| i-C4       | 1,63  | 58,1   | 425,2  | 37,9  | 0,199 | 260      | 138     | 905      |
| c4         | 3,25  | 58,1   | 425,2  | 37,9  | 0,199 | 260      | 138     | 905      |
| i-C5       | 1,35  | 72,5   | 469,8  | 33,8  | 0,251 | 305      | 97      | 996      |
| c5         | 1,4   | 72,5   | 469,8  | 33,8  | 0,251 | 305      | 97      | 996      |
| c6         | 1,19  | 86,2   | 507,9  | 30,4  | 0,299 | 370      | 143     | 1750     |
| c7+        | 6,33  | 99,06  | 558,45 | 29,91 | 0,302 | 413,053  | 153,758 | 2172,060 |
|            | 10,51 | 138,61 | 630,47 | 23,91 | 0,399 | 557,455  | 205,288 | 4057,524 |
|            | 8,85  | 213,68 | 730,34 | 18,09 | 0,554 | 808,185  | 265,981 | 8104,498 |
|            | 4,55  | 333,67 | 832,53 | 14,96 | 0,732 | 1112,334 | 309,260 | 14715,08 |
|            | 1,31  | 524,7  | 926,90 | 14,96 | 0,967 | 1400,819 | 328,731 | 24596,35 |

El procedimiento para evaluar el comportamiento del crudo empezó variando las presiones en el modelo empezando en 5 bar, luego 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 400 y 600 bar, pero solo se reportaron los valores de 10, 30, 50, 200 y 400 debido a comportamientos similares. Posteriormente se analizaron los componentes precipitados, para esto se tomó el modelado a 5 bar en donde se pueden ver fácilmente los cambios en el número de componentes precipitados vs

temperatura y presión. La Figura 15 presenta los resultados de la variación de la precipitación de parafinas con el aumento en la temperatura.

Según la Figura 15, al aumentar la presión la cantidad de parafina tiende a depositarse en menor cantidad, disminuyendo igualmente el WAT. Para todos los valores de presión analizados solo se precipitaron dos componentes del crudo, diferenciados por una caída en la curva en forma de escalón.

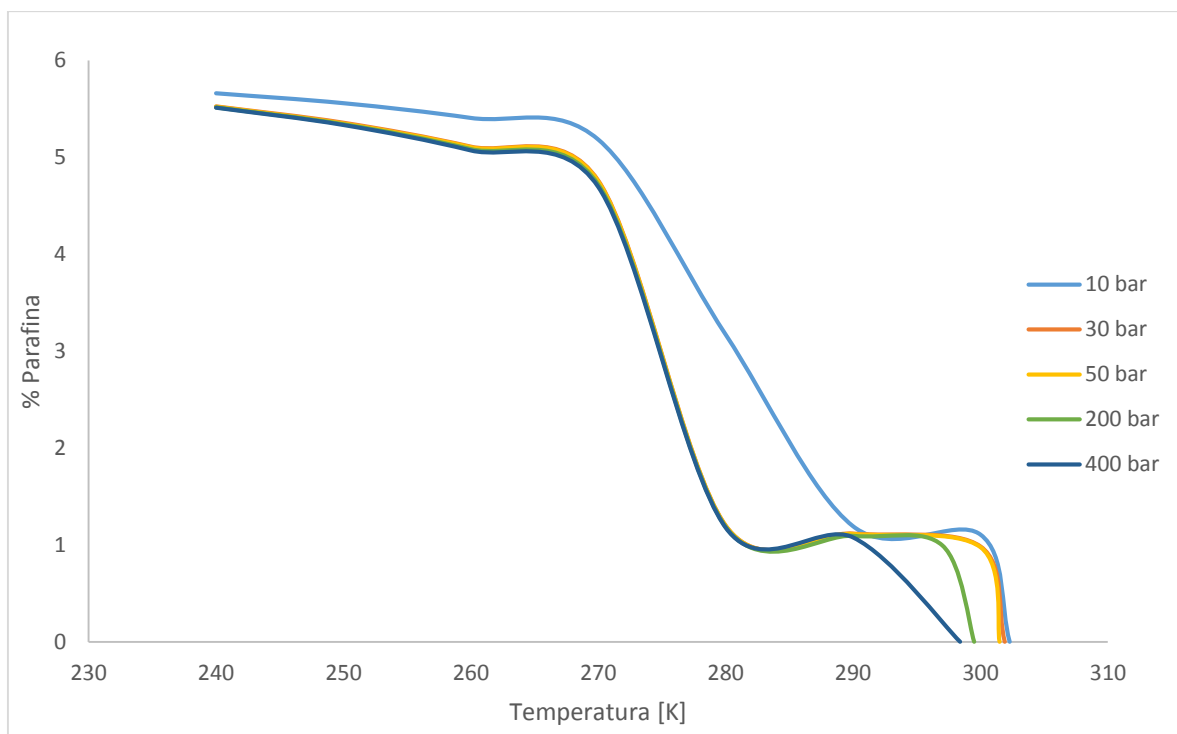


Figura 15. % Parafina vs Temperatura variando la presión.

Estas caídas en la curva están evidenciadas por la disminución en los componentes precipitados y es la razón de la caída abrupta que tiene el modelo al encontrar el WAT, dada cuando se obtiene 1 componente precipitado y luego (WAT) ninguno. Además, para 200 bar el WAT estimado

experimentalmente fue de 304,5 mientras para el modelo a la misma presión el calculado fue de 299,5 aproximadamente, indicando como no sobre estimo este valor para el crudo a altas presiones.

De otro lado, la Figura 16 presenta una gráfica 3D que relaciona la cantidad de parafina depositada junto con la presión y temperatura. En esta figura es posible visualizar la variación en los componentes precipitados con la temperatura y la presión.

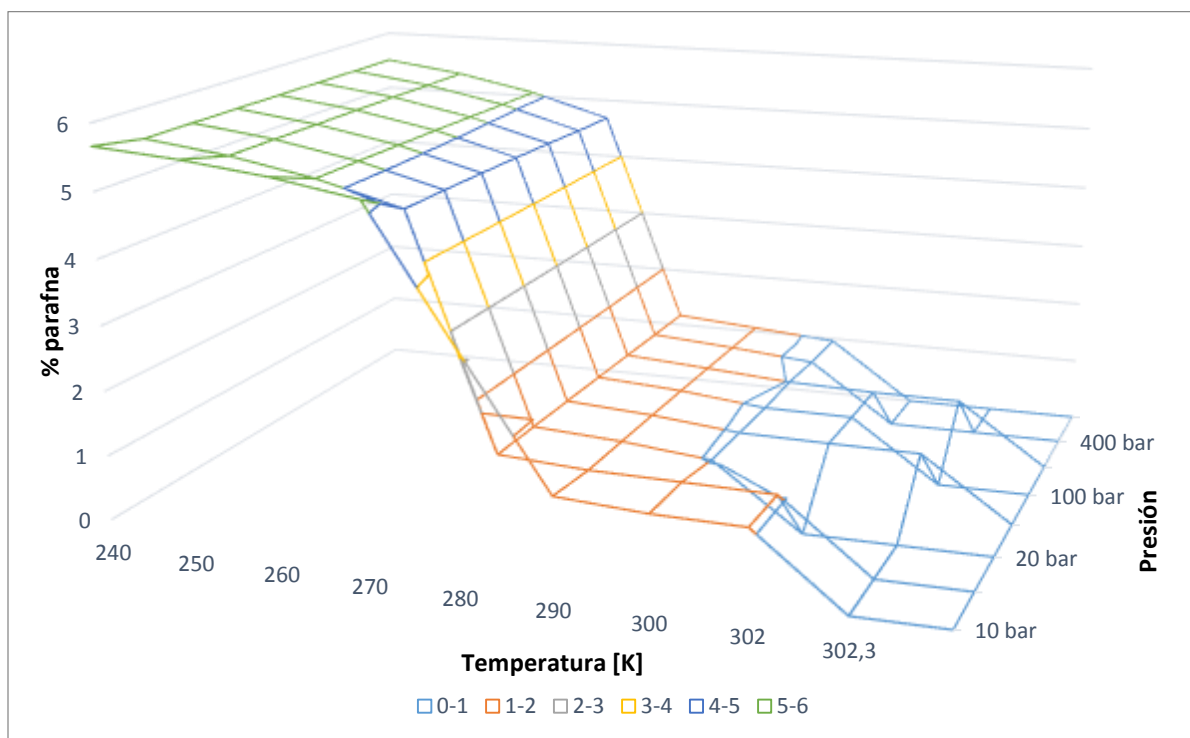


Figura 16. Grafico 3D % parafina, temperatura vs presión.

