



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento**

**JUAN DAVID PATIÑO MESA**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2015

**Un Modelo de Daño de Formación por  
Precipitación de Componentes Parafínicos de un  
Fluido de Yacimiento**

**JUAN DAVID PATIÑO MESA**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería - Ingeniería de Petróleos**

Director (a):

MSc. Marco A. Ruiz Serna

Codirector (a):

PhD Pedro N. Benjumea

Línea de Investigación:

Daño de Formación de Yacimientos de Petróleo

Grupo de Investigación:

Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2015

**Dedicatoria.**

*A los profesores por la confianza y buena voluntad que pusieron en mí, a mi familia por siempre estar a mi lado apoyándome, y en general a todos los que de una u otra manera apoyaron este trabajo.*

*Juan David Patiño Mesa.*

## **Agradecimientos.**

Especial agradecimiento por la oportunidad y buena voluntad de los profesores Universidad Nacional de Colombia: MSc. Marco Antonio Ruiz Serna director de tesis. Ph.D Pedro Benjumea decano de la Facultad de Minas y codirector de tesis. Profesores y colaboradores: Ph.D Sergio Lopera. Ph.D Farid Cortez. MSc. Carlos Arturo Londoño. MSc. Guillermo Arturo Alzate. Compañeros de maestría: Ingeniero Cristian David Herrera e Ingeniera Diana Coral Rodríguez, y colaborador Ingeniero químico Javier Herrera.

De igual manera especial agradecimiento a mi familia que apoyaron mi trabajo y estudio. A mi madre Rosa Elena Mesa Valencia y hermanos Diego Armando Patiño Mesa y Sara María Patiño Mesa.

## Resumen.

Se desarrolla, se aplica y se valida un modelo de base termodinámica, para simular el proceso de precipitación del contenido parafínico de un fluido de yacimiento dentro de un sistema de producción. La metodología propuesta en el modelo permite estimar el comportamiento de precipitación durante los cambios de presión, composición y temperatura propios de la fase de producción de un campo petrolífero. Además, se desarrollan y se incluyen módulos de simulación para estimar variables críticas relacionadas tales como el análisis de estabilidad, el cálculo del punto crítico, el estimativo del cricondentérmico y cricondenbárico, el estimativo del equilibrio líquido-vapor, el estimativo del líquido-sólido y un lumping. El modelo se valida con datos de literatura y con información experimental de fluidos de yacimientos Colombianos y logra un ajuste con una desviación máxima de 2 grados centígrados.

Con esta aproximación se propone una herramienta tanto para el diagnóstico del proceso de precipitación de contenidos orgánicos parafínicos de un fluido de yacimiento como para el diseño de posibles acciones de control y remoción del posible daño en un sistema de producción de un pozo productor.

**Palabras clave:** Parafinas, Precipitación, Daño de Formación, Envoltente de Precipitación.

## **Abstract.**

A methodology based on thermodynamics was developed, applied and validated, in order to simulate the precipitation process of the paraffinic content in a reservoir fluid within a production system. The methodology proposed in the model estimates the precipitation behavior under changes in pressure, composition and temperature, which are all an inherent part of the production process in an oilfield. Also, simulation modules were developed and included to compute critical variables such as stability analysis, the critical point calculation, cricondentherm and cricondenbar calculations, liquid-vapor equilibrium, liquid-solid equilibrium and lumping. This model is validated with literature data and experimental information from Colombian reservoir fluids and it shows a significant adjustment with a maximum deviation of two degrees Celsius.

With this approach, a diagnostic tool is proposed, useful for the diagnosis of the precipitation process of the paraffinic content of the reservoir fluid and the design of possible control actions and possible damage removal within production system of a producing well.

**Keywords:** Paraffin, Precipitation, formation Damage, precipitation envelope.

# Contenido.

	Pág.
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>9</b>
<b>Lista de Tablas.....</b>	<b>12</b>
<b>Lista de Símbolos y Abreviaturas.....</b>	<b>13</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>16</b>
<b>1. Generalidades.....</b>	<b>18</b>
1.1    Objetivos.....	18
1.2    Hipótesis.....	18
1.3    Justificación.....	18
1.4    Estado del Arte.....	19
1.5    Contenido del Informe de Tesis.....	27
<b>2. Marco Teórico.....</b>	<b>28</b>
2.1    Precipitación de Parafinas.....	32
2.2    Depositación de Parafinas.....	38
2.3    Mecanismos de Depositación.....	40
2.3.1    Mecanismo Browniano.....	40
2.3.2    Mecanismo de Difusión Molecular.....	41
2.3.3    Mecanismo por Difusión Térmica.....	42
2.3.4    Mecanismo por Corte.....	42
2.3.5    Mecanismo por Gravedad.....	43
2.4    Daño por Parafinas.....	43
2.4.1    Daños por Parafinas en la Formación.....	44
2.4.2    Daños por Parafinas en la Tubería de Producción.....	45
2.4.3    Daños por Parafinas en Líneas de Producción y Superficie.....	46
2.5    Pruebas Experimentales para Estimar Precipitación y Depositación.....	47
2.6    Descripción de Tratamientos de Prevención y Remoción.....	49
2.6.1    Tratamientos de Prevención.....	49
2.6.2    Tratamientos de Remoción.....	53
2.6.3    Características para Tener en Cuenta en los Tratamientos.....	59
<b>3. Modelos de Precipitación Termodinámica.....</b>	<b>61</b>
3.1    Modelos de Sólido Puro Ideal.....	65
3.2    Modelos de Solución Sólida.....	65
3.3    Modelos de Multisólidos.....	67
3.4    Modelos de Energía de exceso de Gibbs.....	68
<b>4. Arquitectura del Aplicativo.....</b>	<b>70</b>
4.1    Discretización de las Regiones Antes de Iniciar el Cálculo para Estimar la Cantidad de Parafina Precipitada.....	70

8 **Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento**

4.2	Modelo de Pedersen para Estimar la Cantidad de Parafinas que Pierden Solvencia .....	81
4.2.1	Validación del Modelo con Datos de Literatura .....	86
4.2.2	Validación del Modelo con el Fluido Colombiano A.....	87
4.2.3	Estudio de la Sensibilidad de los Modelos Termodinámicos .....	90
4.2.4	Estudio de la Precipitación de Parafinas para un Sistema de Producción .....	92
4.3	Metodología de Diagnóstico del Daño .....	97
<b>5.</b>	<b>Daño de Formación por Componentes Parafínicos en Yacimiento .....</b>	<b>98</b>
<b>6.1</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>101</b>
<b>6.2</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>102</b>
	<b>Anexo A: Ecuación de Estado .....</b>	<b>103</b>
	<b>Anexo B: Punto Cricondentérmico y Cricondenbárico .....</b>	<b>108</b>
	<b>Anexo C: <i>Lumping</i> .....</b>	<b>113</b>
	<b>Anexo D: Simulación de Fluidos de Yacimientos Colombianos .....</b>	<b>116</b>
	<b>Anexo E: Simulación de Compuestos Parafínicos.....</b>	<b>121</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>126</b>



## Lista de Figuras.

	Pág.
<b>Figura 2-1:</b> Fraccionamiento SARA de una Muestra de Hidrocarburo .....	28
<b>Figura 2-2:</b> Visualización de las Redes Cristalinas y Microcristalinas de las Parafinas.....	30
<b>Figura 2-3:</b> Taponamiento por Parafinas.....	31
<b>Figura 2-4:</b> Temperatura de Solidificación vs Número de Carbones.....	32
<b>Figura 2-5:</b> Efecto de la Temperatura en la Precipitación de Parafinas .....	33
<b>Figura 2-6:</b> Tasa de Enfriamiento vs Punto de Nube .....	34
<b>Figura 2-7:</b> Variación del Punto de Nube debido a la Composición del Fluido .....	35
<b>Figura 2-8:</b> Efecto de la Presión en la Precipitación de Parafinas .....	36
<b>Figura 2-9:</b> Envolvente de Precipitación de Parafinas. ....	37
<b>Figura 2-10:</b> Porcentaje de Parafinas Precipitado vs Temperatura a 14.7 psi.....	37
<b>Figura 2-11:</b> Esquema para la Cristalización Variando la Temperatura, la Fracción Másica y los Componentes del Sistema .....	39
<b>Figura 2-12:</b> Depositación en el medio poroso. (A) Inicio de flujo, (B) Formación de la primera capa depositada, (C) Aumento del tamaño de la capa depositada .....	40
<b>Figura 2-13:</b> Fenómeno de Depositación en Yacimiento y Tubería de Producción .....	43
<b>Figura 2-14:</b> Patrones de Depositación en Líneas de Superficie.....	46
<b>Figura 2-15:</b> Pruebas Experimentales para Evaluar la Precipitación y/o Depositación .....	47
<b>Figura 2-16:</b> Tratamientos de Prevención para los Daños Generados por las Parafinas.....	49
<b>Figura 2-17:</b> Técnicas de Mitigación Flujo en Frío .....	50
<b>Figura 2-18:</b> Modificador Ideal de Cristal.....	51
<b>Figura 2-19:</b> Coalescencia y Reacción Química entre las Fases Acuosas de las Dos Emulsiones .....	54
<b>Figura 2-20:</b> Tratamientos de Remoción para los Problemas de Parafinas.....	59
<b>Figura 3-1:</b> Análisis para la Entalpía desde a hasta b.....	61
<b>Figura 3-2:</b> Precipitación de la Parafina Como Función de la Temperatura .....	68
<b>Figura 4-1:</b> Punto Crítico, Cricondenbárico y Cricondentérmico.....	71
<b>Figura 4-2:</b> Punto Crítico para Diferentes Tipos de Fluidos de Yacimiento .....	71
<b>Figura 4-3:</b> Determinante de la Matriz Q en el eje Y vs Temperatura en Fahrenheit en el eje X .....	74
<b>Figura 4-4:</b> Término Cúbico, Volumen en el Eje X vs Término Cúbico en el Eje Y.....	75
<b>Figura 4-5:</b> Método de Heidemann & Khalil para el Cálculo de Mezclas Multicomponentes.....	76
<b>Figura 4-6:</b> Método para Calcular el Punto Cricondentérmico para Mezclas Multicomponentes ..	78
<b>Figura 4-7:</b> Datos simulados y comparados con Literatura. Punto Cricondentérmico .....	79
<b>Figura 4-8:</b> Método para Calcular el Punto Cricondenbárico para Mezclas Multicomponentes....	80
<b>Figura 4-9:</b> Datos Simulados y Comparados con Literatura. Punto Cricondenbárico .....	81
<b>Figura 4-10:</b> Método de Pedersen con Modificación de Ronningsen para Equilibrio Termodinámico de las Parafinas ELS .....	84

<b>Figura 4-11:</b> Método de Pedersen con Modificación de Ronningsen para Equilibrio Termodinámico de las Parafinas ELVS .....	85
<b>Figura 4-12:</b> Comparación Método de Pedersen Crudo Número 1 y Simulación.....	86
<b>Figura 4-13:</b> Comparación Método de Pedersen Simulado y el Crudo Número 2 de Literatura....	86
<b>Figura 4-14:</b> Composición del Crudo Simulado .....	87
<b>Figura 4-15:</b> Envoltura Simulada del Método de Pedersen Crudo Colombiano A .....	87
<b>Figura 4-16:</b> Simulación de la Envoltura ELV y Método de Pedersen Simulado para el Crudo Colombiano A .....	88
<b>Figura 4-17:</b> Simulación de la Envoltura Termodinámica para el Fluido Colombiano A, Delimitación de Zonas .....	89
<b>Figura 4-18:</b> Simulación del Efecto de la Presión Sobre la Cantidad Precipitada de Parafina .....	90
<b>Figura 4-19:</b> Simulación del Efecto de la Entalpía de Fusión sobre la Cantidad Precipitada de Parafina .....	91
<b>Figura 4-20:</b> Simulación del Efecto del Coeficiente de Actividad sobre la Cantidad Precipitada de Parafina .....	91
<b>Figura 4-21:</b> Simulación Termodinámica del Fluido B .....	92
<b>Figura 4-22:</b> Comportamiento de las Parafinas con la Profundidad para un Fluido Colombiano ...	93
<b>Figura 4-23:</b> Distribución de Presión para el Sistema .....	94
<b>Figura 4-24:</b> Estudio de la Precipitación de Parafinas en el Sistema de Producción .....	94
<b>Figura 4-25:</b> Estudio de la Precipitación de Parafinas en la Línea de Producción .....	95
<b>Figura 4-26:</b> Estudio de la Precipitación de Parafinas en la Línea de Producción .....	96
<b>Figura 4-27:</b> Diagrama de Alertas Sobre el Precipitado Parafínico.....	97
<b>Figura 5-1:</b> Distribución Puntos de Nube para 94 Pozos en Diferentes Campos Colombianos.....	98
<b>Figura 5-2:</b> Estudio de literatura sobre la depositación del contenido parafínico en yacimiento.....	99
<b>Figura 5-3:</b> Estudio de literatura sobre la depositación del contenido parafínico en medio poroso.....	100
<b>Figura B-1:</b> Simulación del Punto Crítico, Cricondentérmico y Criconcenbárico, Mezcla 1.....	108
<b>Figura B-2:</b> Simulación del Punto Crítico, Cricondenbárico y Cricondentérmico, Mezcla 3 .....	109
<b>Figura B-3:</b> Simulación del Punto Crítico y Cricondentérmico Mezcla 4 .....	110
<b>Figura B-4:</b> Simulación del Punto Crítico Mezcla 7 .....	111
<b>Figura B-5:</b> Simulación y Comparación de la Convergencia del Método en Función del Comportamiento de la Mezcla.....	112
<b>Figura D-1A:</b> Composición Fluido Bloque Canaguaro Cuenca de los Llanos.....	116
<b>Figura D-1B:</b> Simulación Termodinámica de Fases y Validación Envoltura de Parafinas Fluido Bloque Canaguaro Cuenca de los Llanos .....	117
<b>Figura D-2A:</b> Composición Fluido Campo Colorado 25 .....	118
<b>Figura D-2B:</b> Simulación Termodinámica de Fases y Validación Envoltura de Parafinas Campo Colorado .....	118

<b>Figura D-3:</b> Simulación Termodinámica del Comportamiento de las Parafinas Precipitadas en Función de la Presión para el Campo Colorado 25.....	119
<b>Figura D-4:</b> Comparación Métodos Experimentales y Simulado para el Fluido del Campo Colorado 25.....	120
<b>Figura E-1:</b> Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a 300 psi.....	121
<b>Figura E-2A:</b> Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a 14.7 psi.....	122
<b>Figura E-2B:</b> Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a 14.7 psi.....	123
<b>Figura E-3:</b> Comparación entre el Comportamiento de la Parafina a 14.7 y 300 psi.....	124
<b>Figura E-4:</b> Comportamiento de la Parafina en Función de la Presión, Temperatura y Composición .....	125

## Lista de Tablas.

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 2-1:</b> Causas de Daño de Formación por Parafinas .....	44
<b>Tabla 4-1:</b> Equipo de Fondo para el Sistema Hipotético .....	92
<b>Tabla 4-2:</b> Desviaciones en el Pozo Hipotético .....	93
<b>Tabla 4-3:</b> Comportamiento de las Parafinas en el Sistema de Producción .....	96
<b>Tabla B-1:</b> Mezcla 1 Artículo de Taraf .....	109
<b>Tabla B-2:</b> Mezcla 3 Artículo de Taraf .....	110
<b>Tabla B-3:</b> Mezcla 4 Artículo de Taraf .....	111
<b>Tabla B-4:</b> Mezcla 7 Artículo de Taraf .....	112
<b>Tabla C-1:</b> Datos para Lumping de Literatura .....	115
<b>Tabla C-2:</b> Datos Simulados Lumping de Literatura .....	115

## Lista de Símbolos y Abreviaturas.

Se presenta e incluye los símbolos generales, subíndices, superíndices y abreviaturas que se utilizan en el transcurso del trabajo.

### Símbolos con letras latinas.

Símbolo	Término
H	Entalpía
C	Capacidad Calorífica
Dt	Diferencial de Temperatura
S	Entropía
G	Energía de Gibbs
P	Presión
R	Constante de los Gases
V	Volumen molar
$X_i^o$	Fracción del componente i en el líquido
$X_i^s$	Fracción del componente i en el sólido
$T_c$	Temperatura Crítica
$Z_i$	Composición inicial del componente i
$P_{pc}$	Presión Pseudocrítica
$T_{pc}$	Temperatura Pseudocrítica
A	Energía de Helmholtz
$N_i$	Moles del Componente i
$Q_{ij}$	Matriz Término Cuadrático Método Heidemann & Khalil
C	Término Cúbico Método Heidemann & Khalil
$Q_1$	Función Método de Taraf
J	Jacobiano
V	Vector solución Método de Taraf
M	Peso Molecular
Z	Factor de Compresibilidad
A	Término A Ecuación de Estado Cúbica
B	Término B Ecuación de Estado Cúbica
$T_b$	Temperatura de Burbuja
$a_m$	Constante a Ecuación de Estado
$b_m$	Constante b Ecuación de Estado
$P_K$	Presión de Convergencia
$N_G$	Número de grupos para el Lumping

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

$D_{WO}$	Coeficiente de Difusividad
$W_W$	Fracción Másica de Parafinas Soluble
$A$	Tensión Interfacial
$N_D$	Índice de Refracción
$A$	Superficie del Área sobre la cual hay Depositación
$m_B$	Masa Depositada Debido el Movimiento Browniano

### Símbolos con letras griegas.

Subíndice	Término
$f_i^{0s}$	Fugacidad del Componente i en la Fase Sólida a Estado de Referencia
$f_i^{0l}$	Fugacidad del Componente i en la Fase Líquida a Estado de Referencia
$\mu$	Potencial Químico
$\delta_i$	Parámetro de Solubilidad del Componente i
$\gamma_i$	Coeficiente de Actividad del Componente i
$\phi_i$	Coeficiente de Fugacidad del Componente i
$\lambda$	Concentración Efectiva
$\rho_i$	Densidad del Componente i
$\gamma$	Gravedad Específica
$\omega$	Factor Acéntrico
$\theta$	Ángulo Método de Cardano
$\beta$	Fracción Sólida

### Subíndices.

Subíndice	Término
a	Estado de Referencia Inicial del Sólido en el Análisis de Sistema
b	Estado de Referencia Final del Sólido en el Análisis de Sistema
c	Estado de Referencia Inicial del Líquido en el Análisis de Sistema
d	Estado de Referencia Final del Líquido en el Análisis de Sistema
i	Indicador del Componente
s	Sólido
o	Líquido
v	Vapor
n	Número de Componentes

### Superíndices.

Superíndice	Término
f	Fusión
0	Estado de Referencia
Tot	Fracción Total de la Composición
No-s	Parte que no Forma Sólido
S	Parte que Forma Sólido

## Abreviaturas.

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>MCN</i>	Múltiples Números de Carbono <i>Lumping</i>
<i>E-L-V</i>	Equilibrio Líquido Vapor
<i>E-L-V-S</i>	Equilibrio Líquido Vapor Sólido
<i>E-L-S</i>	Equilibrio Líquido Sólido

## **Introducción.**

Los fluidos de yacimientos se constituyen por saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, diamantoides y contaminantes. Sin embargo, durante la etapa de producción pueden sufrir una variación en la presión, temperatura y composición, lo que genera un desequilibrio dentro de dichos constituyentes y puede generar precipitación y/o depositación de los compuestos parafínicos asociado a la pérdida del equilibrio termodinámico del sistema.

El desequilibrio termodinámico asociado con los componentes parafínicos se reporta con la temperatura inicial de precipitación y se conoce como punto nube a presión ambiente y para presiones diferentes se conoce como punto de cristalización. Luego de la precipitación, la parafina busca un núcleo que lo encuentra en gotas de agua, asfaltenos, otras parafinas y/o granos de arena para generar un posterior crecimiento del cristal.

Las parafinas o alcanos de bajo peso molecular que pueden quedar atrapadas dentro del cristal pueden generar incrementos en la viscosidad y variación en las propiedades del fluido, mientras que las parafinas de alto peso molecular que pueden quedar dentro del cristal pueden generar depositación que con posterioridad pueden obstruir los canales preferentes de flujo. Ambos procesos se pueden presentar en la tubería, líneas, tanques, separadores, y en algunos casos especiales dentro del yacimiento, de ahí la importancia de entender el comportamiento de los saturados o parafinas en pos de entender el fenómeno de daño por precipitación y depositación y poder brindar buenas condiciones de flujo y producción del fluido. El daño asociado a la presencia de parafinas asocia dos procesos. En primera instancia se requiere de modelos termodinámicos que den cuenta del proceso de precipitación, y en segunda instancia se requieren de modelos fenomenológicos para entender el proceso de depositación.

El presente trabajo presenta una metodología y un aplicativo de base termodinámica para simular precipitación y estimar la trayectoria termodinámica del proceso. Se desarrolla y se incluye la termodinámica basada en el equilibrio líquido-sólido, punto crítico, punto cricondentérmico, análisis de estabilidad, punto cricondenbárico y el *lumping*. El aplicativo requiere de un módulo auxiliar o datos de entrada conocidos que incluya el perfil de distribución de presión y temperatura



del fluido dentro del sistema, la composición del fluido, al igual que resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor ó líquido-sólido para la posterior calibración del modelo. Los datos de calibración se asocian con datos disponibles de presión de burbuja a una temperatura del sistema ó con datos disponibles de una prueba de punto nube y/o cristalización.

El modelamiento termodinámico de la metodología permite estimar la cantidad de parafina precipitada reportados para el modelo de Pedersen y validar los resultados de pruebas experimentales para un fluido Colombiano con un desfase máximo de 2 grados centígrados en los ajustes y validación. Luego, se puede desarrollar pronósticos del proceso de precipitación en conjunto con cambios de presión, composición y temperatura. A partir de la metodología desarrollada se propone una aproximación para estimar el proceso de daño por precipitación de las parafinas a medida que los fluidos viajan desde el yacimiento hasta las facilidades en superficie en un sistema de producción.

## **1. Generalidades.**

### **1.1. Objetivos.**

#### **1.1.1. Objetivo General.**

- Desarrollar un modelo de predicción del daño a partir de la simulación termodinámica del contenido parafínico en un crudo de yacimiento.

#### **1.1.2. Objetivos Específicos.**

- Desarrollar un modelo de daño de formación asociado a la precipitación de contenidos orgánicos/ parafinas en un pozo productor.
- Acoplar un modelo termodinámico al modelo general de daño que permita dar estimativos de la cantidad de parafina precipitada en función de cambios en la presión y la temperatura.
- Validar por medio de pruebas y/o datos de literatura el modelo de predicción de la precipitación de las parafinas.
- Desarrollar un aplicativo computacional que permita encontrar curvas de cantidad de parafina precipitada en función de la temperatura y/o curvas de cambios en permeabilidad en función de variables del sistema como presión y/o temperatura.

### **1.2. Hipótesis.**

- ✓ Mediante una metodología de base termodinámica se pretende brindar una herramienta computacional capaz de estimar el proceso de precipitación asociado a componentes parafínicos de los fluidos de yacimiento y estimar su comportamiento con cambios en conjunto de presión, temperatura y composición.

### **1.3. Justificación.**

Generar una herramienta computacional y una metodología de base termodinámica que involucre la predicción de coexistencia entre fases permite estimar el comportamiento de las parafinas a condiciones de yacimiento y/o sistema de producción y su posible variación con cambios en la presión, composición y temperatura. Permite aproximar a datos de precipitación tanto de fluidos de literatura como fluidos colombianos. Permite ahorrar tiempo y pruebas experimentales y argumentar futuras propuestas sobre tratamientos para la remoción y/o inhibición del daño.

La metodología también permite entender la sensibilidad del modelamiento termodinámico a variables típicas como la entalpía de fusión y coeficientes de actividad, variables típicas en las cuales se diferencian algunos modelos de precipitación de parafinas que se encuentran en la vigilancia tecnológica, y por ende permite entender en parte la lógica de aproximación de dichos modelos a los datos experimentales propios.

## 1.4. Estado del Arte.

Los fluidos de yacimiento se conforman por diversos constituyentes, entre estos: saturados, aromáticos, resinas, asfáltenos, contaminantes y diamantoides. Sin embargo, la distribución de los mismos puede representar diferentes tipos de fluidos como: gas natural, gas condensado, crudo liviano, crudo intermedio, crudo pesado, tar sand, oil shale [1].

Los alcanos se pueden definir como hidrocarburos saturados de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$  que se pueden presentar en forma de cadena de carbonos recta o ramificada. En un inicio se denominaron parafinas aunque esta terminología se ha ido perdiendo [2]. Además si se considera que el sistema conformado por el yacimiento-hidrocarburos-agua-contaminantes antes de cualquier perturbación se encuentra en equilibrio termodinámico, es decir, las propiedades térmicas, mecánicas y químicas que describen el sistema no varían con el transcurso del tiempo, pero debido a operaciones de perforación, producción, completamiento o trabajos de workover dicho equilibrio se ve afectado y bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura se genera una pérdida de solvencia y una precipitación de las moléculas de parafina presentes en el crudo.

La pérdida de solvencia puede producir una interacción entre las moléculas de parafina y los demás componentes del hidrocarburo para formar agregados parafínicos que con el paso del tiempo se depositan y pueden ocasionar problemas y daños tanto en la formación como en el equipo de producción y/o cambios en la reología y las propiedades del fluido. Estos tipos de problemas se pueden presentar en todo tipo de yacimiento incluso en yacimientos de gas. Por ende se requiere estimar, prevenir y remediar los problemas ocasionados por las parafinas.

La importancia del estudio de las parafinas se refleja en la gran cantidad de publicaciones afines en bases de datos como: OnePetro, ScienceDirect, Taylor & Francis, entre otras, y que en última instancia dan cuenta de los grandes esfuerzos por parte de muchas empresas y centros de investigación para tratar de entender los procesos relacionados con las parafinas. Sin embargo tratar a cabalidad la ciencia que redundo a los componentes parafínicos del crudo resulta tedioso, pero los autores dan una visión global del tema al incluir en sus publicaciones una o varias descripciones generales de los siguientes tópicos:

- Características y composición de las parafinas.
- Factores que gobiernan la solubilidad de las parafinas.
- Factores que gobiernan la depositación de las parafinas.
- Métodos de control de las parafinas.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

- Métodos para prevenir y mitigar la acumulación de parafinas en los componentes del sistema productor.
- Métodos para remover las parafinas acumuladas.
- Modelos termodinámicos de los componentes parafínicos.
- Modelos de depositación de las parafinas.
- Pruebas experimentales para evaluar tratamientos en parafinas.

Existen autores que optan por estudiar cada uno de los ítems anteriores por separado con el ánimo de comprender su naturaleza y con posterioridad desarrollar técnicas y procedimientos que permitan según sea el caso, optimizar de manera positiva o negativa el procedimiento, técnica y mecanismo del fenómeno. Por ende se puede resaltar la importancia de encontrar modelos y esquemas de diagnóstico que permitan generar herramientas capaces de interpretar la fenomenología del daño. Ahora bien, la termodinámica juega un papel indispensable al desarrollar estas bases en el modelo de diagnóstico ya que permiten entender el proceso de precipitación de las parafinas y sienta las bases de los modelos fenomenológicos de depositación.

En general a través del tiempo se han desarrollado muchos modelos termodinámicos. Sin embargo se pueden clasificar como modelos de solución sólida o modelos multisólidos. Los primeros asumen que el proceso de precipitación puede ocurrir en una sola capa mientras que los segundos asumen que el proceso de precipitación se da en múltiples capas. La gran variedad en los modelos se debe a los esfuerzos por tratar de encontrar buenos ajustes entre la cantidad de parafina precipitada estimada y los datos experimentales, estos ajustes se generan por medio de cambios en la naturaleza de la termodinámica que se utiliza para describir este proceso. Algunos arreglos frecuentes para favorecer o desfavorecer la presencia de la fase sólida se pueden realizar al variar las fugacidades de los compuestos, los coeficientes de actividad y el análisis de estabilidad para la fase sólida entre otros.

En 1986 Won presenta uno de los primeros modelos termodinámicos para predecir los límites de la fase de la parafina. Para los cálculos del equilibrio líquido – vapor o ELV se utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich – Kwong o SRK, sin embargo un enfoque modificado a la solución se utiliza para los cálculos del equilibrio líquido – sólido o ELS e incluye los coeficientes de los parámetros de solubilidad y los componentes individuales. La temperatura, la presión y el factor crítico se calculan con las correlaciones de Spencer y Daubert, Lydersen, y Lee – Kesler. Para los cálculos de la temperatura de fusión y el calor de fusión se utilizan correlaciones con el peso molecular en función de datos experimentales de n- parafinas puras con números de carbonos impares. En 1989 Won modifica su primer modelo con la ecuación de Flory Huggins para determinar los coeficientes de actividad de la fase líquida, este nuevo modelo se prueba con crudos del Mar del Norte y muestra buenos resultados respecto al cálculo de la temperatura del punto de nube.

Pedersen en 1991 en su estudio *“Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling”* modifica el modelo de Won con relación al equilibrio líquido-sólido. Las propiedades de

los compuestos puros como: la capacidad calorífica y la temperatura de fusión se ajustaron con los datos de precipitación de parafinas en crudos del Mar del Norte. En 1995 Pedersen emplea una ecuación de estado cúbica para dar coherencia a los resultados de la fase líquida para ELV y ELS. Las correlaciones para estimar las propiedades de fusión se asumen iguales a las propuestas por Won [3].

Erickson en su estudio *“Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil”* en 1993 ajusta el calor de fusión de los compuestos puros con datos de ELS experimentales de mezclas binarias. Para la validación de este modelo se utilizan datos de laboratorio para las temperaturas de punto de nube.

Lira Galeana en 1996 en el estudio *“Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures”* elabora un modelo termodinámico de precipitación de los componentes parafínicos, supone una parafina sólida constituida por múltiples fases sólidas, y cada fase sólida la considera como un compuesto puro. Lira Galeana usa la ecuación de estado de Peng Robinson para calcular las fugacidades de la fase líquida y vapor. Las propiedades críticas del fluido y el factor acéntrico las estima con las correlaciones sugeridas por Cavett, y valida los resultados por medio de temperaturas de laboratorio para el punto de nube en crudos del Mar del Norte [4]. Este modelo fue modificado con nuevas correlaciones para la temperatura de fusión y entalpías de fusión en función del número de carbonos y la estructura cristalina que puedan formar los sólidos precipitados.

Coutinho et al, en 1995, 1996 y 1998 enfocan sus esfuerzos en evaluar varias alternativas para calcular los coeficientes de actividad en el ELS, incluida la teoría de Flory – Huggins. Realiza un modelo de equilibrio líquido - vapor -sólido para las mezclas parafínicas. Los resultados muestran buenas aproximaciones [5].

Coutinho et al, en el 2000 en su estudio *“A thermodynamic model for predicting wax formation in jet and diesel fuels”* presentan un modelo termodinámico para predecir el comportamiento termodinámico de la parafina a bajas temperaturas. El modelo se prueba con diferentes tipos de combustibles y se fundamenta en la no idealidad de las fases, al igual que en la teoría modificada de UNIFAC para la fase líquida y la teoría de UNIQUAC para la fase sólida. La aplicación se desarrolla para el proceso de refinamiento.

Mohsen et al en el 2000 en el estudio *“Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method”* presentan una modificación al modelo multisólido, utilizan la ecuación de Peng-Robinson y utilizan tanto las propiedades promedio de cada componente como el análisis PNA para la caracterización de la fracción pesada. El estudio muestra la disminución de la temperatura de aparición de las parafinas con un incremento en los componentes livianos [6].

Al-Sahhaf en el año 2000 en su estudio "*Wax deposition from middle east crudes*" miden la cantidad de parafinas por medio de técnicas como viscosimetría y calorimetría de escáner diferencial con el ánimo de comparar su modelo termodinámico con el modelo de Pedersen et al [7].

Coutinho en el 2001 en su estudio "*A thermodynamic model to predict wax formation in petroleum fluids*" estudia la teoría de UNIQUAC aplicada a la predicción de la precipitación de parafinas a bajas temperaturas. El modelo emplea la teoría de solución sólida no ideal.

Heng-Joo et al en el 2001 en el estudio "*An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids*" desarrollan un modelo de solución sólida que corrige los cálculos al tener en cuenta el término de *poyniting* para el cálculo de la fugacidad del sólido y tienen en cuenta la caracterización de la fracción pesada por medio del PNA [8].

Nichita et al, en el año de 2001 en el estudio "*Wax Precipitation in gas condensate mixtures*" modifica los modelos de parafinas para estudiar el efecto de la presión en la precipitación de las parafinas en mezclas de condensados, introduce una corrección en el término de Poynting para la transición de la fase sólida.

Chen et al, en el año 2006 en el estudio "*Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oils*" plantea nuevas correlaciones para estimar la temperatura y entalpía de fusión para las propiedades de transición sólido-sólido y sólido-líquido. Los parámetros de solubilidad en la fase líquida se calculan por medio de las correlaciones de Riazi y Al-Sahhaf [9].

Ghanaei et al, en el año 2006 en su estudio "*Investigation of different activity coefficient models in thermodynamic modeling of wax precipitation*" combinan la teoría de solución regular con modelos que emplean la teoría de modelos como: UNIQUAC, UNIFAC, Wilson, y solución ideal, para aplicarlos en sistemas binarios, ternarios, cuaternarios y multicomponentes en pos de resaltar las mejores aproximaciones a datos experimentales [10].

Ghanaei et al, en el año 2006 en el estudio "*A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition*" estudian el comportamiento termodinámico de las parafinas y emplean los modelos de coeficientes de actividad de Wilson. Emplean el término de *poyniting* para corregir los estimativos a altas presiones y presentan nuevas correlaciones para estimar las propiedades de temperatura de fusión a altas presiones.

Reza et al, en el año 2006 en el estudio "*A thermodynamic model for wax deposition phenomena*" emplean un modelo termodinámico basado en la teoría del modelo multisólido. Utilizan la ecuación cúbica de Peng Robinson y la división de la fracción pesada con el análisis del PNA [11].

Chen et al, en el 2007 con el estudio "*Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils*" presentan correlaciones para la entalpía de fusión en función del número par o impar del

número de carbono. Utilizan la ecuación de estado cubica modificada de SRK y la teoría de UNIQUAC para describir las fases tanto de vapor como líquida y de parafinas. El modelo se basa en el modelo de solución regular.

Nazar et al, en el 2007 en el estudio *“A multi-solid phase thermodynamic model for predicting wax precipitation in petroleum mixtures”* modifican el modelo multisólido planteado por Lira Galeana en 1996 y considera los efectos de la entalpía de transición de los alcanos normales en la fase de cálculo para el equilibrio. Se proponen nuevas correlaciones para estimar entalpias de fusión para alcanos pares y los componentes isoparafínicos. Los coeficientes de iteración binaria se calculan por correlaciones para describir un mejor equilibrio entre la fase líquida y de vapor [12].

Ariza et al, en el 2008 en su tesis *“Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado”* determina la envolvente de precipitación de parafinas para el crudo col-25 del campo Colorado. El modelo que desarrolla lo compara con modelos académicos y comerciales [13].

Wilson et al, en el 2008 con el estudio *“Multi-solid model modified to predict paraffin precipitation in petroleum fluids at high temperatures and pressures”* presentan un modelo basado en la combinación de conceptos de solución sólida, caracterización del fluido y formación de multisólidos. El modelo estudia el comportamiento por medio de crudos vivos y muertos, y tiene en cuenta tanto crudos colombianos como crudos de Bolivia [14].

Chen et al en el 2009 en el estudio de *“Uniquac model for wax solution with pour point depressant”* establecen un modelo termodinámico acompañado de la teoría de UNIQUAC para predecir los resultados experimentales, al igual que acompaña el modelo de nuevas correlaciones para las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición entre sólido-sólido.

Seyyed en el año 2009, en el estudio *“An investigation on the sensitivity analysis of the parameters of proposed wax precipitation model”* emplean la teoría de solución regular para describir la fase de parafinas. El modelo se compara con pruebas experimentales y estudia la sensibilidad de los parámetros en el modelo. El estudio demuestra que la temperatura de fusión y la entalpía de fusión generan grandes cambios y alta sensibilidad en los modelos de parafinas [15].

Noaman et al, en el 2011, en su estudio *“Modeling wax deposition in crude oil”* desarrollan un modelo termodinámico y un estudio experimental para determinar la cantidad de parafina que pierde solvencia. El modelo emplea diferentes coeficientes de actividad.

Seyyed et al, en el 2011, en su estudio *“Application of gaussian quadrature method to characterize heavy ends of hydrocarbon fluids for modeling wax precipitation”* aplican el método de la cuadratura de gauss para la caracterización de los componentes pesados en las mezclas de hidrocarburos en pos de mejorar los modelos de precipitación de parafinas. El estudio compara la caracterización con el SCN (single carbón number) y la cuadratura de gauss [16].

Oyekunle et al, en el año 2011 en su estudio "*Thermodynamic prediction of paraffin wax precipitation in crude oil pipelines*" utilizan el método multisólido a condiciones de tanque y a altas presiones para 3 mezclas de crudos vivos y mezclas sintéticas. Utiliza la ecuación cúbica de Peng-Robinson y el modelo *Uniquac*. Los resultados demuestran que el punto nube disminuye con incrementos de presión para los fluidos estudiados [17].

Derakhshan en el año 2012, en su estudio "*Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection*" estudian el efecto de la composición de la mezcla sobre la temperatura de aparición de la parafina, describen las fases líquidas y de vapor por medio de las ecuaciones de estado cúbicas de Peng- Robinson, y muestran el efecto de la inyección del metano sobre el WAT [18].