Asimismo, en la parte de altas temperaturas se puede observar la caída abrupta en la composición al alcanzar el WAT como se explicó anteriormente se presenta al pasar de 1 componente precipitado a 0 en el modelo. Además, se pueden observar el cambio en los componentes precipitados evidenciado por una mejor vista de los pisos formados por los mismos. Los cambios en el WAT en función de la presión presentan efecto contrario al esperado, ya que al

aumentar la presión la precipitación de parafina debería aumentar la cantidad de precipitados del crudo y por consiguiente el WAT evidenciado en los picos al final de la superficie. Esto puede deberse a errores en las regresiones empleadas y principalmente, a la carencia que presenta el modelo en la no inclusión de la fase vapor de manera explícita. Por otro lado, se puede observar como la tendencia inicial de la superficie es similar al variar la presión con caídas similares. Estas caídas abruptas pueden suavizarse incluyendo la fase vapor en el modelo.

Por su parte, las Figuras 17 y 18, muestra la variación entre el WAT del modelo con variación en la presión. Es importante aclarar que a pesar que el comportamiento de la curva debería ser diferente, por el WAT experimental se entiende que no se sobre estima el valor el valor real.

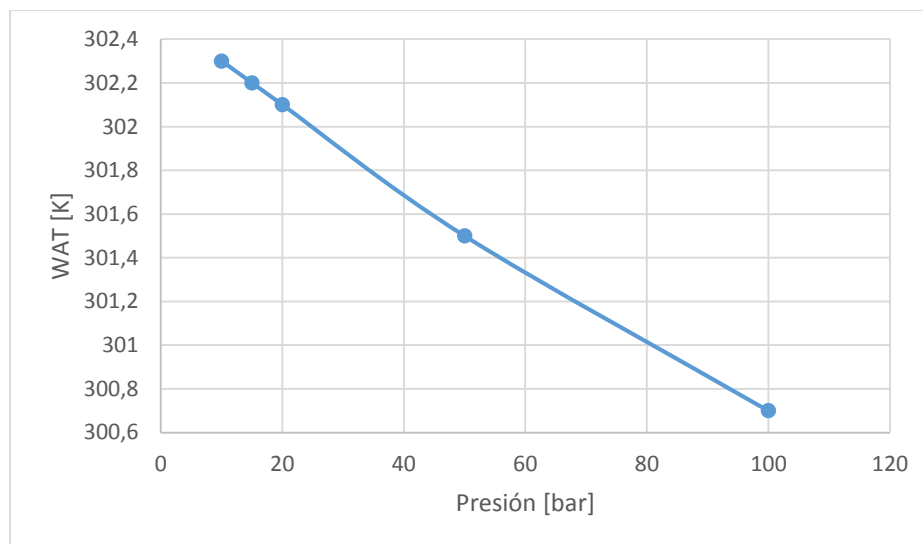
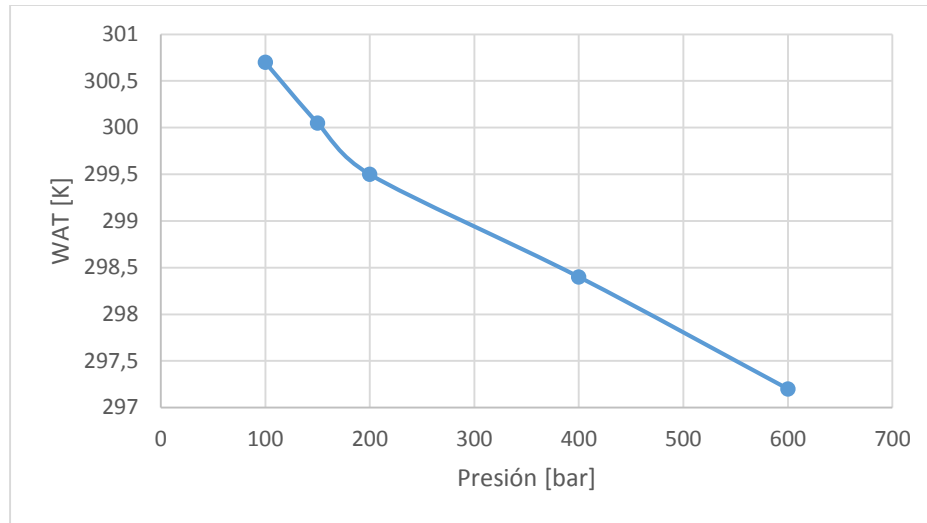


Figura 17. Comportamiento del WAT vs Presión (5-100 bar).



*Figura 18* Comportamiento del WAT vs presión (100-600 bar).

A pesar de los errores que tiene el modelo al considerar gas en solución, la variación en el WAT tiende a mantenerse en los valores cercanos a 300, la muestra de esto radica en que al aumentar la presión de 10 bar a 600 bar el cambio en el WAT es de 5 grados kelvin. Por otro lado el modelo tiene acercamiento a los valores reales a medida que la presión disminuye como se vio anteriormente, por lo que se espera precisión con presiones bajas pero mayores a la ambiente.

También, la tendencia del crudo a 5 bar (Figura 19) refiere un comportamiento escalonado y un aumento en los componentes precipitados con el cambio en la temperatura. Descendiendo la temperatura por debajo del WAT aparece el primer compuesto precipitado, a 370 aparece el segundo componente evidenciado por un aumento abrupto de la gráfica, así continua hasta el 25 por ciento de parafina precipitada con 4 componentes precipitados (Figura 20).

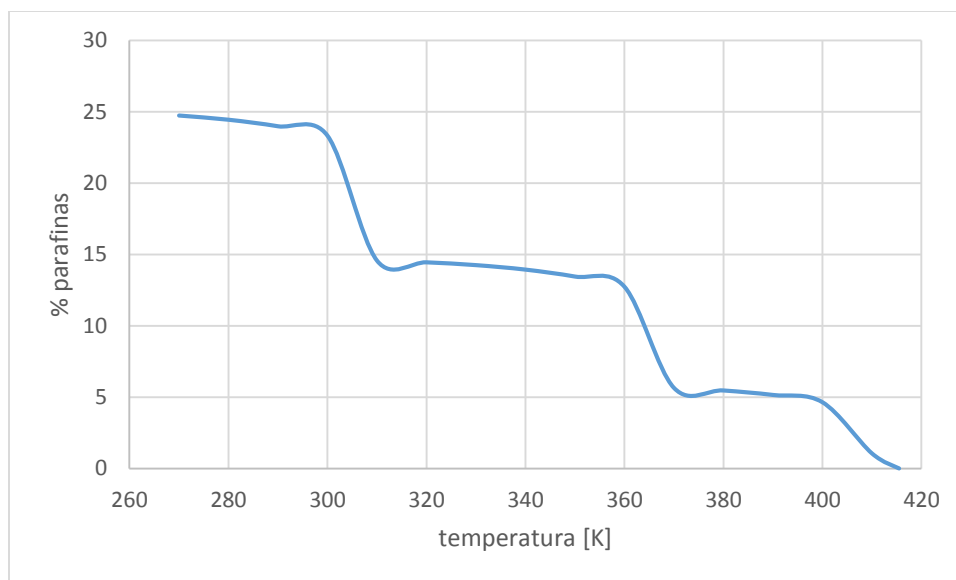


Figura 19. % parafinas vs temperatura.

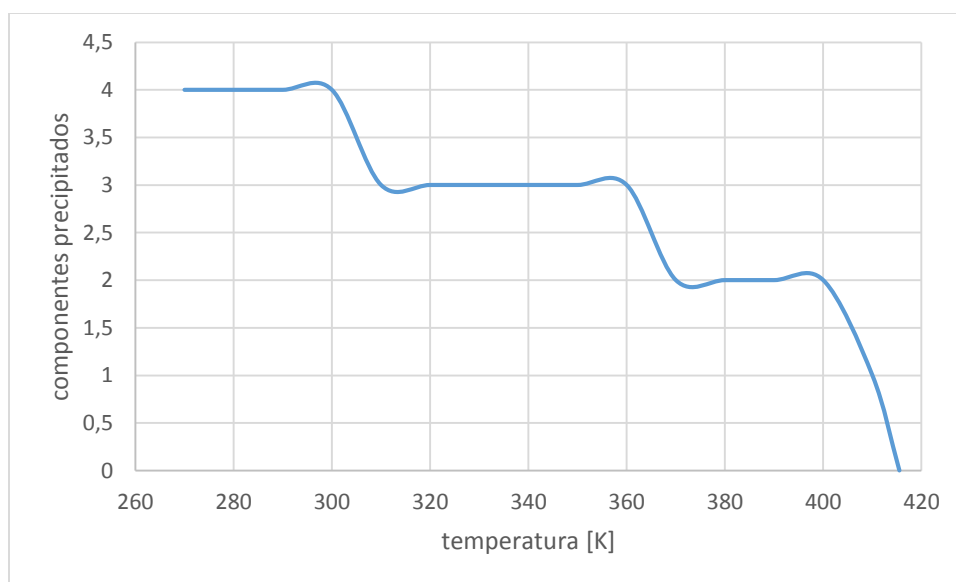


Figura 20. Componentes precipitados vs temperatura.

Para finalizar, los resultados de la aplicación del código desarrollado muestran que estos representan las tendencias para la precipitación de las parafinas a nivel semicuantitativo, por lo cual, su utilidad se centra en estimaciones rápidas del fenómeno relacionado. Además, el código

contiene cálculos sencillos, bajos tiempos de simulación y su desarrollo puede ser aplicable a diferentes crudos. Una mejora en los resultados puede ser lograda por medio de la inclusión de la fase vapor en los cálculos, correlación actualizada de la ecuación de Peng-Robinson y de los cálculos de las propiedades críticas del fluido.

## **5. Conclusiones**

El modelo planteado es una aproximación inicial para la predicción de la parafina depositada, esto se da principalmente porque se parte del modelo original para las fases líquidas – multi sólida, que asume la fase gaseosa en solución. Este modelo fue escogido posterior al analizar los diferentes modelos en la literatura abierta.

El código en matlab es preciso en el cálculo de cantidades de parafina precipitada bajo las condiciones de operación de presión y temperatura. Se observó que la precisión en los cálculos disminuye respecto a los datos experimentales a presión ambiente y a presiones muy elevadas, esto debido al uso de correlaciones y suposiciones hechas.

Se emplearon crudos de 3 trabajos de investigación diferentes. Con el primero de ellos se verificó que el modelo arrojara un punto de parafina precipitada cercano al modelado en el documento. Por otro lado, los otros dos crudos ayudaron a verificar la flexibilidad del modelo en el cálculo de parafina precipitada y aproximaciones del WAT a baja presión, mostrando que el crudo sobre estima el WAT y se desvía de los valores reales de parafina precipitada principalmente porque asume gas en solución y por las correlaciones empleadas para su desarrollo.

El crudo del campo Lisama fue modelado variando los datos de presión y temperatura para observar el comportamiento del modelo. A presiones de trabajo en cabeza de pozo arroja porcentajes de parafina cercanos al esperado teniendo en cuenta que generalmente cabeza de pozo tiene temperatura ambiente y bajo esta condición el modelo arroja porcentajes precisos. Además, el modelo debe mejorarse antes de aplicarlo en aproximaciones del WAT, lo que además mejoraría los datos de parafina precipitada si se incluye la fase gaseosa en los cálculos.

## **6. Recomendaciones**

Es recomendable ajustar los datos de entrada al modelo como temperaturas y presiones críticas mediante regresiones, asimismo, ajustar la ecuación de Peng-Robinson a una más reciente, que arroje resultados más cercanos para los crudos, tanto livianos como pesados con el fin de evitar incertidumbre al modelo por entrada de datos. Adicional a esto, la caracterización del crudo a analizar debe ser cercana a los datos experimentales con el fin de reducir el error en las variaciones obtenidas a 1 bar.

Es recomendable incluir la fase vapor en los cálculos de las fugacidades y balance de masa para completar el modelado. Esto puede ajustar la estimación del WAT y solucionar el comportamiento invertido al aumentar la presión, asimismo, puede acercar los datos calculados a los experimentales sin sobreestimar la precipitación de parafina.

Finalmente se recomienda el modelado con otros crudos de la literatura abierta y el uso de datos experimentales que contengan información de porcentajes precipitados y cálculos de WAT con el fin de convalidar el error arrojado por el modelo y validar la incertidumbre del mismo.

Tabla 10

*Nomenclatura*

| <b>A</b>       | <b>Parámetro de la ecuación de estado</b>                |
|----------------|----------------------------------------------------------|
| A              | Parámetro para la solución del factor de compresibilidad |
| B              | Parámetro de la ecuación de estado                       |
| B              | Parámetro para la solución del factor de compresibilidad |
| Cp             | Capacidad calorífica                                     |
| F              | Fugacidad                                                |
| $f_i^L$        | Fugacidad fase líquida                                   |
| $f_{puro,i}^S$ | Fugacidad fase sólida componente i                       |
| Ki             | Factor artificial de separación                          |
| L              | Moles totales en la fase líquida                         |
| L/M            | Relación líquido alimento                                |
| M              | Moles totales en el alimento                             |
| N              | Número de componentes precipitados                       |
| Nc             | Número total de componentes                              |
| Ni             | Cantidad de moles de parafina                            |
| T              | Temperatura                                              |
| $T_i^f$        | Temperatura de fusión                                    |
| Tc             | Temperatura crítica                                      |
| Tr             | Temperatura reducida                                     |
| P              | Presión                                                  |
| Pc             | Presión crítica                                          |
| R              | Constante universal de los gases                         |
| Vc             | Volumen crítico                                          |

| A              | Parámetro de la ecuación de estado    |
|----------------|---------------------------------------|
| W              | Factor acéntrico                      |
| $X_i$          | Fracción molar del liquido            |
| Z              | Factor de compresibilidad             |
| $\Delta H_i^f$ | Entalpia de fusión componente i       |
| $\Phi_i$       | Coeficiente de fugacidad componente i |

### Referencias Bibliográficas

- Acevedo, V. (2010). Predicción de envoltentes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales.
- Amaya, M. Martínez, R. Ariza, E. Barajas, C. (2012). Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafinas en la tubería de producción en el crudo del campo escuela colorado.
- Amaya, S., Oviedo, J. (2012). Análisis integral para la sección de pozos candidatos a un tratamiento de estimulación orgánica RIG-LESS. Aplicación campo Lisama.
- Ariza, E. Calvete, F. Zapata, J. Estudio comparativo de los modelos de precipitación de parafinas.
- Ariza, E. Molina, D. Chaves, A. (2014). Review of studies on asphaltene – wax interaction and the effect thereof on crystallization.
- Badillo, J. y Gomez, A. (2011). Efecto del tratamiento electromagnético y químico sobre la inhibición en la formación de cristales de parafinas en crudos de alto punto de fluidez.
- Becker, JR. (2000). Oilfied paraffin treatments: hot oil and hot water compared to crystal modifiers. En SPE. No.63123.
- Beltrán, E. (2012). Estudio sedimentológico comparativo entre las formaciones mugrosa y colorado; y modelamiento de los niveles de las arenas A2 de la formación colorado en el campo casabe en la cuenta del valle medio del magdalena, Colombia.
- Biao, W y Lijian, D. (1995). Paraffin characteristics of waxy crude oils in china and the methods of paraffin removal and inhibition. En: SPE.No.29954.

- Candelo, A., Carvajal, B. (2010). Estudio comparativo de los métodos de control de parafinas para aplicación en el campo colorado.
- Casado, M. C. Manual básico de matlab. Servicios informáticos U.C.M.
- Castrillon, E. Pinto, J. (1998). Caracterización C7+ del fluido de yacimiento campo Lisama aplicando el factor de caracterización de Watson.
- Chavarria, S. Niño, A. (2010). Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfáltenos en el campo Colorado.
- Cordero, A. y Hernández, J. (2018). Optimización de inyección de aceite caliente para tratamiento de parafinas en el campo Lisama usando aceite liviano de ciclo como fluido de inyección e implementando una válvula by-pass.
- Duarte, P. y Ortiz, L. (2011). Reconstrucción de la historia diagenética de las areniscas de la formación Lisama en la cuenca del valle medio del Magdalena.
- Escobar-Remolina, J. C. et al. (2009). Multi-solid model modified to predict paraffin precipitation in petroleum fluids at high temperatures and pressures.
- Feyzi, F, et, al. (1998). Improving cubic equations of state for heavy reservoir fluids and critical region. Chem Eng Comm. 167:147-66.
- Firoozabadi, A. (1999.) Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs.
- Gomez, R. y Morales, J. (2008). Modelo geoestadístico basado en objetos de las formaciones mugrosa y colorado, campo Lisama cuenca del Valle Medio del Magdalena, Colombia.
- González, L. y Romero, I. (2011). Implementación de la metodología para el manejo de la integridad de pozos productores de las áreas Lisama y Llanito de la superintendencia de operaciones de Mares, de la gerencia regional Magdalena Medio de Ecopetrol S.A.
- Heidemam, R. Michelsen, M. (1995). Instability of successive substitution.