Ehsan en el 2012, en su estudio "*Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model base on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC*" emplean nuevas correlaciones para estimar la capacidad calórica luego de evaluar 1912 puntos experimentales. Emplea el modelo UNIQUAC modificado para tratar de tener mejores aproximaciones [19].

Adeyanju et al, en el 2012 en su estudio "*Thermodynamic predicction of paraffin wax precipitation in crude oil pipelines*" estudian el punto nube y la cantidad de parafina precipitada a diferentes temperaturas, utilizan un modelo multisólido para estimar la precipitación de tres crudos vivos y crudos sintéticos, y tienen en cuenta la ecuación de estado cúbica de Peng Robingson y la teoría UNIQUAC.

Adebola et al, en el 2013 en su estudio "*Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures*" presentan un estudio para mezclas parafínicas y expresan las mediciones en función de la tasa de enfriamiento y la composición de la mezcla. El estudio muestra que cuando la temperatura de aparición de las parafinas depende de la tasa de enfriamiento puede no corresponder con la temperatura termodinámica del líquido para el proceso de transformación del líquido a sólido [20].

Rahimpour et al, en el 2013 en su estudio "*Wax formation assessment of condensate in south pars gas processing plant sea pipeline (a case study)*" emplean un modelo multisólido para predecir la formación de precipitación de parafinas en el gas condensado. El modelo propone nuevas correlaciones para predecir tanto las propiedades de fusión como las propiedades generales de los carbonos en la composición extendida [21].

Rosendo et al, en el 2013 en el estudio "*An efficient method to calculate multisolid- (Wax) precipitation*" se enfocan en los modelos multisólidos y proponen un modelo iterativo para resolver el equilibrio líquido - multisólido. El modelo muestra que se brinda una mejor eficiencia que el



método basado en el algoritmo de Newton o en la minimización de energía, el método no requiere de soluciones de derivadas termodinámicas.

Wang et al en el 2013, en su estudio "*Thermodynamics prediction of wax precipitation in black oil using regular solution model and plus fraction characterization*" desarrollan un modelo de precipitación de sólidos basados en el equilibrio líquido-sólido con la teoría de solución regular y la caracterización de la fracción plus, los parámetros de solubilidad tanto del líquido como del sólido se presentan con un modelo modificado [22] .

Parsa et al en el 2015, en su estudio "*Experimental measurements and thermodynamic modeling of wax disappearance temperature for the binary systems  $N-C_{14}H_{30} + N-C_{16}H_{34}$ ,  $NC_{16}H_{34}$* " emplean 3 sistemas binarios para estimar la temperatura de desaparición de la parafina, también emplean la teoría de solución regular y la teoría de *UNIQUAC* y *UNIFAC*.

- **Modelos Aplicados a la Deposición.**

Los modelos de precipitación termodinámica dan pie para extrapolar y realizar estudios de deposición tanto en el medio poroso como en la tubería. Sin embargo existen varios modelos que tratan de estimar el comportamiento de los componentes parafínicos de los fluidos de yacimiento, algunos se presentan a continuación:

Keating & Wattenbarger en 1994 desarrollan un simulador numérico para estudiar la deposición y remoción de la parafina utilizando 3 pseudocomponentes: crudo, gas y parafinas dentro del yacimiento. El simulador permite encontrar tasas de flujo en función del tiempo y la reducción de la permeabilidad en función del volumen poroso. Los resultados se comparan con datos experimentales y se obtienen buenas aproximaciones.

Greenhill en 1999 en su estudio "*Modeling of multiphase wax deposition*" generan un modelo semi empírico para simular el transporte multifásico de la parafina a condiciones de flujo, el modelo incorpora los efectos de la difusión, efecto de corte y tendencia de la cera a precipitar, también utiliza parámetros de flujo medidos en el laboratorio.

Wang, Civan, & Strycker en 1999 realizan un simulador numérico por medio de un modelo 1D, 3 fases y 4 pseudocomponentes con 2 ciclos iterativos que incluyen tanto la deposición estática como la dinámica para parafinas y asfáltenos en el medio poroso. El simulador considera como mecanismos: (1) separación y precipitación de la parafina y los asfáltenos como partículas sólidas, (2) migración de las partículas de parafina y los asfáltenos a través del medio poroso, (3) retención de las partículas de parafinas y asfáltenos precipitados que disminuyen la permeabilidad y la porosidad. En el estudio se encuentra la reducción de permeabilidad vs volúmenes inyectados y se compara con datos de núcleos experimentales. El estudio demuestra que la deposición estática puede ocurrir sobre la superficie incluso sin el flujo de fluidos. No obstante en la deposición predomina el efecto dinámico sobre el estático.

Firoozabadi et al. En su estudio "*Wax deposition and aging in flowlines form irreversible thermodynamics*" desarrollan un modelo numérico que analiza la depositación en el flujo laminar para predecir el espesor y la composición de la capa gel en función de la posición y el tiempo. Considera el medio poroso y emplean las ecuaciones de Navier- Stokes cuando la temperatura esta debajo de la temperatura del Wat. También emplean el proceso de difusión molecular y la temperatura en flujo radial [23].

Banki, Hoteit, & Firoozabadi en el 2008 realizan un modelo que incluye la termodinámica basada en el modelo de Lira Galeana para modelar la precipitación al igual que incluye las ecuaciones de transferencia de masa, momentum y energía para correlacionar la depositación en el medio poroso.

Edmonds et al, en el 2008 en el estudio "*Simulating wax deposition in pipelines for flow assurance*" presentan un método para la simulación de la depositación de la parafinas en la cual la fase de parafinas se presenta como una distribución continua. Utilizan modelos de transferencia de masas para predecir la depositación. Los resultados se comparan con pruebas tipo Loop y analizan el impacto de la tasa de corte para remover la cantidad de parafina depositada [24].

Kandal et al, en el 2012 en su estudio "*Modeling wax thickness in single- phase turbulent flow*" estudian el fenómeno tanto de precipitación como de depositación en las paredes de la tubería. El modelo emplea coeficientes que tratan de ajustar la tasa de corte para diversos experimentos e incluye variaciones con la temperatura. En el estudio se presenta varias tendencias lineales entre estos coeficientes y parámetros físicos propios de las pruebas experimentales [25].

Kamali en 2015 en su estudio "*Development of an intelligent model for wax deposition in oil pipelines*" presentan una nueva aproximación a la predicción del espesor de la cera depositada en una sola fase de flujo turbulento, utiliza datos experimentales y combina la teoría de redes neuronales [26].

- **Pruebas de Laboratorio.**

En la actualidad se han desarrollado modelos predictivos con base en pruebas experimentales que tratan de estimar la cantidad precipitada y depositada de parafina, amarrando variables de flujo y reología. Algunos de estos modelos se desarrollan por medio de pruebas de laboratorio como el *Cold Finger* y el *test Loop* [27], y se presentan a continuación.

Weispfennig en 2001 desarrolla un modelo empírico para describir los procesos de depositación de la parafina por medio de mediciones realizadas a través de un *Cold Finger*. El estudio extrapola los resultados a líneas de flujo y correlaciona el mecanismo de difusión molecular y el efecto térmico con pruebas experimentales.

Fasano, Fusi, & Corraera en el 2004 hacen un resumen de todos los modelos matemáticos que se han generado para acoplar los datos experimentales de una prueba *Test Loop* con ecuaciones que permiten encontrar la tasa de enfriamiento efectiva y la tasa de depositación de la parafina[28][29].

## 1.5. Contenido del Informe de Tesis.

El estudio desarrolla una metodología para el diagnóstico del comportamiento asociado con el contenido parafínico de los fluidos de yacimiento. Presenta un acople entre diversas estrategias termodinámicas asociadas a modelos que pueden brindar información útil a la hora de entender el proceso de precipitación, entre estos modelos se tienen en cuenta:

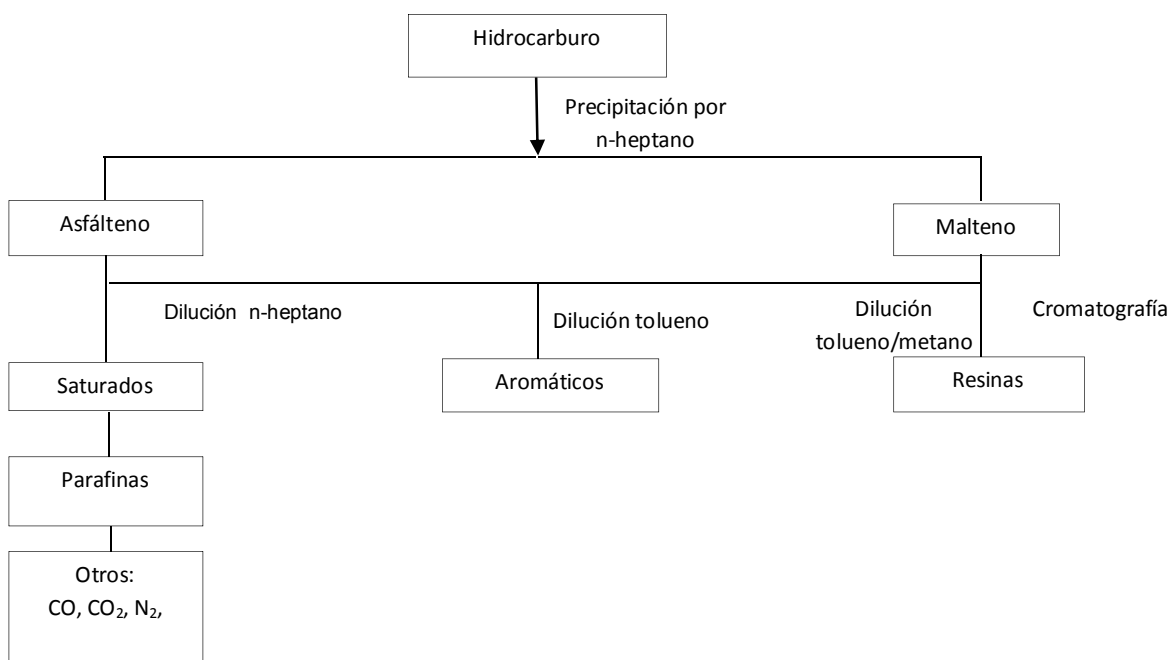
- Modelo de Heidemann & Khalil para el cálculo del punto crítico.
- Modelo para el cálculo del punto cricondentérmico y cricondenbárico.
- Modelo de Pedersen para estimar el equilibrio de fases.

El trabajo presenta también como valor agregado una revisión detallada de los métodos que se emplean para la prevención y remoción de los problemas ocasionados por las parafinas.

## 2. Marco Teórico.

El origen de los hidrocarburos se fundamenta en el fenómeno de descomposición química que sufre la materia orgánica luego de pasar por diferentes procesos diagenéticos a condiciones de alta presión y temperatura. El material separado de la materia orgánica se conoce como hidrocarburo, el cual por procesos naturales, migra y acumula en estructuras porosas y permeables formando depósitos a los que se les denomina como yacimientos de hidrocarburos. Los hidrocarburos se pueden fraccionar en cuatro grupos como saturados o parafinas, aromáticos, resinas y asfáltenos. A este grupo se le denomina SARA y se presenta en la Figura 2-1 luego de someter los hidrocarburos a un proceso químico o físico de separación.

**Figura 2-1:** Fraccionamiento SARA de una Muestra de Hidrocarburo.



A grandes rasgos los compuestos aromáticos contienen estructuras en forma de anillo y pueden brindar solvencia a los fluidos de yacimiento. Las resinas corresponden a mezclas de parafinas y cadenas aromáticas solubles en heptano y solventes aromáticos. Los asfáltenos corresponden a estructuras complejas que involucra un núcleo aromático rodeado por estructuras más sencillas de alto peso molecular y alta polaridad. Por último los saturados se componen de cadenas lineales simples entre carbono e hidrógeno.

En función de la cantidad de estos tipos constituyentes presentes se pueden clasificar diferentes tipos de fluidos de yacimiento. En general los crudos se clasifican en tres grandes categorías: parafínicos, asfálticos y aromáticos.

- **Crudos Parafínicos:** de color claro, con densidades en un intervalo de 0.75 a  $0.85 \frac{g}{mL}$ , brindan gran cantidad de gasolina, queroseno y aceites lubricantes, pueden contener más del 50% de hidrocarburos saturados.
- **Crudos Asfálticos o Nafténicos:** de color negro, con alta viscosidad y de elevada densidad, de estos se extrae poca gasolina y aceite combustible, contiene más del 40% de hidrocarburos del tipo ciclo parafínicos.
- **Crudos Aromáticos:** contiene más del 45% en hidrocarburos aromáticos, sus principales constituyentes se asocian al benceno y sus derivados

### Generalidades de las Parafinas.

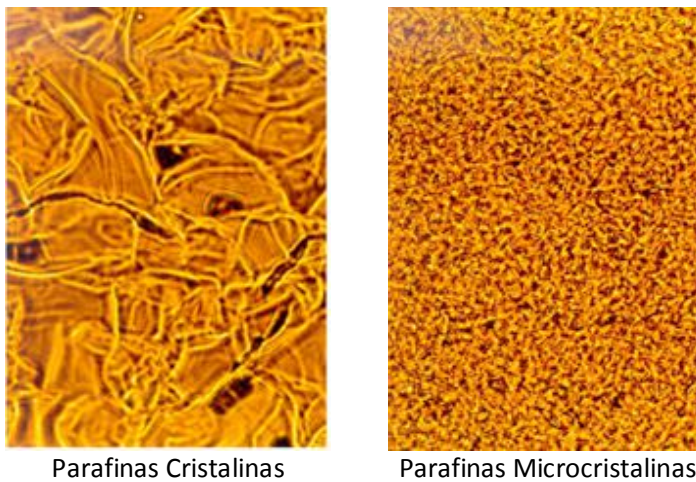
Las parafinas también conocidas como alcanos o saturados se diferencian de los demás compuestos por la presencia de cadenas formadas por enlaces simples carbono – carbono y se describen por fórmula como  $C_nH_{2n+2}$ , así la molécula de metano tiene 4 átomos de carbón y de ahí en adelante se puede tener cadenas de hasta más de 100 carbonos. Las parafinas presentan estructuras no polares que no se afectan por soluciones básicas, ácidas ni agentes oxidantes.

El estado en el que se presentan los hidrocarburos parafínicos se puede determinar según el número de carbonos presente en las cadenas parafínicas. En general y a condiciones ambientales de presión y temperatura las parafinas se presentan en fase gaseosa cuando contienen un número de carbonos entre 1 y 4, la fase líquida se presenta cuando las cadenas saturadas tienen entre 4 y 16 átomos de carbono y las estructuras sólidas presentan un número de átomos de carbono mayor a 16. Sin embargo esta posición puede cambiar si varían las condiciones de presión y temperatura.

Las parafinas se dividen en tres grupos. El primer grupo corresponde a los saturados sencillos conformado por alcanos hasta de 17 átomos de carbono. El segundo grupo corresponde a las parafinas normales formadas por cadenas de entre 18 y 60 átomos de carbono. El tercer grupo corresponde a parafinas ramificadas o isoparafínicas las cuales se caracterizan por poseer hidrocarburos saturados cuya estructura molecular presenta cadenas ramificadas constituidas por radicales lineales de  $C_1$  hasta  $C_6$  o bien ciclos de 5 o 6 carbonos.

Otra posible clasificación se pueden hacer en términos de parafinas microcristalinas y macrocristalinas, que depende de las cadenas moleculares formadas y si los cristales generados presentan tamaños más o menos pequeños. En la Figura 2-2 se presenta este tipo de parafinas tomado de la tesis de Sánchez [30].

**Figura 2-2:** Visualización de las Redes Cristalinas y Microcristalinas de las Parafinas. Tomada de [30]



Parafinas Cristalinas

Parafinas Microcristalinas

La norma ASTM-TAPPI (1963) se usa para clasificar las parafinas como macrocristalinas, micro y semicristalinas, hace uso de la congelación y su índice de refracción a 212 °F, al igual que utiliza un procedimiento gráfico de identificación.

Una parafina macrocristalina presenta un índice de refracción menor que el dado por la siguiente expresión.

$$N_D = 0.000193T + 1.3994 \quad (1)$$

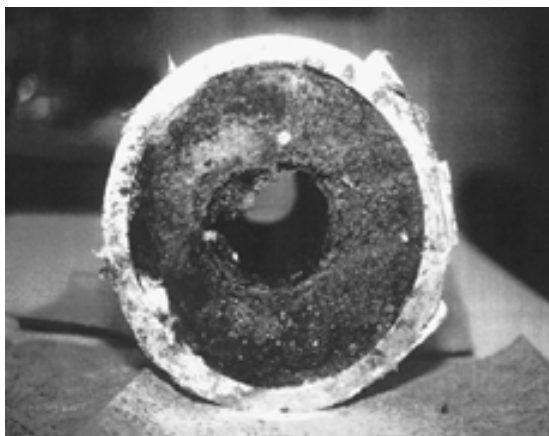
*Dónde: T= Punto de congelación según la ASTM-D-938 en °F.*

Una parafina semimicrocristalina contiene proporciones importantes de hidrocarburos distintos a los alcanos lineales y se caracteriza por una viscosidad menor a 10 cSt a 212°F y un índice de refracción mayor que el dado por la Ecuación 1. Una parafina microcristalina de petróleo contiene proporciones sustanciales de hidrocarburos diferentes a los alcanos lineales y se caracteriza por tener una viscosidad mayor a 10 sCt a 212°F y un índice de refracción mayor que el dado por la Ecuación 1.

En general las parafinas normales tienden a formar macrocristales que aumentan la viscosidad del petróleo y pueden tener una mayor probabilidad de generar cambios tixotrópicos en la reología del fluido de petróleo debido a la aglomeración de cristales dentro del mismo, estos cristales se mantienen en solución debido a las fracciones de fluido liviano almacenadas dentro de su estructura.

Las parafinas ramificadas o isoparafinas pueden agregarse a cadenas lineales, grupos cíclicos y aromáticos formando microcristales que almacenan fracciones de fluido pesado en su interior y una vez dispersos en el fluido tienen posibilidad de ocasionar daño por reducción de permeabilidad y taponamiento de pequeñas gargantas de poro en el yacimiento y/o deposición dentro del sistema de producción. En la Figura 2-3 se muestra un corte transversal en una tubería de producción que presenta un taponamiento típico por parafinas.

**Figura 2-3:** Taponamiento por Parafinas. Tomada de [31]



Las parafinas como un componente del fluido afectan las propiedades de este, por ende existen propiedades básicas que permiten estudiar las parafinas dentro del crudo como: el punto de fluidez, punto de fusión, punto de cristalización y punto gel, y se detallan a continuación:

**Punto de Fluidez:** Corresponde a la temperatura a la cual el hidrocarburo deja de fluir. Se debe a que las moléculas dejan de agitarse y adquieren un estado semisólido como una consecuencia de la formación de microcristales de parafina que anulan los efectos de tensión superficial y de viscosidad. Los crudos livianos de alta gravedad API poseen menor punto de fluidez.

**Punto de Fusión:** Temperatura a la cual la parafina se funde o se convierte en líquido. Los fluidos con mayor número de átomos de carbono tienen mayor punto de fusión debido a su peso molecular. El punto de fusión puede variar desde  $-295\text{ }^{\circ}\text{F}$  para el gas metano hasta valores superiores a  $200\text{ }^{\circ}\text{F}$ .

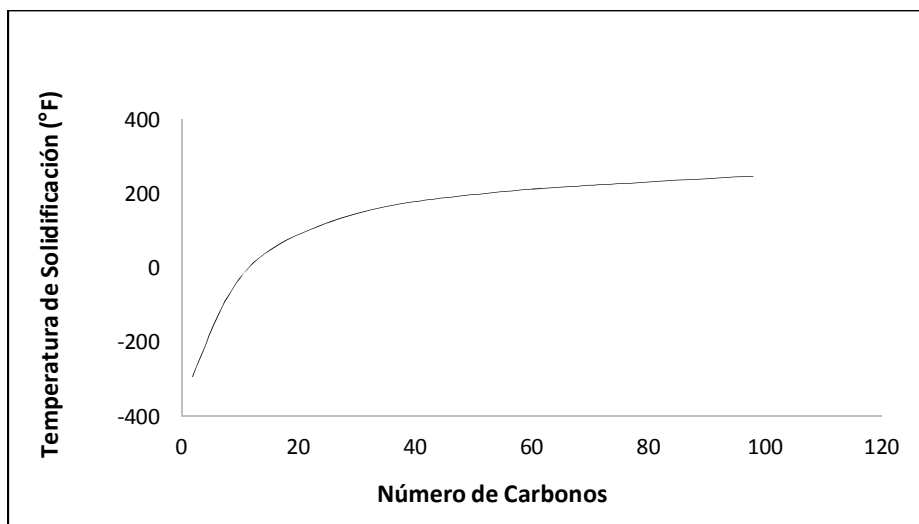
**Punto de Cristalización:** La cristalización ocurre al enfriar una solución saturada hasta que el movimiento molecular se incrementa generando aproximaciones cristalinas de cadenas

poliméricas alineadas. Los cristales forman núcleos que alcanzan un tamaño crítico hasta llegar al punto de estabilidad donde inicia la fase de nucleación y logran formar estructuras laminares crecientes. El punto de cristalización corresponde a la temperatura a la cual se forma el primer cristal de parafina a una presión determinada.

**Punto Nube:** El punto nube de un crudo es definido por la ASTM como la temperatura a la cual las partículas de parafina empiezan a precipitarse de la solución y comienza a aparecer una nube o nubosidad de cristales parafínicos en el crudo.

**Punto Gel:** Temperatura en la cual se inicia la formación de una red cristalina de parafinas generando una fase semisólida en el crudo. Este punto aparece cuando el fluido en reposo se enfría por debajo del punto de fluidez. El valor del punto de gel mide la temperatura de solidificación y se incrementa a medida que el número de carbonos aumenta como se muestra en la Figura 2-4.

**Figura 2-4:** Temperatura de Solidificación vs Número de Carbonos. Tomada de [32].



### 2.1. Precipitación de Parafinas.

La precipitación de las moléculas de parafinas comienza debido a variaciones en las condiciones de equilibrio del sistema generadas por disturbios en presión, temperatura o composición. Se asocia con el inicio de la formación de pequeños cristales sólidos que generan agregados que se separan del fluido y con posterioridad ocasionan incrementos en la viscosidad y/o depositación por pérdida de solvencia. Los crudos parafínicos tienen comportamientos Newtonianos encima del punto nube y las características tixotrópicas empiezan a aparecer debajo del punto nube debido a la precipitación de los cristales.

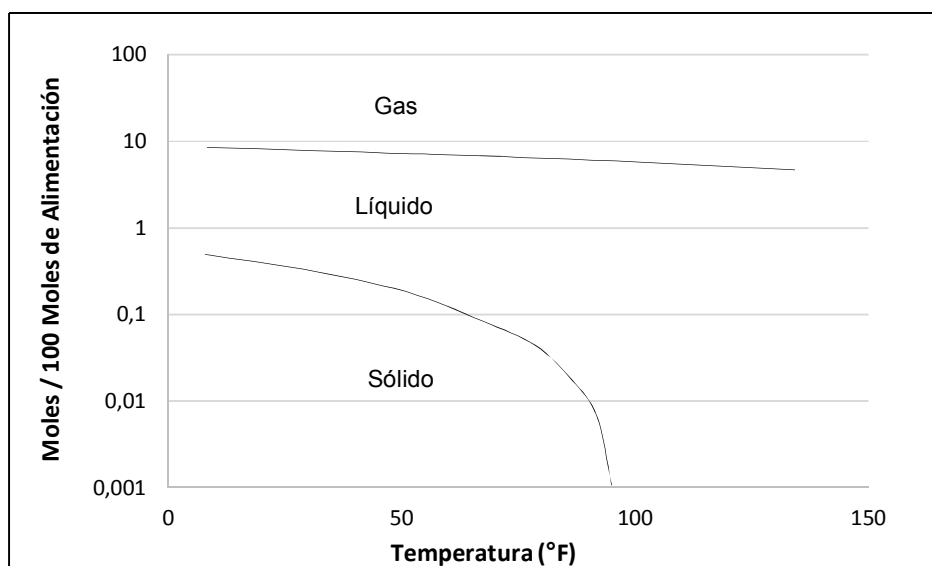


A continuación se listan y se interpreta con base en la literatura algunos factores que influyen la precipitación de parafinas:

**Temperatura:** Se considera la causa principal en la precipitación de parafinas tanto que las propiedades de las parafinas se estudian en función de temperaturas, por lo general cuando se incrementa la temperatura la solubilidad de la parafina se aumenta y viceversa. Existen diversas razones por las cuales el fluido se puede enfriar desde el yacimiento hasta superficie y se discuten con más detalle en la depositación. A grandes rasgos un proceso de enfriamiento se puede relacionar con la liberación del gas del yacimiento, radiación de calor con el sistema, cambios de temperatura por el gradiente geotérmico, contacto con el medio ambiente.

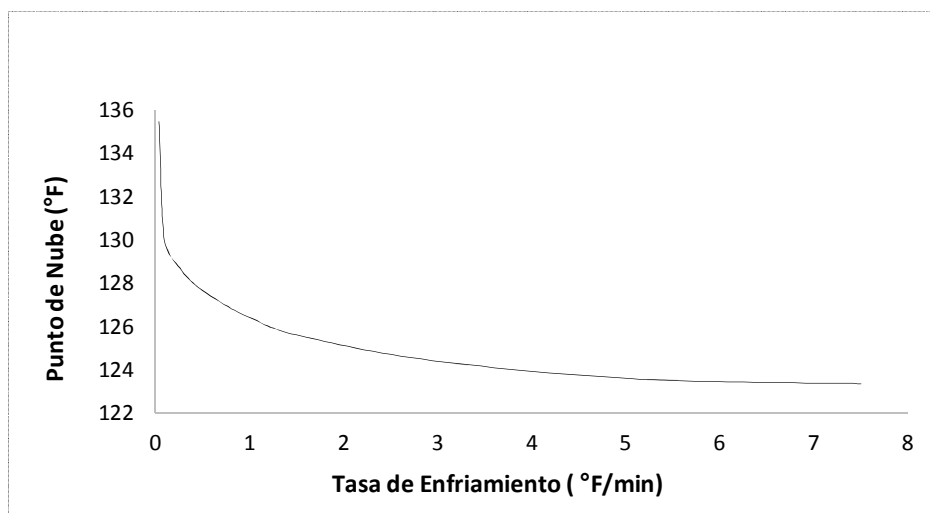
En la Figura 2-5 se presenta un estudio de Won [33]. El cual ilustra el efecto de la temperatura en la distribución de fases para un crudo sintético de 41 componentes en un sistema de hidrocarburo.

**Figura 2-5.** Efecto de la Temperatura en la Precipitación de Parafinas. Tomada de [33].



**Tasa de Enfriamiento:** En la Figura 2-6 se presenta el estudio de la influencia de la tasa de enfriamiento. En general cuando existe una tasa de enfriamiento rápida el punto nube del fluido disminuye, lo que indica que bajo tasas de enfriamiento lentas se tiene un punto nube mayor y por ende se alcanza más rápido en el fluido permitiendo que la cantidad de parafinas precipitada sea mayor.

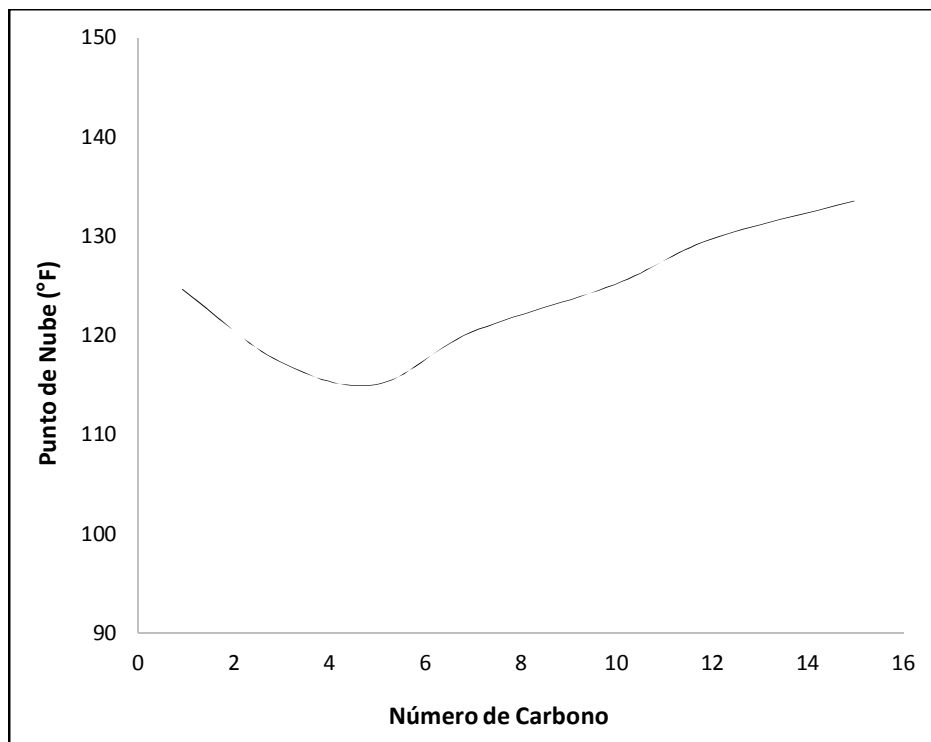
**Figura 2-6:** Tasa de Enfriamiento vs Punto de Nube. Tomada de [34].



**Peso Molecular de la Solución:** Cuando el peso molecular aparente de la solución disminuye la temperatura del punto de cristalización disminuye, lo cual retarda la precipitación de las parafinas, así la presencia de gas actúa como solvente y disminuye la temperatura de cristalización. En procesos de producción donde se presenta una rápida liberación de las fracciones livianas del fluido se genera un incremento en la temperatura del punto nube y se presenta de manera más pronta el proceso de precipitación.

Adeyanju en el 2012 implementa un estudio para entender el efecto de la composición en el punto nube y utiliza crudos sintéticos con mezcla de un 30 % de hidrocarburos puros como  $C_3$ ,  $n - C_5$ ,  $n - C_7$ ,  $n - C_{10}$ ,  $n - C_{12}$ ,  $n - C_{15}$ . La Figura 2-7 muestra la tendencia de los compuestos  $C_1$  a  $C_5$  a disminuir el punto de nube en los fluidos, mientras que compuestos más pesados tienen a elevar dicha temperatura, por lo anterior se puede entender como el peso molecular de la parafina como componente también influye en el proceso de precipitación, así cuando el peso molecular de la parafina se incrementa el punto de fusión se aumenta y disminuye la solubilidad de esta en el fluido.

**Figura 2-7:** Variación del Punto de Nube debido a la Composición del Fluido. Tomada de [17].

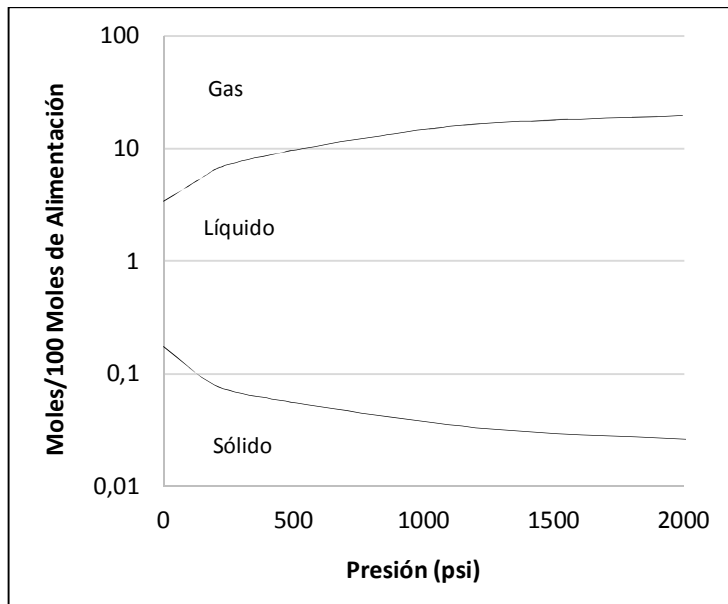


**Presión:** La solubilidad de la parafina disminuye con el incremento de la presión debido a que se tiene una mayor fuerza intermolecular entre las moléculas similares que entre moléculas no similares causando un incremento en el punto de cristalización. Para crudos con un bajo contenido de gas en solución menor al 50% en mol y sometidos a bajas presiones se genera una disminución del punto de cristalización pero al aumentar la presión por encima del punto de burbuja se incrementa la temperatura del punto de cristalización. Sin embargo el comportamiento del punto de cristalización con la presión depende de cada fluido por lo cual se debe hacer una evaluación individual. Un ejemplo de cómo disminuir el punto de cristalización se tiene al incrementar la presión en la tubería mediante el aumento de la presión de operación del separador.

En la Figura 2-8 se presenta los resultados encontrados por Won et al. [33] e ilustran los efectos de la presión en la distribución de fases para un crudo sintético con 41 componentes.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

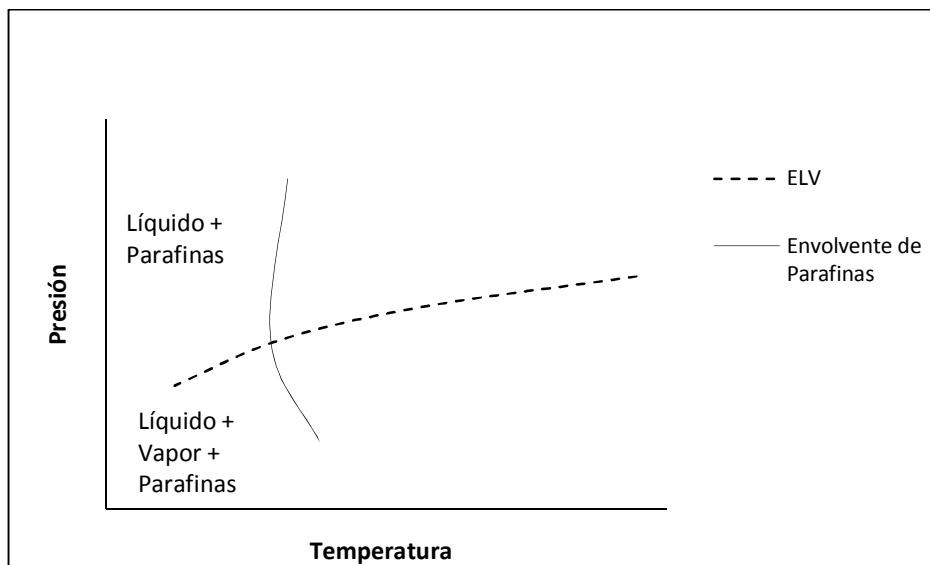
**Figura 2-8:** Efecto de la Presión en la Precipitación de Parafinas. Tomada de [33].



**Contenido de Agua del Crudo:** A grandes rasgos el agua no afecta la solubilidad de la parafina aunque si se puede asociar con problemas de depositación. También se puede lograr la eliminación del problema cuando el pozo comienza a producir una cantidad de agua importante. Sin embargo aunque el agua ayuda a prevenir la acumulación de parafina en algunos pozos, no se debe tener en cuenta como medida que ayude a prevenir la depositación de parafinas por el fenómeno de nucleación.

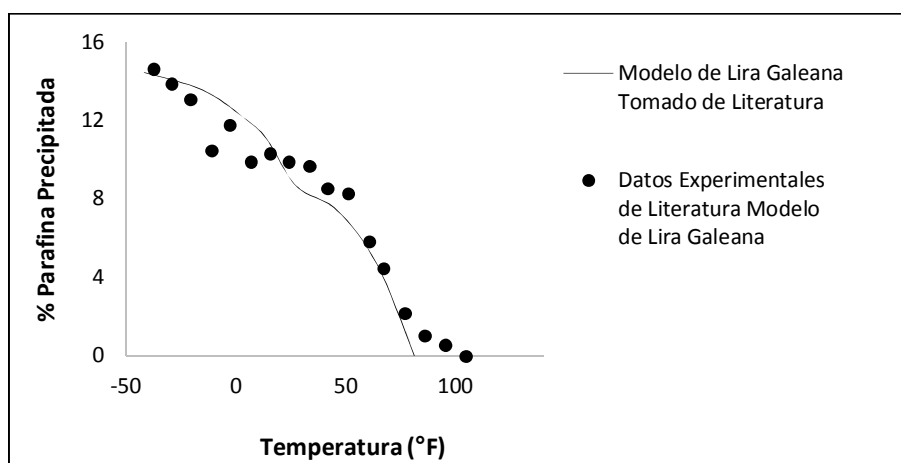
Luego de la pérdida de solvencia las moléculas de parafinas buscan un núcleo para un posterior crecimiento de los cristales por lo general las mismas parafinas, escamas orgánicas, asfaltenos, gotas de agua, granos de arena, entre otros pueden servir para dicho propósito y a este fenómeno se le conoce como nucleación de la parafina.

En la Figura 2-9 se presenta el comportamiento termodinámico de precipitación de parafinas en función de la presión y la temperatura del sistema, en la cual se observa dos tipos de envolventes. Una para el equilibrio líquido vapor del hidrocarburo y otra para el equilibrio entre la fase sólida con las demás fases del hidrocarburo. Se observa que a bajas temperaturas y bajas presiones las parafinas forman cristales sólidos en coexistencia con la fase líquida y de vapor. A presiones más altas pero a bajas temperaturas se pueden presentar tanto la fase sólida y de líquido. Para temperaturas altas que sobrepasen el punto de cristalización del fluido y a bajas presiones se pueden presentar la fase líquida y la fase de vapor. Por último para temperaturas encima de la temperatura del punto nube y/o de cristalización y altas presiones se puede presentar la fase de líquido o vapor. Sin embargo se resalta la importancia de estimar la ubicación del punto crítico del fluido para entender el punto de coexistencia entre el líquido y el vapor.