- Heredia, F. Vera, E. Guzman-Becmann, L. (2018). Evaluación de la disminución del depósito de parafinas empleando modificadores de cristales en petróleo liviano.
- Hernandez, E. y Garcia, S. (2010). Caracterización de depósitos organicos mediante un análisis estadístico en un campo Colombiano. Aplicación al campo Colorado.
- Hernandez, J. y Lozano, A. (2014). Evaluación técnica de los pozos automatizados y monitoreados del área Lisama de la superintendencia de operaciones de mares.
- Lashkarbolooki, M., Esmaeilzadeh, F., y Mowla, D. (2011). Mitigation of wax deposition by waxes-cristal modifier for kermansbah crude oil. Journal of dispersión science and technology.
- Lira, C. Firoozabadi, A. (1996). Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. Oil & Gas Journal, 34-35.
- Mayorga, E. et al. (2010). Predicción del proceso de inyección de agua mediante simulación analítica: sector norte del campo lisama, formación mugrosa, método CRAIG GEFFEN & MORSE.
- Monroy, R. (2013). An efficient method to calculate multisolid-(wax) precipitation.
- Morales, D. y Rodríguez, L. (2012). Diseño de un esquema para el aseguramiento de flujo de un crudo parafínico con alto punto de fluidez, aplicado al crudo Lisama.
- Niño, A. (2009). Determinación y análisis de fluidos de fractura base agua y base aceite óptimos para los trabajos de fracturamiento hidráulico en el área Lisama.
- Nwankwo, K. O., Chikwekwem, C. J., & Nwankwo, P. C. (2018). Simultaneous Flow Assurance and Production Optimization Using Chemical Paraffin Inhibition Method. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/193515-MS.
- Ochoa, I. y Lopez, S. (2011). Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo Colorado.

- Orejuela, P. (2010). Caracterización de la gravedad API en el campo lisama (cuenca valle medio del magdalena) a partir de la pirolisis Rock-eval VI.
- Pan, H., Firoozabadi, A. (1997). Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results.
- Parafinas. Manejo de petróleo y gas en superficie. <http://manejodepetroleoygas.blogspot.com/2014/04/parafinas.html> . Redactado: Abril de 2014.
- Patiño, J. (2015). Un modelo de daño a la formación por precipitación de componentes parafínicos de un fluido de yacimiento.
- Pedersen, K. S., Skovborg, P., Ronningsen, H. P. (1991). Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling.
- Persad, N., Hosein, R., & Jupiter, A. (2018). A Comparative Analysis of Two Methods of Wax Treatment for a Waxy Oil Well in Southwest Trinidad. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/191221-MS.
- Prausnitz, J. M., Linchtenthaler, R. N., Gomez de Azevedo, E. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.
- Priscila R. Kazmierczak, Márcio L.L. Paredes, Eduardo R.A. Lima, J.A.P. (2018). Coutinho. A comparative analysis of thermophysical properties correlations for n-paraffins to be used in wax precipitation modeling.
- Rana, D. P., Bateja, S., Biswas, S. K., Kumar, A., Misra, T. R., & Lal, B. (2010). Novel Microbial Process for Mitigating Wax Deposition in Down Hole Tubular and Surface Flow Lines. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/129002-MS.
- Reza, D. Feyzi, F. (2006). A thermodynamic model for wax deposition phenomena.
- Reid, R. Prausnitz, J. Poling, B. The properties of gases and liquids. Fourth edition.

- Reistle, C. E. (1935). Paraffin Production Problems. American Petroleum Institute.
- Riazi, M. (2005). Characterization and properties of Petroleum fractions.
- Rodriguez, L. y Castañeda, M. (2001). Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-fase 1.
- Sadeghazad, A., Ghaemi, N. (2003). Microbial prevention of wax precipitation in crude oil by biodegradation mechanism. SPE 80529.
- Smith, J. M., Van Ness, H.C., y Abbott, M. M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Séptima edición.
- Sanjay, M., Simanta, B. and kwlwant, S., (1995). Paraffin problems in crude oil production & transportation: A review SPE, Oil & Natural Gas, Assam, India, SPE, 28181:4-9.
- Tami-Rueda, L.J. (2019). Diseño de un modelo experimental para estimar el comportamiento de las propiedades de transporte de la mezcla: crudo-condensado del campo Lisama. Trabajo de aplicación final de Maestría en Ingeniería Química. UIS.
- Tissot, B., Welte, O. (1984). Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Tomo II; Capítulo 1 y 2.
- Towler, B., Black, L. (2004). System and method for the mitigation of paraffin wax deposition from crude oil by using ultrasonic waves.
- Universidad Industrial de Santander. Laboratorio de Fluidos. Manual de laboratorio de fluidos. Jhon Alexander León. Bucaramanga 2013.
- Venkatesan, R., Tanti, R., Subramani, V., Vedapuri, D., Akparu, E., & Johnson, K. (2018). Wax deposition testing in a large-scale flow loop. BHR Group.

- Wang, B., & Dong, L. (1995). Paraffin Characteristics of Waxy Crude Oils in China and the Methods of Paraffin Removal and Inhibition. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/29954-MS.
- Won K. W. (1968). Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. Fluid phase equilib.
- Zhang, F., Ouyang, J., Feng, X., Zhang, H., & Xu, L. (2014). Paraffin Deposition Mechanism and Paraffin Inhibition Technology for High-carbon Paraffin Crude Oil From the Kazakhstan PK Oilfield. Petroleum Science and Technology.
- Zhenyu Huang, Sheng Zheng, Scott Fogler, H. (2015). Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices.

## Apéndices

### Apéndice A .Calculo de los parámetros para las sustancias puras.

Los parámetros a y b para cada sustancia pura se calculan mediante las ecuaciones planteadas por Peng y Robinson.

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

En donde  $\alpha$  está definido en función del factor acéntrico y la temperatura reducida, este último tomado del método de Edmister.

$$\alpha = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$w = \frac{3}{7} \left( \frac{T_r}{1 - T_r} \right) \text{Log}(P_c - 1,0057)$$

### Calculo de la fugacidad para compuestos puros

El coeficiente de fugacidad para la fase liquida en estado puro está definida mediante la siguiente ecuación

$$\ln \Phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} * \ln \frac{Z + B * (1 + \sqrt{2})}{Z + B * (1 - \sqrt{2})}$$

La cual está en función del factor de compresibilidad y los coeficientes A y B definidos anteriormente, que son calculados con los parámetros a y b para cada componente puro.

## Apéndice B. Ecuaciones para el cálculo de las propiedades críticas y factor acéntrico

Las correlaciones empleadas en el cálculo de las propiedades críticas fueron las planteadas por Riazi-Daubert.

$$T_c = 24,2787T_b^{0,58848}S^{0,3596} \text{ (K)}$$

$$P_c = 5,53027 \times 10^7 T_b^{-2,3125} S^{2,3201} \text{ (Psi)}$$

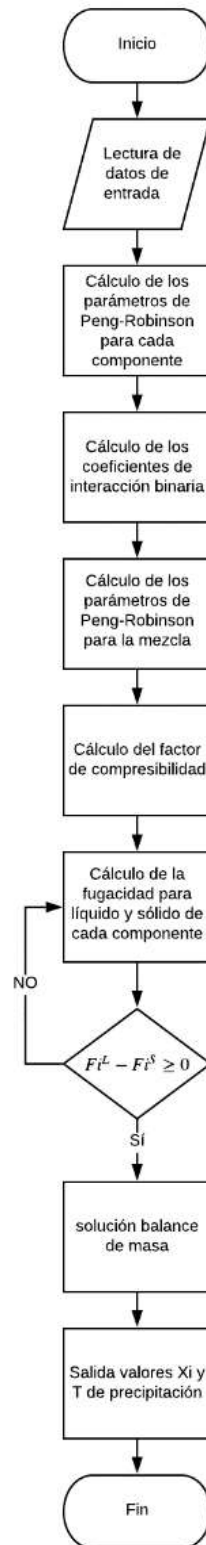
Estas ecuaciones están en función de la gravedad específica (S) de cada componente, calculadas de acuerdo con la formula despejada para el cálculo de la gravedad especifica en función de su gravedad API, y las ecuaciones para la temperatura de ebullición (Tb) planteadas por Riazi y Dauburet.