**Figura 2-9:** Envoltente de Precipitación de Parafinas.

La forma que presenta la envoltente de parafinas depende del fluido de yacimiento o mezcla multicomponente que se analice, así para fluidos de condensados la envoltente de precipitación a altas presiones disminuye, mientras que para crudos puede incrementar un poco, o puede variar en su forma debido a efectos retrógrados donde un aumento de temperatura puede formar más parafina.

En la Figura 2-10 se presenta el porcentaje de parafina precipitada en función de la temperatura para una presión en específico. Para este caso a una presión de 14.7 psi se compara la curva de parafina precipitada encontrada por el modelo de Lira Galeana con datos experimentales reportados por Pedersen para el fluido número 5.

**Figura 2-10:** Porcentaje de Parafinas Precipitado vs Temperatura a 14.7 psi. Tomado de [4].

Se observa que la cantidad de parafina disminuye a medida que la temperatura incrementa. Este fenómeno se atribuye a la capacidad que tiene el fluido a altas temperaturas de dotar con solvencia a los constituyentes parafínicos de los fluidos de yacimiento. El punto de intersección de la curva de precipitación con el eje de temperatura a un porcentaje de parafina cero se conoce a una presión de 14.7 psi como punto nube, o punto al cual existe una infinitesimal parte de constituyentes parafínicos por fuera de solvencia. En el caso que la curva se analice a presiones diferentes de la ambiente se habla de punto de cristalización. Se resalta la importancia de entender que el hecho que hace que disminuya o aumente la masa precipitada de parafinas depende en gran parte de la composición del crudo.

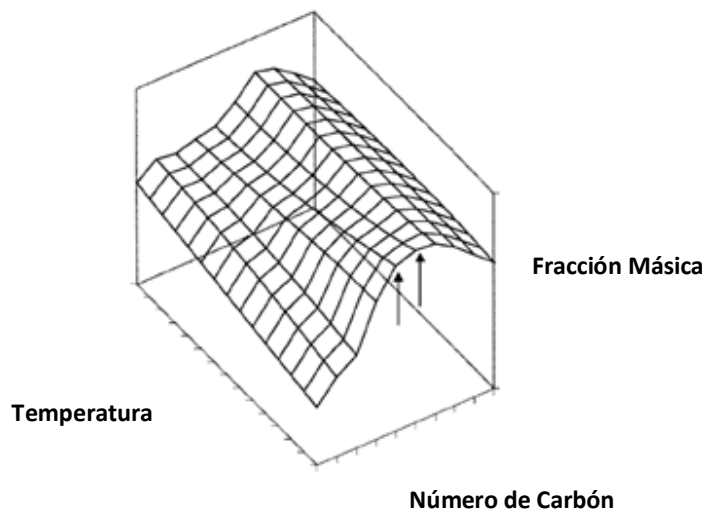
### 2.2. Depositación de Parafinas.

Luego del crudo reducir su temperatura por debajo de la temperatura crítica del punto de nube y/o de cristalización las partículas de parafina realizan nucleación y se transportan con el fluido para luego depositarse por medio de mecanismos como: difusión *Browniana*, dispersión por esfuerzo de cizalla, efecto térmico, difusión molecular y gravitacional. Con el tiempo se empieza a generar una capa de moléculas de parafinas que crece y forma tapones y costras orgánicas debido a la solidificación del depósito, estos son una mezcla entre hidrocarburos lineales y ramificados desde  $C_{18}$  a  $C_{70}$  combinados con una amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos entre estos, resinas, crudo, sales, asfáltenos, emulsiones, entre otros[35].

Los depósitos de parafina pueden variar en su consistencia y dureza desde pseudolíquidos, pseudosólidos y sólidos. El grado de dureza se puede asociar a la longitud de la cadena de parafinas y del régimen de flujo. Así bajo un flujo turbulento o altas tasas de corte se generan depósitos duros y frágiles debido a que al incrementar el corte implica una disminución de la cantidad de líquido atrapado en los depósitos. Mientras que los depósitos formados a bajas tasas de corte se caracterizan por una consistencia blanda y flexible debido a que se tiene una mayor cantidad de líquido en el interior.

La Figura 2-11 muestra la evolución de la composición de la fase sólida con la temperatura en función del número de carbonos. Para una mezcla en particular de parafinas se espera que la fase inicial de depositación contenga agregados de parafinas pesadas y depósitos sólidos. Durante la segunda fase se espera que aparezcan cristales de parafinas intermedias sobre la primera capa depositada. Una tercera fase se puede presentar con la formación del depósito enriquecido con componentes livianos, los cuales actúan como solvente para muchos depósitos orgánicos.

**Figura 2-11:** Esquema para la Cristalización Variando la Temperatura, la Fracción Másica y los Componentes del Sistema. Tomada de [5].



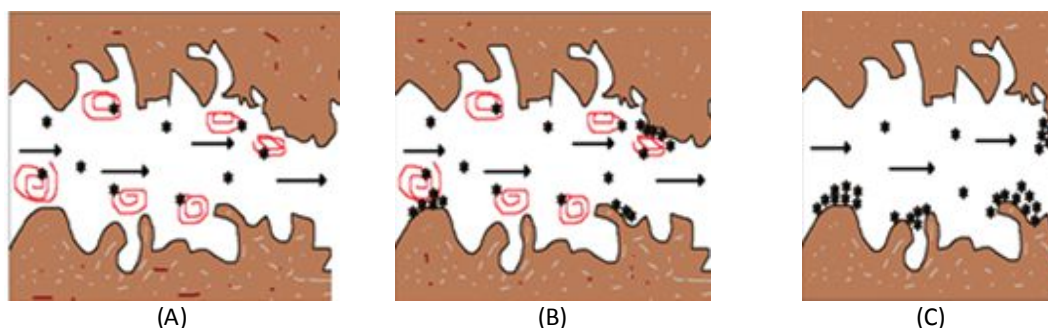
Los depósitos de parafina se mantienen en la superficie por las rugosidades e irregularidades de la misma y se ayudan por fuerzas cohesivas entre las mismas parafinas y no por fuerzas relacionadas a la composición de la superficie [34]. Así en superficies lisas como tuberías de acero inoxidable pulidas o tuberías en plástico casi no se genera depositación aunque existe una posibilidad que algunos crudos puedan contener materiales de superficie activa que ocasionan adhesión de los depósitos por medio de adsorción física. En general los problemas por depósitos de parafina se pueden formar sólo si hay fuerzas cohesivas fuertes entre las moléculas que resistan la acción del corte del crudo cuando fluye.

Se debe diferenciar entre la precipitación y la depositación de parafinas. Modelar la precipitación requiere de un proceso de equilibrio que se puede describir por medio de la termodinámica en función de las variables como: composición, presión y temperatura. Modelar la depositación necesita incluir tanto la precipitación como ecuaciones para el balance de masa, momentum y energía.

### 2.3. Mecanismos de Depositación.

Los mecanismos de depositación se relacionan con el movimiento lateral de las partículas y la transferencia de masa que se da luego de la precipitación de las parafinas. Se ha tratado de atribuir la depositación a diferentes mecanismos o a la suma de ellos y en general se identifican cuatro posibles mecanismos de depositación: difusión molecular, esfuerzos cortantes, efecto Browniano y efecto gravitacional. En la Figura 2-12 se muestra el proceso de depositación en yacimiento debido a diferentes mecanismos de depositación de las parafinas.

**Figura 2-12:** Depositación en el medio poroso. (A) Inicio de flujo, (B) Formación de la primera capa depositada, (C) Aumento del tamaño de la capa depositada.



#### 2.3.1. Mecanismo Browniano.

En el mecanismo Browniano existen regiones calientes donde las frecuencias de colisión se incrementan mientras se presente una agitación térmica intensa que disperse las partículas hacia las regiones frías. En el mecanismo se forma un gradiente de poblaciones de esas partículas y un movimiento neto contra las paredes. Una ecuación para este transporte de materia por difusión Browniana se presenta en la Ecuación 2 y se puede encontrar una semejanza al modelo matemático de la ley de Fick.

Algunos autores proponen este mecanismo como poco relevante en la depositación de las parafinas en las paredes del sistema debido a que el flujo por difusión Browniana puede migrar fuera de las paredes donde se tiene una concentración del sólido mayor. No obstante hay autores que reconocen su importancia y quienes argumentan que no hay suficiente evidencia para despreciarla y rechazan este argumento debido a que los cristales de parafina se atrapan en una capa de sólidos inmóviles sobre la pared, luego se presenta una concentración de los cristales de sólidos en el líquido sobre la pared cercana a cero permitiendo la difusión Browniana por difusión.

El mecanismo Browniano se puede representar por medio de la siguiente Ecuación:



$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_a D_B A \frac{dc^*}{dr} \quad (2)$$

Donde  $m_B$  = masa de cera depositada por el movimiento Browniano,  $D_B$  = coeficiente de difusión browniano de los cristales de parafina,  $c$  = concentración de los sólidos de parafina fuera de la solución,  $\rho_a$  = densidad de la masa sólida,  $A$  = superficie sobre la cual ocurre la depositación,  $c$  = concentración de la cera en la solución (volumen fraccional), y  $r$  = coordenada radial.

### 2.3.2. Mecanismo de Difusión Molecular.

La difusión molecular ocurre cuando la temperatura del fluido desciende por debajo del punto de cristalización y/o nube y alcanza la temperatura de equilibrio entre la fase sólida y líquida, donde las parafinas se desestabilizan y comienzan a precipitarse en la cara de la formación o en la tubería de producción.

El modelo utiliza la ley de Fick para describir el balance de masas debido a la difusión molecular, donde el gradiente de concentración se asocia con el transporte de parafinas y dependen del coeficiente de difusión molecular, la densidad y la tensión interfacial como se presenta en la Ecuación 3.

$$\frac{dm}{dt} = \rho D_{wo} A_i \frac{\partial W_w}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3)$$

Donde  $T$  = temperatura,  $r$  = distancia,  $D_{wo}$  = coeficiente de difusividad,  $W_w$  = fracción másica soluble de parafinas,  $\rho$  = densidad del fluido y  $A$  = tensión interfacial.

Para procesos de depositación la ecuación anterior se aplica si se asume que la difusión de masa puede despreciarse, por lo que el gradiente de presión y la concentración se consideran importantes. Hensley en el 2000 propone una nueva ecuación de transferencia de masas para el problema de depositación de parafinas asumiendo un equilibrio térmico.

$$\frac{dm}{dt} = k_m \rho A_i [W_w(T_b) - W_w(T_i)] \quad (4)$$

En esta ecuación  $k_m$  corresponde al coeficiente de transferencia de masa y puede ser obtenido por correlaciones empíricas.

### **2.3.3. Mecanismo por Difusión Térmica.**

La difusión térmica puede ocurrir por la separación de masas debido a la existencia de un gradiente de temperatura con el sistema. Algunas investigaciones clasifican este efecto como despreciable, sin embargo la difusión en términos de una difusión molecular y térmica permiten al modelo de depositación generar buenas aproximaciones, por ende muchas representaciones de los mecanismos de depositación toman en cuenta el flujo de masa total como una combinación entre la ley de Fick con un gradiente de concentración y el transporte por el efecto térmico en términos de un coeficiente de difusión térmica y el gradiente de temperatura.

### **2.3.4. Mecanismo por Corte.**

El mecanismo por corte se presenta cuando grandes concentraciones de partículas producen múltiples colisiones entre sí, originando un transporte lateral neto hacia las paredes del sistema y por consiguiente una dispersión de las partículas. El fenómeno ocurre a condiciones de flujo por encima de la velocidad crítica donde hay un desequilibrio de fases. La dispersión por corte en varias investigaciones se asume como el proceso dominante para temperaturas muchos menores que el punto nube y para flujos de calor moderados, mientras que la difusión molecular se asume como el proceso dominante para temperaturas altas.

Sin embargo algunas investigaciones a través de experimentos no reportan este mecanismo como relevante con el argumento que la dispersión por corte no contribuye a la depositación de las parafinas bajo condiciones de cero flujo de calor. Otros estudios realizados en la literatura incluyen la depositación en términos del coeficiente de dispersión por corte en los modelos de depositación y muestran que este mecanismo puede ser importante.

Independiente del conflicto de teorías con respecto al rol de la dispersión por corte, este mecanismo de depositación también se emplea para estimar la acumulación total y envejecimiento de la cera, al igual que en la remoción de depósitos de parafina por un incremento de la tasa.

### 2.3.5. Mecanismo por Gravedad.

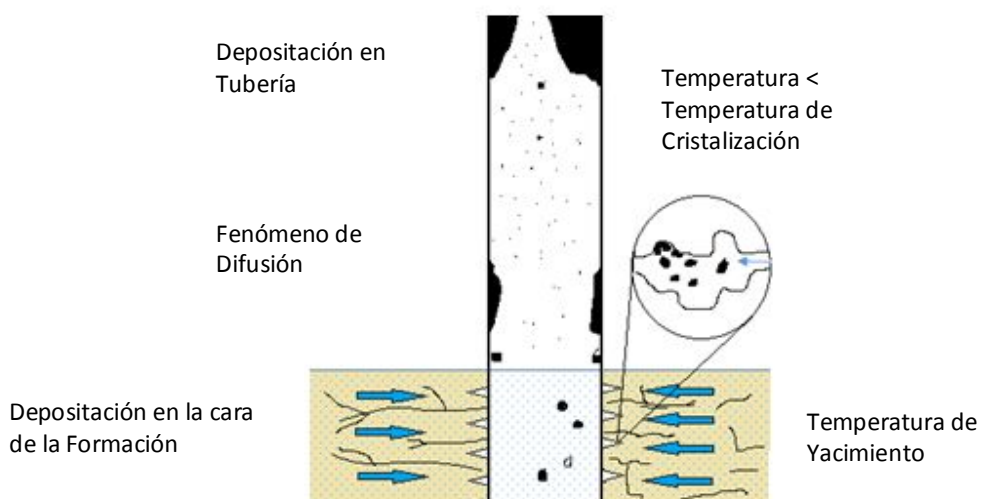
El mecanismo por gravedad en muchos de los modelos se desprecia dado que su comprensión requiere de una gran cantidad de variables y condiciones específicas como: fluido inmóvil, diámetro de tubería no muy largo, partículas en suspensión grandes para que se afecten por la gravedad, diferencia significativa entre la densidad de la parafina y los fluidos en los cuales las partículas se encuentran inmersas.

El mecanismo por gravedad también se ha tenido en cuenta bajo el desarrollado de experimentos de depositación a escala de laboratorio, donde varios tipos de muestras de crudo se someten tanto a flujo horizontal como vertical bajo las mismas condiciones y las mismas tasas de transferencia de calor. Los resultados revelan que casi no hay diferencia entre la cantidad de parafina depositada para el flujo vertical y el flujo horizontal donde se demuestra que el asentamiento por la gravedad tiene poca relevancia, inclusive en experimentos con centrífugas que inducen altas gravedades artificiales durante largos periodos no se observa que el mecanismo sea relevante.

### 2.4. Daño por Parafinas.

Los daños por parafinas pueden ocurrir en cada localización del sistema de producción e impiden la normal producción del fluido desde el yacimiento como se muestra en la Figura 2-13. También se pueden presentar problemas variados y de diferente grado de severidad. A modo de ejemplo en el yacimiento se puede reducir la permeabilidad de la formación en las cercanías del pozo productor. Dentro de la tubería se pueden formar depósitos y reducir el diámetro de producción. En superficie se pueden formar líneas de alta presión o taponamiento de las mismas por la formación de depósitos.

**Figura 2-13:** Fenómeno de Depositación en Yacimiento y Tubería de Producción.



A continuación se dividen los problemas típicos debido a la formación de depósitos en diferentes lugares del sistema de producción, en ellos se describen los procesos y causas típicas de su agregación y depositación:

### 2.4.1. Daños por Parafinas en la Formación.

Los problemas por parafinas en la formación se presentan en tres fases. Primero se da un cambio de solubilidad y un aumento de la fase que se precipita rica en parafinas. Segundo, la velocidad del fluido y la turbidez generan transporte y depositación de la parafina precipitada en zonas cercanas al pozo. Tercero, la permeabilidad se reduce por una disminución en la porosidad [36]. Entre los lugares comunes de acumulación del material orgánico se tienen: las cercanías del fondo de pozo, las perforaciones y reperforaciones. En general en la Tabla 2-1 se describen las mayores causas de daño dentro de la formación.

**Tabla 2-1:** Causas de Daño de Formación por Parafinas.

CAUSAS	OPERACIONES
- INYECCIÓN DE FLUIDOS FRÍOS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trabajos de Acidificación</li> <li>- Trabajos de Fracturamiento</li> <li>- Inyección de Agua</li> <li>- Tratamientos con Condensados</li> </ul>
- ENFRIAMIENTO POR EXPANSIÓN DE GAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pozos con alto GOR</li> <li>- Inyección de CO<sub>2</sub></li> <li>- Inyección de NGL</li> <li>- Inyección de Vapor</li> </ul>
INVASIÓN DE FLUIDOS CONTAMINANTES INCOMPATIBLES	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trabajos con Aceites Calientes</li> <li>- Trabajos de Acidificación</li> <li>- Inyección de CO<sub>2</sub></li> <li>- Inyección de NGL</li> </ul>
SEGREGACIÓN GRAVITACIONAL/ MOVILIDAD DIFERENCIAL	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producción de Crudo</li> </ul>

El daño de formación por parafinas dentro del yacimiento se puede explicar por medio de la movilidad del crudo de acuerdo con la Ecuación 5. Se observa que la movilidad disminuye cuando la permeabilidad disminuye y/o cuando hay un incremento en la viscosidad [37].

$$M = \frac{k}{\mu} \quad (5)$$

Donde la  $k$  representa la permeabilidad y  $\mu$  representa la viscosidad del crudo.

Una disminución en la permeabilidad se puede lograr debido al flujo conjunto del crudo con los cristales de parafinas a través de los canales de poro, estos pequeños cristales tienden a estar más cerca de las paredes de la roca en la formación en donde una buena humectabilidad permite su adherencia, pega y acumulación, atrapando pequeñas cantidades de crudo líquido dentro de su estructura. Los cristales pequeños de parafina se pueden conformar por componentes más pesados a  $C_{40}$ , generando reducciones en el diámetro de poro y cambios en la permeabilidad.

Un incremento en la viscosidad del crudo se logra por la aparición de cristales grandes de parafina en la solución. Por lo general creados por componentes desde  $C_{20}$  a  $C_{40}$ , estos cristales en la estructura retienen fácilmente la fase líquida formada por hidrocarburos livianos llegando a generar problemas tan graves como inmovilidad del crudo dentro de la formación.

Por las dos razones citadas el perfil de producción tiende a mostrar fuertes tasas de declinación. Al igual que se puede llegar a generar un abandono prematuro de la producción.

#### **2.4.2. Daños por Parafinas en la Tubería de Producción.**

A continuación se listan algunas de las causas comunes que generan problemas por parafinas durante el viaje del crudo desde fondo de yacimiento hasta la superficie:

- **Pérdida de las Fracciones Livianas en el Crudo.** Luego que el crudo pierde las concentraciones livianas como el metano, etano y propano, las cadenas largas de parafinas pierden solvencia en el líquido que se conserva, e incrementa el punto de nube o de cristalización de la solución, generando cristales parafínicos que se desprenden del fluido y adhieren a las paredes de la tubería.
- **Enfriamiento del Fluido de Producción.** Cuando el crudo se pone en contacto con superficies frías o en contacto con fluidos externos con temperaturas más bajas se logra la disminución de la temperatura del punto nube o de cristalización.
- **Enfriamiento Debido a la Expansión del Gas.** Este tipo de enfriamiento se logra luego de una expansión de gas debido a una disminución de presión. También se le conoce como enfriamiento de Joule-Thomson. La expansión rápida de las moléculas de gas en el sistema de producción acelera la generación de cristales de parafinas.
- **Gradiente Geotérmico.** Este proceso ocurre de forma natural debido al cambio de temperatura que se genera a medida que el fluido sube por la tubería de producción. Luego el fluido logra alcanzar el punto de nube o de cristalización en donde las parafinas se desestabilizan.

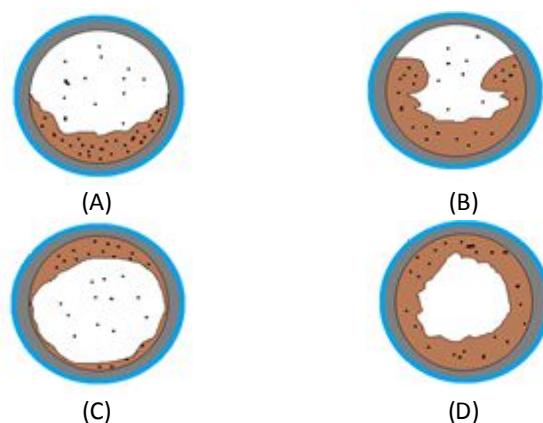
### 2.4.3. Daños por Parafinas en Líneas de Producción y Superficie.

Los daños por parafinas en el equipo de superficie pueden generar un problema técnico de menor proporción en comparación a los daños ocasionados en el yacimiento o la tubería de producción. Debido a que muchas de las fracciones pesadas ya se encuentran depositadas mientras suben a superficie y también debido a que hacer intervenciones para el mantenimiento se hace un poco más fácil en superficie.

Los problemas por parafinas en el equipo de superficie pueden ocurrir en componentes del sistema como: separadores, tanques, plantas de gas, choques, líneas, sistemas de inyección entre otros. Se deben al fenómeno de enfriamiento luego de la expansión del fluido logrado por una disminución en la presión, enfriamientos ocasionados con el medio exterior, enfriamientos con químicos manejados en los equipos de superficie y reducciones en la temperatura del fluido de producción al circular por superficie.

En las líneas de producción se pueden encontrar diferentes patrones de depositación debido a los regímenes de flujo y al flujo bifásico de petróleo y gas como se esquematiza en la Figura 2-14. En la Figura (A) se muestra un ejemplo de depositación para el flujo estratificado donde se observa que por la separación de las dos fases las parafinas precipitan en la parte inferior de la tubería. La Figura (B) corresponde al flujo estratificado con baches de gas. La Figura (C) corresponde al flujo intermitente, en ella se observa depositación en la parte superior de la tubería y poca depositación en el inferior debido al arrastre que sufren las partículas por las altas tasas de producción. En la Figura (D), la depositación se presenta de forma simétrica en toda la tubería y se genera al producir a bajas tasas de corte con un fluido de muy baja relación gas líquido o (RGL).

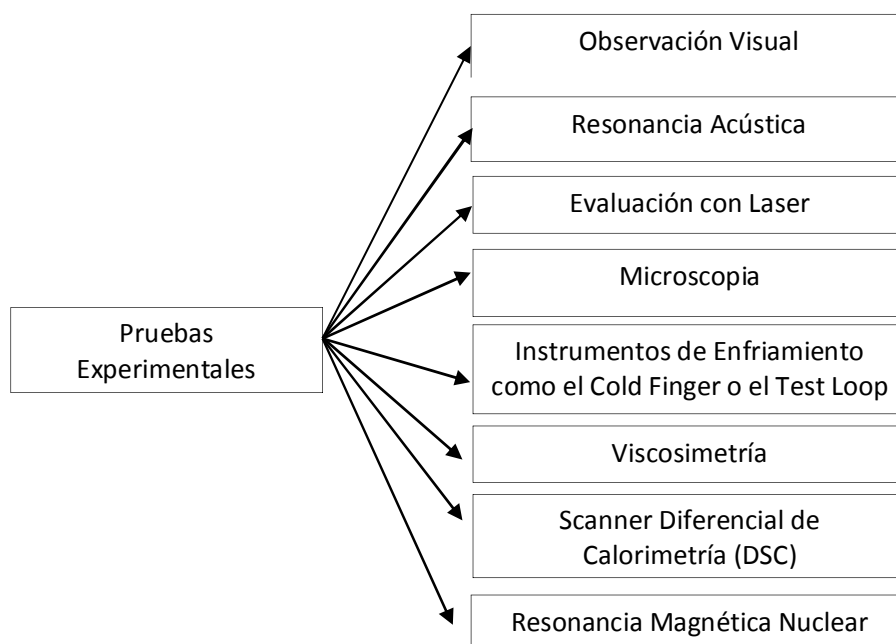
**Figura 2-14:** Patrones de depositación en líneas de superficie. Tomada de [38].



## 2.5. Pruebas Experimentales para Estimar Precipitación y Depositación.

Evaluar la precipitación y/o depositación de los compuestos parafínicos de los fluidos de yacimiento se puede realizar por medio de pruebas específicas que dependen del tipo de fluido que se evaluó. En la Figura 2-15 se presenta un resumen de dichas pruebas.

**Figura 2-15:** Pruebas Experimentales para Evaluar la Precipitación y/o Depositación.



- ✓ **Observación Visual:** La técnica consiste en someter una muestra de crudo a una variación en la temperatura controlándola por medio de un termómetro, sobre un determinado punto de temperatura una opacidad en la muestra indica el punto nube. Los resultados pueden variar dependiendo de la agudeza visual de quien realice cada prueba experimental.
- ✓ **Microscopia:** La técnica de microscopia se realiza de forma idéntica a la técnica de observación visual solo que permite mejorar los resultados al evaluar la nubosidad por medio de un microscopio.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

- ✓ **Evaluación con Láser:** Las técnicas con láser se pueden clasificar en dos tipos. Las que emplean el espectro-visible y las que emplean el infrarrojo cercano o NIR. Para la determinación del punto nube se grafica la energía asociada con la luz transmitida (mv) a través de las muestras en el eje "Y" y el cambio en la temperatura por medio de una termocupla ubicada en la fase líquida en el eje "X". El punto nube se encuentra donde se presente un cambio de pendiente, debido a que el punto nube genera una disminución previa en la luz que el láser permite atravesar en la muestra[39]. Cabe mencionar que la evaluación con el infrarrojo cercano donde se manejan longitudes de ondas mayores permiten la evaluación en fluidos opacos.
- ✓ **Resonancia Acústica:** Las técnicas de resonancia acústica también se pueden desarrollar para responder a un amplio rango de opacidad. La sensibilidad de la técnica depende de los cambios en la velocidad del sonido con la transición en la fase.
- ✓ **Instrumentos de Enfriamiento como el Cold Finger o el Test Loop:** Estos instrumentos permiten realizar pruebas experimentales para el estudio de la depositación. El cold finger utiliza pequeños volumen de crudo entre 100-500 ml y permite la circulación del crudo acompañado con tratamientos químicos y variaciones de tasas de flujo y temperatura[40], mide la masa total del depósito al final de la prueba y se utiliza para verificar el éxito de químicos en la reducción de la masa total de la parafina.

El Test Loop permite la medición tanto de la tasa como de la masa total de depositación, también permite la evaluación del éxito de tratamientos químicos en la reducción de la tasa de depositación. En la referencia [29] se describen todo un modelamiento matemático para entender la fenomenología del proceso de depositación dentro de las pruebas tipo loop.

- ✓ **Viscosimetría:** En ciertas temperaturas la viscosidad  $\mu$  del petróleo es una función lineal de la temperatura inversa ( $1/t$ ). Por lo general se presenta a bajas temperaturas y ocasiona un comportamiento Newtoniano en el fluido. Una salida de esta relación lineal se puede asociar a la precipitación de partículas sólidas como las parafinas y se inicia un comportamiento no-Newtoniano. Giordani definió la temperatura de precipitación de las parafinas sobre la desviación de este punto [41].

Se debe mencionar que existen otras pruebas experimentales comunes que se realizan por medio del Scanner diferencial de calorimetría (DSC), Microscopia por luz polarizada (PLM) y Resonancia magnética nuclear (NMR).



## 2.6. Descripción de Tratamientos de Prevención y Remoción.

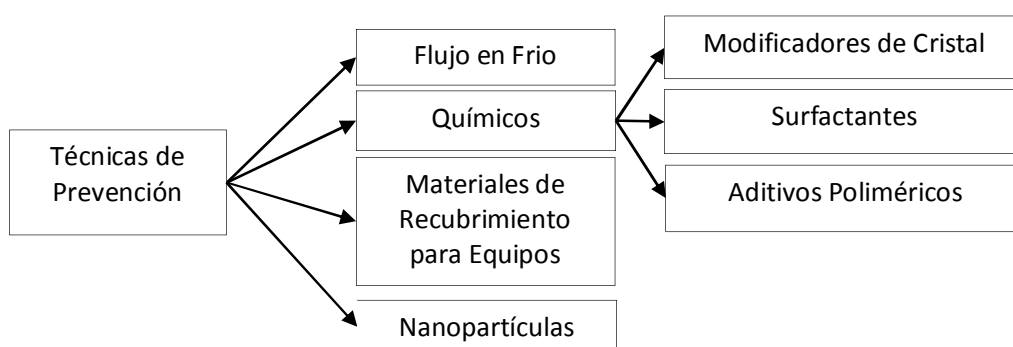
Diversos tipos de tratamientos se pueden implementar para el control de los problemas asociados con las parafinas; pero de forma general se pueden dividir en 2 categorías. Una primera categoría para la remoción como tratamientos mecánicos, térmicos, químicos. Una segunda categoría para la prevención como dispersantes y modificadores de cristal. Sin embargo se resalta que los tratamientos pueden mejorar sus características por una combinación entre los mismos y en algunos casos por la aplicación a través de tratamientos a presión o *squeeze*.

Los tratamientos recientes basados en nanopartículas y fenómenos de superficie al igual que una buena combinación de los métodos tradicionales pueden proveer largos periodos de inhibición a los problemas por parafinas. A modo de ejemplo tratamientos con inhibidores químicos adsorbidos sobre matrices sólidas inertes que se introducen en conjunto con material apuntalante en procesos de fracturamiento y que se fundamentan en una tasa de desorción lenta garantizan en algunos estudios hasta más de un año de prevención.

### 2.6.1. Tratamientos de Prevención.

Los tratamientos de prevención se asocian con aquellos que evitan en lo mayor posible que se formen o sigan avanzando los problemas asociados con las parafinas entre estos se tiene: flujo en frío, químico para el cambio de humectabilidad, modificador de cristal, aditivos poliméricos y surfactantes, dichos tratamientos se describen a continuación y se presentan en la Figura 2-16.

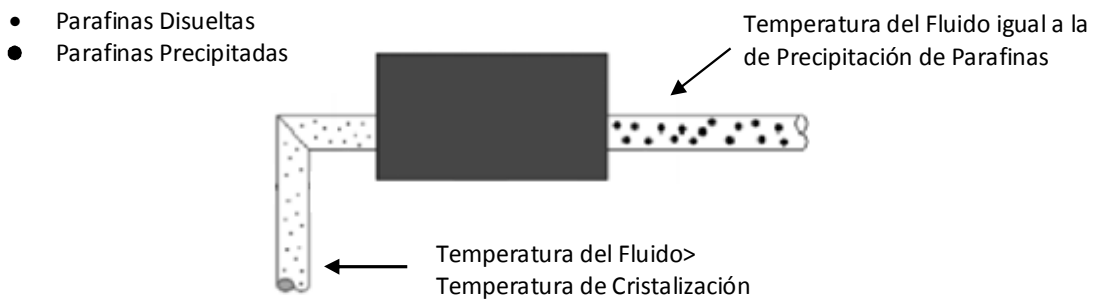
**Figura 2-16:** Tratamientos de Prevención para los Daños Generados por las Parafinas.



- **Flujo en Frío.**

El flujo en frío se basa en agregar partículas extrañas al fluido de producción que actúan como sitios de nucleación y permiten la precipitación limitando así la cantidad de sólidos que se depositan en las superficies. La Figura 2-17 presenta un esquema de diseño de un proceso de flujo en frío utilizado en producciones costa afuera donde se puede observar como la mezcla sólida se forma en la primera sección de la tubería, en la salida del proceso el crudo se encuentra a la misma temperatura del agua externa donde se precipitan todas las ceras potenciales que se transportan como sólidos en dispersión con o sin más depositación.

**Figura 2-17:** Técnicas de Mitigación Flujo en Frío. Tomada de [42].



Existen diferentes métodos para generar flujo en frío[42]. En general en el método *Cold Seeding* se adicionan sólidos cerosos para generar la nucleación. En el método *Wax Eater* se realiza la circulación del flujo en un ciclo donde la temperatura externa es menor que la temperatura de aparición de las ceras parafínicas. En el método *High Shear Heat Exchanger* se hace uso de un intercambiador de calor para lograr la formación de sólidos y una fuente de presión extra para incrementar la velocidad de la corriente del crudo logrando rasgar así los depósitos. En el método *Pressure Surges* se combina la acción de un marrano para lograr el desprendimiento de los depósitos. En el método *Flash Cooling* el crudo se mezcla con gas y a través de un choque se genera un enfriamiento motivado por el efecto *Joule-Thomson*. En el método *Oil or Solvent Injection* se enfría por adición de la recirculación de la corriente de crudo frío o solventes. En el método *Magnetic Conditioning* se hace uso de herramientas magnéticas. No obstante la mayor diferencia entre los métodos anteriores se asocia con la forma en la cual se genera el enfriamiento del fluido producido.

- **Modificadores de Cristal.**

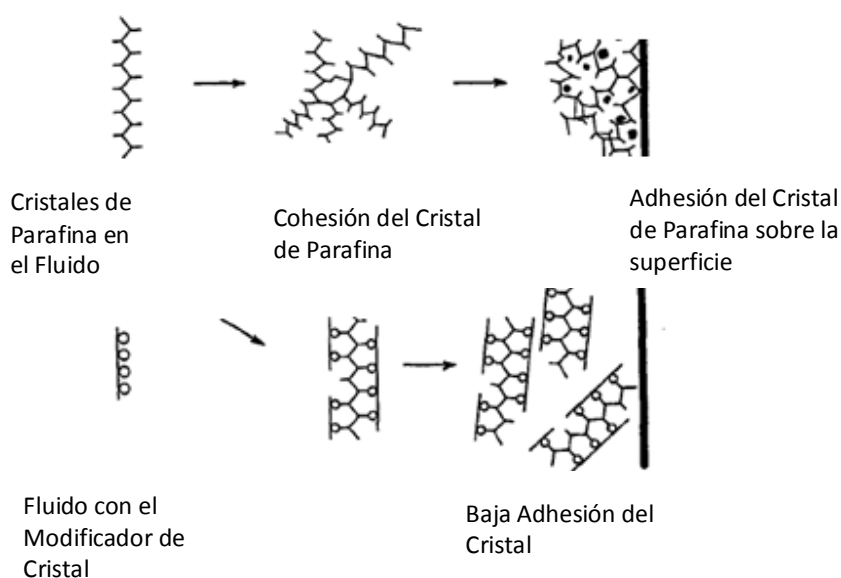
Los modificadores de cristal se asocian con materiales que tienen estructura similar a la parafina y que pueden precipitar junto con esta. Presentan naturaleza polimérica y reducen la depositación de las parafinas al igual que el punto de fluidez del crudo. Entre algunos de estos se tienen: polietileno, poliacrilatos, polimetacrilatos, resinas de alquifenol y derivados de hidrocarburos poliméricos.

Los modificadores de cristales co-precipitan ó co- cristalizan con la cera y toman el lugar de las moléculas interfiriendo con el crecimiento del sistema. Sin embargo la interacción entre los modificadores de cristal y las parafinas depende la temperatura en la cual se agreguen al fluido.

- Los modificadores de cristal salen de la solución a temperaturas un poco mayores que la temperatura del punto nube o de cristalización de la cera en la solución y causan nucleación.
- Los modificadores de cristal salen de la solución sobre las temperaturas de punto nube o de cristalización de la cera en solución y co-cristalizan con los cristales de cera.
- Los modificadores de cristal salen de la solución sobre temperaturas un poco menores que la temperatura original de punto de nube o de cristalización y adsorbe los cristales de cera.

La aplicación de estos tipos de tratamientos se puede realizar dentro de una base continua como el crudo o por medio de baches de tratamientos. Los resultados se pueden mejorar a través de inyecciones por medio del anular o haciendo uso de líneas capilares dado que el químico se puede colocar y controlar. Las técnicas de inyección a alta presión o *squeeze* de formación también se han usado y reportado en la literatura y se pueden combinar con tratamientos de limpieza si la depositación se encuentra como un problema recurrente. En la Figura 2-18 se muestra como un modificador de cristal entorpece el crecimiento del cristal evitando o reduciendo su depositación sobre las superficies.

**Figura 2-18:** Modificador ideal de cristal. Tomada de [43].



Una desventaja del método con modificadores de cristal se debe a que no son efectivos en todos los casos de problemas por parafinas y luego se requiere un método de ensayo y error para encontrar el producto apropiado para cada lugar en el cual se piense implementar.

- **Surfactantes.**

Los surfactantes se utilizan de manera frecuente para el cambio de humectabilidad al agua de las superficies. Luego se pueden alimentar volúmenes de surfactantes dentro del sistema para mantener una capa de agua que prevenga el contacto de la parafina con el sistema y una posterior adhesión. Algunos surfactantes también pueden solubilizar los núcleos evitando la aglomeración de la parafina.