$$S = \left( \frac{141,5}{API + 131,5} \right)$$

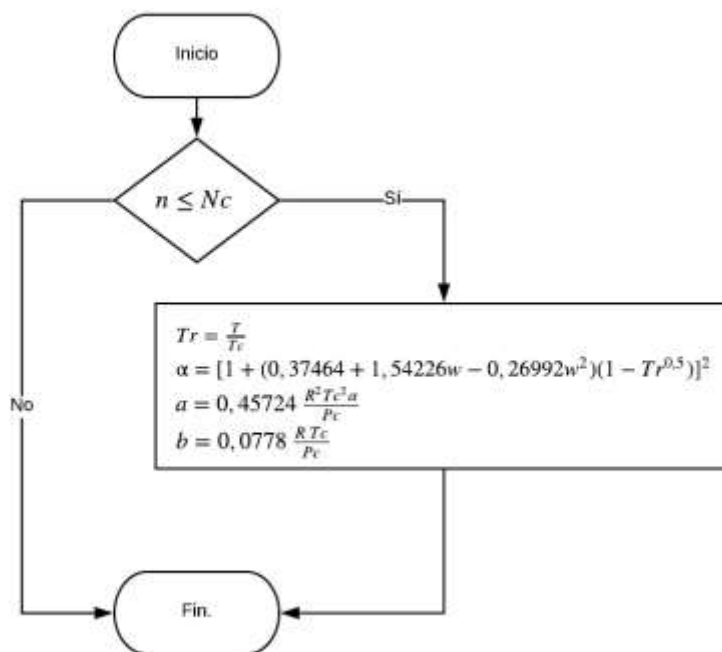
Por otro lado el factor acéntrico puede ser calculado mediante la ecuación planteada en el apéndice A.

$$\alpha = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$$

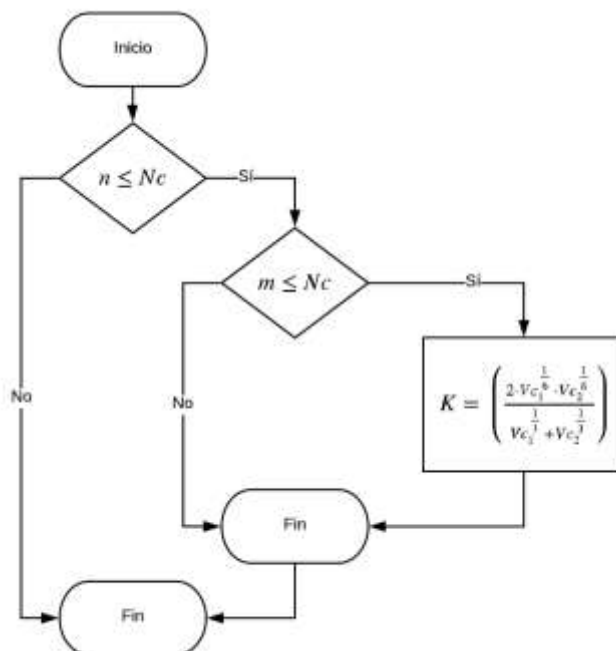
Apéndice C. Diagramas de flujo



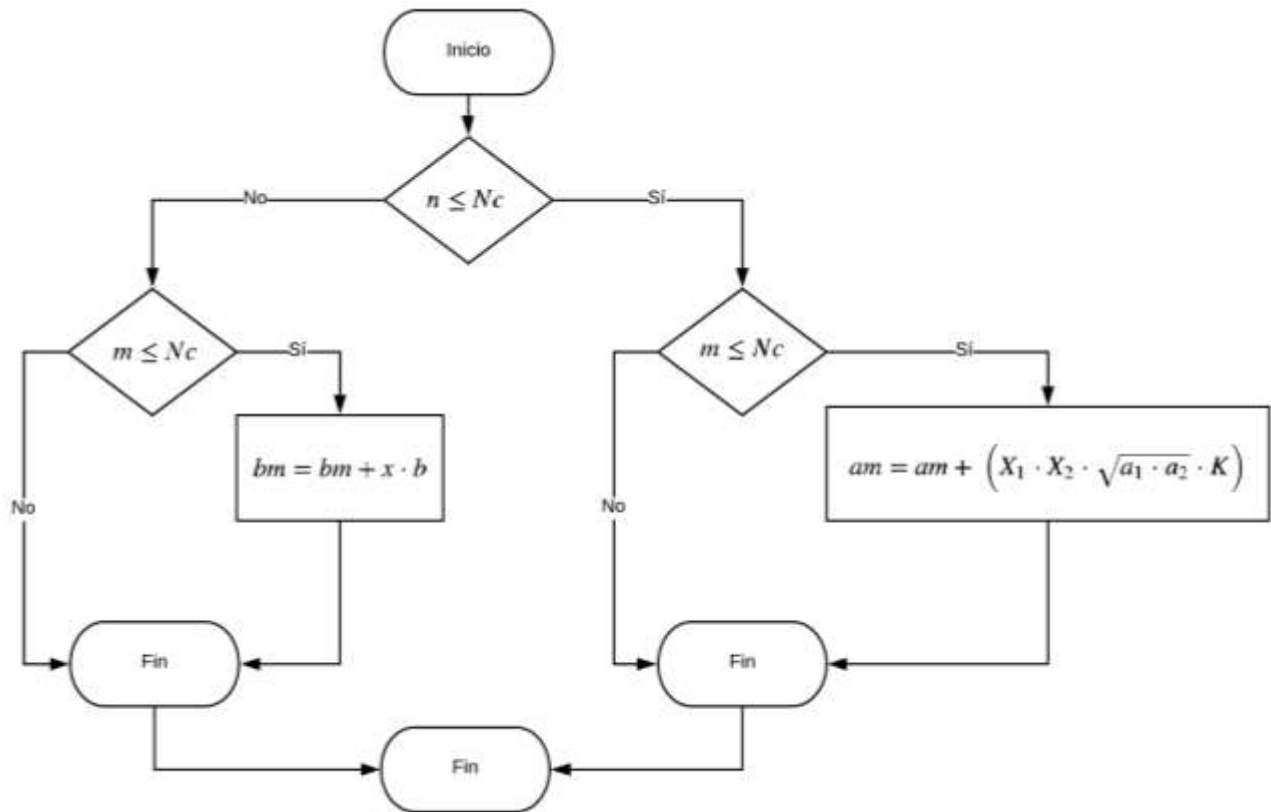
Parametros de peng robinson para cada componente