- **Aditivos Poliméricos.**

Los aditivos poliméricos actúan como agentes de nucleación si se agregan a altas temperaturas sobre la precipitación de la parafina. Sin embargo a temperaturas más bajas también se pueden adicionar pero actuando a una menor escala como núcleos. El objetivo principal se logra al generar racimos de parafinas menores a un tamaño crítico requerido para el crecimiento.

Los polímeros también se pueden incorporar para generar un disturbio en el crecimiento de los cristales dependiendo de la habilidad para co-precipitar con la cera y enlazar los cristales largos. Previniendo la interacción partículas-partículas de los agregados formados a través de estabilización estérica o por adsorción.

Los aditivos poliméricos no trabajan cambiando la cantidad de cera que sale de la solución pero si alterando el crecimiento de la estructura y generando efectos positivos en la viscosidad, punto nube o cristalización y punto de fluidez.

- **Aplicación de Diferentes Materiales y Recubrimientos en las Tuberías.**

La aplicación de materiales de recubrimiento para los sistemas de producción como tuberías plásticas y tuberías con cubiertas plásticas se han propuesto en pos de reducir la depositación de la cera, no por la naturaleza de su composición química sino por presentar una superficie lisa [34]. A pesar que la tasa de depositación sobre las tuberías plásticas es menor que sobre otras superficies rugosas la acumulación de los depósitos de cera puede progresar con las mismas tasas después de ser cubiertas con ciertas capas de ceras parafínicas. Las tuberías plásticas o cubiertas plásticas deben considerar procesos de limpieza especiales evitando tratamientos con crudos calientes o solventes ya que pueden generar daños en las tuberías como el tipo PVC.

- **Químicos para Cambios de Humectabilidad.**

Los químicos para el cambio de humectabilidad forman una capa o una superficie que cambian el ángulo de contacto y retardan la depositación de las parafinas. Un ejemplo se asocia con el etoxilato de alquilfenol. Estos tipos de químicos se pueden adicionar al sistema para actuar como inhibidores de los problemas generados por las ceras parafínicas [44].

## 2.6.2. Tratamientos de Remoción.

Los tratamientos de remoción se utilizan de manera correctiva a los problemas ya existentes asociados a las parafinas. Se trata de eliminar la mayor cantidad del depósito en pos de garantizar una mayor cantidad de flujo. Los químicos funcionalizados, la remoción mecánica, la aplicación de calor, la remoción con químicos y el tratamiento microbiano se describen con mayor detalle a continuación.

- **Químicos Funcionalizados.**

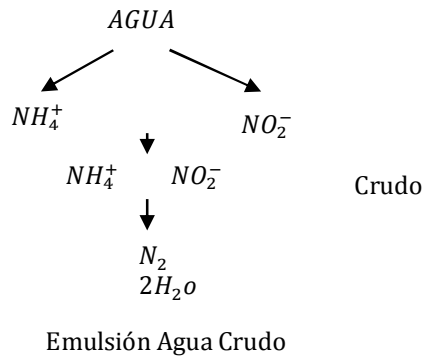
Los químicos funcionalizados generan una emisión de calor debido a una reacción química para remover los depósitos de ceras parafínicas. Sin embargo la efectividad del tratamiento depende del conocimiento acerca del perfil del espesor y la fracción del depósito en función de la localización axial y del tiempo. El método SGN o *Stands for Nitrogen Generating System* por sus siglas en inglés se puede ubicar dentro de este tipo de tipo de tratamientos y fue desarrollado por PETROBRAS para tratar problemas por bloqueos de depósitos de parafinas en aguas profundas y ultraprofundas donde las soluciones triviales para las parafinas no presentaban buenos resultados [45].

Este tipo de tratamientos se basan en el correcto diagnóstico del problema y la aplicación de la reacción termoquímica para disociar los hidratos o fundir las parafinas.

En la Figura 2-19 se presenta un esquema de este tipo de tratamiento donde la generación de nitrógeno consiste en una mezcla equimolar de 2 soluciones acuosas concentradas con sales nitrogenadas: cloruro de amonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y nitrato de sodio  $\text{NaNO}_2$  las cuales cuando se activan de forma correcta generan nitrógeno con una gran cantidad de energía térmica. Esta reacción exotérmica se da por oxido- reducción y se presenta en la siguiente relación.



**Figura 2-19:** Coalescencia y Reacción Química entre las Fases Acuosas de las Dos Emulsiones.  
Tomada de [46]



Las dos emulsiones de concentración acuosas se mezclan por separado con solventes como diésel o xileno y luego se inyectan de forma simultánea dentro del sistema para generar la reacción y la producción de calor. En los tratamientos se debe garantizar un buen tiempo de cierre dentro del sistema para darle buena eficiencia al tratamiento.

- **Remoción Mecánica.**

La remoción mecánica se utiliza para raspar los depósitos de parafinas acumulados en las paredes de la tubería de producción y/o en las líneas productoras. Las operaciones de raspado en hueco abajo para pozos con levantamiento artificial o *Gas-Lift*, y pozos con bombas centrífugas utilizan raspadores unidos a un sistema de *Wire-Line*, aunque también se pueden hacer operaciones de raspado aprovechando la energía de la corriente de crudo o gas.

Los tratamientos de remoción mecánica para líneas superficiales emplean técnicas como el marraneo en donde se hace uso de un marrano. El marrano se define como un objeto con el diámetro menor que el diámetro interno de la línea que se hace circular a través de las líneas para rasgar los depósitos de cera. En la actualidad existen marranos inteligentes que indican la posición y demás parámetros de la operación. Los marranos en conjunto con los registros de la tasa de depositación de parafina para cada línea se pueden implementar bajo esquemas de tratamiento que se monitorean minimizando así la posibilidad de pega [44].

- **Aplicación de Calor.**

Los tratamientos por aplicación de calor se pueden realizar por medio de varias técnicas como la inyección de aceite caliente, agua caliente, vapor y el calentamiento eléctrico para tratar de eliminar la mayor cantidad de depósito. Este tipo de tratamientos se puede aplicar tan pronto como sea posible antes de que los depósitos parafínicos lleguen a formar grandes acumulaciones en los equipos de producción. A continuación se describen algunos tratamientos comunes para la aplicación de calor.

- **Agua Caliente.**

El tratamiento con agua caliente permite que el calor derrita los depósitos de parafinas en la parte superficial del sistema y que estos se desplacen fuera del pozo obteniendo así una producción normal de crudo y agua. Se considera como un método económico comparado con los tratamientos con solventes, el cual también permite la adición de químicos para la dispersión y remoción de la parafina[44].

El tratamiento con agua caliente evita algunos de los problemas que se tienen con el uso de crudo caliente. Sin embargo presenta otros asociados con la falta de solubilidad total de la parafina y redepósito por enfriamiento.

El uso de agua con dispersantes químicos para la remoción de acumulaciones de parafinas también se puede utilizar en aplicaciones como limpieza del pozo antes de una estimulación y en el preflujos para el fracturamiento [47].

- Limpieza del pozo antes de una estimulación.

Los tratamientos de estimulación pueden dirigir la parafina ya existente en el sistema a la formación generando daño o pueden requerir altas tasas de bombeo por la presencia de tapones de parafinas. Luego se pueden usar tratamientos con agua y dispersantes químicos para la limpieza de la parafina presente en el sistema antes de efectuar tratamientos de estimulación.

- Preflujo para el fracturamiento.

En áreas que tienen temperaturas muy bajas el uso de tratamientos fríos en particular fluidos de fracturamiento pueden causar la precipitación de la parafina en la formación. La precipitación en las caras de las fracturas puede causar daño a la producción. Luego se puede adicionar un dispersante químico al agua en el preflujos delante del fracturamiento para ayudar a aliviar los problemas por precipitación de parafinas. Una posible explicación para esto se asocia con los cristales diminutos de parafina que se pueden dispersar en el agua sin adherirse a la matriz de la formación permitiendo producirlos de regreso con los fluidos de tratamiento.

- **Aceite Caliente.**

El tratamiento con aceite también se utiliza para remover los depósitos de parafinas, los cuales quedan en solución en el crudo usado para dicho propósito luego de derretirlos. Este tipo de tratamiento presenta buenos resultados sobre parafinas que tengan un bajo punto de fusión o si se utilizan grandes volúmenes de crudo a altas tasas de bombeo. No obstante el tratamiento con aceite caliente es polémico fundamentado en los siguientes problemas.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

- ✓ Propagación del problema de pozo a pozo.
- ✓ Puede causar tapones en la bomba.
- ✓ Puede causar pegas en las líneas de flujo.
- ✓ Puede causar interface en el fondo de los tanques.
- ✓ Puede llevar parafina dentro de la formación.
- ✓ Puede depositar parafina en la tubería de producción.
- ✓ Redeposición por enfriamiento del aceite.

En pos de minimizar los problemas que se pueden presentar en los tratamientos con aceites calientes se debe evitar al máximo utilizar el mismo aceite para tratar varios pozos o un mismo tanque de almacenamiento.

- **Remoción con Químicos.**

La remoción de los depósitos de parafinas por medio de tratamientos químicos se puede categorizar en dos grupos como solventes y dispersantes. Estos tipos de tratamientos se describen a continuación.

- **Solventes.**

Los solventes presentan una baja densidad y se adicionan para restaurar la solvencia al crudo perdida durante el escape de gases o durante la reducción de la temperatura. En general existen dos grandes clases de solventes usados para disolver la parafina en campo: los alifáticos y los aromáticos. Por citar algunos se tienen: condensados, gasolina, pentano, butano, xileno, tolueno, hidrocarburos clorados, disulfuro de carbono y terpenos[43].

Los solventes varían mucho en la capacidad de disolver la parafina según la naturaleza de estas. Así parafinas de cadenas cortas o crudo congelado se pueden disolver de manera fácil mientras que cadenas largas no se disolverán del todo. En otras palabras la remoción se hace efectiva si hay parafinas de bajo punto de fusión.

El grado de solvencia del tratamiento definido como la máxima cantidad de parafina que un solvente puede mantener sobre un rango de temperatura varía para cada uno de los solventes. Se puede decir entonces a modo de ejemplo que el xileno presenta mayor solvencia que el n- heptano y que el diesel.

Otro aspecto importante se relaciona con el tiempo de contacto del tratamiento el cual depende de la temperatura y de la longitud de la cadena de parafinas. Para esquematizar lo anterior los mejores solventes aplicados a largas cadenas de parafinas a bajas temperaturas por un corto tiempo pueden fallar en una limpieza del sistema. Mientras que un solvente pobre aplicado a cadenas de parafinas cortas a altas temperaturas en grandes cantidades puede limpiar el sistema.



Por ende una buena aplicación tiene en cuenta la localización, temperatura, cantidad y tipo de parafina, tiempo de contacto, habilidad del solvente y características del mismo, al igual que una correcta selección del tipo de solvente. Por ejemplo el tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono se pueden utilizar como solventes universales mientras que solventes como el kerosene, el condensado y el diesel se pueden utilizar para disolver parafinas con depósitos de asfáltenos[42].

Los tratamientos con solventes se pueden optimizar a través de una mezcla variada de los mismos para diferentes pesos moleculares y se pueden aplicar por medio de baches o de manera continua. Sin embargo se requiere hacer un buen estudio del tipo de tratamiento debido a la naturaleza de volatilización de los mismos. Por esta razón para pozos profundos se recomienda emplear solventes de alto peso molecular o el uso en conjunto con dispersantes o modificadores de cristal en pos de brindar una mejor eficiencia. Para temperaturas elevadas se recomienda el uso de una aplicación por baches del tratamiento mientras que la aplicación continúa se recomienda en sistemas con bajo contenido parafínico y/o en sistemas con temperaturas pequeñas cercanas al punto nube o de cristalización.

Los tratamientos con solventes no se aconsejan en yacimientos con un estado muy avanzado de depletación donde de ninguna manera se soporte la presión estática. Tampoco en regiones con ambientes fríos en superficie o en sistemas con un alto grado de daño por parafinas debido a la dificultad para limpiar solo con solventes y a los grandes volúmenes requeridos. No obstante la eficacia del tratamiento se puede determinar a través de un análisis de puntos de nube para una serie de mezclas de solventes/ crudos manteniendo constantes el tipo de parafina, la temperatura, el tiempo de contacto y variando los solventes hasta que dichos puntos estén debajo de la temperatura del sistema.

- **Dispersantes.**

Los dispersantes se asocian a químicos estructurados que atraen la molécula de parafina neutralizando las fuerzas atractivas que unen estas partículas. Los dispersantes causan que las partículas de parafina sean dispersas en los fluidos producidos después del rompimiento de las moléculas de las ceras parafínicas permitiendo el movimiento en conjunto con el fluido producido.

Los dispersantes se conforman por materiales como, sulfonatos, alquil fenoles derivados de los terpenos, cetonas, poliamidas, naftenos y se pueden utilizar tanto para la remoción como para la prevención de los problemas asociados a las parafinas. También se pueden aplicar por medio de baches o por medio de una aplicación continua inclusive algunas veces por medio de alta presión o *squeeze* dentro de la matriz de la roca.

- **Tecnología de Acondicionamiento de Flujo Magnético (MFC).**

La tecnología de acondicionamiento de flujo magnético utiliza herramientas que generan campos magnéticos para reducir los procesos de cristalización de las ceras parafínicas. En teoría cuando el crudo fluye en presencia de un campo magnético adecuado las moléculas de parafinas tienen a alinear sus polos con uno de los campos magnéticos. Además la acción del campo magnético varía en las moléculas la rotación de los electrones y los patrones de translación cambiando el momento angular del orbital.

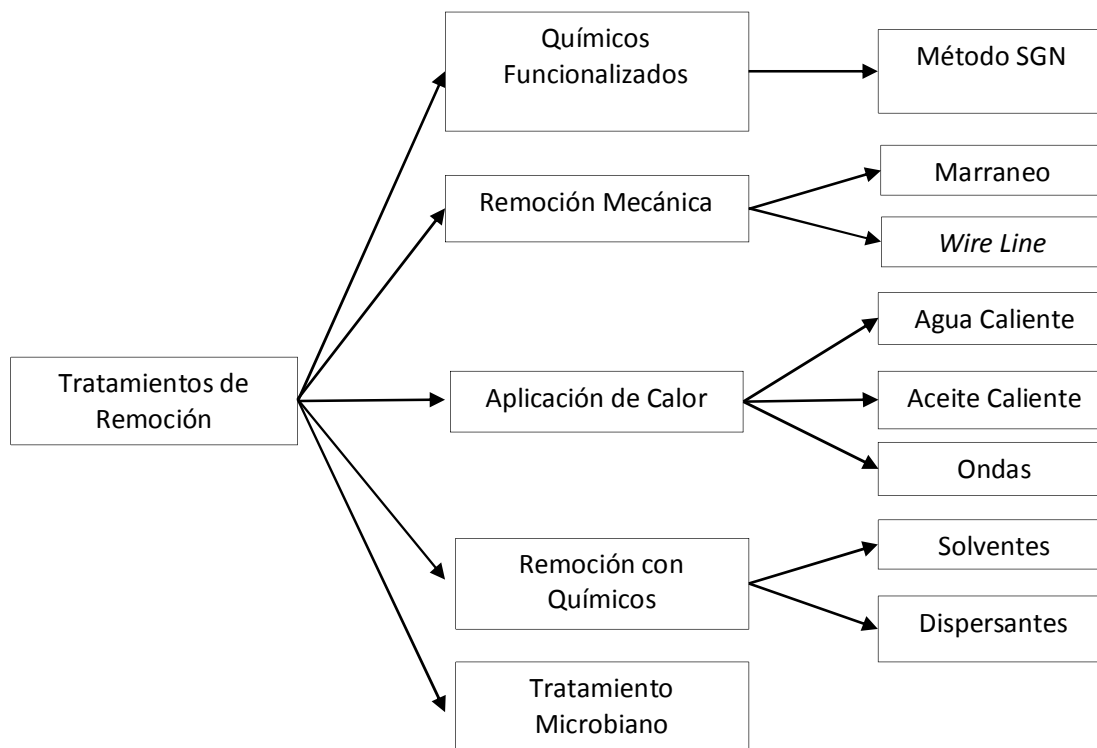
La tecnología se asocia a beneficios en la reducción de la viscosidad del fluido pero no se han demostrado influencias en la disminución del WAT y el punto de fluidez. La tecnología se puede optimizar en experimentos bajo el flujo ortogonal del fluido respecto con la orientación del campo magnético, por una distancia óptima entre los magnetos, por el tiempo de exposición y por las condiciones de control de la temperatura. Sin embargo esta tecnología tiene ciertas controversias debido a la complejidad para comprender el proceso [48].

- **Tratamiento Microbiano.**

El uso de los productos microbianos se fundamenta en la ocurrencia natural de micro-organismos marinos que tienen la habilidad de absorber la parafina, siendo capaces de removerla o al menos reducir su depositación sobre ciertos periodos de tiempo. La aplicación de los microorganismos como herramienta de remoción se acepta debido a que no se considera patogénica y se considera segura con el ambiente. Los productos microbianos se ponen en el crudo por medio de tratamientos con baños o se inyectan dentro del anular del pozo, nuevos baños se deben seguir inyectando de forma periódica en orden de mantener el tamaño de la colonia microbiana [49].

En la Figura 2-20 se presentan los tratamientos de remoción para los problemas asociados a los constituyentes parafínicos de los fluidos de yacimiento.

**Figura 2-20:** Tratamientos de Remoción para los Problemas de Parafinas.



### 2.6.3. Características para Tener en Cuenta en los Tratamientos.

En general a la hora de elegir un tratamiento se deben cumplir con 2 aspectos importantes. El primero se asocia con garantizar la humectabilidad. El segundo se asocia con la concentración óptima. Los cambios en la humectabilidad pueden reducir la permeabilidad al aceite mientras que tratamientos que se introducen a bajas concentraciones pueden presentar una baja eficiencia en el control de depósitos de parafinas y a altas concentraciones generan un residual que puede reducir la vida del mismo.

Por ende un tratamiento efectivo parte desde el diseño del mismo y el análisis de la composición del crudo debido a la importancia de conocer otros aspectos como el contenido de los asfáltenos y el contenido de agua en los procesos de acompañamiento de los tratamientos. A modo de ejemplo se puede mencionar que algunos tratamientos con solventes que pueden resultar benéficos para las parafinas también pueden causar en las partículas de los asfáltenos floculación o digitación al restaurar la producción disminuyendo las tasas de flujo o incrementando el sedimento básico y el agua o *BSW*.

Un buen tratamiento debe cumplir con:

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

- ✓ Buena efectividad removiendo la parafina o deteniendo el proceso de depositación.
- ✓ No siendo parte del problema.
- ✓ No causando otros problemas.
- ✓ No propagando los problemas a otros pozos.
- ✓ Manteniendo o incrementando la producción.
- ✓ Minimizando los costos de los problemas al producir.
- ✓ Compatibilidad química con los fluidos de formación y los poros de la matriz.
- ✓ Seguridad para el uso con los equipos de campo.

Se debe rescatar que los análisis de costo y efectividad se deben implementar para resolver problemas de manera óptima al menor costo. Por lo general se deben hacer antes de aplicar cualquier tratamiento al sistema iniciando por un conocimiento del costo total por no hacer nada y dejar evolucionar el problema. Luego se deben analizar cuáles serían las mejores decisiones para una posible intervención debido a que en ocasiones los tratamientos generan altas frecuencias de intervención y/o bajas eficiencias. En general alguno de los tratamientos no son costo – efectivos debido a que no resuelven el problema o causan problemas adicionales [44].

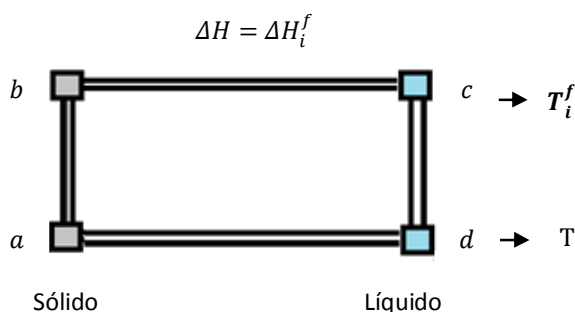
### 3. Modelos de Precipitación Termodinámica.

En la actualidad se cuenta con una gran variedad de modelos de parafinas que describen la precipitación de los componentes parafínicos del fluido. Los modelos están en función de la presión, la temperatura y la composición del fluido y brindan las bases a los modelos de depositación. Por ende se pueden utilizar como herramientas de análisis aplicada a los fluidos de yacimiento.

Los modelos termodinámicos dan información del punto en el cual los constituyentes parafínicos pierden solvencia y de esta cantidad en porcentaje peso. La precipitación dentro de los modelos se deriva del potencial químico de un sólido puro y el potencial químico del líquido puro a la misma presión y temperatura en términos de propiedades de fusión conocidas por pruebas experimentales y propias de cada uno de los modelos.

A continuación se describen las bases del modelamiento termodinámico de las parafinas.

**Figura 3-1:** Análisis para la Entalpía desde a hasta b.



En la Figura 3-1 se describe un proceso hipotético que se utiliza para entender el comportamiento entre el líquido y las parafinas o ceras, dentro de este proceso hay un cambio desde un estado "a" hasta un estado "d". Para entender este comportamiento se hace útil dotar al sistema de propiedades termodinámicas y analizarlas a través del sistema.

Dentro del proceso se asume una sustancia pura y se analiza el cambio en la entalpía de transición a través de 3 sub etapas "a" "b" y "c" que se describen a continuación.

En una primera etapa el sistema pasa desde un estado "a" con temperatura "T", hasta un estado "b" con temperatura igual a la de fusión " $T_i^f$ ", el cambio en la capacidad calorífica lo representa la Ecuación 6.

$$\Delta H_{ab} = \int_T^{T_i^f} C_{pi}^s dT \quad (6)$$

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

En una segunda etapa el sistema pasa desde un estado "b" hasta un estado "c" en el cual hay un cambio asociado con la entalpia representado por la Ecuación 7.

$$\Delta H_{bc} = \Delta H_i^f \quad (7)$$

En una posterior etapa el material sólido se enfría desde una temperatura de fusión hasta una temperatura T, por ende el sistema pasa desde un estado "c" hasta un estado "d" en el cual se influencia un cambio en la temperatura del sistema y por ende un cambio en la capacidad calórica del sólido como se representa en la Ecuación 8.

$$\Delta H_{cd} = \int_{T_i^f}^T C_{pi}^l dT \quad (8)$$

Por ende el cambio entálpico del sistema desde un estado "a" hasta un estado "d" se presenta como la suma entre el cambio en el sistema en la primera etapa, en la segunda y la tercera etapa como lo describe la Ecuación 9.

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{cd} = \Delta H_i^f + \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dT \quad (9)$$

De manera análoga el sistema también se puede analizar en términos de la entropía. Al realizar un estudio por sub etapas desde el estado "a" hasta el estado "b" se llega a la Ecuación 10.

$$\Delta S_{ad} = \frac{\Delta H_i^f}{T_i^f} + \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT \quad (10)$$

El sistema puede realizar un paso desde el estado "a" hasta un estado "b" cuando existe un trabajo útil. Esta energía liberada por un sistema para realizar trabajo útil se relaciona con la energía libre de Gibbs por medio de la Ecuación 11.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s \quad (11)$$

Si se reemplaza las Ecuaciones anteriores en la Ecuación 11, se encuentra una expresión para la energía de Gibbs para el sistema. Ecuación 12.

$$\Delta G_{ad} = \Delta H_i^f \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dT - \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT \quad (12)$$

Los modelos termodinámicos requieren cálculos flash que se mostraran más adelante. Para poder realizar los cálculos se hace útil estudiar el comportamiento del sistema en término de las fugacidades. Por ende la Ecuación 13, permite relacionar el cambio en la energía libre de Gibbs en términos de la fugacidad, una expresión más general se presenta en la Ecuación 14.

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (13)$$

$$\Delta G_{ad} = RT \left( \ln f_i^{0l}(p_{ref}) - \ln f_i^{0s}(p_{ref}) \right) = RT \ln \frac{f_i^{0l}(p_{ref})}{f_i^{0s}(p_{ref})} \quad (14)$$

Al utilizar las ecuaciones anteriores se puede estimar la Ecuación 15.

$$f_i^{0s}(p_{ref}) = f_i^{0l}(p_{ref}) \exp \left[ -\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dt + \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT \right] \quad (15)$$

Si además se asumen los volúmenes molares del líquido y el sólido como independientes de la presión se pueden presentar la Ecuación 16 y 17.

$$f_i^{0l}(p) = f_i^{0l}(p_{ref}) \exp \left[ \frac{v_i^l(p - p_{ref})}{RT} \right] \quad (16)$$

$$f_i^{0s}(p) = f_i^{0s}(p_{ref}) \exp \left[ \frac{v_i^s(p - p_{ref})}{RT} \right] \quad (17)$$

Por último reemplazando las Ecuaciones 16 y 17 en la Ecuación 15, se encuentra la expresión general que rige el comportamiento de las parafinas y permite realizar cálculos termodinámicos, Ecuación 18.

$$f_i^{0s}(p) = f_i^{0l}(p) \exp \left[ -\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dt + \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dt + \frac{\Delta V_i(P - P_{ref})}{RT} \right] \quad (18)$$

Una forma general de esta relación se presenta en la Ecuación 19, e incluye múltiples transiciones en la fase sólida:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{pi,o} - \mu_{pi,s}}{RT} = & \frac{\Delta H_{if}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{if}} \right) + \sum_{j=1}^{n_{tr}} \frac{\Delta H_{ij,tr}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{ij,tr}} \right) + \\ & \frac{1}{R} \int_T^{T_{if}} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dt - \frac{1}{RT} \int_T^{T_{if}} \Delta C_{pi} dt + \sum_{j=1}^{n_{tr}} \left( \frac{1}{R} \int_T^{T_{ij,tr}} \frac{\Delta C_{pij,tr}}{T} dt - \right. \\ & \left. \frac{1}{RT} \int_T^{T_{ij,tr}} \Delta C_{pij,tr} dt \right) + \frac{1}{RT} \int_{P_{if}}^P \Delta V_i dp \end{aligned} \quad (19)$$

Donde:

$\mu_{pi,k}$  = Potencial químico del componente puro para  $k$ = líquido o sólido.

$\Delta H_{si}$  = Entalpía de fusión del componente  $i$ .

$T_{si}$  = Temperatura de fusión del componente  $i$ .

$n_{tr}$  = Número de transiciones del estado sólido.

$\Delta H_{ij,tr}$  = Entalpía de la  $j^a$  transición del estado sólido del componente  $i$ .

$T_{ij,tr}$  =  $j^a$  Temperatura de transición del estado sólido del componente  $i$ .

$\Delta C_{pi}$  = Capacidad calorífica de la  $j^a$  transición del componente  $i$  en el estado sólido.

$\Delta V_i = (V_{0,i} - V_{s,i})$  = Cambio del volumen molar causada por la fusión del componente  $i$ .

La diferencia entre los modelos termodinámicos de parafinas depende del número de términos evaluados en la Ecuación 18, y de la manera en la cual se calculan los mismos. En la mayoría de los modelos de precipitación no se consideran las transiciones múltiples en el sólido o los efectos se agrupan dentro de la entalpía de fusión, de la capacidad y el calor de fusión.

Los modelos de precipitación termodinámica de las parafinas se pueden dividir en modelos de sólido puro ideal, modelos de solución sólida, modelos de multisólidos y modelos de energía de



exceso de Gibbs. A continuación se presentan estos modelos con aproximaciones más o menos exactas de la fenomenología de precipitación debido a diferentes grados de incertidumbres, limitaciones, ventajas y supuestos tenidos en cuenta.

### 3.1. Modelos de Sólido Puro Ideal.

Este modelo parte de la Ecuación 18, supone un sólido puro y desprecia los efectos de cambio de volumen, capacidades caloríficas, además que supone la razón entre los coeficientes de actividad igual a 1. El modelo lo representa la Ecuación 20.

Reddy utilizó este modelo para determinar los puntos nubes y las cantidades precipitadas de combustibles sintéticos y del diesel. Este tipo de modelo también lo ha utilizado Weingarten & Euchner para la predicción de la precipitación de la cera de fluidos de yacimientos vivos. Las constantes relacionadas a la entalpía de fusión y la temperatura de fusión se determinan con una regresión lineal de los datos experimentales.

$$X_{io} = \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{R}\left(\frac{1}{T_{if}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (20)$$

### 3.2. Modelos de Solución Sólida.

Estos modelos se basan en la teoría de solución regular, en la ecuación de Flory Huggins o en ecuaciones de estado EOS.

#### - Modelos de Solución-Sólido Regular.

Este tipo de modelo se basa en teoría de solución desarrollada por Scatchard & Hildebrand que utiliza los coeficientes de actividad en función de los parámetros de solubilidad. Won también propone esta teoría pero con una modificación en el parámetro de solubilidad y correlaciones para la temperatura, el calor de fusión y el volumen molar en función del peso molecular. La Ecuación 21 representa el modelo.

$$K_{is} = \frac{X_{is}}{X_{io}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right)\right) + \frac{V_{i0}}{RT}((\delta_{i0} - \delta_0)^2 - (\delta_{is} - \delta_s)^2) \quad (21)$$

- **Modelos de Teoría de Solución Regular para la Fase Líquida.**

Pedersen utiliza este modelo al modificar la Ecuación 18 y caracterizar 16 crudos de prueba en la parte parafínica, la parte aromática y la parte nafténica. Desprecia el término de presión e integra la relación de los coeficientes de actividad, la entalpía y la capacidad calorífica por medio de correlaciones tanto para el aceite como para la fase sólida en función del número de carbonos de cada uno de los componentes. La Ecuación 22, representa el modelo base.

$$K_{is} = \frac{X_{is}}{X_{io}} = \frac{y_{io}}{y_{is}} \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_{if}} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dt - \frac{1}{RT} \int_T^{T_{if}} \Delta C_{pi} dt\right) \quad (22)$$

- **Modelo Consistente con la EOS para las Fases de los Fluidos.**

Este tipo de modelo lo aborda Mei et al. Para fluidos que caracteriza por medio de SCN o *single carbon number* hasta  $C_{40}$  sin una subdivisión en los componentes parafínicos, nafténicos y aromáticos. Utiliza la Ecuación 18, junto con un algoritmo flash de 3 fases en combinación con los valores obtenidos para las constantes de equilibrio del líquido/vapor obtenidos de la ecuación de estado de Peng-Robinson. También desprecia el efecto de la presión y hace uso de las correlaciones de Won para el cálculo de la entalpía de fusión y la temperatura de fusión al igual que la correlación de la capacidad calorífica de Pedersen.

- **Modelo de Solución Sólida Ideal.**

Este modelo utiliza la Ecuación 23, y aplica el supuesto que la fase sólida puede considerarse como una solución ideal, el modelo desprecia la capacidad calorífica.

$$K_{is} = \frac{X_{is}}{X_{io}} = y_{io} \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right)\right) \quad (23)$$

- **Modelo de Flory Huggins para la Fase Líquida.**

Este modelo se basa en las expresión de Flory - Huggins para las propiedades termodinámicas de soluciones poliméricas comparando el tamaño molecular entre el polímero y la especie de disolvente con los fluidos del petróleo. Asume que las moléculas pesadas están en solución con hidrocarburos más pequeños.

Hansen utiliza este modelo para encontrar una expresión para el coeficiente de actividad de un componente en la fase líquida. La caracterización del SCN se realiza por lo menos hasta  $C_{20+}$ , y se dividen en las fracciones de la parte aromática, parafínica y nafténica.

- **Modelo de Solución Ideal para la Fase Líquida.**

Este modelo ha sido utilizado por Erickson el cual combina el modelo de solución sólida ideal con el supuesto que la fase líquida también se considera como una solución ideal. El análisis de la composición experimental se detalló a un número entre  $C_{35}$  y  $C_{40}$ . El modelo supone que una vez que se forma el sólido no vuelve a mezclarse con el sólido adicional que se precipita a temperaturas más bajas.

- **Modelo de EOS para la Fase Líquida y de Vapor.**

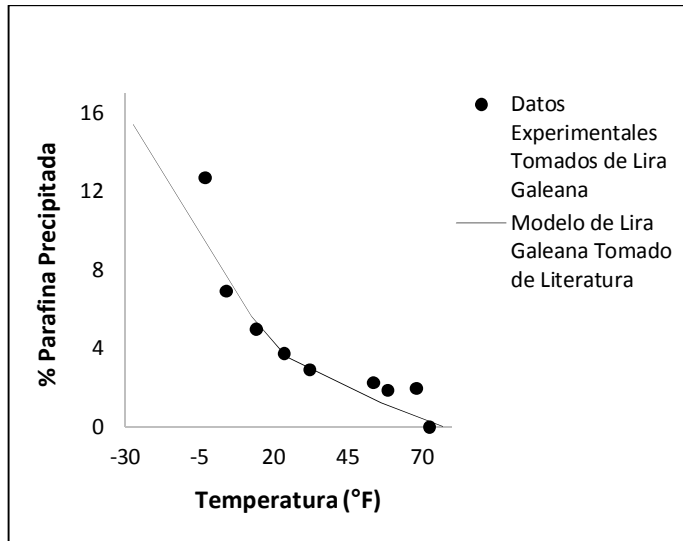
Este modelo ha sido utilizado por Brown como una modificación a la Ecuación 18. Desprecia la capacidad calorífica y la fase sólida la considera como una solución ideal. La temperatura de fusión y el calor de fusión se calculan por las correlaciones dadas por Erickson y la diferencia del volumen molar se correlaciona en función del peso. Pedersen utiliza también el modelo y desprecia las capacidades caloríficas, utiliza la EOS de Soave Redlich Kwong para determinar los coeficientes de fugacidad para las fases del líquido y el vapor. El modelo se representa con la Ecuación 24.

$$K_{is} = \frac{X_{is}}{X_{io}} = \frac{\phi_{io}}{\phi_{io}^0} \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right) + \frac{p\Delta V_i}{RT}\right) \quad (24)$$

### 3.3. Modelos de Multisólidos.

Estos modelos consideran que la cera precipitada se compone de diferentes fases sólidas. Lira Galeana utilizó este modelo por medio de la Ecuación 18, despreciando los efectos de la presión para obtener la fugacidad del sólido puro. La fugacidad para el líquido puro se obtiene por medio de la EOS Peng-Robinson al igual que las fugacidades de los componentes en las fases líquidas y de vapor. Lira Galeana caracteriza una división de la fracción  $C_{7+}$  sin hacer subdivisiones de los Pseudocomponentes en P,N, A. La Figura 3-2 compara el modelo de Lira Galeana a datos experimentales para el Fluido número 11 [4].

**Figura 3-2:** Precipitación de la Parafina como Función de la Temperatura Tomada de [4].



Los modelos multisólidos también pueden tener en cuenta una interacción entre capas tomando la estructura cristalina entre moléculas muy parecidas en peso molecular, lo que implica múltiples capas de cera precipitada las cuales se organizan en función de su estructura cristalina.

- **Modelos de Multisólidos de Cera que incluyen las Entalpías de Transición.**

Este modelo fue utilizado por Nichita et al. Suponen como despreciable las capacidades caloríficas y la diferencia entre el sólido/ líquido molar. Urgerer et al. También derivan una expresión similar con múltiples entalpías de transición. El modelo base se representa en la Ecuación 25.

$$\ln\left(\frac{f_{is}^0}{f_{is}^0}\right) = \frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right) + \frac{1}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{i1,tr}}\right) \sum_{j=1}^{ns} (\Delta H_{ij,tr}) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(\ln\left(\frac{T_{if}}{T}\right) - \left(\frac{T_{if}}{T}\right) + 1\right) + \frac{\Delta V_i(P - P_{if})}{RT} \quad (25)$$

### 3.4. Modelos de Energía de Exceso de Gibbs.

Los coeficientes de actividad están relacionados con el exceso de energía molar parcial de Gibbs para un componente *i*. Este modelo se ha utilizado para la fase sólida por autores como Wilson y una versión de predicción mejorada se presenta en la ecuación de UNIQUAC que incorpora fases múltiples. El modelo se representa en La Ecuación 26.

$$K_{is} = \frac{X_{is}}{X_{io}} = \frac{y_{io}}{y_{is}} \exp\left(\frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right) + \frac{\Delta H_{i1,tr}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if,tr}}\right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(\ln\left(\frac{T_{if}}{T}\right) - \frac{T_{if}}{T} + 1\right)\right) \quad (26)$$

En general a través de la historia se han desarrollado diversidad de modelos termodinámicos como los que se han presentaron con anterioridad, y que tratan de describir el comportamiento de la fase sólida en conjunto con la fase de vapor y líquida. Sin embargo la gran diferencia radica en la manera como se favorezca o desfavorezca la fase sólida para ajustar a datos experimentales.

Favorecer o desfavorecer la fase sólida se puede realizar modificando las correlaciones que se proponen para estimar las entalpias de fusión, la capacidad calorífica y la temperatura de fusión. También se puede realizar en función del número de capas precipitantes o por medio de la modificación de las fugacidades con el coeficiente de actividad. Otras maneras se relacionan con la forma en la cual se realice el análisis de estabilidad para el sólido que en última instancia limita la cantidad de constituyentes que pueden o no entrar a formar parte del cristal.

Los modelos termodinámicos se han refinado para tratar de dar estimativos un poco más exactos. Sin embargo se resalta la importancia de calibrar la curva para fluidos poco caracterizados en su fracción pesada. Este hecho se fundamenta en la carencia de una correcta caracterización de la composición para fluidos complejos y por ende en la falta de exactitud en el modelamiento realizado.