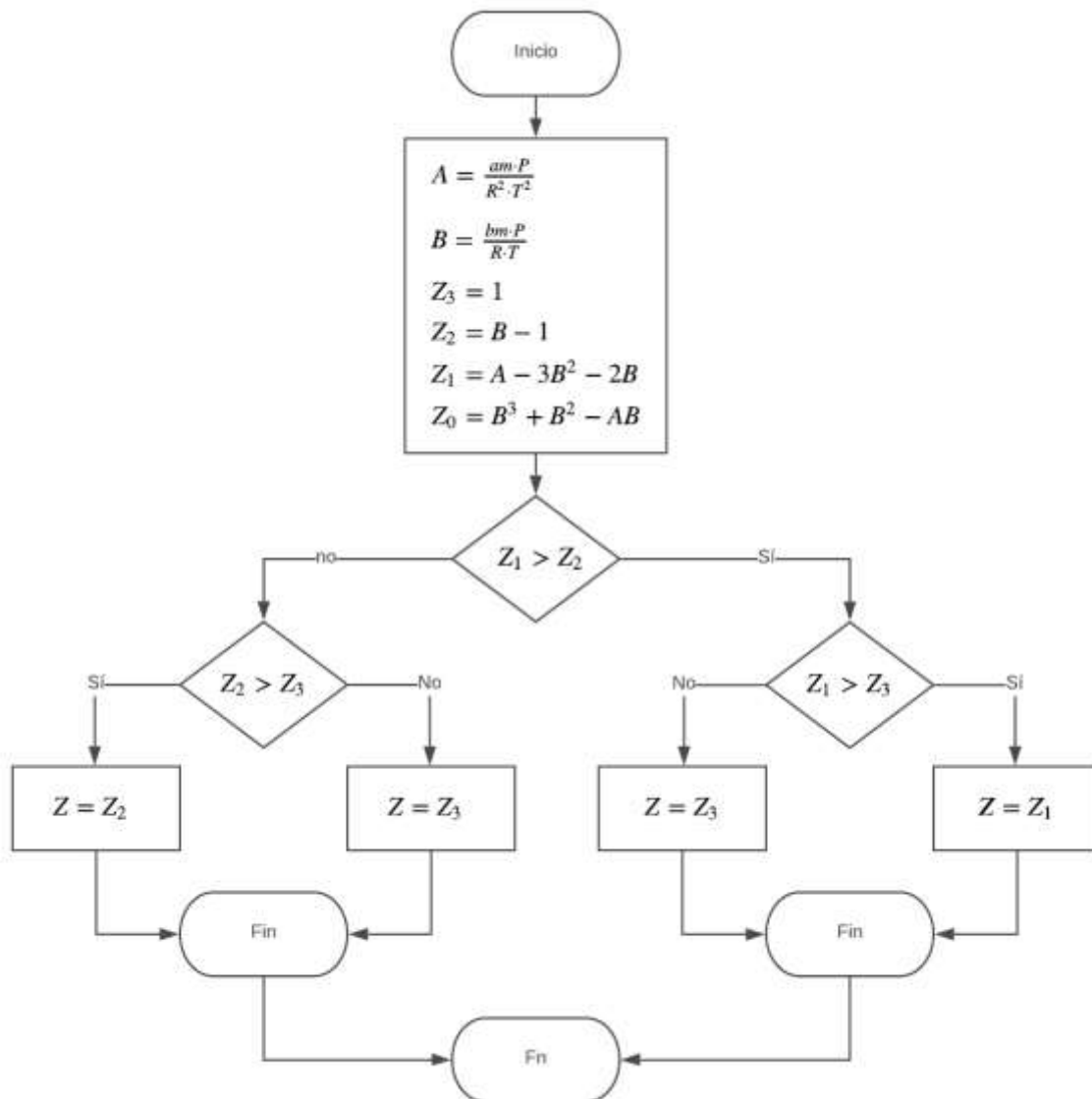
Coeficientes de interacción binaria



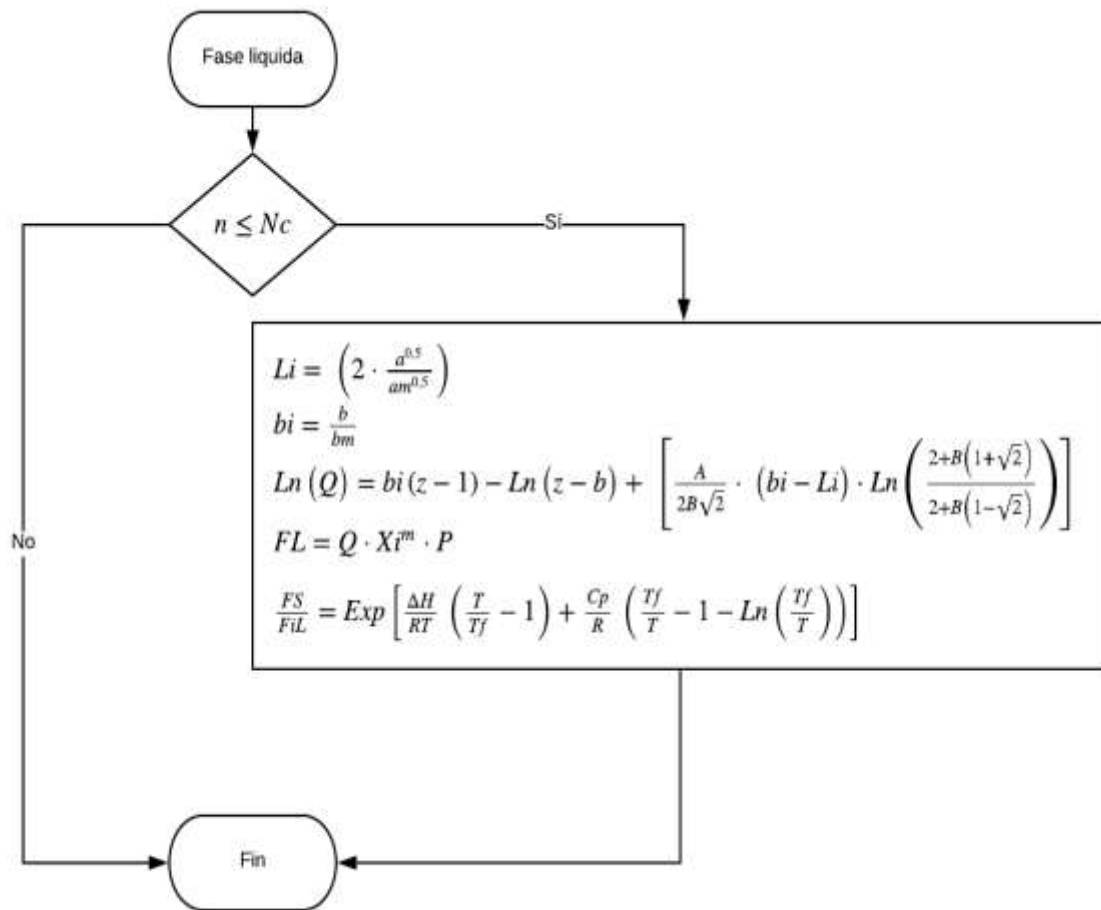
Peng robinson para la mezcla



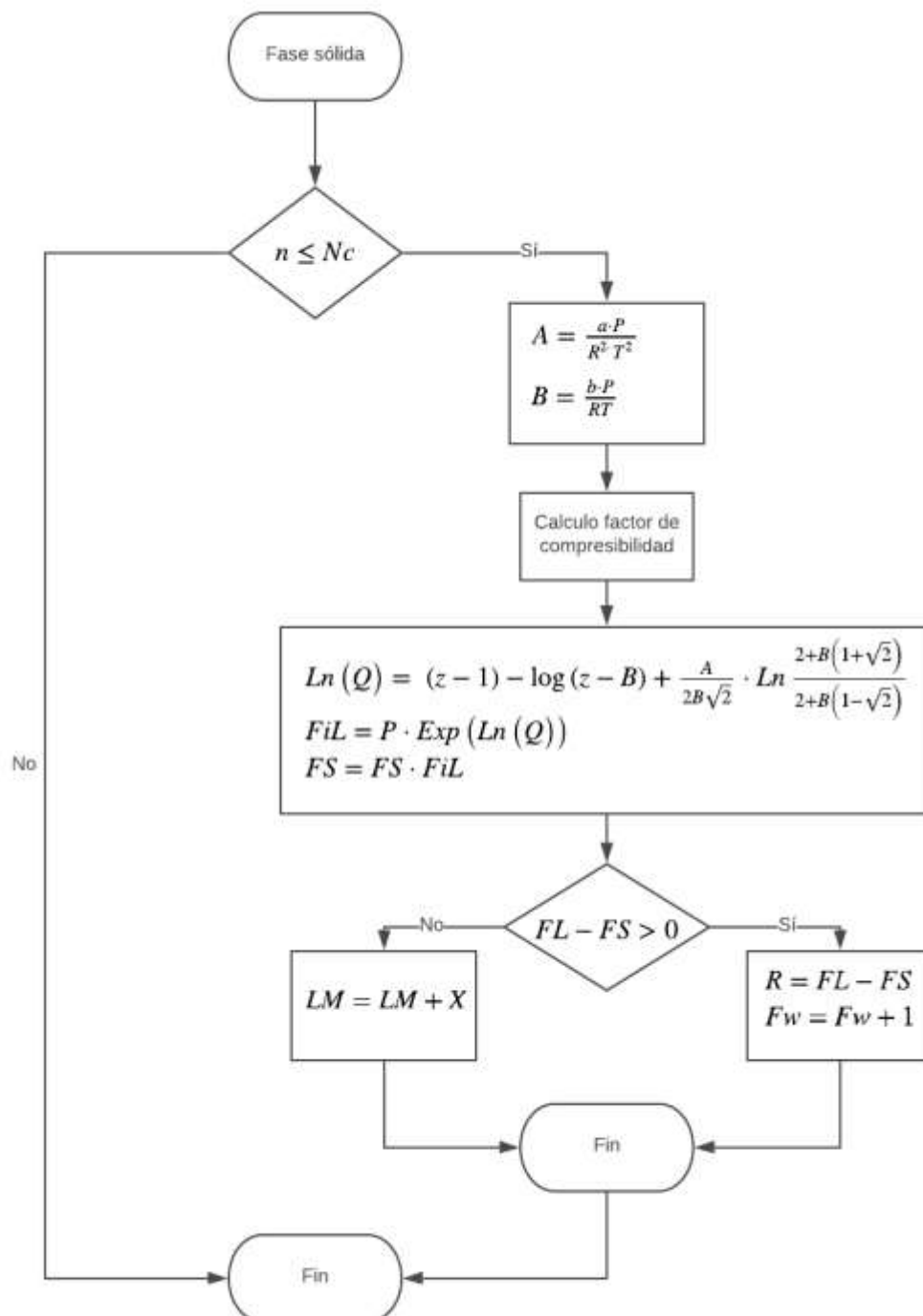
Factor de compresibilidad



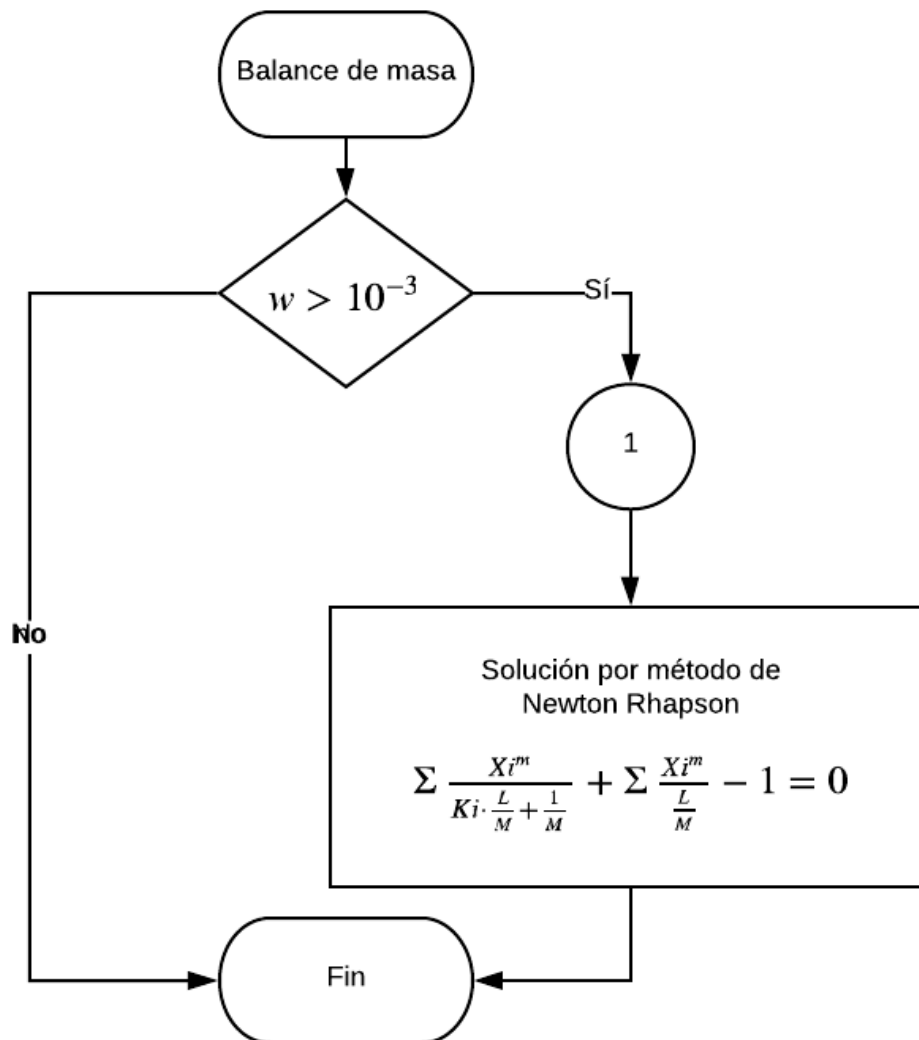
Calculo fugacidad fase liquida

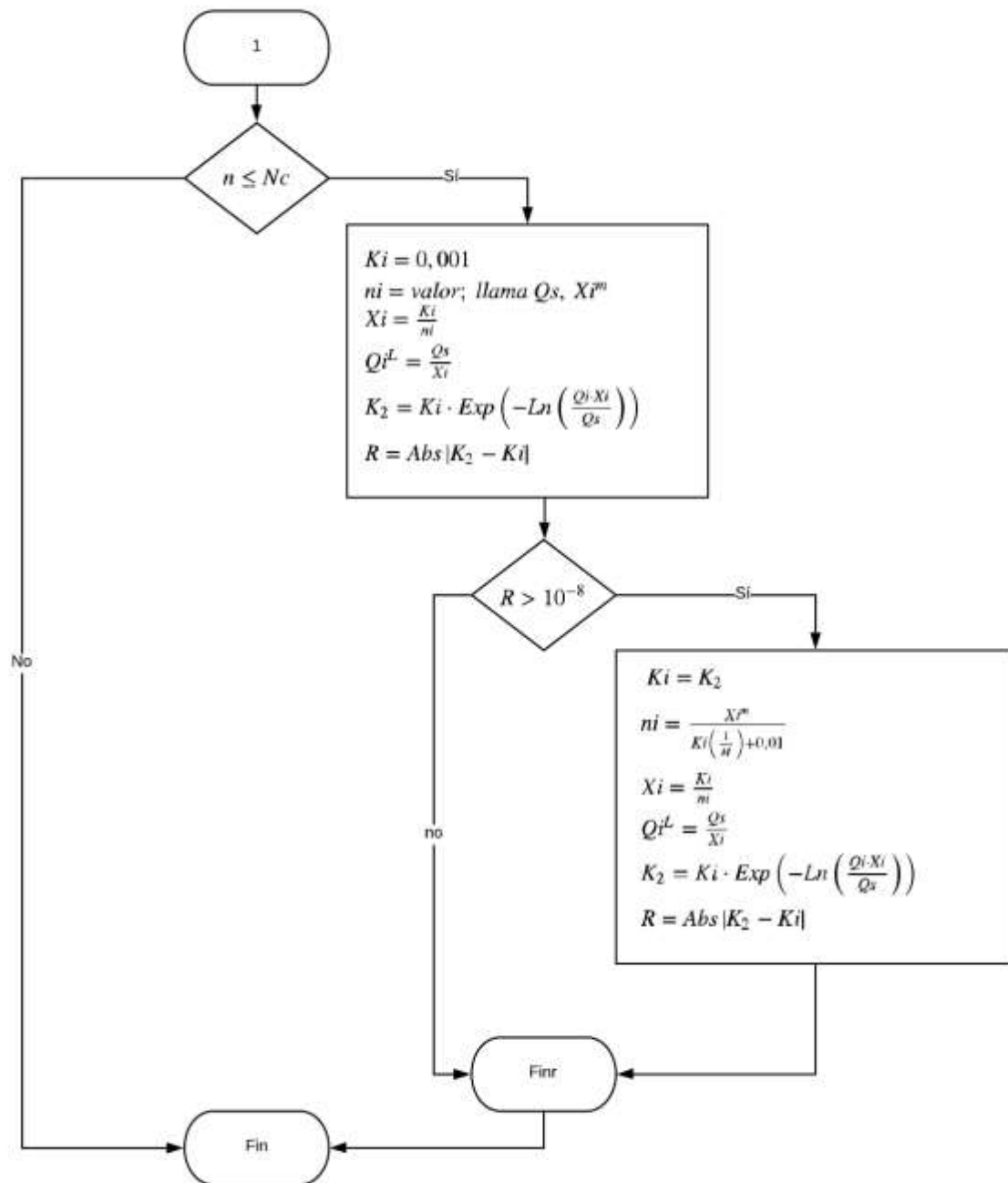


Calculo fugacidad fase solida



Calculo balance de masa





## Apéndice D Modelo en matlab

DatosDeEntrada

CalculoCP  
CalculoPengRobinsonComponentePuro  
CalculoCoeficientesIB  
CalculoParametrosPRMezcla  
CalculoFactordeCompresibilidad  
CalculoFugacidadFaseLiquida  
CalculoFugacidadFaseSolida  
CalculoBalancedemasa

%Datos de entrada, el modelo solicita las condiciones de trabajo y el %número de componentes que contiene el crudo

crudo=randn(50);  
temperaturasprecipitado=rand(50);  
R1= 0.08314;  
R2= 1.98727;

%Datos de entrada al código

disp('Digite el valor de la presión en bars ')  
P=input('Presión igual: ')  
disp('Digite el valor de la temperatura en kelvin ')  
T=input('Temperatura igual: ')  