## **4. Arquitectura del Aplicativo.**

Modelar el comportamiento de las parafinas permite brindar herramientas que estiman alertas de control acerca del precipitado parafínico. Se debe iniciar por entender el comportamiento termodinámico de las mismas y sus respectivos cambios cuando se somete a variaciones en la presión, temperatura y composición. A continuación se presenta de manera detallada la elaboración del módulo y se abarcan los siguientes temas.

- Discretización termodinámica de las regiones en las que se pueden o no presentar problemas asociados a las parafinas.
- Modelo de Pedersen para estimar la cantidad de parafinas que pierden solvencia.
- Estructura global del aplicativo.

### **4.1. Discretización de las Regiones Antes de Iniciar el Cálculo para Estimar la Cantidad de Parafina Precipitada.**

Discretizar las regiones en las cuales el fluido se presenta o no en diferentes fases brinda las bases para el modelo de parafinas. Si el fluido se presenta como fase líquida, existe una probabilidad que coexista como sólido también. Sin embargo si en el fluido coexiste tanto la fase líquida y de vapor, de manera probable también puede coexistir la fase sólida. Mientras que si sólo existe como fase de vapor de manera teórica no existen problemas asociados a las parafinas.

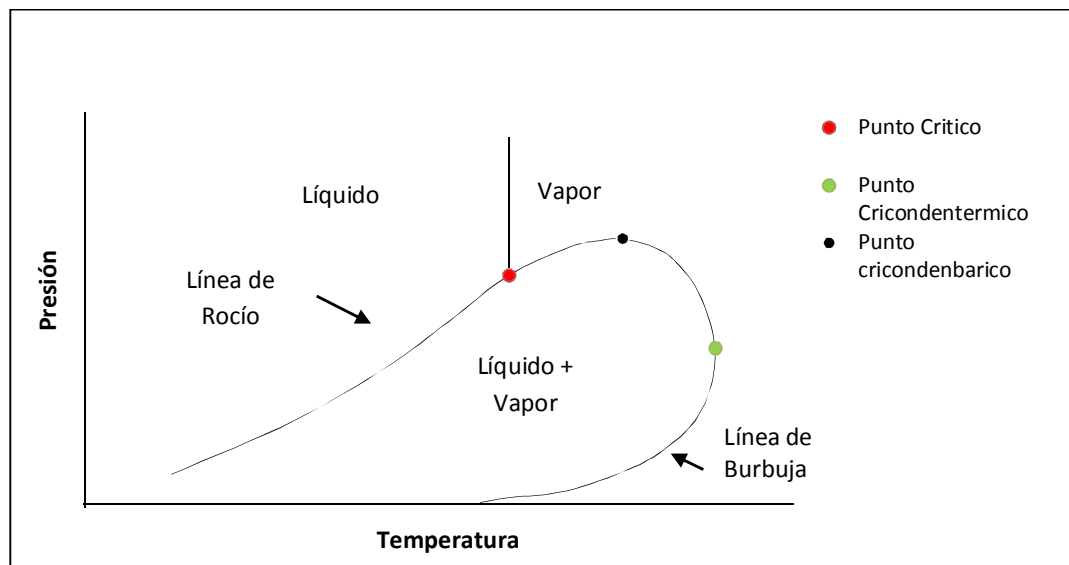
Entender las fases que coexisten dentro del fluido a unas condiciones específicas de presión y temperatura permite entonces plantear el número de ecuaciones para representar el sistema en específico, ya sea el equilibrio líquido-sólido, o el equilibrio líquido-vapor y sólido.

La discretización de las regiones debe tener en cuenta el cálculo del punto crítico para mezclas multicomponentes, el análisis de estabilidad y se puede brindar un mayor refinamiento con el punto cricondentérmico y cricondenbárico, como se presenta en la Figura 4-1.

El punto crítico indica la región en la cual la densidad de la fase de vapor es aproximada a la del líquido, e indica el límite de coexistencia entre estas fases. En la Figura 4-1 se observa como a la derecha del punto crítico existe el vapor y a la izquierda el líquido en la región estable. Por ende al lado izquierdo del punto crítico y en la región estable se puede verificar si la fase líquida puede coexistir con la fase sólida, mientras que en la región estable al lado derecho del punto crítico no existen problemas de parafinas. En la región de inestabilidad del fluido pueden coexistir tanto la fase líquida y/o sólido y/o vapor.

Por último se enfatiza en encontrar puntos extras como el cricondentérmico y cricondenbárico, para brindar una mayor velocidad y una mejor eficiencia al programa, ya que delimita hasta que valor de presión y temperatura pueden coexistir tanto la fase líquida como de vapor.

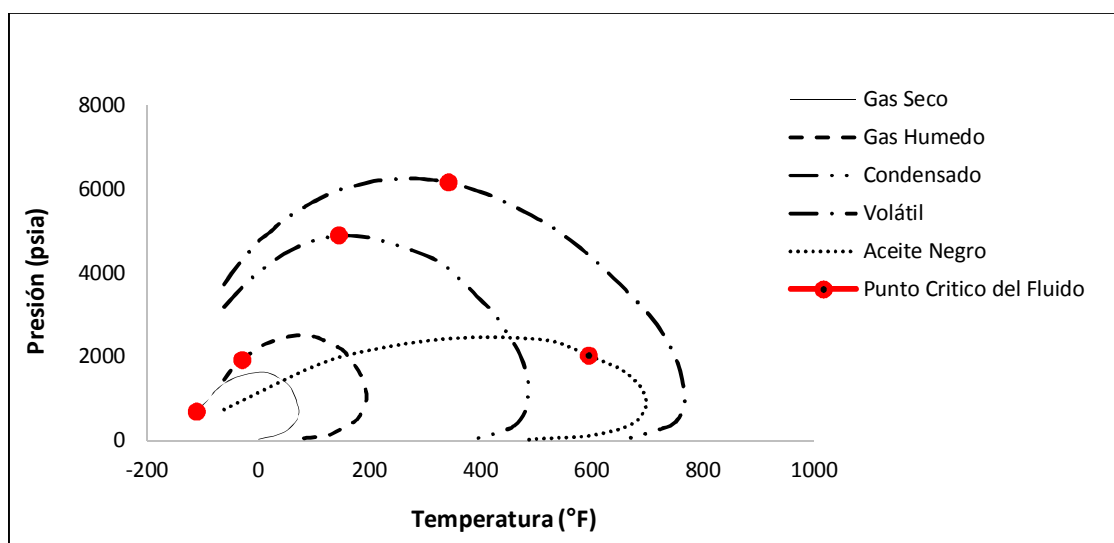
**Figura 4-1:** Punto Crítico, Cricondenbárico y Cricondentérmico. Tomado de [50].



- **Cálculo del Punto Crítico para Mezclas Multicomponentes.**

El punto crítico representa un punto estable sobre la envolvente termodinámica para el líquido vapor. Indica que la densidad de la fase líquida y de vapor se igualan. En la Figura 4-2 se presenta en color rojo la distribución de puntos críticos según el tipo de fluido para un gas seco, gas húmedo, condensado, volátil y aceite negro, se puede observar como a medida que el fluido se hace más liviano el punto crítico aparece a temperaturas más bajas. Tratar de estimar este punto se puede realizar tanto por medio de correlaciones como por medio de cálculo directo como se presenta a continuación.

**Figura 4-2:** Punto Crítico para Diferentes Tipos de Fluidos de Yacimiento. Tomado de [50].



– **Cálculo del Punto Crítico por Correlaciones.**

Las correlaciones para el cálculo del punto crítico se proponen en estudios que tienen en cuenta la medida de muchos puntos críticos para gran cantidad de mezclas binarias y ternarias. Sin embargo debido a la naturaleza del cálculo pueden brindar una buena representación y estimación para mezclas binarias. No obstante no se recomienda para cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponentes. A continuación se presentan algunas correlaciones para calcular tanto la presión crítica como la temperatura crítica.

- Cálculo de la Temperatura Crítica por la Regla de Mezcla de Li.

$$t_c = \sum \lambda_i T_{ci} \quad (27)$$

La concentración efectiva se define como  $\lambda_i$  en la Ecuación 28.

$$\lambda_i = \frac{Z_i V_{ci}}{\sum Z_i V_{ci}} \quad (28)$$

En las Ecuaciones 27 y 28,  $Z_i$  y  $v_{ci}$  representan la fracción molar y el volumen molar del componente  $i$ . El modelo permite estimar la temperatura crítica y se generó con 135 mezclas binarias con una desviación de 4 grados K.

- Cálculo de la Presión Crítica Correlación de *Kreglewski & Kay*.

$$P_c = p_{pc} (1 + (5.808 + 4.93w) \left( \frac{T_c}{T_{cp}} - 1 \right)) \quad (29)$$

$$P_{pc} = \sum Z_i P_{ci} \quad (30)$$

$$T_{cp} = \sum Z_i T_{ci} \quad (31)$$

En las anteriores ecuaciones tanto  $p_{pc}$  y  $T_{cp}$  representan la presión y temperatura pseudocrítica, y  $w$  es el factor acéntrico. Este método correlaciona 967 mezclas para estimar la presión crítica con una desviación de la media de 1.3 bares.



- **Cálculo del Punto Crítico por Heidemann & Khalil.**

El método de Heidemann & Khalil puede estimar el valor de la presión crítica y temperatura crítica por medio de cálculo directo. En la literatura se ha encontrado que tiene buenos estimados para mezclas multicomponentes, al igual que se demostró que el punto crítico se puede representar por medio de la expresión termodinámica presentada en la Ecuación 32.

$$\left[ A - A_0 - \sum_{i=1}^n \mu_{i0} \Delta n_i \right]_{T_0, V_0} = \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i \frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i \frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (32)$$

Los valores de presión, temperatura, volumen y moles que hagan igual a cero el término derecho representan los valores en el punto crítico. Por ende se debe cumplir con la nulidad del término cuadrático y cúbico en la expansión en la serie de Taylor presentada en la Ecuación 32. Para esto se recurren a equivalencias como la Ecuación 33 y 34.

$$\left( \frac{d^2 A}{dn_i dn_j} \right)_{T,V} = RT n_t \left( \frac{d \ln f_i}{dn_j} \right)_{T,V} \quad (33)$$

$$\left( \frac{d^3 A}{dn_i dn_j dn_k} \right)_{T,V} = RT n_t^2 \left( \frac{d^2 \ln f_i}{dn_j dn_k} \right)_{T,V} \quad (34)$$

Para determinar las derivadas de la fugacidad con respecto al número de moles se usan las Ecuaciones 35,36 y 37. Los términos de **B** representan constantes en función de las propiedades de la ecuación de estado.

$$\begin{aligned} n_t \left( \frac{d \ln f_i}{dn_j} \right)_{T,V} &= \frac{\Delta_{ij}}{x_i} + \mathbf{B}_{1i} + \mathbf{B}_{1j} + \mathbf{B}_{1i} \mathbf{B}_{1j} \\ &+ \frac{a}{RTB} [(\alpha_i - \mathbf{B}_i) \gamma_j + (\alpha_j - \mathbf{B}_j) \gamma_i - \Gamma_{ij} \\ &- (\alpha_i \mathbf{B}_j + \alpha_j \mathbf{B}_i - c) D] \end{aligned} \quad (35)$$

$$n_i^2 \frac{d^2 \ln f_i}{dn_j dn_k}_{T,V} = \frac{-\Delta_{ijk}}{x_i^2} + B_{1i}B_{1j} + B_{1i}B_{1k} + B_{1i}B_{1k} + 2B_{1i}B_{1j}B_{1k} + \frac{a \Psi}{RTB} \quad (36)$$

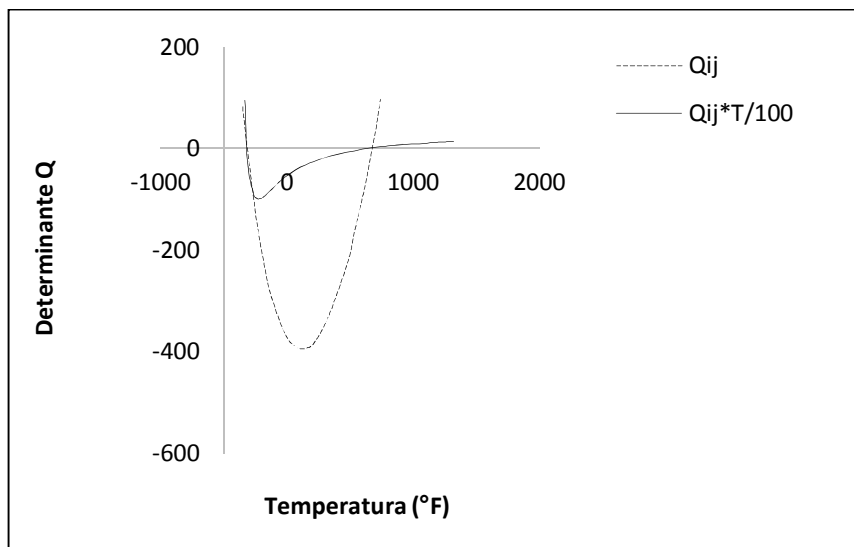
$$\Psi = \left\{ \frac{2[(\gamma_i - \mathbf{B}_i D) a_{jk} (\gamma_j - \mathbf{B}_j D) a_{ik} + (\gamma_k - \mathbf{B}_k D) a_{ij}]}{a} + 2[(\gamma_i + \alpha_i D) \mathbf{B}_j \mathbf{B}_k + (\gamma_j - \alpha_j D) \mathbf{B}_i \mathbf{B}_k + (\gamma_k - \alpha_k D) \mathbf{B}_i \mathbf{B}_j] - [\alpha_i (\mathbf{B}_j \gamma_k + \mathbf{B}_k \gamma_j) + \alpha_j (\mathbf{B}_i \gamma_k + \mathbf{B}_k \gamma_i) + \alpha_k (\mathbf{B}_i \gamma_j + \mathbf{B}_j \gamma_i)] + [(\mathbf{B}_i - \alpha_i) \hat{\Gamma}_{jk} + (\mathbf{B}_j - \alpha_j) \hat{\Gamma}_{ik} + (\mathbf{B}_k - \alpha_k) \hat{\Gamma}_{ij}] + 2(\mathbf{B}_{2i} \mathbf{B}_{2j} \mathbf{B}_{2k} - \mathbf{B}_{3i} \mathbf{B}_{3j} \mathbf{B}_{3k}) - 6 \mathbf{B}_i \mathbf{B}_k \mathbf{B}_j D \right\} \quad (37)$$

El punto crítico cae en el límite de estabilidad si el determinante de la matriz Q formada por el término cuadrático es cero. Para esto se puede generar la matriz Q como se muestra en la Ecuación 38.

$$q_{ij} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \text{Elementos de la matriz Q} \quad (38)$$

El comportamiento del determinante de la matriz Q a un volumen fijo y con cambios en la temperatura se muestra en la Figura 4-3, representada con la curva punteada. Heidemann and Khalil proponen multiplicar dicho valor por el valor de la temperatura dividido entre 100 para poder calcular las raíces con el método de Newton. La curva continua representa este procedimiento.

**Figura 4-3:** Determinante de la matriz Q en el eje Y vs Temperatura en Fahrenheit en el eje X. Tomado de [51].



En la Figura 4-3 se puede encontrar dos puntos a un volumen fijo que cortan el eje x y vuelven el valor del determinante de la matriz Q igual a cero, por ende el mayor de estos valores de temperatura representa el límite estable.

A este valor de temperatura se realiza la factorización LU de la matriz Q para encontrar los elementos de la diagonal de U. Estos se emplean para cuantificar el vector  $\Delta n$  presentado en la Ecuación 39, que se requiere para el cálculo del término cúbico en la Ecuación 34.

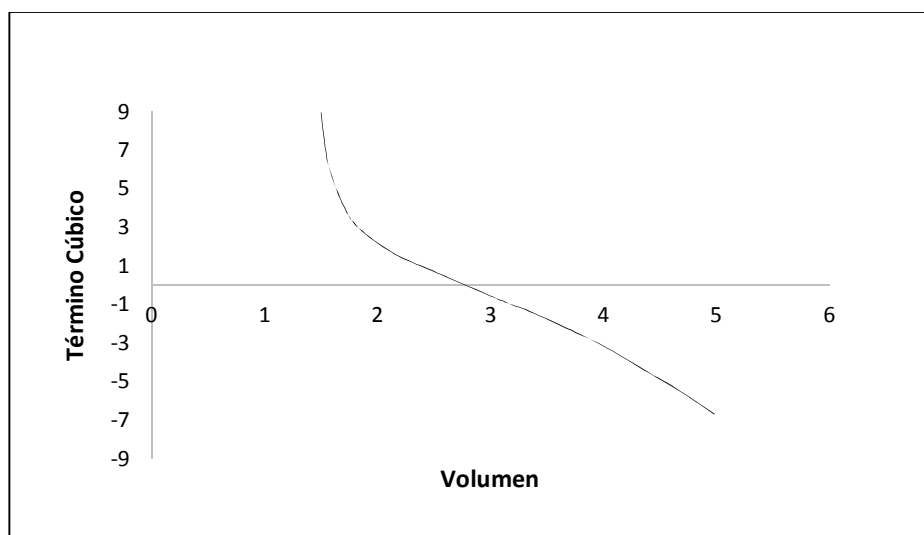
$$\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T \quad (39)$$

El valor  $\Delta n$  debe cumplir con la Ecuación 40. Sin embargo también debe garantizar la nulidad del término cúbico como se presenta en la Ecuación 41. Por ende se debe variar el volumen hasta que el término cúbico cumpla con la nulidad, como se presenta en la Figura 4-4.

$$Q \cdot \Delta n = 0 \quad (40)$$

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (41)$$

**Figura 4-4:** Término cúbico, Volumen en el eje X vs término cúbico en el eje Y. Tomado de [51].



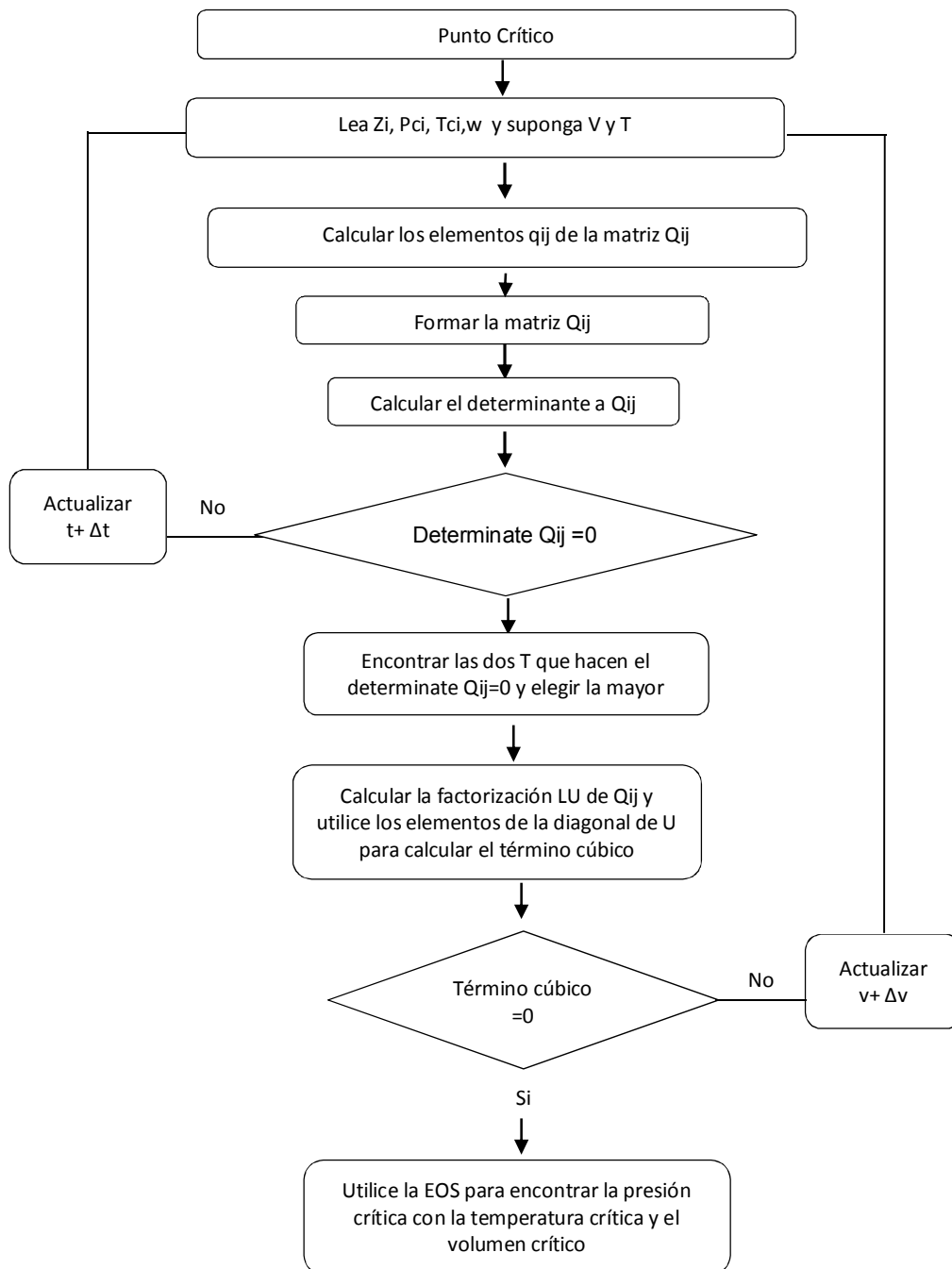
Se pueden utilizar las siguientes equivalencias para tratar de minimizar los cálculos requeridos, Ecuación 42 y Ecuación 43.

$$\left(\frac{dn_i}{dn_j}\right) = \left(\frac{dn_j}{dn_i}\right) \quad (42)$$

$$\left(\frac{d^2 \ln f_i}{dn_k dn_j}\right) = \left(\frac{d^2 \ln f_j}{dn_k dn_i}\right) = \left(\frac{d^2 \ln f_k}{dn_j dn_i}\right) \quad (43)$$

El punto crítico se encuentra justo en el lugar donde la curva presentada en la Figura 4-4 corta a eje x. En este punto se garantiza la nulidad tanto para el término cúbico como el término cuadrático. El procedimiento se esquematiza con mayor detalle en la Figura 4-5.

**Figura 4-5:** Método de Heidemann & Khalil para el Cálculo de Mezclas Multicomponentes.



- **Cálculo del Punto Cricondentérmico para Mezclas Multicomponentes.**

El punto cricondentérmico representa el mayor valor de temperatura para el cual pueden coexistir tanto la fase de vapor como la fase de líquido como se presenta en la Figura 4-7. Se debe tener en cuenta si se quiere tener una mejor aproximación al modelamiento de las parafinas debido a que no se requiere correr el programa a temperaturas más allá de la temperatura del cricondentérmico para una mezcla en específico.

Taraf en su estudio "*Direct Prediction of Cricondentherm and Cricondenbar Coordinates of Natural Gas Mixtures using Cubic Equation of State*" demuestra que el cricondentérmico se puede expresar desde la igualdad de fugacidades a ese punto [52]. Afirmación que se representa en la Ecuación 44, luego se tiene una expresión en función de la composición igual a la de mezcla en el cricondentérmico para la fase de vapor Ecuación 45. La función final para el modelo termodinámico del cricondentérmico se puede expresar como una función  $Q_1$  Ecuación 47. De tal manera que tanto la nulidad de la Ecuación 47 como la nulidad de la derivada con respecto a la presión da cuenta del punto cricondentérmico Ecuación 48.

$$f_i^v = f_i^l \quad (i=1, \dots, n) \quad (44)$$

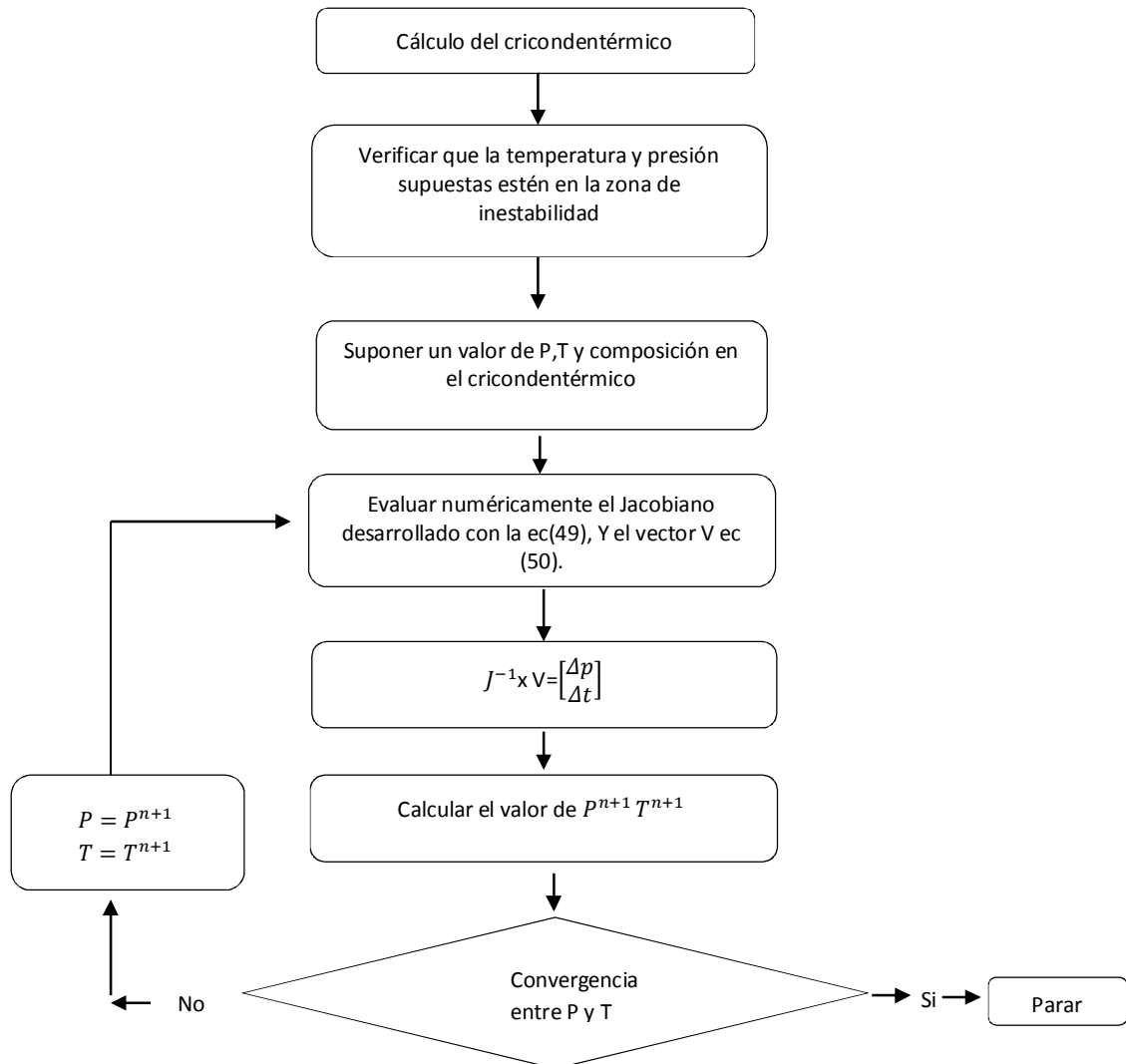
$$g_n = \ln z_i - \ln x_i + \ln \varphi_i^v - \ln \varphi_i^l \quad (45)$$

$$g_{n+1} = 1 - \sum_1^n x_i = 0 \quad (46)$$

$$Q_1 = 1 - \sum_1^n x_i - \sum_1^n x_i (\ln z_i - \ln x_i + \ln \varphi_i^v - \ln \varphi_i^l) = 0 \quad (47)$$

$$\text{El cricondentérmico en } \frac{dq}{dp} = 0 \quad (48)$$

**Figura 4-6:** Método para Calcular el Punto Cricondentérmico para Mezclas Multicomponentes.



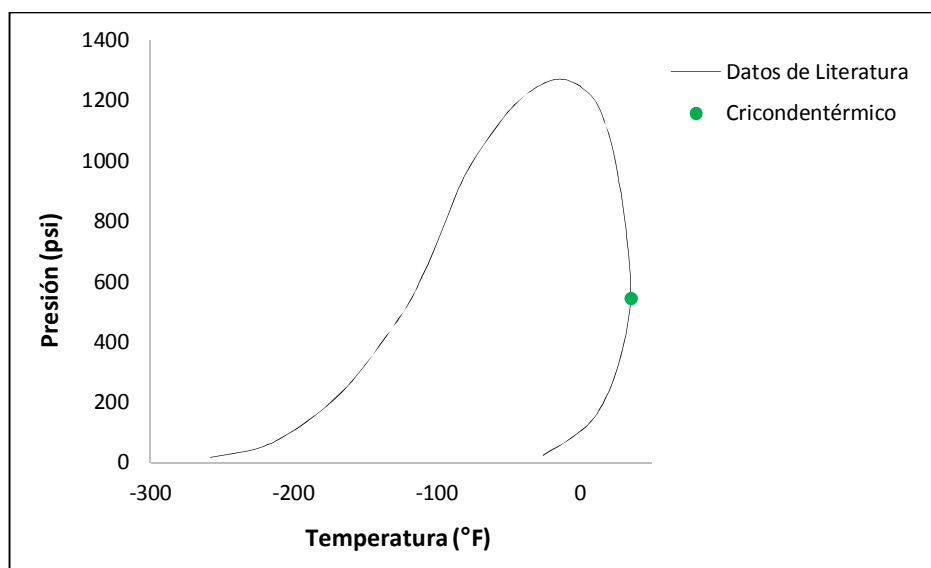
El algoritmo muestra la forma de cálculo por medio del método numérico, en el cual se debe suponer la presión y temperatura en el cricondentérmico para entrar a un ciclo iterativo. Se propone para mezclas livianas, sin embargo no se recomienda ni para mezclas muy pesadas o para fluidos que presenten un comportamiento termodinámico como compuestos puros.

Para el cricondentérmico se puede encontrar el Jacobino y el vector v, como se presenta a continuación.

$$\text{Jacobiano}(J)=\begin{bmatrix} \frac{dQ}{dp} & \frac{dQ}{dt} \\ \frac{d^2Q}{d^2p} & \frac{dQ}{dpdt} \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$\text{Vector}(V)=\begin{bmatrix} Q \\ \frac{dQ}{dp} \end{bmatrix} \quad (50)$$

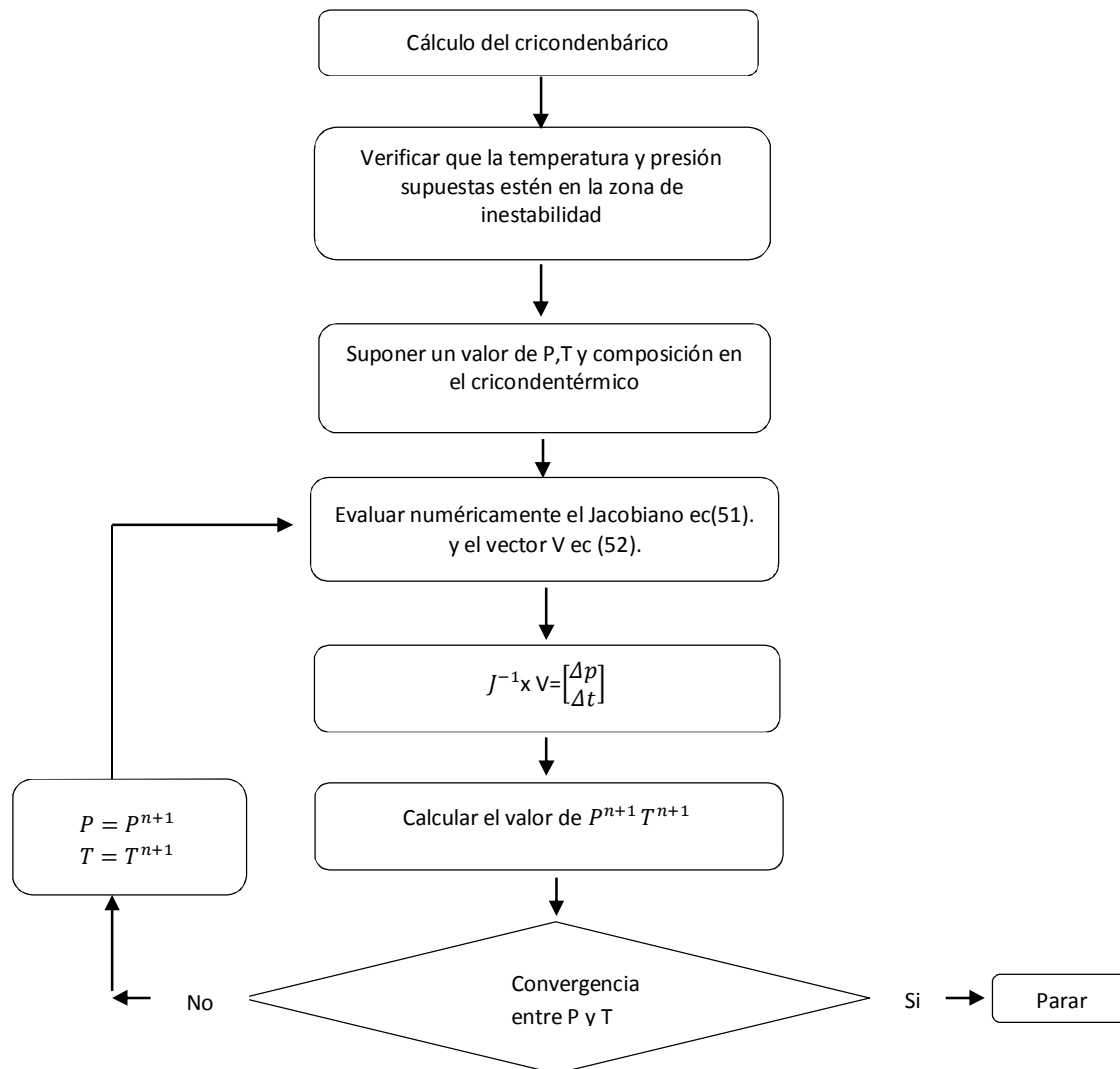
**Figura 4-7:** Datos simulados y comparados con Literatura. Punto Cricondentérmico.



- **Cálculo del Punto Cricondenbárico para Mezclas Multicomponentes.**

El punto cricondenbárico da cuenta de la mayor presión en la cual el fluido se puede encontrar tanto como fase líquida y de vapor como se presenta en la Figura 4-9. Se propone como un cálculo de refinamiento para el modelo de parafinas y se debe al hecho que a presiones mayores al cricondenbárico el fluido se encuentra estable.

**Figura 4-8:** Método para Calcular el Punto Cricondenbárico para Mezclas Multicomponentes.



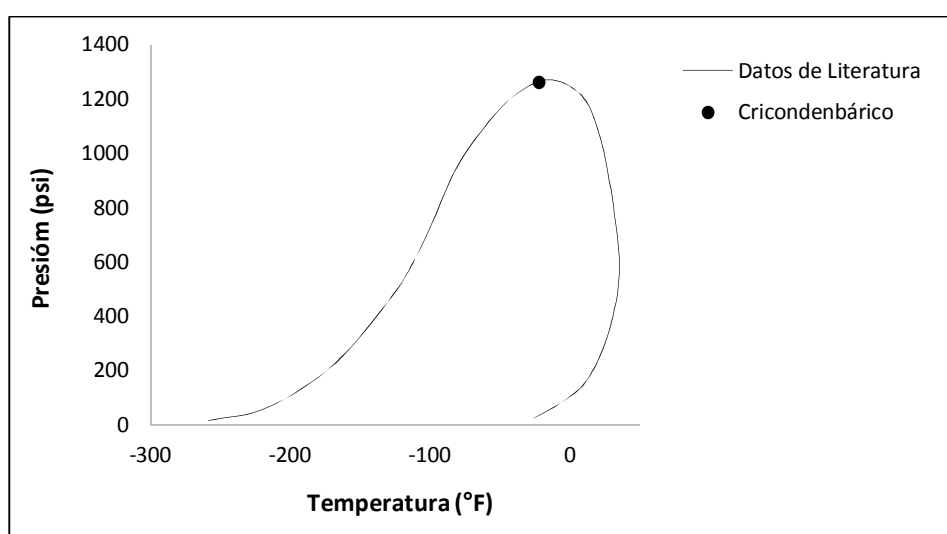
Para el cricondenbárico se puede calcular el Jacobiano y el vector  $v$ , como se presenta en la Ecuación 51 y 52.



$$\text{Jacobiano}(J)=\begin{bmatrix} \frac{dQ}{dp} & \frac{dQ}{dt} \\ \frac{dQ}{dpdt} & \frac{d^2Q}{d^2t} \end{bmatrix} \quad (51)$$

$$\text{Vector}(V)=\begin{bmatrix} Q \\ \frac{dQ}{dt} \end{bmatrix} \quad (52)$$

**Figura 4-9:** Datos Simulados y Comparados con Literatura. Punto Cricondenbárico.



## 4.2. Modelo de Pedersen para Estimar la Cantidad de Parafinas que Pierden Solvencia.

El modelo termodinámico que se presenta, se basa en el método planteado en el libro *“Phase Behavior of Petroleum”* de Pedersen et al, y en la discretización de regiones que se acabaron de presentar, que tiene en cuenta el cálculo del punto crítico, cricondentérmico y cricondenbárico.

El método de Ronningsen permite encontrar la fracción en peso del porcentaje de parafina precipitada, al igual que la envolvente termodinámica de fases en función de la presión y la temperatura. Este método refina el planteamiento realizado por Pedersen que en su inicio postula que todos los componentes precipitan.

El método de solución requiere saber en qué región dentro del diagrama P vs T se ubica el fluido, por ende cabe aclarar las siguientes regiones.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

- ✓ Región 0= Temperaturas inferiores a la temperatura crítica de la mezcla multicomponente del fluido, y en la región estable del fluido.
- ✓ Región 1= Presiones y temperaturas en la región inestable del fluido.
- ✓ Región 2= Temperatura a la derecha de la temperatura crítica de la mezcla multicomponente del fluido, y en la región estable del fluido.

Para aplicar el método de Pedersen con la modificación de Ronningsen en la Región 0, se debe tener en cuenta realizar un equilibrio líquido sólido, para esto de manera previa se fracciona la composición del fluido con ayuda de la Ecuación 53.

Para aplicar el método en la región 1, se inicia con un equilibrio líquido vapor con el ánimo de encontrar la fracción de cada constituyente dentro de cada fase. Luego se fracciona la nueva composición del líquido utilizando la Ecuación 53, y se modela un nuevo equilibrio líquido, sólido. Se resalta que bajo este supuesto el gas separado no se mezcla de nuevo con el líquido.

El método de Ronningsen asume que después del C<sub>7+</sub> los compuestos pueden presentar una parte propensa a precipitar y otra que no, y se pueden estimar con ayuda de la Ecuación 53. Si esta expresión es menor que cero indica que la fracción de este componente en la fase sólida es cero. La asignación de las propiedades críticas se definen iguales tanto para la fracción que no como para las que si precipitan para cada uno de los componentes; con excepción de la presión crítica después del carbono 20.

$$Z_i = Z_i^{tot} \left[ 1 - (1.074 + * 6,584^{-4} * M_i) \left( \frac{\rho_i - \rho_i^P}{\rho_i^P} \right)^{0,1915} \right] \quad (53)$$

Para asignar la presión crítica después del carbono 20 se deben emplear las Ecuaciones 54 y 55. La primera de cálculo directo y la segunda por medio de un método matemático que permita encontrar su solución. Luego de tener asignado las propiedades críticas se puede emplea el algoritmo de solución de Rachford Rice y/o Rachford Rice modificado[53][33] o el algoritmo de Newton para determinar la fracción de cada uno de los componentes en la región sólida, Ecuación 56.

$$p_{ci}^S = P_{ci} \left( \frac{\rho_i^P}{\rho_i} \right)^{3,46} \quad (54)$$

$$\frac{1}{p_{ci}} = \frac{\left(\frac{z_i^{tot} - z_i^s}{z_i^{tot}}\right)^2}{p_{ci}^{no-s}} + \frac{\left(\frac{z_i^s}{z_i^{tot}}\right)^2}{p_{ci}^s} + \frac{2 * \frac{z_i^{tot} - z_i^s}{z_i^{tot}} * \frac{z_i^s}{z_i^{tot}}}{\sqrt{p_{ci}^{no-s}} \sqrt{p_{ci}^s}} \quad (55)$$

$$X_i^s = \frac{X_i K_i^{SL}}{1 + B(K_i^{SL} - 1)} \quad (56)$$

El método iterativo debe cumplir el balance de masa y debe presentar un balance de isofugacidad donde la fugacidad de cada componente entre cada una de las fases debe tener el mismo valor. Sin embargo hay estudios en los cuales para la región de inestabilidad termodinámica se considera que luego del primer balance de masa el gas que se libera no se vuelve a mezclar con el líquido.

Luego de conocer la fracción de cada uno de los componentes entre cada una de las fases se puede actualizar las constantes de equilibrio líquido y/o sólido con el nuevo cálculo de las fugacidades. Para evaluar las fugacidades de la fracción sólida se utiliza la Ecuación 18. Para encontrar los elementos de esta ecuación se requiere emplear cualquier EOS y tener claridad en las correlaciones para evaluar la capacidad calorífica, cambio en el volumen molar, entalpia de fusión y temperatura de fusión. Para el método de Pedersen se utilizan las Ecuaciones 57, 58 y 59 propuestas de manera inicial por los estudios de Won et al.

$$\Delta H_i^f = 0.1426 MW_i t_i^f \quad (57)$$

$$t_i^f = 374.5 + 0.02617 MW_i - \frac{20172}{MW_i} \quad (58)$$

$$\Delta C_{pi} = 0.3033 MW_i + (-4.635^{-4} MW_i * t) \quad (59)$$

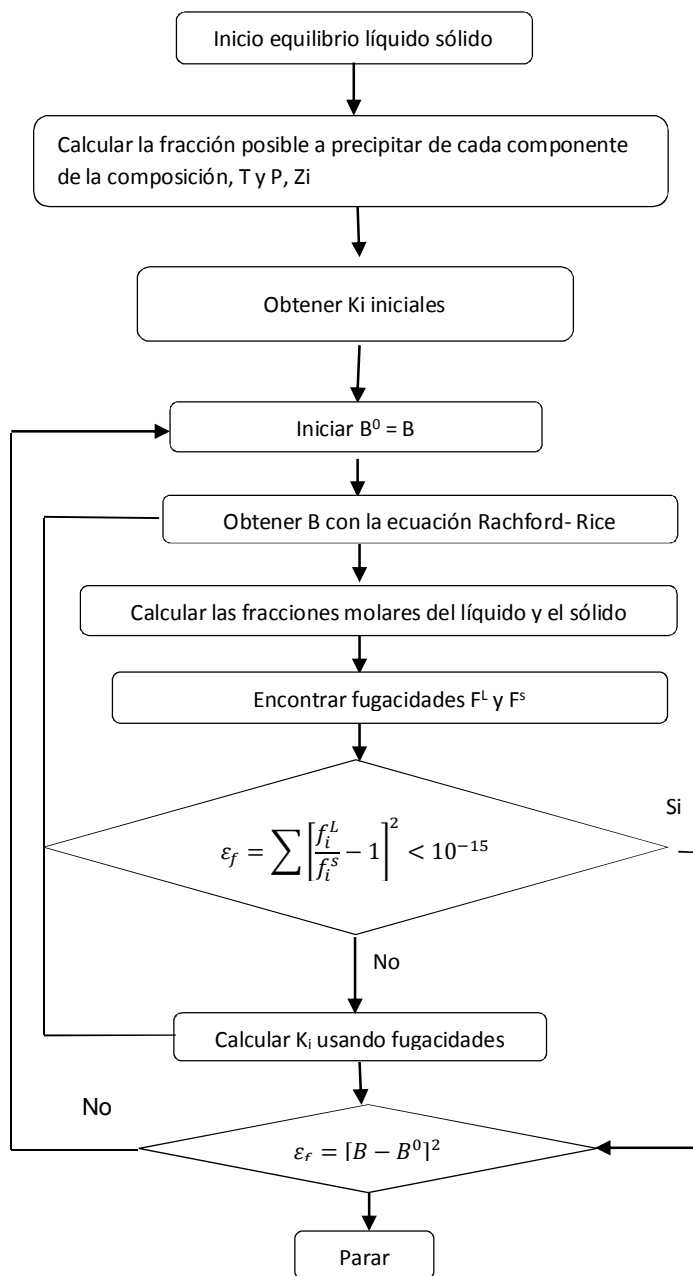
Para entender el comportamiento a condiciones de presión y temperatura en específico se utiliza la Ecuación 60, la cual depende del balance de masa y permite actualizar las fugacidades en función de la composición. Luego se pueden actualizar las constantes de equilibrio hasta que se cumpla el criterio de isofugacidad. Se debe resaltar que el sistema de isofugacidad y balance de masa se puede montar en un sistema matricial y se puede resolver por medio del algoritmo de Newton.

$$f_i^s = x_i^s \gamma_i^s f_i^{0s} \quad (60)$$

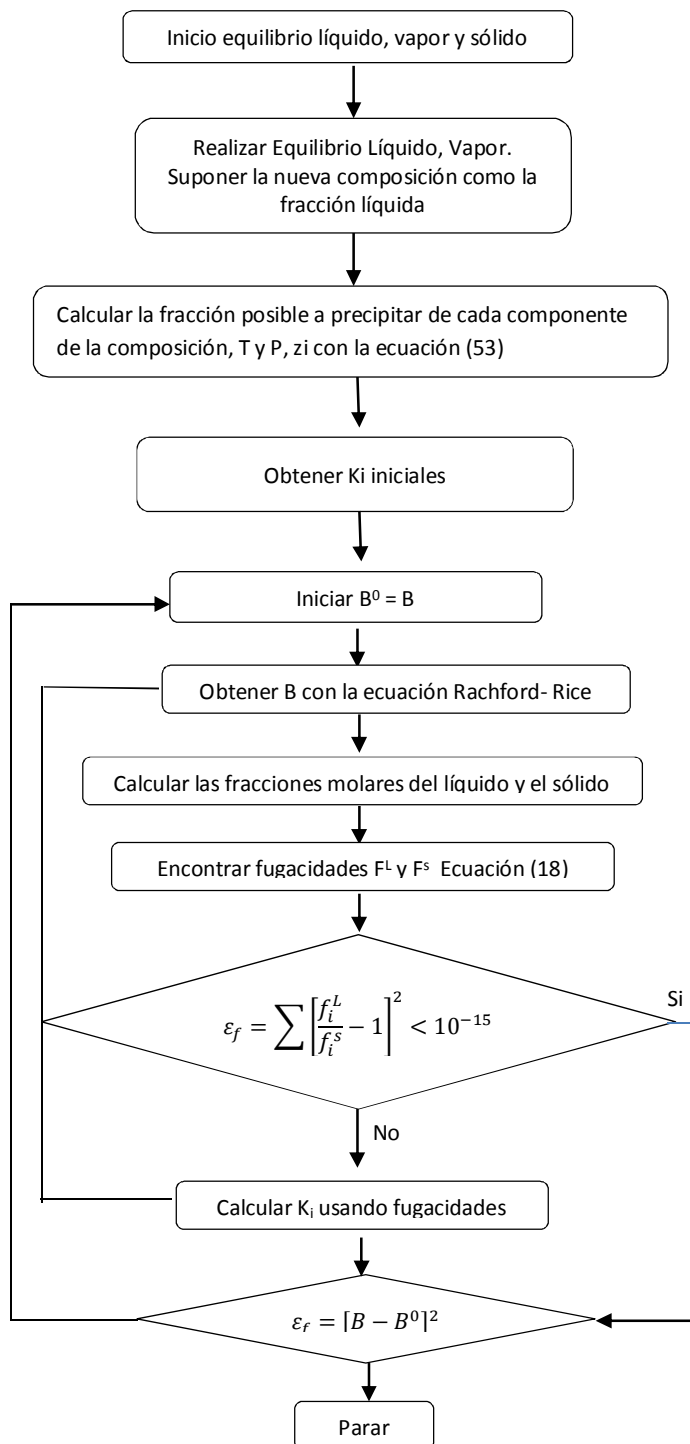
A continuación se presenta en la Figura 4-10, el método de Pedersen con la modificación de Ronningsen para equilibrio termodinámico entre el líquido y el sólido de las parafinas para la región 0.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

**Figura 4-10:** Método de Pedersen con modificación de Ronningsen para equilibrio Termodinámico de las Parafinas E-L-S.



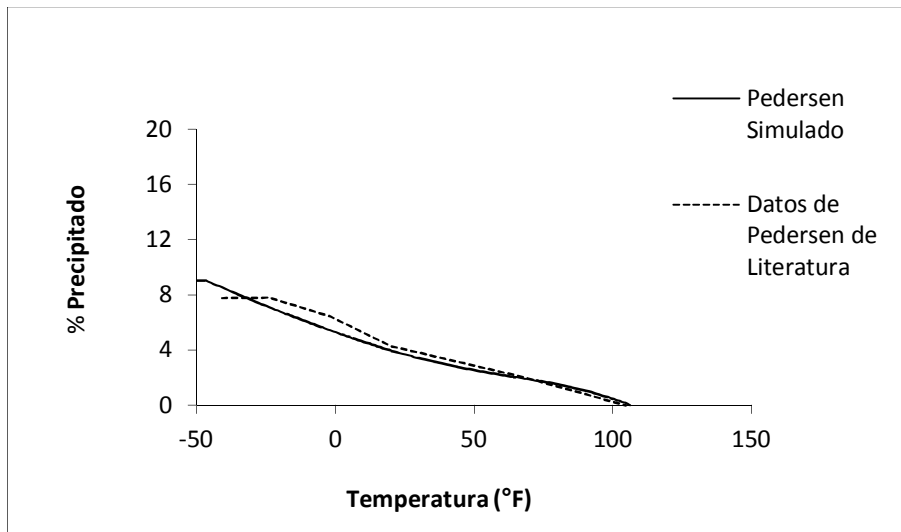
**Figura 4-11:** Método de Pedersen con Modificación de Ronningsen para Equilibrio Termodinámico de las Parafinas E-L-V-S.



En la Figura 4-11 se presenta el método de Pedersen para la región 1, para este algoritmo asume que la fase de vapor no se recombina con la fracción sólida y líquida.

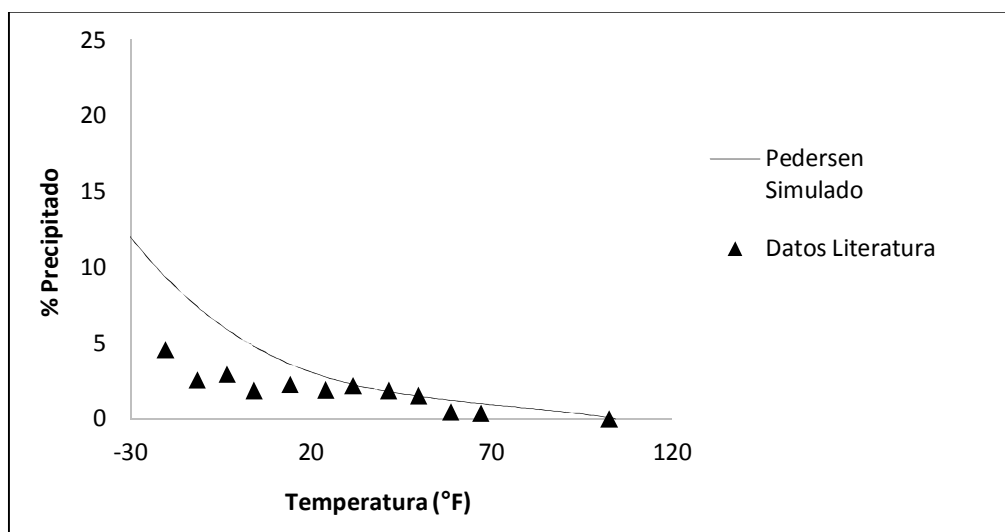
#### 4.2.1. Validación del Modelo con Datos de Literatura.

**Figura 4-12:** Comparación Método de Pedersen Crudo Número 1 y Simulación.



La validación del modelo se realiza con respecto a curvas de porcentaje precipitado en función de la temperatura, Figuras 4-12 y 4-13. El modelo simulado presenta buen ajuste tanto para el fluido número uno como para el fluido número dos que presenta Pedersen en su estudio.

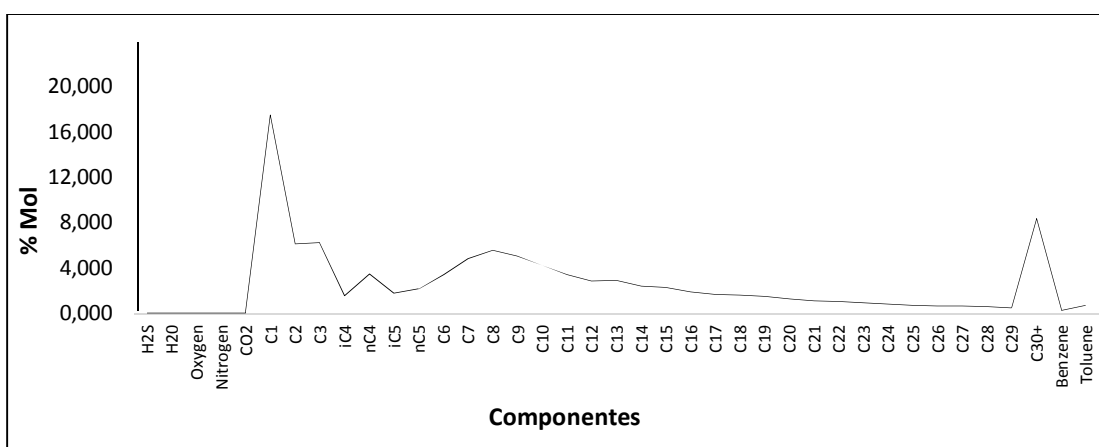
**Figura 4-13:** Comparación Método de Pedersen Simulado y el Crudo Número 2 de Literatura.



#### 4.2.2. Validación del Modelo con el Fluido Colombiano A.

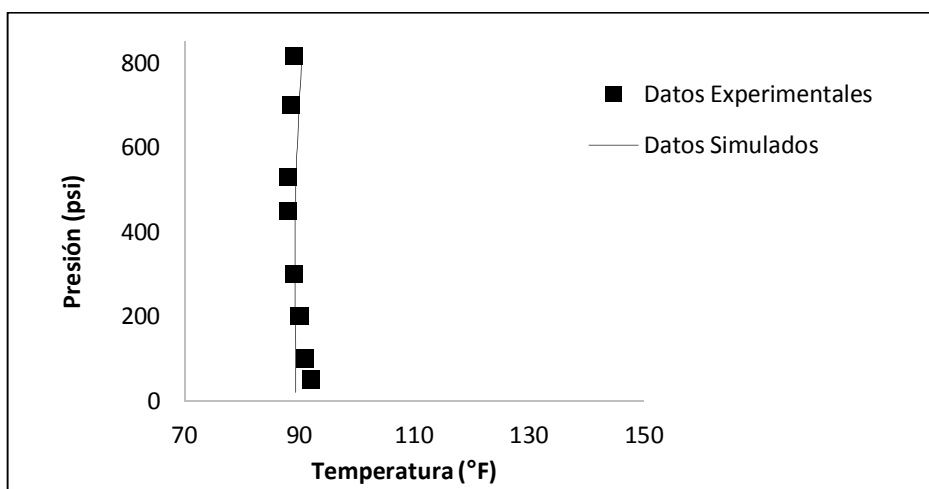
Para un fluido Colombiano y liviano parafínico, proveniente de Casanare, cuya composición en porcentaje mol se presenta en la Figura 4-14, se analiza el comportamiento termodinámico que describe el líquido, el vapor y el sólido. El modelo termodinámico trata de estimar los datos tomados de manera experimental para el punto de nube y puntos de cristalización, al igual que puntos de burbuja, para generar un ajuste del comportamiento del fluido que permita entender la coexistencia entre las fases, al igual que el efecto de variables como la temperatura y la presión dentro del sistema.

**Figura 4-14:** Composición del crudo simulado.



La validación de la envolvente de precipitación se presenta en la Figura 4-15, y se observa como en la parte inferior de la envolvente se incrementa la temperatura de precipitación. La diferencia máxima entre los datos simulados y experimentales se puede estimar en menos de 2 grados centígrados.

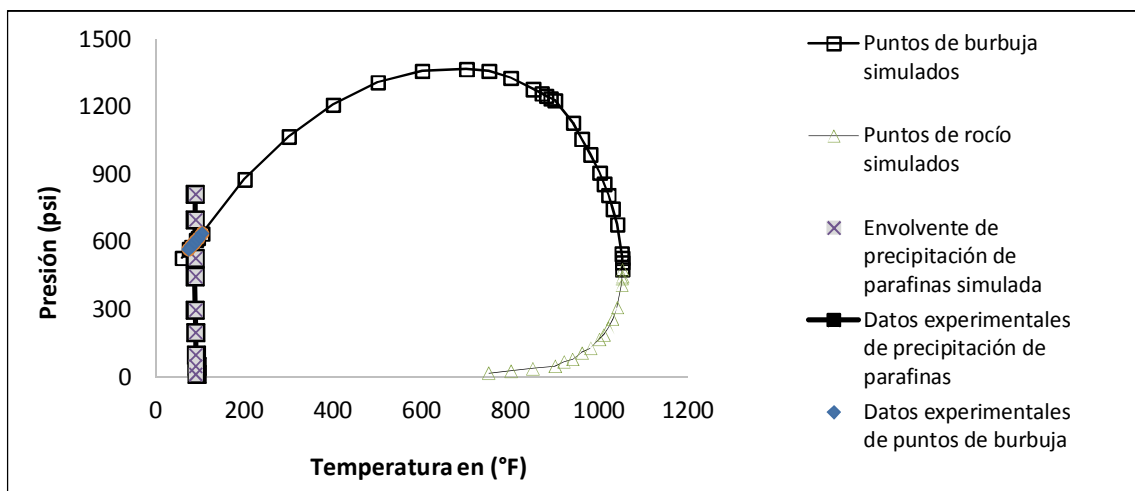
**Figura 4-15:** Envolvente Simulada del Método de Pedersen Crudo Colombiano A.



Se debe aclarar que los modelos termodinámicos describen bien el comportamiento de los fluidos que se han caracterizado en su totalidad. Sin embargo, los fluidos de los cuales no se tiene una mayor certeza de sus propiedades en la fracción pesada, se deben calibrar con datos experimentales. Para el fluido A, se calibra teniendo en cuenta el equilibrio líquido vapor de datos experimentales. Luego no se requiere volver a calibrar la envolvente de precipitación de parafinas debido al buen ajuste a los datos experimentales como se presenta en la Figura 4-15. Sin embargo otra forma de calibrar la envolvente de parafinas se puede realizar al variar la entalpía de fusión, como se presenta en el estudio de Erickson que utiliza el factor de 1.14 para calibrar su envolvente en función de sus datos experimentales [54].

En la Figura 4-16, se presenta la envolvente termodinámica del equilibrio líquido, sólido, el equilibrio líquido, sólido, vapor, y el equilibrio líquido vapor. Se puede observar que la envolvente de parafinas delimita bien las regiones y ajusta bien a los datos encontrados de manera experimental, datos que se representan por medio de asteriscos rojos y círculos azules, tanto para la envolvente de precipitación de parafinas como para la envolvente de burbuja.

**Figura 4-16:** Simulación de la Envolvente ELV y Método de Pedersen Simulado para el Crudo Colombiano A.

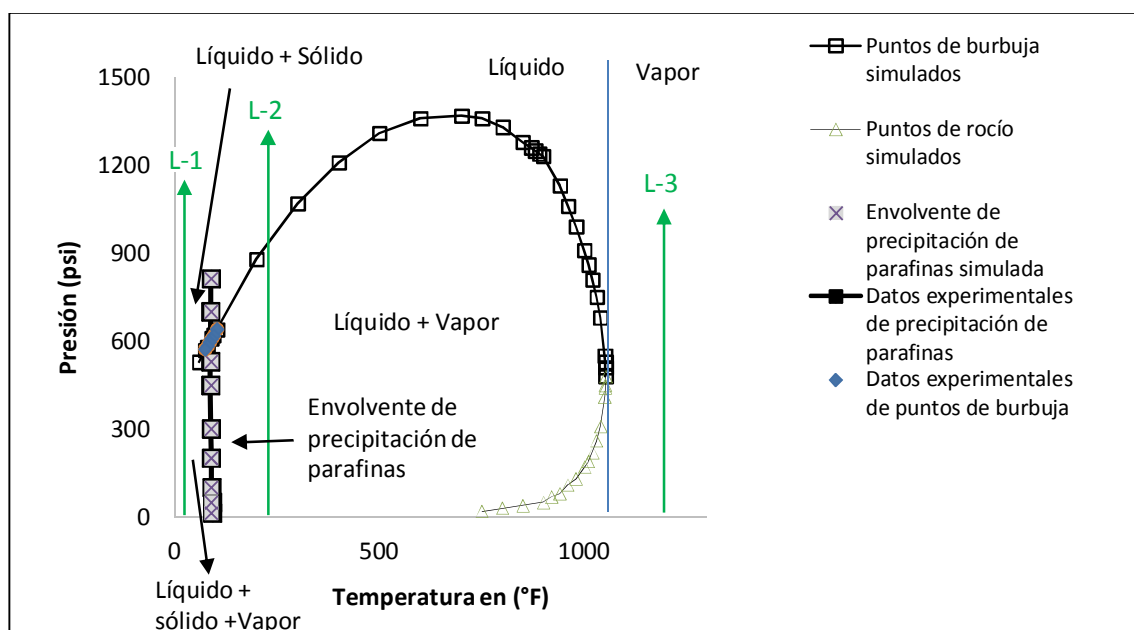


En la Figura 4-17, se muestra la delimitación de las regiones con más detalle para el diagrama termodinámico. Se supone 3 procesos isotérmicos denotados como L-1, L-2, L-3, para entender la importancia de las envolventes termodinámicas.

En el proceso isotérmico L-1 en el cual se comienza a presurizar el sistema, se observa que en una primera instancia a presiones bajas pueden coexistir tanto la fase líquida, como sólida y de vapor, donde el sólido representa las parafinas. Sin embargo con incrementos en la presión se observa que el fluido entra en la región en la cual puede coexistir como líquido y sólido. Luego operar en esta región tanto con presiones bajas como altas implica riesgo de daño por los constituyentes parafínicos.



**Figura 4-17:** Simulación de la Envolvente Termodinámica para el Fluido Colombiano A, Delimitación de Zonas.



En el proceso isotérmico L-2, en el cual también se genera una presurización del sistema, se observa que a presiones bajas pueden coexistir tanto la fase líquida, como vapor sin presentar problemas asociados a los constituyentes parafínicos. Este hecho se asocia con la ubicación al lado derecho de la envolvente de parafinas. Luego operar en esta región de manera teórica no implica riesgo de daño por los constituyentes parafínicos, continuar el incremento en presión implica que el fluido solo se presente como líquido.

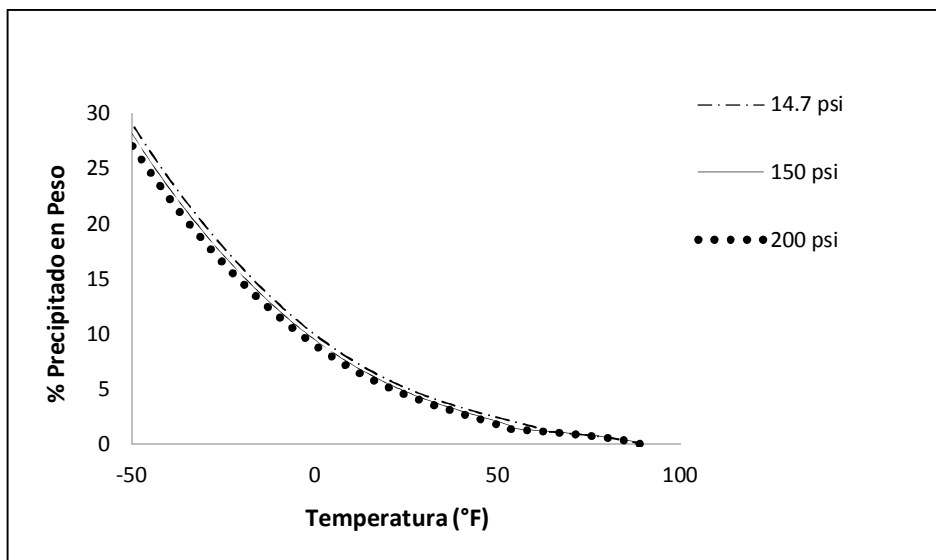
Para el proceso isotérmico L-3, el fluido se presenta como vapor, sin embargo se nota que esta característica se alcanza a altas temperaturas y está delimitado por el punto crítico de la mezcla.

Otro aspecto termodinámico de interés para el fluido Colombiano A, se asocia con el comportamiento de la parafina precipitada con respecto a la presión. La Figura 4-18, muestra la tendencia de la cantidad precipitada de los constituyentes parafínicos tanto con la temperatura como con el incremento en la presión dentro del sistema, desde 14.7 psi hasta 200 psi. Este comportamiento también ha sido reportado en el estudio [17] y coherente también con el estudio presentado por Won et al. En la Figura 2-8 [33], y se asocia a una mayor solvencia de las parafinas dentro del fluido y por ende una reducción en la cantidad de parafina que precipita. Para el caso de estudio en la isoterma L-1 se puede atribuir una mayor cantidad de parafina precipitada a bajas presiones en la región de inestabilidad termodinámica, que a altas presiones en la región de estabilidad del fluido.

Sin embargo cada fluido puede tener un comportamiento termodinámico específico, y tal vez no se presente un patrón de comportamiento similar para todos los fluidos, incluso fluidos con efectos retrogradados logran que la precipitación también lo sea.

La Figura 4-18 presenta el estudio de la presión. Tiene en cuenta el aporte de las parafinas del carbono 8 al 12 en la región de estabilidad termodinámica, para la región de inestabilidad termodinámica se tiene en cuenta los carbonos desde 8 al 17. Sin embargo se recalca la importancia de tener en cuenta el rango de carbonos que pueden estar dentro del porcentaje precipitado a la hora de brindar estimativos.

**Figura 4-18:** Simulación del Efecto de la Presión Sobre la Cantidad Precipitada de Parafina.

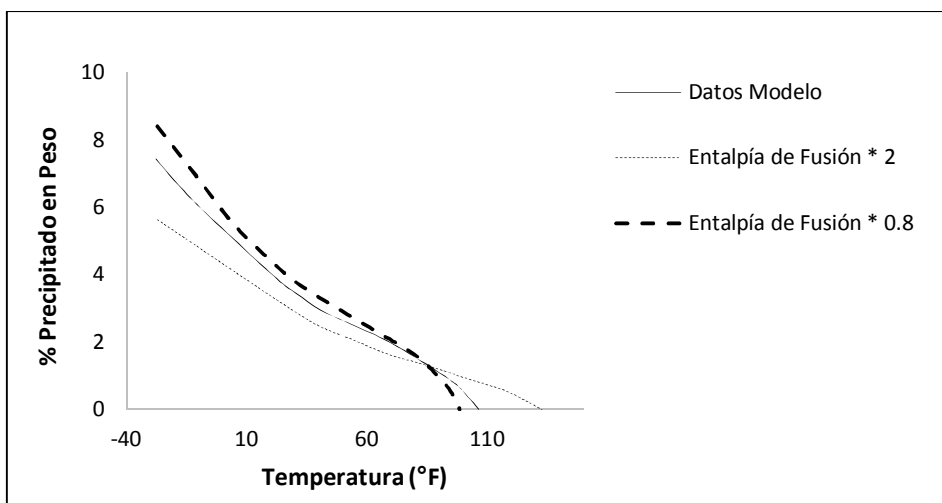


#### 4.2.3. Estudio de la Sensibilidad de los Modelos Termodinámicos.

Pedersen en la página 246 del Libro Phase Behavior cita: “desfavorecer el estado termodinámico sólido, se logra disminuyendo la fugacidad en el líquido o incrementando la fugacidad en el sólido”. Esta afirmación se puede validar si se realiza un análisis de estabilidad tanto para variables importantes dentro del modelo como: el coeficiente de actividad y la entalpia de fusión.

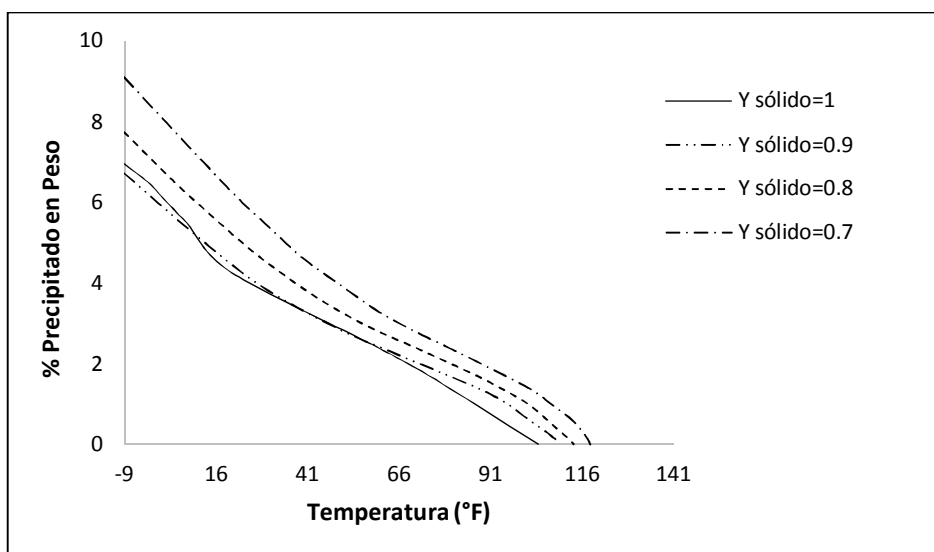
La Figura 4-19 muestra que al multiplicar el término de entalpia de fusión en factor de 2, aplana la pendiente de la cantidad precipitada de parafina e incrementa la temperatura del punto nube y/o de cristalización. Caso contrario a multiplicar la entalpia de fusión por 0.8, para este caso la pendiente incrementa, incrementando la cantidad de parafina que pierde solvencia, pero reduce la temperatura del punto nube.

**Figura 4-19:** Simulación del Efecto de la Entalpía de Fusión sobre la Cantidad Precipitada de Parafina.



La Figura 4-20, presenta el comportamiento esperado por Pedersen para la sensibilidad del coeficiente de actividad y el impacto sobre la curva de cantidad de parafina precipitada. El comportamiento termodinámico desfavorece la fase sólida al incrementar la fugacidad del sólido, y suponer valores de 0.7, 0.8 y 0.9 para el coeficiente de actividad en la fase sólida, la curva sólida representa el modelo de solución sólida ideal, donde el coeficiente de actividad toma el valor de 1. El significado físico de incrementar la fugacidad de la fase sólida implica una mayor presión de esta fase dentro del sistema, por ende puede existir una mayor migración de los componentes de la fase sólida a la fase líquida, para generar una reducción en la cantidad precipitada y el punto nube o punto de cristalización.

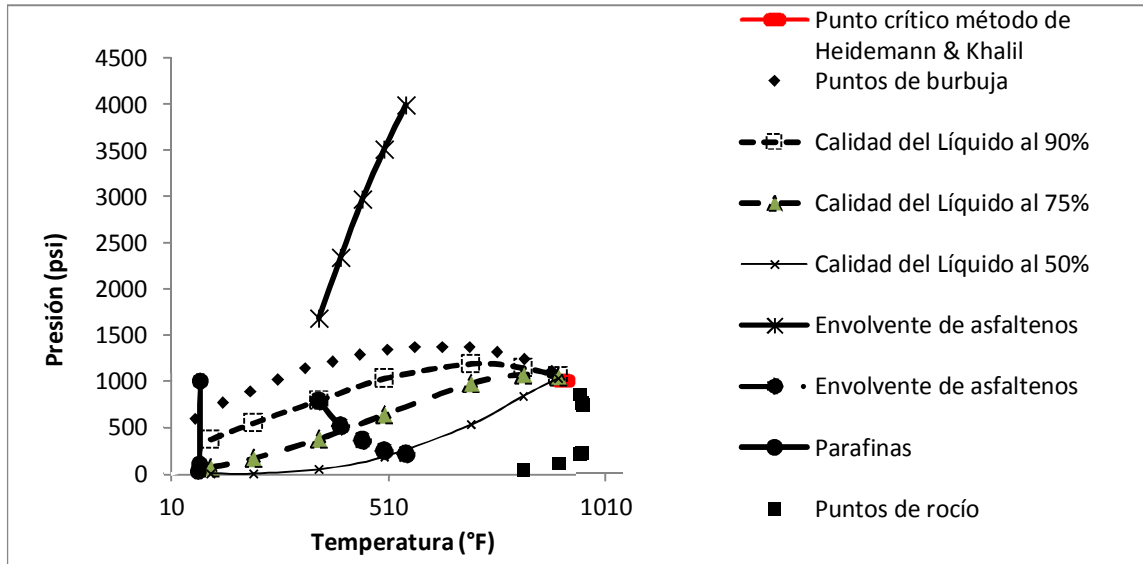
**Figura 4-20:** Simulación del Efecto del Coeficiente de Actividad sobre la Cantidad Precipitada de Parafina.



## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

En la Figura 4-21 se presenta el acople del modelo de parafinas y el punto crítico con el método de heidemann and khalil dentro del simulador. La metodología permite delimitar las regiones en las cuales existen problemas por asfaltenos, parafinas, y permite hacer un análisis con las líneas de calidad dentro del sistema. Para la simulación se ha tenido en cuenta el trabajo previo realizado en [55].

**Figura 4-21:** Simulación Termodinámica del Fluido B.



### 4.2.4. Estudio de la Precipitación de Parafinas para un Sistema de Producción.

El estudio del comportamiento de las parafinas con cambios en la presión, temperatura y composición se puede realizar al estudiar todo un sistema como el conjunto entre yacimiento, trayectoria tubería- superficie, y línea de superficie hasta el separado. Se resalta que entre más detallado sea el estudio de transferencia de calor, mejor será la aproximación al estudio de la precipitación de parafinas, dado la importancia de la temperatura y sus pérdidas dentro del sistema. A continuación se listan los datos del sistema.