disp('Digite la cantidad de carbonos contenidas en el crudo ')  
NC=input('Contenido de carbonos igual: ')  
Kij=randn(NC);

%se completa la tabla con porcentaje molar  
% peso molecular Tc Pc w Tf H Cp

n=1;  
while (n<=NC)  
disp('Carbono numero ')  
disp(n)

```

disp('ingrese los datos')
crudo(n,2)=input('fracción molar: ')
crudo(n,3)=input('Peso molecular: ')
crudo(n,4)=input('Temperatura crítica: ')
crudo(n,5)=input('Presión crítica: ')
crudo(n,6)=input('Factor acéntrico: ')
crudo(n,7)=input('Volumen crítico: ')
crudo(n,8)=input('Temperatura de fusión: ')
crudo(n,9)=input('Delta de H: ')
n=n+1;

```

end

%Calculo de CP

```

n=1;
while n<=NC
    C=crudo(n,3);
    Cp=(0.3033*C)-(T*C*4.635E-4);
    crudo(n,10)=Cp;
    n=n+1;

```

end

%Cálculo de los parámetros de Peng-Robinson para cada %componente

```

n=1;
while n<=NC
    Tc=crudo(n,4);
    Pc=crudo(n,5);
    w=crudo(n,6);
    o=(0.37464+1.54226*w-0.26992*w*w);
    Tr=T/Tc;
    u=1-(Tr^0.5);
    alfa=(1+o*u)*(1+o*u);
    a=(0.45724*R1*R1*Tc*Tc*alfa)/Pc;
    b=(0.0778*R1*Tc)/Pc;
    crudo(n,11)=a;
    crudo(n,12)=b;
    n=n+1;