- ✓ Equipo de Fondo

**Tabla 4-1:** Equipo de Fondo para el Sistema Hipotético.

Equipo de Subsuelo							
MD (Ft)	OD ( pulg )	Peso ( Lbs/Ft)	ID ( pulg )	Rugosidad ( pulg )	Casing ID ( Pulg )	Temp (°F)	Tipo
3500	4.5	11000	4	0.0012	6.3	33	Tubería
5000	3.5	9.2	3	0.0012	6.3	33	Tubería
8000	7	23	6.3	0.0012		33	Casing

- ✓ Desviaciones

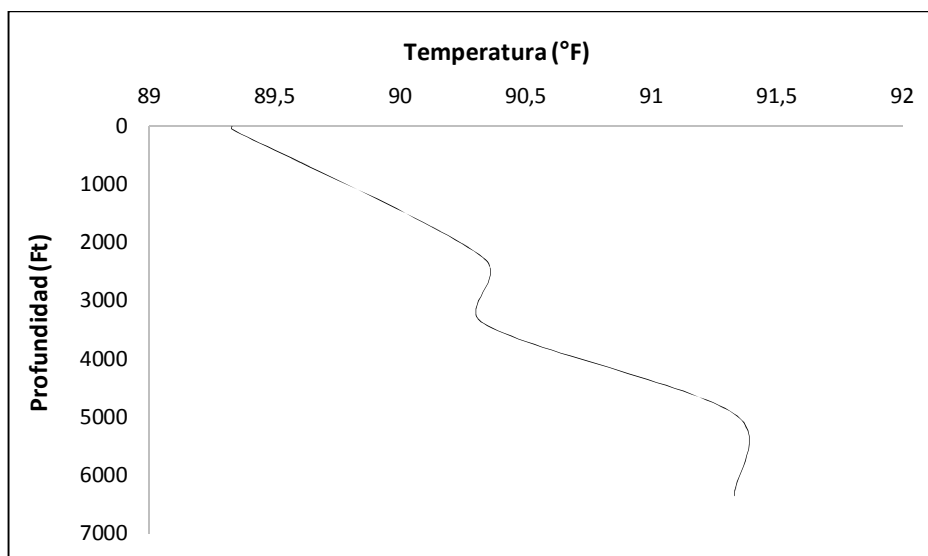
**Tabla 4-2:** Desviaciones en el Pozo Hipotético.

Desviación del Pozo		
MD (Ft)	TVD (Ft)	Angulo (Grados)
3000	2889.9	15.5
5000	4836.3	13.3
8000	7767.4	12.3

- ✓ Otros datos: Longitud de Línea 4000 ft sin elevación o declinación, Temperatura de Yacimiento 200 (°F), Presión de Yacimiento 5000 (psi), Gravedad API= 29.

Se propone el caso hipotético de la producción del fluido Colombiano y una producción en un sistema como el presentado con anterioridad. En la Figura 4-22 se presenta el comportamiento simulado y esperado de las parafinas para el fluido Colombiano con la profundidad. Se observa que a medida que la profundidad incrementa la temperatura de aparición de las parafinas también.

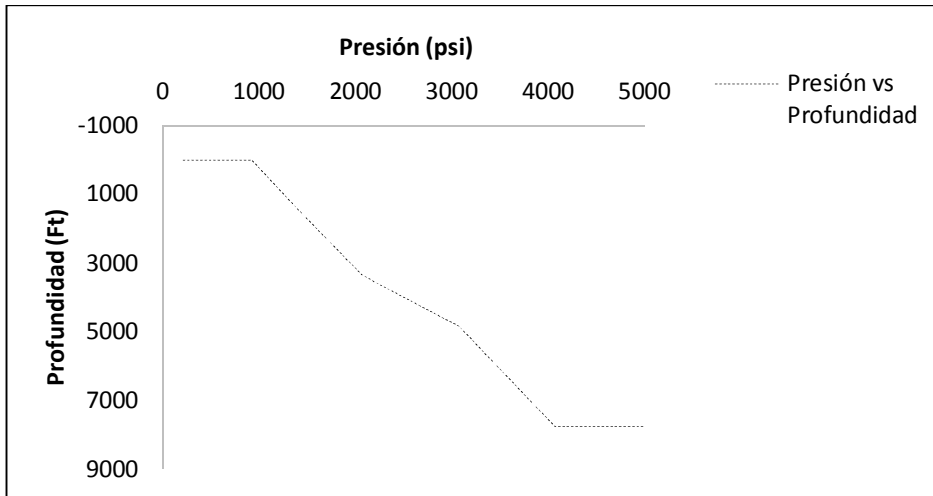
**Figura 4-22:** Comportamiento de las Parafinas con la Profundidad para un Fluido Colombiano.



En la Figura 4-23 se presenta el cambio de presión del fluido con la profundidad del pozo. Tal como se evidencia con la profundidad se puede generar que la presión disminuya desde 5000 psi en el yacimiento hasta 200 psi, presión de entrega en un separador ubicado a una distancia de 4000 ft.

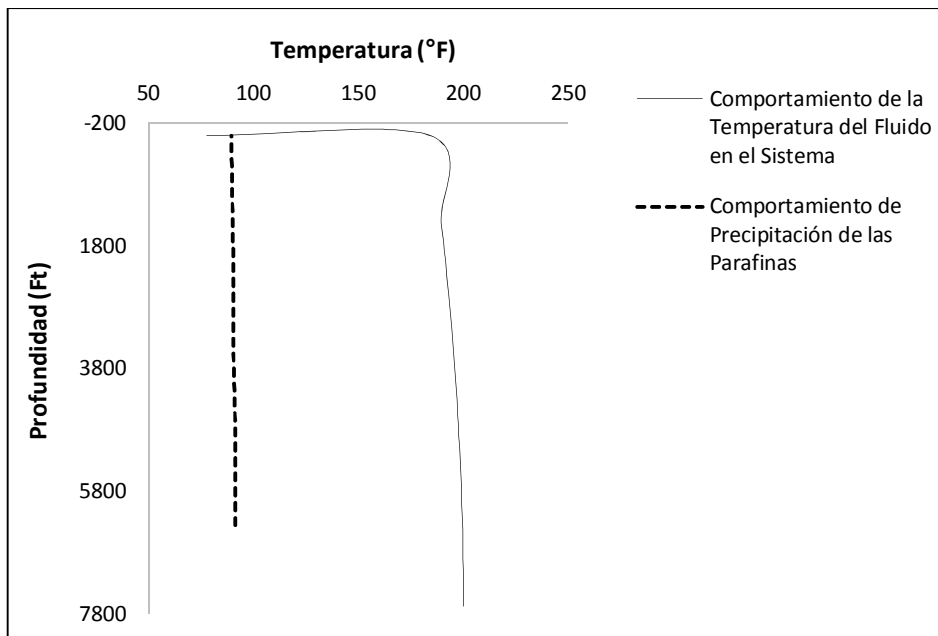
## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

**Figura 4-23:** Distribución de Presión para el Sistema.



Debido a la pérdida de presión en el sistema, se puede correlacionar la presión y la profundidad por medio de un programa de cálculo, para este caso se utiliza Wellflo. Por medio del modelo termodinámico simulado para conocer el cambio de las parafinas con la temperatura y la presión, se puede correlacionar a una profundidad y presión conocida del fluido su temperatura de aparición de las parafinas, como se presenta en la Figura 4-24.

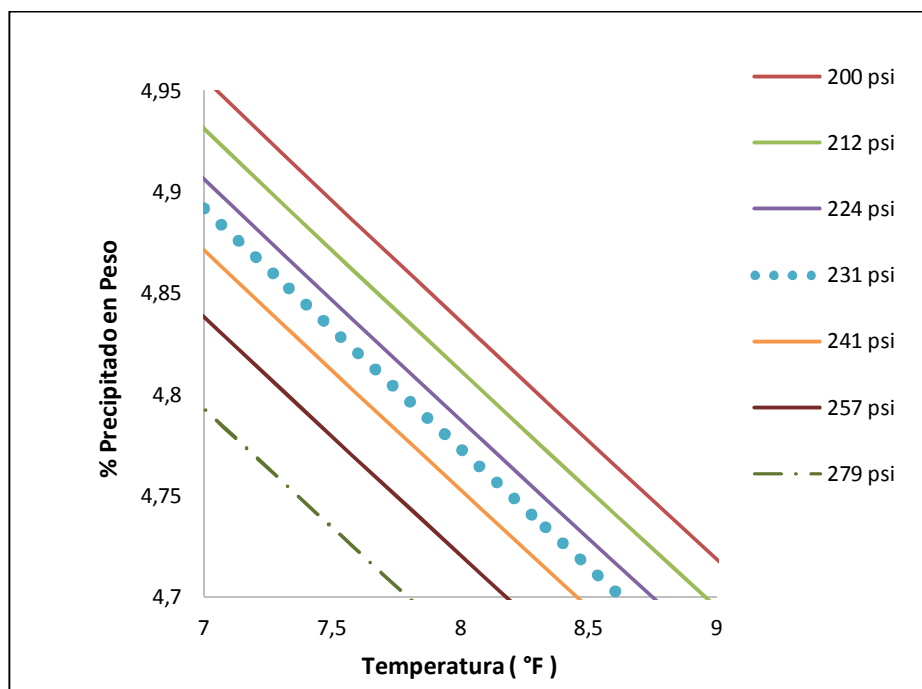
**Figura 4-24:** Estudio de la Precipitación de Parafinas en el Sistema de Producción.



En la Figura 4-24 se evidencia que el fluido de yacimiento a medida que fluye desde el fondo de pozo con una temperatura de 200 °F hasta superficie no experimenta temperaturas inferiores a la temperatura de aparición de las parafinas, por ende para este caso hipotético no se tendrá problemas por precipitación de parafinas en el transcurso yacimiento superficie. Sin embargo mientras el fluido fluye en superficie se genera un enfriamiento del fluido desde 183.9 °F en el árbol de navidad hasta 77 °F temperatura de salida en el separador. De manera adicional se simula la temperatura de aparición de las parafinas como 89.3 °F. Luego se puede asociar un punto en el cual en la línea aparece el problema de parafinas, este punto de corte se estima a una longitud de línea de 1441 ft desde el separador hasta el árbol de navidad.

En la Figura 4-25 se observa el perfil de distribución de la cantidad de parafinas precipitadas en función de la presión para diferentes presiones en el separador. Se evidencia que la cantidad de parafinas que se precipita con variación en la temperatura se mantiene muy estable. Sin embargo en la Figura 4-26, se presenta el comportamiento de la cantidad de parafina precipitada a medida que fluye el fluido desde el punto de precipitación, hasta la llegada al separador.

**Figura 4-25:** Estudio de la Precipitación de Parafinas en la Línea de Producción.

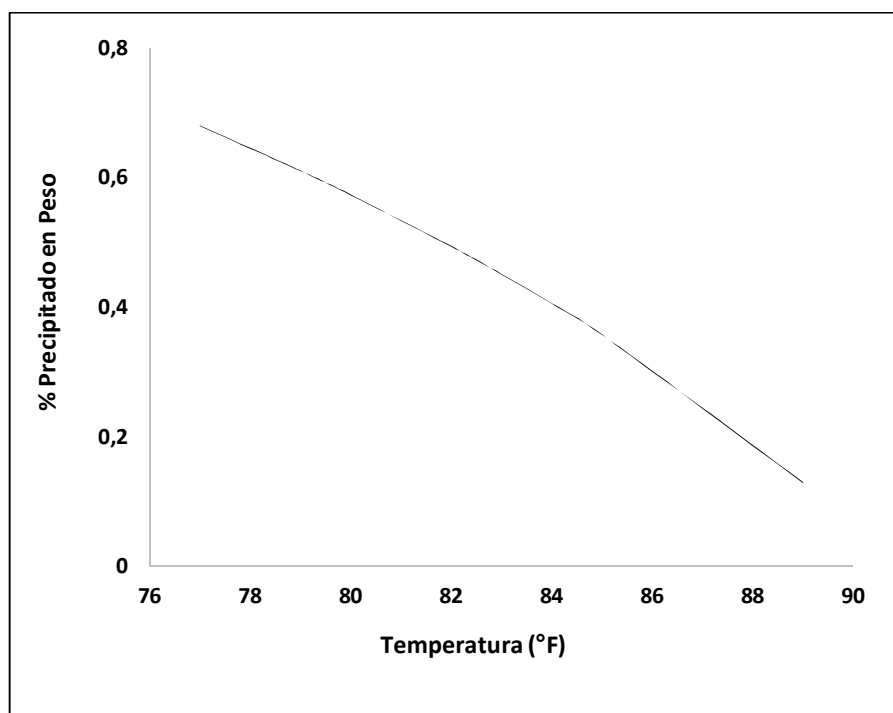


## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

**Tabla 4-3:** Comportamiento de las Parafinas en el Sistema de Producción.

Comportamiento del Fluido en la Línea			
Presión (psi)	Longitud (Ft)	Temperatura (°F)	Temperatura (°R)
200	0	77	536.67
212	38	79	538.67
224	111	80	539.67
231	144	82	541.67
241	207.7	83	542.67
250	241	84	543.67
257	280	85	544.67
279	429	89	548.67

**Figura 4-26:** Estudio de la Precipitación de Parafinas en la Línea de Producción.

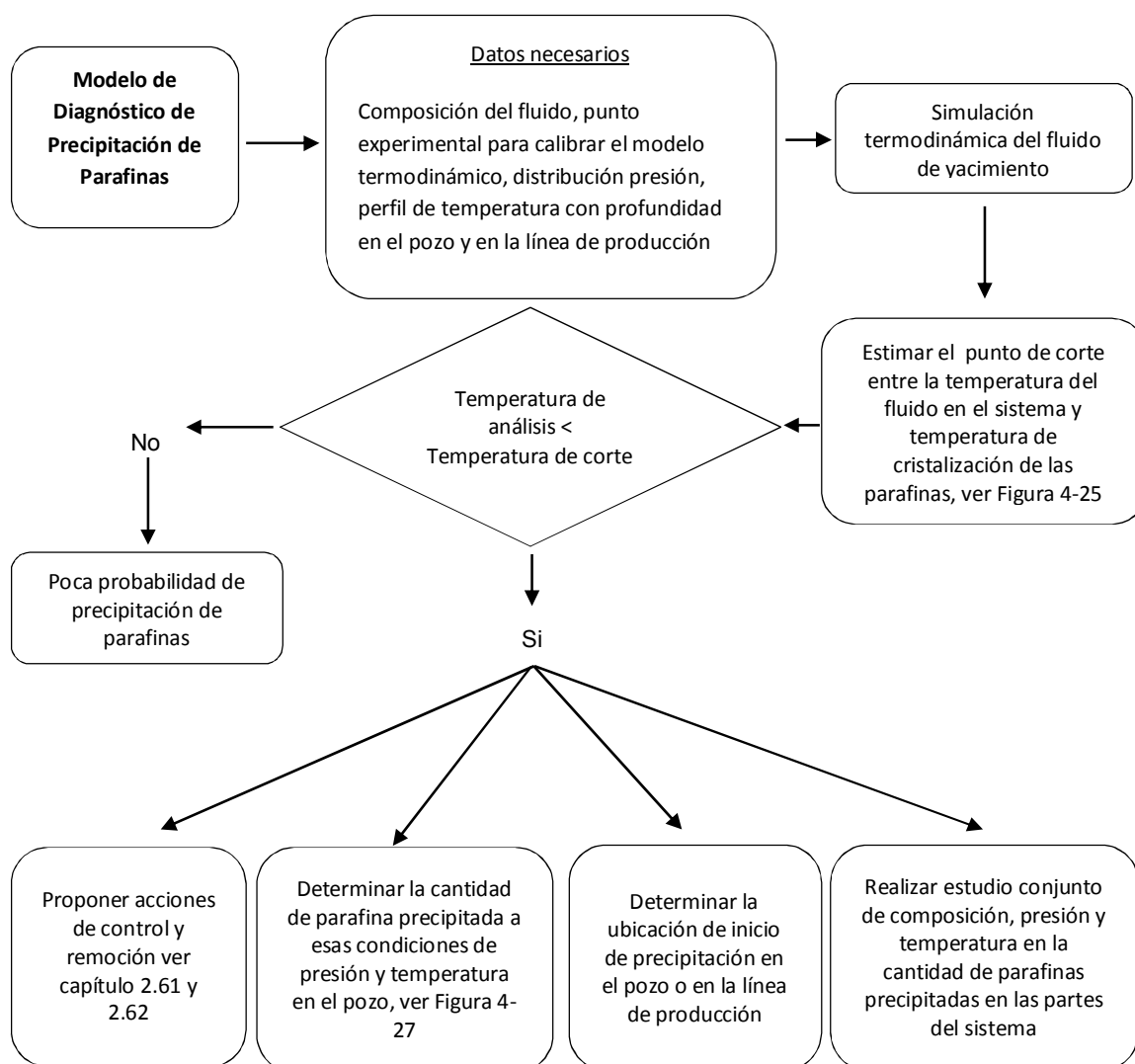




### 4.3. Metodología de Diagnóstico del Daño.

En la Figura 4-27 se presenta un esquema basado en datos del yacimiento, pozo y el fluido. Con la finalidad de descartar problemas de daño siempre que se relacione con un pozo fluyente, no por inyección de fluidos. El modelo analiza la profundidad o longitud de pozo o línea y determina el inicio de los problemas por parafinas, descarta el daño en yacimiento, brinda la posibilidad de análisis del perfil de precipitación de parafinas a condiciones de presión y temperatura específicas del pozo o línea de producción, al igual que con el cambio en la composición del fluido a través del sistema, también ofrece las bases del análisis para justificar acciones posteriores de control y remoción del problema por precipitación de parafinas.

**Figura 4-27:** Diagrama de Alertas sobre el Precipitado Parafínico.

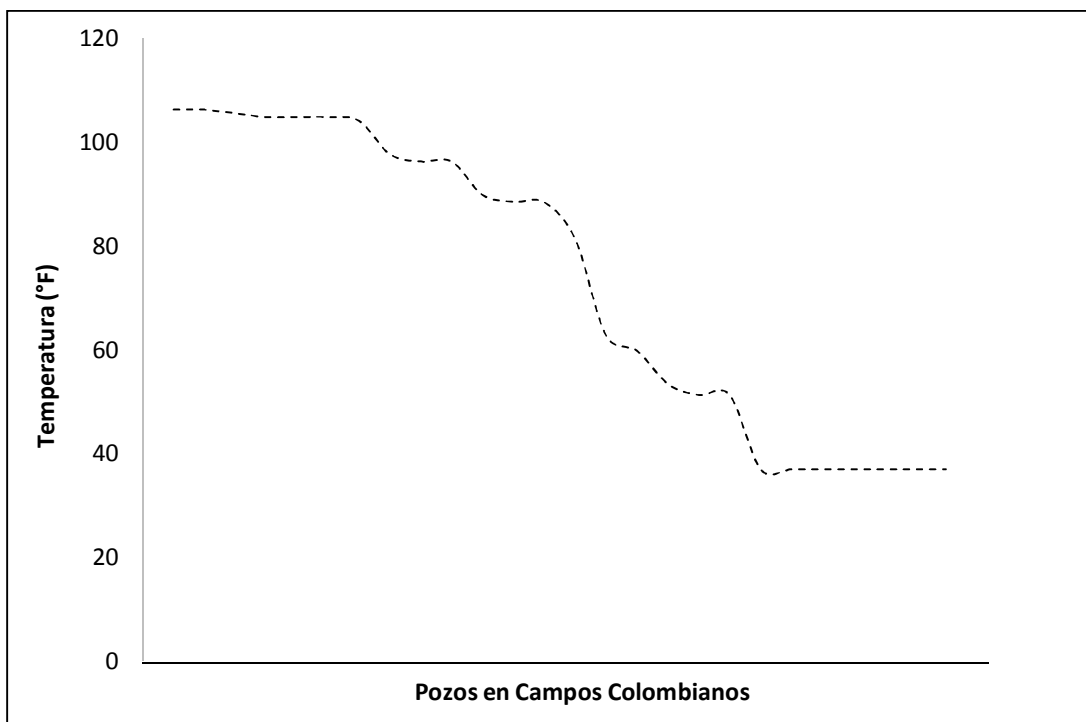


## 5. Daño de Formación por Componentes Parafínicos en Yacimiento.

El daño de formación se asocia con todos aquellos eventos que pueden disminuir la capacidad de producción de un yacimiento. En el caso de las parafinas un incremento de viscosidad o depositación dentro del medio poroso pueden lograr que la movilidad del fluido disminuya y por ende la productividad de los yacimientos. Luego se requiere de modelos y herramientas de simulación que puedan predecir el impacto de la depositación de las parafinas en el medio poroso y que permitan estudiar la reducción en la permeabilidad debido al daño generado.

En la Figura 5-1 se presenta un mapeo sobre la distribución de puntos de nube para 94 fluidos de pozos en diferentes campos Colombianos. Sin embargo se observa que la mayoría está debajo de 103 °F temperaturas bajas en comparación con las temperaturas comunes de formación.

**Figura 5-1:** Distribución Puntos de Nube para 94 Pozos en Diferentes Campos Colombianos.



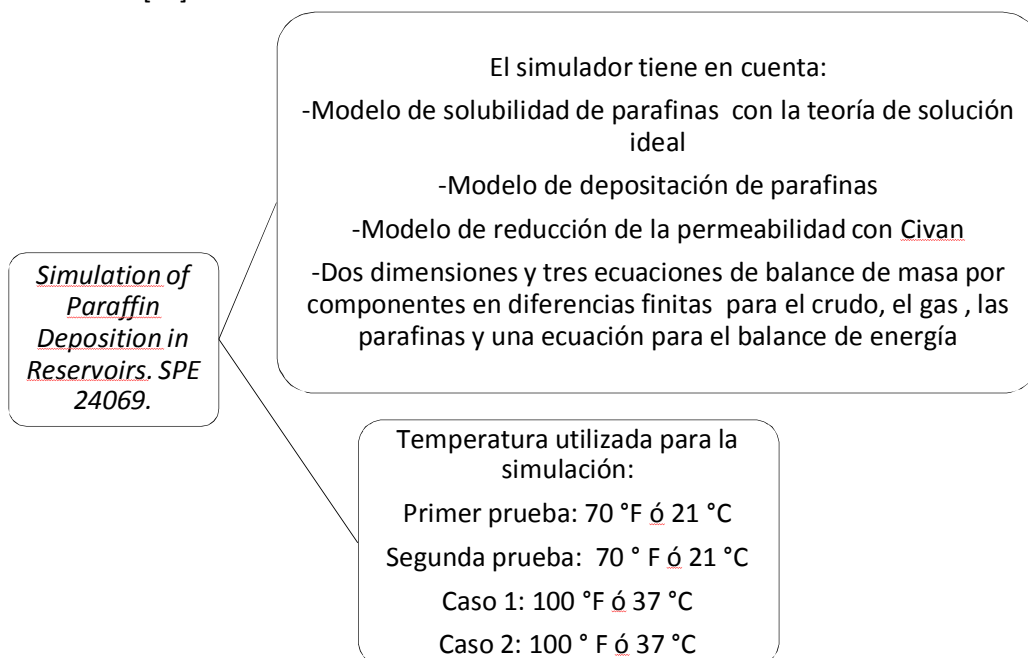
En la Figura 5.2 se presenta un estudio tomado de literatura en el cual se simula el comportamiento de precipitación y depositación del contenido parafínico en yacimiento. Sin embargo las temperaturas de análisis se toman entre 70 y 100 °F.

En la Figura 5.3 se presenta también un estudio tomado de literatura en el cual se simula el comportamiento de precipitación y deposición del contenido parafínico en medio poroso. Sin embargo la temperatura de análisis de entrada al núcleo se toma en 128°F mientras que la temperatura de salida se asume en 69.9 °F, se resalta que la temperatura del punto de precipitación de las parafinas para este estudio se encuentra entre 90 y 100 °F.

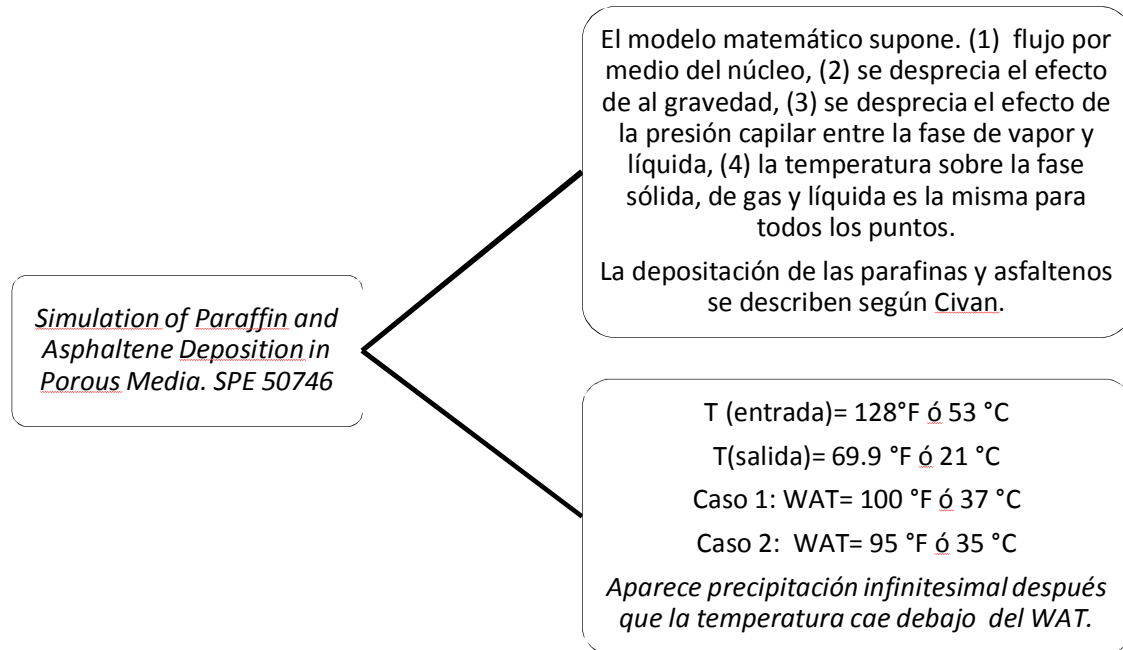
Se resalta que el estudio de pérdida de solvencia de los componentes parafínicos reportada tanto en la Figura 5-1, como en los estudios de literatura en la Figura 5-2 y la Figura 5-3, al igual que los casos de estudio reportados en la sección 4 de la tesis se asocian a temperaturas bajas en comparación con las temperaturas de formación. Además se debe aclarar que estas temperaturas reportan la pérdida de solvencia de las parafinas y que se requiere enfriar varios grados por debajo de dichas temperaturas para que las parafinas presenten problemas de deposición e incrementos de viscosidad dentro del medio poroso. Y aunque existen modelos que describen el efecto del daño en yacimiento como se presentó con anterioridad, por las razones y estudios presentados este trabajo desprecia el efecto que pueda generar la deposición de los compuestos parafínicos en el yacimiento.

Por último es importante aclarar que el daño de formación o deposición del contenido parafínico en el medio poroso se puede atribuir más con enfriamientos por diversas operaciones de campo como se presentó con anterioridad, o en el caso de yacimientos someros con temperaturas superficiales muy bajas, casos particulares que no son el objeto de estudio de la tesis.

**Figura 5-2:** Estudio de literatura sobre la deposición del contenido parafínico en yacimiento. Tomado de [36].



**Figura 5-3:** Estudio de literatura sobre la depositación del contenido parafínico en medio poroso. Tomado de [56].



## 6. Conclusiones y Recomendaciones.

### 6.1. Conclusiones.

- ✓ Se estimó que el efecto térmico representa una variable importante en el proceso de desestabilización termodinámica del contenido parafínico. Mientras que la cantidad de parafina precipitada depende de la composición del fluido.
- ✓ Se desarrolló un modelo y metodología de predicción del daño con base en la simulación termodinámica para aplicación en fluidos de yacimiento. Se supone que el daño comienza en el instante en el cual las parafinas pierden solvencia e inicia el cambio en las propiedades del fluido.
- ✓ Se desarrolló un modelo y metodología de predicción del daño en un pozo productor a partir de la simulación termodinámica del contenido parafínico, y el perfil de enfriamiento del fluido dentro del pozo.
- ✓ Se desarrolló un modelo termodinámico que permite brindar estimativos de la cantidad de parafina precipitada en función de cambios en la presión, la composición y la temperatura, que van de acuerdo con los comportamientos reportados en la literatura.
- ✓ Se validó por medio de pruebas y/o datos experimentales de literatura el modelo de predicción de base termodinámica que estima la precipitación de las parafinas.
- ✓ La metodología y modelo permite encontrar curvas de cantidad de parafina precipitada en función de la temperatura, el efecto de precipitación dentro del yacimiento y reducción de la permeabilidad no se tiene en cuenta debido a que dicho fenómeno a temperatura de yacimiento por lo general no se genera de manera natural, sin embargo se debe resaltar que en casos de enfriamiento por diversos procesos o intervenciones en yacimiento o en algunos casos particulares si se puede presentar la precipitación, no obstante dichos casos no son el objeto de estudio de este trabajo.

## **6.2. Recomendaciones.**

A continuación se presenta una serie de aspectos que se podrían realizar en un futuro para emprender investigaciones similares o fortalecer la investigación presentada.

- ✓ Implementar un modelo de precipitación de parafinas multisólidos, y un modelo de solución sólido regular en pos de brindar una herramienta más robusta de análisis termodinámico.
- ✓ Implementar modelos que describan de una manera más aproximada fluidos condensados.

## Anexo A: Ecuación de Estado.

### A.1. Ecuación Cúbica de Peng Robinson.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 2B - 3B^3)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (A1)$$

Las constantes A y B se definen mediante las siguientes expresiones.

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (A2)$$

$$B = \frac{P}{RT} \quad (A3)$$

Para la mezcla las constantes a y b se pueden encontrar con reglas de mezcla.

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - \delta_{ij}) \quad (A4)$$

$$b_m = \sum_{j=1}^n z_j b_j \quad (A5)$$

Los valores de  $a_i$  y  $b_i$  se toman como parámetros de cada uno de los componentes o agrupación de la mezcla que dependen de las propiedades críticas y el factor acéntrico.

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} (1 + M(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (A6)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (A7)$$

Si  $w \leq 0.49$

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

$$m = 0.37464 + 1.5422w - 0.2699w^2 \quad (A8)$$

Si  $w > 0.49$

$$m = 0.37464 + 1.485w - 0.1644w^2 + 0.1667w^3 \quad (A9)$$

### A.2. Matriz de Coeficientes de Interacción Binaria.

La matriz de coeficientes consta de parámetros que se asocian a cada una de las moléculas polares e hidrocarburos o moléculas de hidrocarburos livianos o pesados. Se representan con el signo  $\delta$ . Para obtenerlos se tienen diversas maneras y propias de hacerlo. Sin embargo para moléculas de hidrocarburo pequeñas se asume el valor de cero y cumplen con las siguientes generalidades.

$$\delta_{ij} = \delta_{ji} \quad (A10)$$

$$\delta_{ij} = 1 - \left[ \frac{2(v_{ci}^{\frac{1}{3}} - v_{cj}^{\frac{1}{3}})}{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right]^{\theta} \quad (A11)$$

$\theta$  se define como un parámetro que se puede modificar con el fin de encontrar un buen ajuste en la presión. Un valor convencional es 1.8 para los componentes livianos y de 2.1 para los componentes pesados.

### A.3. Método de Cardano para Solucionar Ecuaciones Cúbicas de Estado.

El método de Cardano permite encontrar la solución a ecuaciones cúbicas. Para este caso se implementa para encontrar las soluciones a la ecuación cúbica de estado y se define como un método analítico que puede encontrar tres raíces, reales o imaginarias.

Se parte de una ecuación de estado que presente la siguiente estructura.



$$x^3 + ax^2 + bx + c \quad (\text{A12})$$

Se requieren los parámetros p y q como se estiman a continuación.

$$p = \frac{3b - a^2}{3}, \quad q = \frac{2a^3 - 9ab + 27c}{27}, \quad \Delta = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 \quad (\text{A13})$$

El parámetro  $\Delta$  determina el tipo de raíz que se encuentra.

- ✓ Si  $\Delta=0$  se tiene raíces reales, y al menos dos de ellas iguales. Para que ocurra existen dos posibilidades.

$P=q=0$ , entonces la ecuación tiene una raíz triple

$$X = -\frac{a}{3} \quad (\text{A14})$$

$Pq \neq 0$  la ecuación tiene una raíz doble y una raíz simple dada por:

$$X = \frac{3q}{2p} - \frac{a}{3}, \quad X = \frac{4p^2}{9q} - \frac{a}{3} \quad (\text{A15})$$

- ✓ Si  $\Delta > 0$  se presenta una raíz real y dos raíces imaginarias

La raíz real se representa por:

$$X = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}} - \frac{a}{3} \quad (\text{A16})$$

Las dos raíces imaginarias se estiman con:

$$X = \frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}} - \frac{a}{3}}{2} \mp \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} - \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}} - \frac{a}{3} \right) i \quad (\text{A17})$$

Si  $\Delta < 0$  la ecuación tiene tres raíces reales simples expresadas por:

$$X = 2 \sqrt[2]{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\theta + 2k\pi}{3}\right) - \frac{a}{3} \quad (\text{A18})$$

La constante  $k=0.12$  y el ángulo  $0 < \theta < \pi$  se puede determinar por:

$$\cos\theta = \frac{-\frac{q}{2}}{\sqrt[2]{-\left(\frac{p}{3}\right)^3}} \quad (\text{A19})$$

Luego de resolver la ecuación cúbica, la raíz mayor corresponde al vapor, la raíz menor se elige para la fase líquida, y la de la mitad se obvia.

#### A.4. Corrección de Volumen en la Ecuación de Estado Cúbica.

A la hora de trabajar con las ecuaciones de estado se pueden presentar problemas en zonas cercanas al punto crítico de la mezcla, donde la densidad de la fase líquida se equipara con la densidad de la fase vapor. Luego se requiere de modificaciones respecto al volumen para tener un mejor ajuste. En 1979 Martin modifica las ecuaciones en función de un volumen de traslación o volumen *shift* ( $S_i$ ), con la finalidad de resolver los principales problemas de predicción de las ecuaciones.

$$V = V^{EOS} - C \quad (\text{A20})$$

$$C_i = S_i b_i ; C = \sum_{i=1}^n z_i c_i \quad (\text{A21})$$

$V$  representa el volumen molar corregido, y  $V^{EOS}$  el volumen de la ecuación de estado,  $c$  el volumen de corrección, el parámetro  $b_i$  se encuentran tabulados para cada componente.

#### A.5. Constantes de Equilibrio.

- ✓ Constante de equilibrio líquido vapor.

La constante de equilibrio se requiere para el equilibrio de fases. Sin embargo los valores iniciales se determinan por medio de la correlación de Whitson Torps, esta modificación se realiza a la ecuación de Wilson para obtener resultados a presiones altas.

$$k_i^{lv} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} = \frac{Y_i}{X_i}; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A22})$$

$$k_i^{lv} = \left[ \frac{P_{ci}}{P_k} \right]^{A-1} \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.3727(1-w) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (\text{A23})$$

$$A = 1 - \left[ \frac{P}{P_k} \right]^{0.7} \quad (\text{A24})$$

El valor de  $P_k$  se conoce como la presión de convergencia y se define por:

$$P_k = -2381.8542 + 46.341487(MY)_{c7+} + \sum_{i=1}^3 a_i \left[ \frac{(MY)_{c7+}}{T - 460} \right]^i \quad (\text{A25})$$

$(M)_{c7+}$  = Peso molecular de la fracción  $C_{7+}$

$(Y)_{c7+}$  = Gravedad específica de la fracción  $C_{7+}$

T = Temperatura en °R

$a_1 = 6124.3049$

$a_2 = -2753.2538$

$a_3 = 415.4209$

✓ Constante de equilibrio líquido sólido.