```

end

%Cálculo de los coeficientes de interacción binaria para cada %componente  
n=1;

```
while n<=NC
    m=1;
    while m<=NC
        Vc1=crudo(n,7);
        Vc2=crudo(m,7);
        k=(2*(Vc1^(1/6))*(Vc2^(1/6)))/((Vc1^(1/3))+(Vc2^(1/3)));
        Kij(n,m)=k;
        m=m+1;
    end
    n=n+1;
end
```

%Cálculo de los parámetros de Peng-Robinson para la mezcla  
am=0;  
bm=0;  
n=1;

```
while n<=NC
    m=1;
    while m<=NC
        X1=crudo(n,2);
        X2=crudo(m,2);
        a1=crudo(n,11);
        a2=crudo(m,11);
        k=Kij(n,m);
        am=am+(X1*X2*((a1*a2)^0.5)*k);
        m=m+1;
    end
    x=crudo(n,2);
    b=crudo(n,12);
    bm=bm+(x*b);
    n=n+1;
end
```

%Calculo del factor de compresibilidad  
A=(am\*P)/(R1\*R1\*T\*T);  
B=(bm\*P)/(R1\*T);

```
Z3=1;
Z2=B-1;
Z1=A-3*B*B-2*B;
Z0=B*B*B+B*B-A*B;
```

```
F=[Z3,Z2,Z1,Z0];
```

```
Raices=roots(F);
```

```
Z1=Raices(1,1);
```

```
Z2=Raices(2,1);
```

```
Z3=Raices(3,1);
```

```
x1=isreal(Z1);
```

```
x2=isreal(Z2);
```

```
x3=isreal(Z3);
```

```
if (x1==1)
```

```
    if (x2==1)
```

```
        if (x3==1)
```

```
            if (Z1>Z2)
```

```
                if (Z1>Z3)
```

```
                    Z=Z1;
```

```
                else
```

```
                    Z=Z3;
```

```
            end
```

```
        else
```

```
            if (Z2>Z3)
```

```
                Z=Z3;
```

```
            else
```

```
                Z=Z2;
```

```
        end
```

```
    end
```

```
else
```

```
    if (Z2>Z1)
```

```
        Z=Z2;
```

```
    else
```

```
        Z=Z1;
```

```
    end
```

```
end
```

```
else
```

```
    if (x3==1)
```

```
        if (Z3>Z2)
```

```
            Z=Z3;
```

```
        else
```

```
            Z=Z1;
```

```
    end
```

```
else
```

```
    Z=Z1;
```

```
end
```

```
end
```

```

else
  if (x2==1)
    if (x3==1)
      if (Z3>Z2)
        Z=Z3;
      else
        Z=Z2;
      end
    else
      Z=Z2;
    end
  else
    if (x3==1)
      Z=Z3;
    else
      Z=0;
    end
  end
end
end

```

%Calculo de la fugacidad para la fase liquida  
n=1;

```

while n<=NC

  a=crudo(n,11);
  Li=(2*(a^0.5)/(am^0.5));
  b=crudo(n,12);
  bi=b/bm;
  N1=bi*(Z-1);
  N2=log(Z-B);
  N3=(A/(2*B*(2^0.5)));
  N4=(bi-Li);
  N5=(log((Z+B*(1+(2^0.5)))/(Z+B*(1-(2^0.5)))));
  LQ=N1-N2+(N3*N4*N5);
  X=crudo(n,2);
  Q=exp(LQ);
  Fl=Q*X*P;
  crudo(n,13)=Fl;
  DH=crudo(n,9);
  Tf=crudo(n,8);
  cp=crudo(n,10);
  N1=DH/(R2*T);
  N2=(T/Tf)-1;
  N3=cp/R2;

```

```

N4=Tf/T;
N5=log(Tf/T);
Fs=exp((N1*N2)+N3*(N4-1-N5));
crudo(n,14)=Fs;

```

```

    n=n+1;
end

```

```

%Cálculo de la fugacidad para la fase sólida
LM=0;
FW=0;
n=1;

```

```

while n<=NC
    a=crudo(n,11);
    b=crudo(n,12);
    FL=crudo(n,13);
    FS=crudo(n,14);
    A=(a*P)/(R1*R1*T*T);
    B=(b*P)/(R1*T);

    Z3=1;
    Z2=B-1;
    Z1=A-3*B*B-2*B;
    Z0=B*B*B+B*B-A*B;

    F=[Z3,Z2,Z1,Z0];

    Raices=roots(F);
    Z1=Raices(1,1);
    Z2=Raices(2,1);
    Z3=Raices(3,1);
    x1=isreal(Z1);
    x2=isreal(Z2);
    x3=isreal(Z3);

```

```

if (x1==1)
    if (x2==1)
        if (x3==1)
            if (Z1>Z2)
                if (Z1>Z3)
                    Z=Z1;
                else

```

```
        Z=Z3;
    end
else
    if (Z2>Z3)
        Z=Z3;
    else
        Z=Z2;
    end
end
else
    if (Z2>Z1)
        Z=Z2;
    else
        Z=Z1;
    end
end
else
    if (x3==1)
        if (Z3>Z2)
            Z=Z3;
        else
            Z=Z1;
        end
    else
        Z=Z1;
    end
end
else
    if (x2==1)
        if (x3==1)
            if (Z3>Z2)
                Z=Z3;
            else
                Z=Z2;
            end
        else
            Z=Z2;
        end
    else
        if (x3==1)
            Z=Z3;
        else
            Z=0;
        end
    end
end
end
```

```

N1=(Z-1);
N2=log(Z-B);
N3=(A/(2*B*(2^0.5)));
N4=(log((Z+B*(1+(2^0.5)))/(Z+B*(1-(2^0.5)))));
LQ=N1-N2-((N3)*(N4));
Q=exp(LQ);
Flp=Q*P;
FS=FS*Flp;
x=crudo(n,2);
Q=FL/(P*x);
Qs=FS/P;

```

```

if FL-FS>0
    FW=FW+1;
    contador(n,1)=FL;
    contador(n,2)=FS;
    contador(n,3)=1;
    contador(n,4)=Q;
    contador(n,5)=Qs;
    contador(n,6)=0;
    contador(n,7)=Flp;

```

```

else
    LM=LM+x;
    contador(n,1)=FL;
    contador(n,2)=FS;
    contador(n,3)=0;
    contador(n,4)=0;
    contador(n,5)=0;
    contador(n,6)=0;
    contador(n,7)=Flp;

```

```
end
```

```
n=n+1;
```

```
end
```

```

disp('numero de componentes que precipitan ')
disp(FW)

```

```

%Cálculo del balance de masa
w=1;
finales=randn(50);
iteraciones=0;
sumaD=0;
sumaN=0;
carbonosNP=LM;

```

```
while w>(10^(-8))

n=1;

while n<=NC
    z=contador(n,3);

    if z==1
        ki=0.001;
        Qs=contador(n,5);
        xim=crudo(n,2);
        Fl=contador(n,1);
        ni=xim*100;
        xi=ki*ni;
        Qil=Fl/(P*xim);
        k2=ki*exp(-log((Qil*xi)/Qs));
        R=abs(k2-ki);

        while R>(10^(-8))
            ki=k2;
            ni=xim/(0.01+ki*(LM));
            Qil=Qs/xi;
            xi=ki*ni;
            k2=ki*exp(-log((Qil*xi)/Qs));
            R=abs(k2-ki);
        end

        finales(n,1)=k2;
        sumaN=sumaN+((k2*xim)/(0.01+k2*LM));
        sumaD=sumaD+((k2*k2*xim)/((0.01+k2*LM)^2));
        finales(n,2)=xim;
        finales(n,3)=xi;
        finales(n,4)=ni;
        n=n+1;

    else
        finales(n,1)=0;
        n=n+1;
    end

end

NP=(carbonosNP)/LM;
sumaN=sumaN+NP-1;
```

```
sumaD=sumaD+(carbonosNP)/(LM*LM);
Dif=sumaN/sumaD;
LM=LM+Dif;
sumaN=0;
m=1;
while m<=NC
    k2=finales(m,1);
    xim=crudo(m,2);

    if k2==0
        m=m+1;
    else
        sumaN=sumaN+((k2*xim)/(0.01+k2*LM));
        m=m+1;
    end
end

NP=(carbonosNP)/LM;
w=sumaN+NP-1;
iteraciones=iteraciones+1;
sumaN=0;
sumaD=0;

end
```