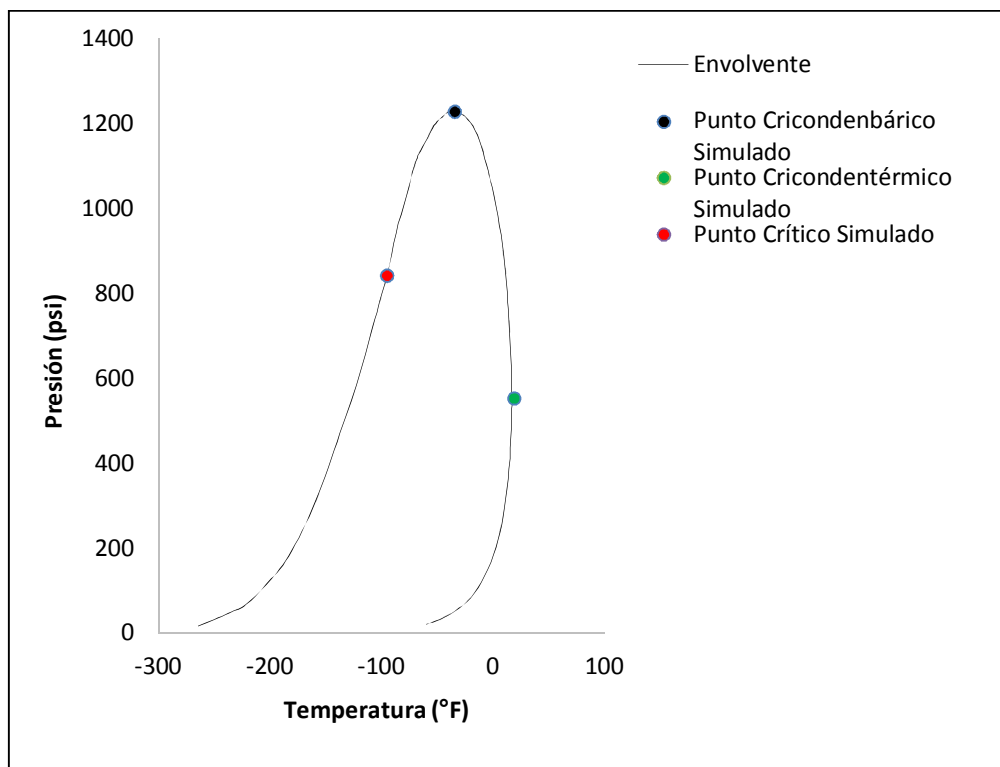
Las constantes de equilibrio se utilizan en el Rachford Rice para el equilibrio sólido, donde N representa el número de componentes.

$$k_i^{sl} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^s}; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A26})$$

## Anexo B: Punto Cricondentérmico y Cricondenbárico.

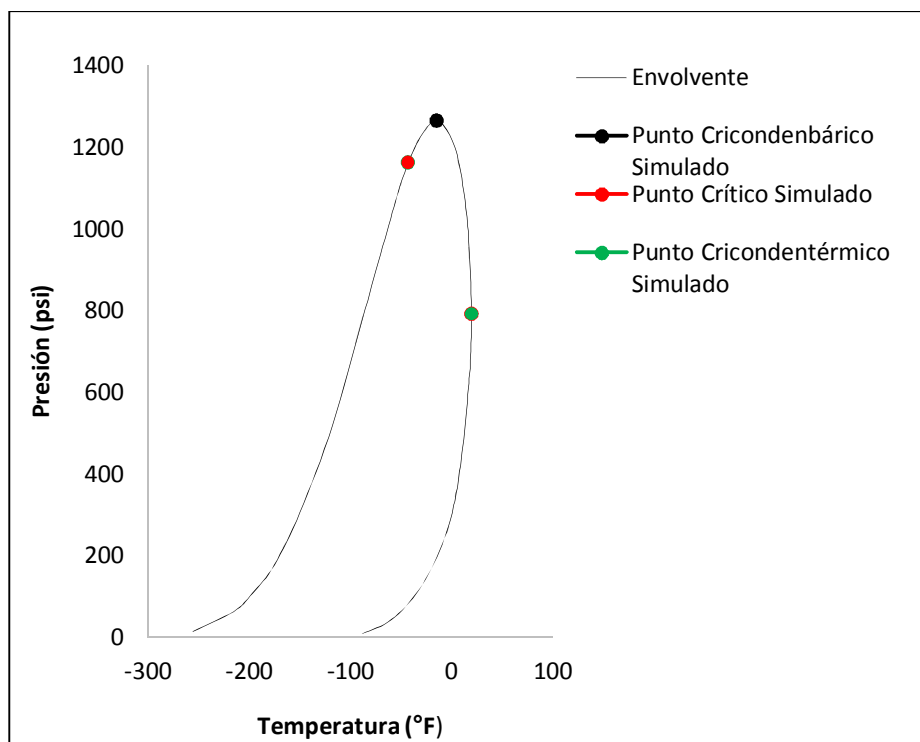
En la Figura B-1, se representa la mezcla número 1 del artículo de Taraf [52]. Se presenta la simulación del punto crítico (-95.55 °F y 843 psi), el cricondentérmico (18.42 °F y 553.53 psi) y el cricondenbarico (-34.67 °F y 1230 psi). Sin embargo el método requiere de un valor inicial para poder resolver el Jacobiano, un buen estimativo inicial se relaciona con un tercio de la presión crítica y la temperatura crítica de la mezcla, este valor inicial ajusta al punto cricondentérmico. No obstante el punto cricondenbárico requiere de un valor diferente que se encuentre en la región de inestabilidad termodinámica, el valor inicial supuesto para la presión fue de 250 psi, y -109.67 °F.

**Figura B-1:** Simulación del Punto Crítico, Cricondentérmico y Cricondenbárico, Mezcla 1.



**Tabla B-1:** Mezcla 1 Artículo de Taraf et al. Tomado de [52].

Mezcla 1	
Componente	Zi
C <sub>1</sub>	0.943
C <sub>2</sub>	0.027
C <sub>3</sub>	0.0074
n-C <sub>4</sub>	0.0049
n-C <sub>5</sub>	0.001
n-C <sub>6</sub>	0.0027
n <sub>2</sub>	0.014
suma	1

**Figura B-2:** Simulación del Punto Crítico, Cricondenbárico y Cricondentérmico, Mezcla 3.

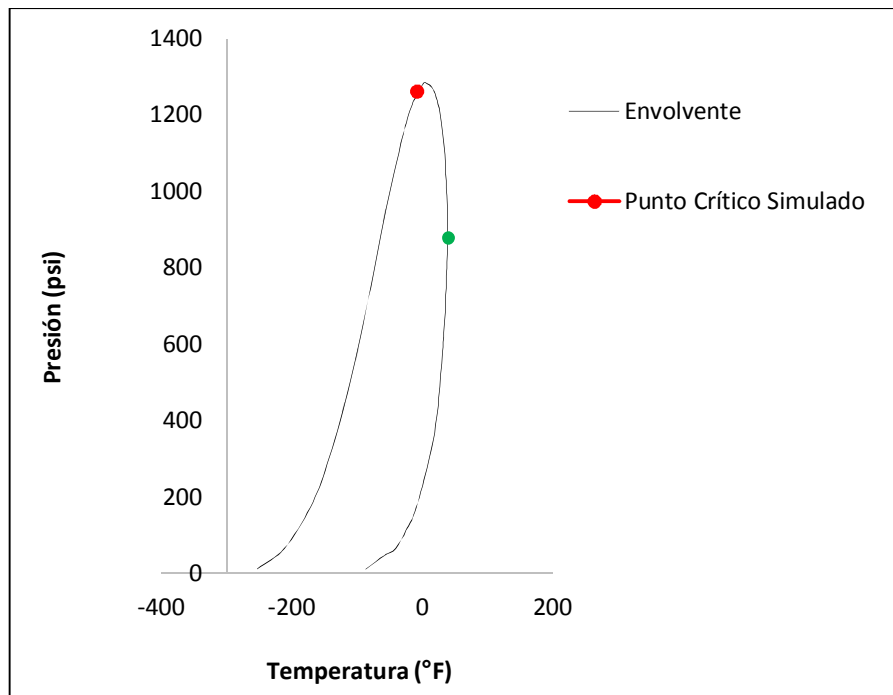
## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

Para la mezcla 3 Se utiliza un tercio de la presión crítica y la temperatura crítica para dar la convergencia al valor del cricondentérmico. Para el valor del cricondenbárico se utiliza un valor inicial de 700 psi y -29.67 °F. El valor encontrado para la presión crítica es de (1163.18 psi y -43.90 °F), el cricondenbárico (1265.28 psi y -15.10 °F), el cricondentérmico (793 psi y 19.33 °F).

**Tabla B-2:** Mezcla 3 Artículo de Taraf et al. Tomado de [52].

<b>Mezcla 3</b>	
$C_1$	0.8534
$C_2$	0.079
$C_3$	0.0473
$nc_4$	0.0085
$ic_4$	0.0099
$nc_5$	0.001
$ic_5$	0.0009
suma	1

**Figura B-3:** Simulación del Punto Crítico y Cricondentérmico Mezcla 4.

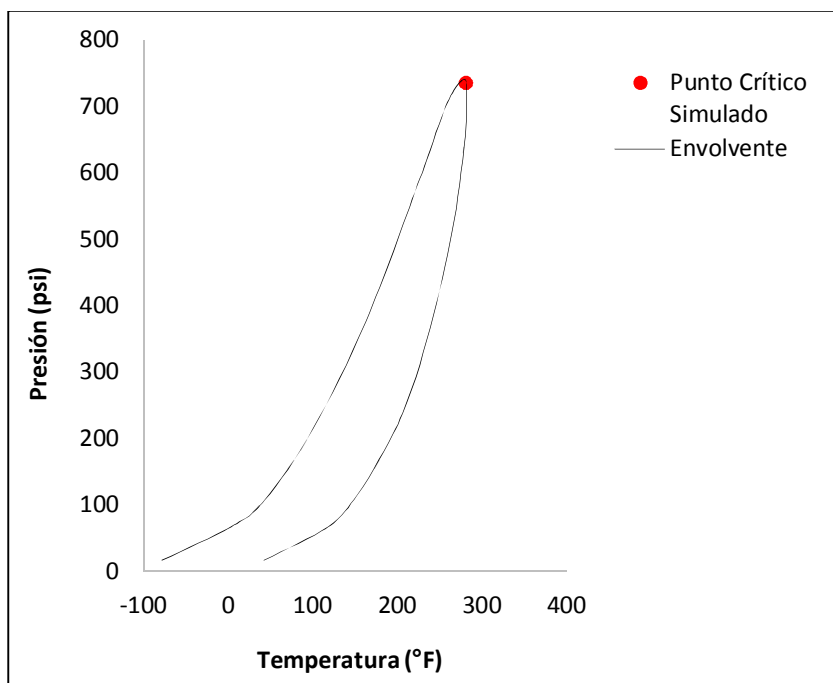


Para la mezcla 4 se utiliza un tercio de la presión crítica y la temperatura crítica para dar la convergencia al valor del cricondentérmico, el punto crítico se encuentra a 1262.09 psi y  $-7.67^{\circ}\text{F}$ , y el cricondentérmico se encuentra a 880 psi y  $39.33^{\circ}\text{F}$ .

**Tabla B-3:** Mezcla 4. Artículo de Taraf et al. Tomado de [52].

Mezcla 4	
$c_1$	0.7544
$c_2$	0.154
$c_3$	0.0695
$nc_4$	0.0098
$ic_4$	0.0105
$nc_5$	0.0009
$ic_5$	0.0009
suma	1

**Figura B-4:** Simulación del Punto Crítico Mezcla 7.



## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

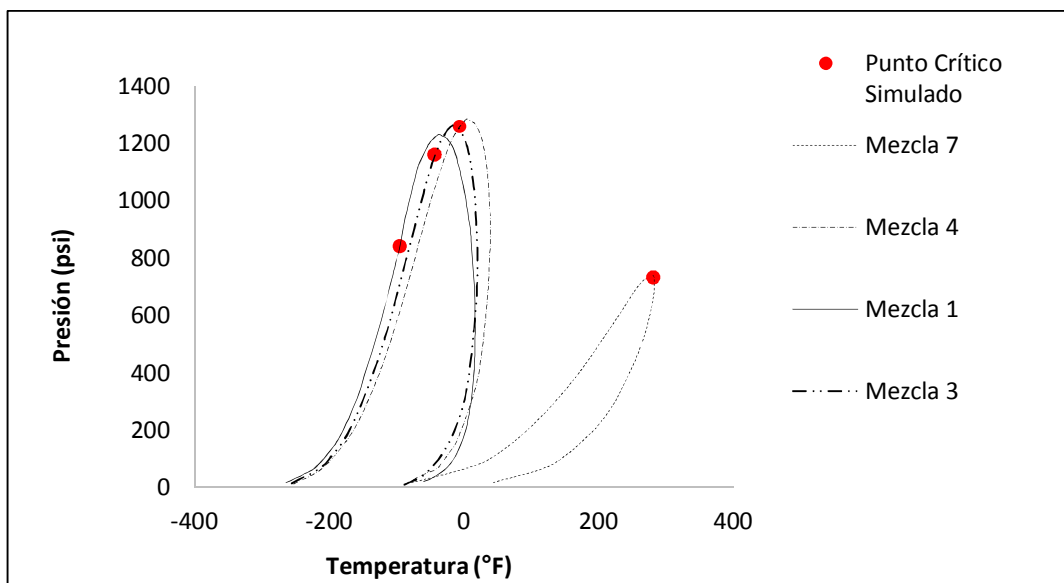
Para la mezcla 7 se estima el punto crítico en 280.13 °F y 739.49 psi, la composición de la mezcla se presenta en la Tabla B-4.

**Tabla B-4:** Mezcla 7 Artículo de Taraf et al. Tomado de [52].

<b>Mezcla 7</b>	
C <sub>2</sub>	0.254
C <sub>3</sub>	0.255
nC <sub>4</sub>	0.255
nC <sub>5</sub>	0.236
suma	1

La Figura B-5 representa la ubicación del punto crítico para la mezcla 1,3,4 y 7. Se puede observar como la composición de las mezclas influye en la región de inestabilidad termodinámica. También se observa que con envolventes más levantadas, con un punto crítico que no se acerque tanto al punto cricondenbárico se puede garantizar una mejor convergencia del método para encontrar el cricondentérmico y cricondenbárico como lo cumple la mezcla 1 y 3. A medida que el punto crítico se acerca al cricondenbárico y disminuye su región de inestabilidad se dificulta la convergencia como se ve en la envolvente 4 y 7.

**Figura B-5:** Simulación y Comparación de la Convergencia del Método en Función del Comportamiento de la Mezcla.





## Anexo C: *Lumping*.

Cuando se cuenta con gran cantidad de componentes se hace necesario describir la mezcla de hidrocarburo con un modelo más pequeño, en pos de minimizar el número de cálculos que se pretende realizar. El *lumping* permite determinar las fracciones reducidas del sistema de hidrocarburos con datos experimentales del componente  $c_{7+}$ , algunos esquemas de *lumping* se han propuesto por Lee en 1979, Whitson en 1981, Mehra en 1982, Montel-Gouel en 1984, Schlijper en 1984, Behrens-Sandler en 1986 y Gonzales-Colonomos-Rusinek en 1986.

El esquema de *lumping* de Whitson propone dividir la fracción  $c_{7+}$  en múltiples números de carbono (MCN), el número de grupos se determina por el número  $N_g$ .

$$N_g = \text{int}(1 + 3.3 \log(N - n)) \quad (\text{C1})$$

$N_g$  = Número de MCN grupos

Int= Función entero

N= Número de átomos de carbono del último componente en el sistema de hidrocarburo

$$(MW)_I = (MW)_n \left[ \text{Exp}\left(\frac{1}{N_g} \ln\left(\frac{(MW)_N}{(MW)_n}\right)\right) \right]^I \quad (\text{C2})$$

$(MW)_N$  = Peso molecular del último componente reportado en la fracción plus extendido.

$(MW)_n$  = Peso molecular de la primer fracción del grupo de hidrocarburos de la fracción plus extendida.

$I = 1, 2, \dots, N_g$ .

El peso molecular de cada uno de los grupos de hidrocarburo del *lumping* se determina con la ecuación C2.

Pasos.

- ✓ Determinar el peso molecular de cada uno de los componentes del sistema.
- ✓ Calcular el número de los pseudo-componentes de la Ecuación C-1.
- ✓ Determine el peso molecular por separado de los grupos de hidrocarburo y aplicar la Ecuación C-2.
- ✓ La fracción del grupo será la suma de las fracciones. Para esto se dividen los componentes hasta ir partiendo los que tengan un peso molecular menor o igual al  $(MW)_I$ .
- ✓ Las propiedades de los grupos del *lumping* se pueden determinar con regla de mezclas.

-Regla de Mezcla de Lee.

Lee et al, proponen un modelo de reagrupamiento para determinar las propiedades de las fracciones del *lumping*, para esto se define la fracción mol normalizada del componente i en la fracción del *lumping*.

$$\varphi_i = \frac{z_i}{\sum z_i} \quad (C3)$$

Se proponen las siguientes reglas.

$$(Y)_I = \frac{(MW)_I}{\sum \frac{\varphi_i (MW)_i}{(Y)_i}} \quad (C4)$$

$$(V)_{CL} = \sum \frac{\varphi_i (MW)_i V_{ci}}{(MW)_L} \quad (C5)$$

$$(P)_{cl} = \sum (P)_{ci} \varphi_i \quad (C6)$$

$$(T)_{cl} = \sum (T)_{ci} \varphi_i \quad (C7)$$

$$(\omega)_I = \sum (\omega)_i \varphi_i \quad (C8)$$

Las propiedades anteriores se tienen en cuenta para cada grupo caracterizado en el *lumping*. Se aclara que se pueden implementar otros esquemas de regla de mezclas como la regla de mezcla de Hong's. Sin embargo los esquemas permiten trabajar sistemas análogos a los originales.

-Regla de Mezcla de Hong [50].

Hongs et al. Concluyen que la fracción peso promedio  $W_i$  es el parámetro para la caracterización de las fracciones del  $C_{7+}$ , y se realiza al tener en cuenta las siguientes reglas.

- Presion Pseudo Crítica.

$$(P)_{cl} = \sum W_i P_{ci} \quad (C9)$$

- Temperatura Pseudo Crítica

$$(T)_{cl} = \sum W_i T_{ci} \quad (C10)$$

- Volumen Pseudo Crítico.

$$(V)_{cl} = \sum W_i V_{ci} \quad (C11)$$

- Factor acéntrico Pseudo Crítico.

$$(\omega)_I = \sum W_i \omega_i \quad (C12)$$

- Pseudo Peso Molecular.

$$(MW)_L = \sum MW_i W_i \quad (C13)$$

El subíndice L se refiere a la fracción del *lumping* o grupo.

A continuación se presenta el *Lumping* por el método de Whitson y regla de mezcla con Hongs, del libro Ahmed 1, que se simula para tener en el aplicativo. Se aclara que L para este caso representa 4 grupos.

**Tabla C-1:** Datos para *Lumping* de Literatura.

componente	zi
c7	0.00347
c8	0.00268
c9	0.00207
c10	0.001596
c11	0.00123
c12	0.00095
c13	0.00073
c14	0.000566
c15	0.000437
c16+	0.001671

El intervalo de agrupamiento se divide en 4 grupos y las propiedades para dicho fluido se listan a continuación.

- C7-C9
- C10-C11
- C12-C14
- C15-C16

**Tabla C-2:** Datos Simulados *Lumping* de Literatura.

Grupo	$Z_i$	$MW_L$	$\gamma_L$	$VC_L$	$PC_L$	$T_{CL}$	$W_L$
1	0.00822	106.818763	0.746047	0.062718	421.65314	1022.81131	0.310112
2	0.002826	139.955624	0.787039	0.062812	339.088752	1145.40875	0.400576
3	0.002246	173.639501	0.675828	0.063104	287.87142	1232.41719	0.481045
4	0.002108	249.874014	0.841795	0.063714	221.887537	1438.93329	0.658443

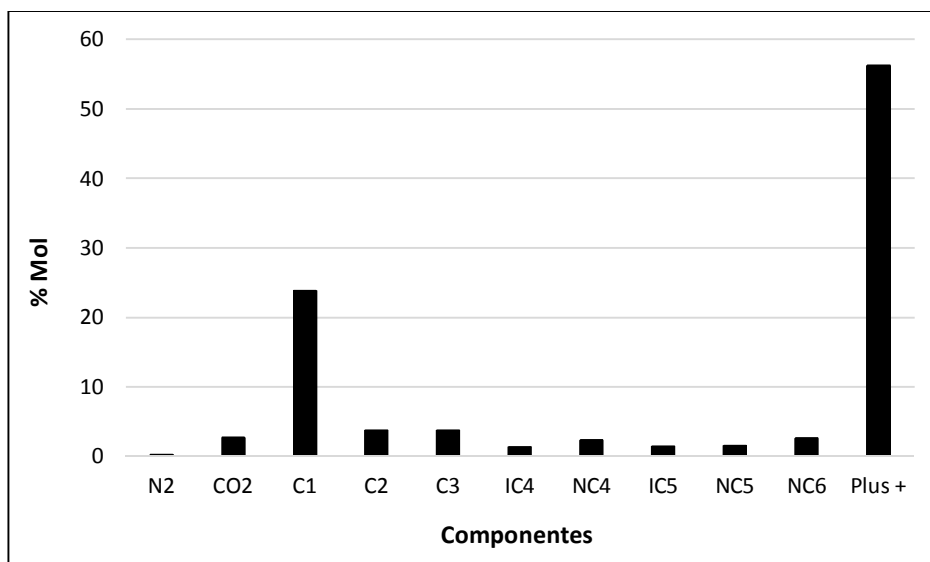
## Anexo D: Simulación de Fluidos de Yacimientos Colombianos.

✓ **Fluido Bloque Canaguaro en la Cuenca de los Llanos.**

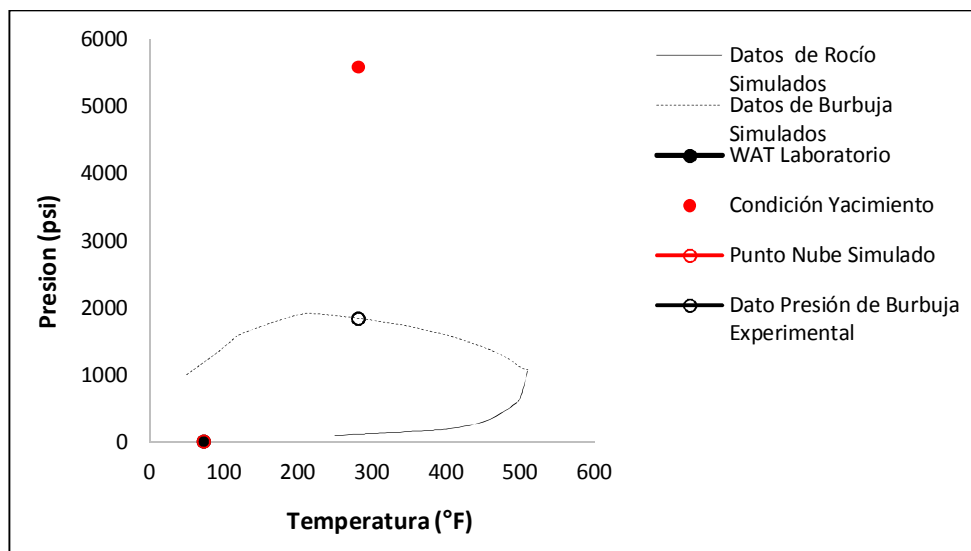
En la Figura D-1B se presenta la envolvente de parafinas para un fluido de un pozo Colombiano correspondiente al bloque Canaguaro en la cuenca de los Llanos. Las condiciones de presión y temperatura de yacimiento corresponden a 5588 psig y 281 °F, con un contenido de agua de 0.8 (Wt%), un contenido de asfaltenos de 6.40 (Wt%), un contenido de parafinas de 3.40 (Wt%), con un punto de fluidez reportado de laboratorio de 13 °F y una temperatura de aparición de parafinas correspondiente a 72 °F.

El modelo se calibra con base en la presión de saturación del fluido a 281 °F y 1824 psi. En la Figura D-1B, se puede observar que la temperatura de precipitación de las parafinas no presenta una variación muy significativa con la presión. Para presiones superiores de 50 psi no se observa contenido parafínicos por fuera de solvencia. Además si se compara con las condiciones de daño por parafinas dentro del yacimiento se alejan de la región de posibles daños por parafinas simulado. El punto nube por pruebas experimentales se reporta a 72 °F, el valor simulado se estima en 72.33 °F. Sin embargo se resalta la importancia de tener caracterizada la fracción pesada del fluido en el mayor intervalo posible, para una mejor representación del proceso de precipitación.

**Figura D-1A:** Composición Fluido Bloque Canaguaro Cuenca de los Llanos.



**Figura D-1B:** Simulación Termodinámica de Fases y Validación Envolvente de Parafinas Fluido Bloque Canaguaro Cuenca de los Llanos.



✓ **Fluido del Campo Colorado 25.**

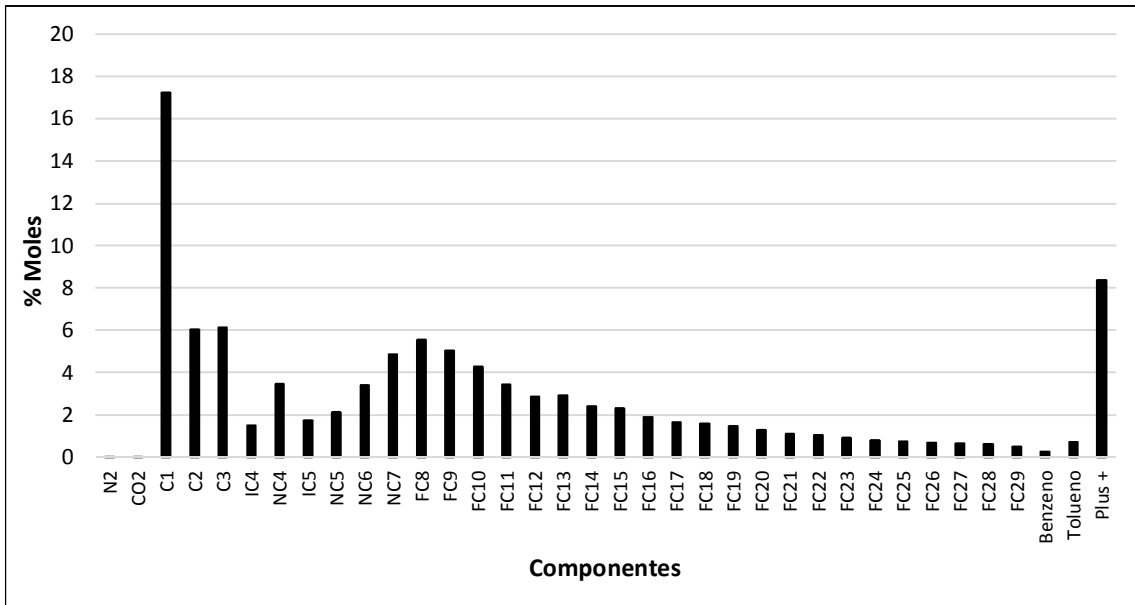
En la Figura D-2B, se presenta el estudio de un crudo del campo Colorado 25. El punto de burbuja se estima a 630 psi con 104 °F, la densidad del aceite vivo se estima en 0.7876, con un GOR de 240  $\frac{scf}{stb}$ , el peso de la fracción pesada en  $C_{30}^+$  equivale a 580  $\frac{gr}{mol}$ , la gravedad específica del gas se estima a 1.0170  $\frac{gr}{cc}$ , con un factor volumétrico al aceite de 1.130  $\frac{Bl Res}{STB}$ .

Para este fluido los hidrocarburos livianos representan el 34.45%, entre estos  $CO_2, N_2$  y los componentes desde  $C_1$  hasta  $C_4$  en % Mol. Los hidrocarburos intermedios el 42.07% que incluyen los componentes desde  $C_5$  hasta  $C_{15}$  con el benceno y tolueno. Los hidrocarburos pesados el 23.48 %. El punto de nube para el fluido se estima por medio de la simulación en 97.33 °F, y por el método experimental de viscosimetría alrededor de 95.07 °F.

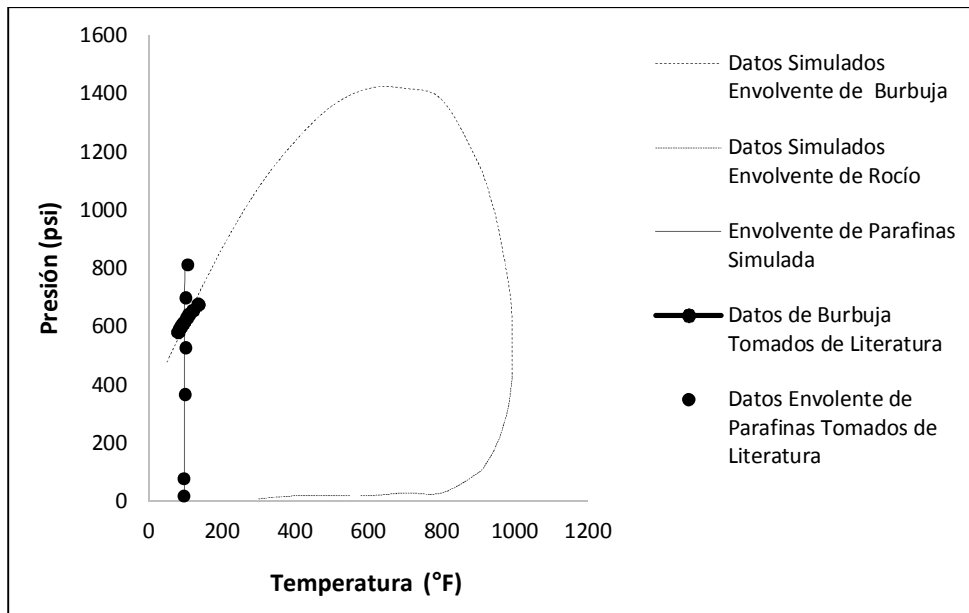
Los datos que se presentan describen el equilibrio líquido vapor con la envolvente de rocío y de burbuja. De manera adicional se valida los puntos de burbuja con los datos presentados en la Figura 33 de la tesis "determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado". En la Figura D-2B se muestra también el estimativo del modelo comparado con los datos de la envolvente de parafinas.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

**Figura D-2A:** Composición Fluido Campo Colorado 25.

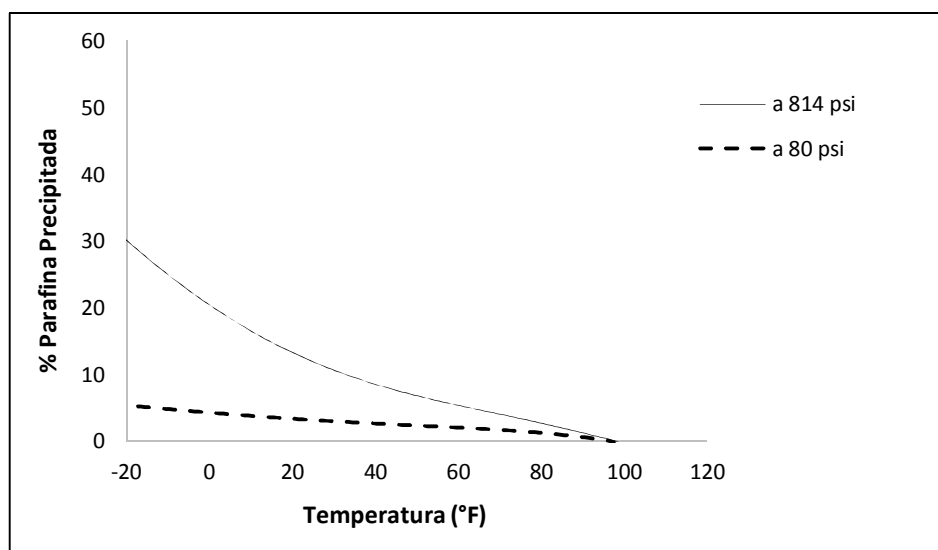


**Figura D-2B:** Simulación Termodinámica de Fases y Validación Envoltante de Parafinas Campo Colorado.



En la Figura D-3 se presenta el estudio de un crudo del campo Colorado 25, y la variación de la cantidad de parafinas precipitadas en función de la presión. Para este tipo de fluido un incremento en la presión puede generar un incremento en la cantidad de parafinas que se precipita, dicho resultado se puede asociar con el comportamiento de la envolvente más a la derecha en el diagrama de fases.

**Figura D-3:** Simulación Termodinámica del Comportamiento de las Parafinas Precipitadas en Función de la Presión para el Campo Colorado 25.

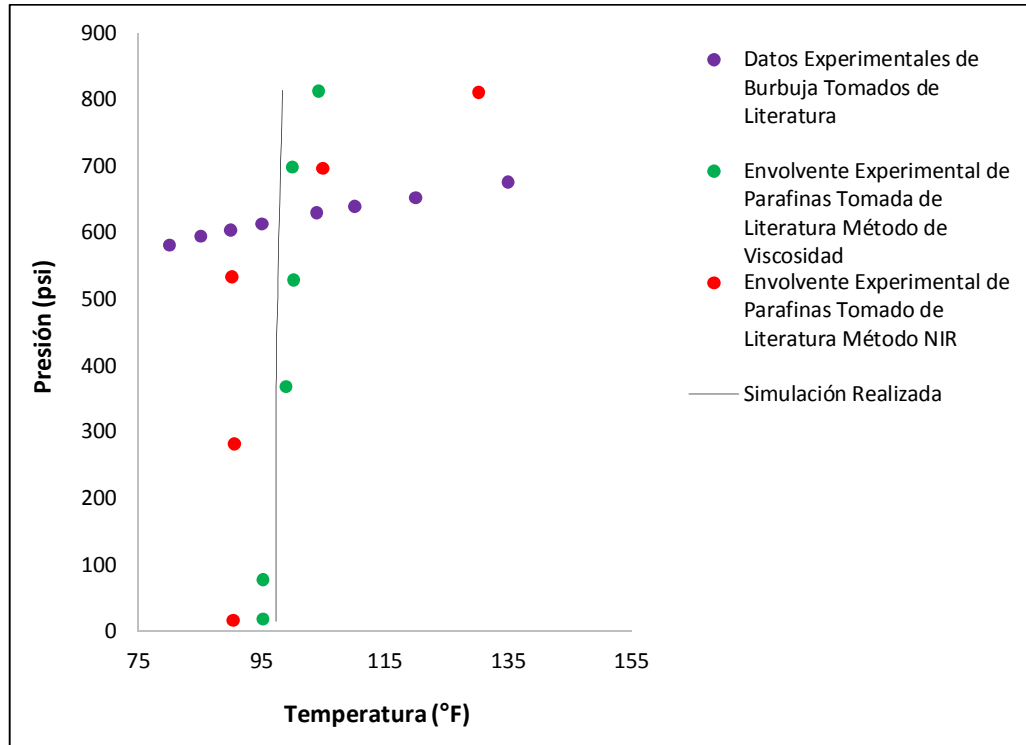


En la Figura D-4 se presenta una comparación del modelo desarrollado en el presente trabajo y los datos reportados para el fluido del Campo Colorado-25 en distintas fuentes. Los datos comparativos incluyen dos métodos experimentales para la determinación de la precipitación de parafinas. El primer método por medio de viscosimetría, y el segundo método por la técnica NIR.

Se resalta que la envolvente de parafinas depende de los modelos que se tenga en cuenta y de la manera como resuelven el equilibrio termodinámico. Dependiendo del modelo se puede aproximar de una mejor manera a ciertos tipos de fluidos y a otros no. Sin embargo se resalta un buen estimativo encontrado por el modelo simulado y los datos experimentales.

## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

Figura D-4: Comparación Métodos Experimentales y Simulado para el Fluido del Campo Colorado 25.

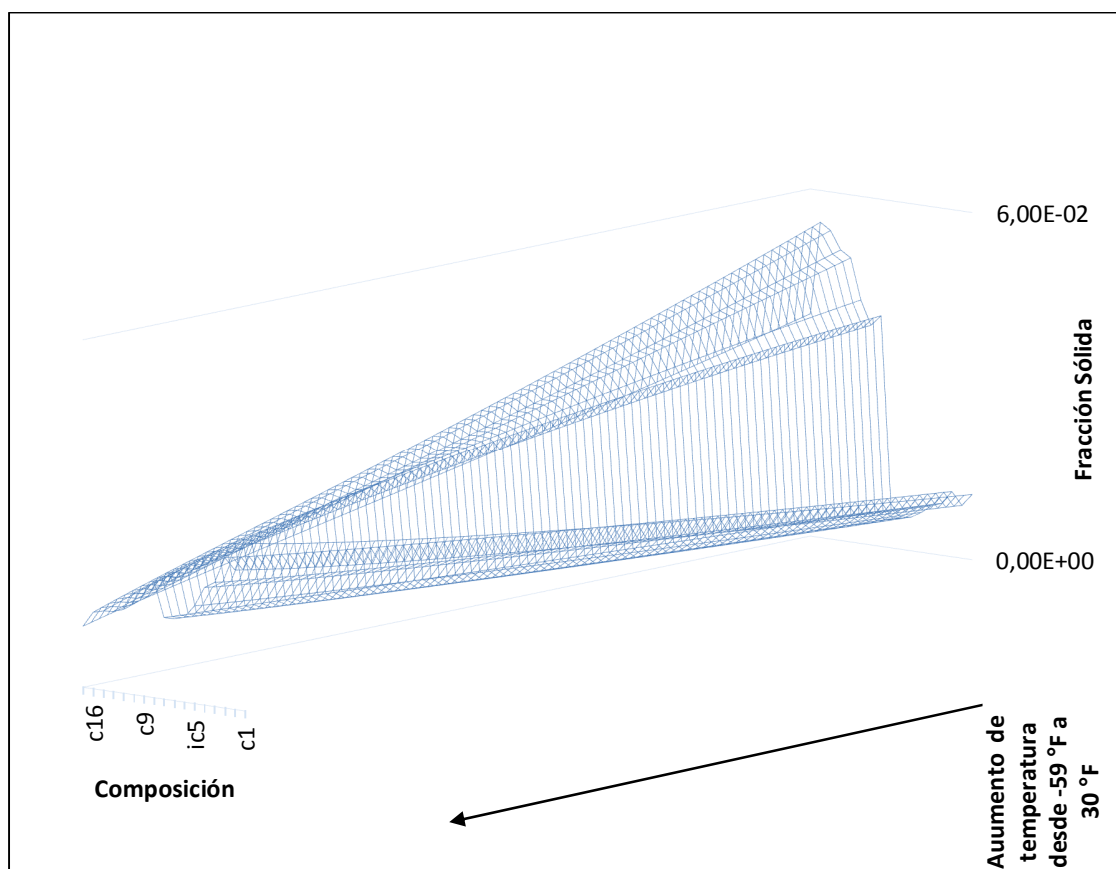




## Anexo E: Simulación de Compuestos Parafínicos.

En la Figura 4-15 se presenta la envolvente de parafinas para el fluido Colombiano A de Casanare. Se puede observar que la temperatura de precipitación de las parafinas varía a medida que la presión cambia. En general para este fluido la precipitación de las parafinas inicia a una temperatura mayor a bajas presiones que a altas presiones, teniendo el punto más bajo en la presión de burbuja. A continuación se analiza de manera conjunta la variación de la fracción sólida de los diversos componentes con la temperatura y la presión para el caso específico del fluido que se describe en la envolvente de precipitación de la Figura 4-15.

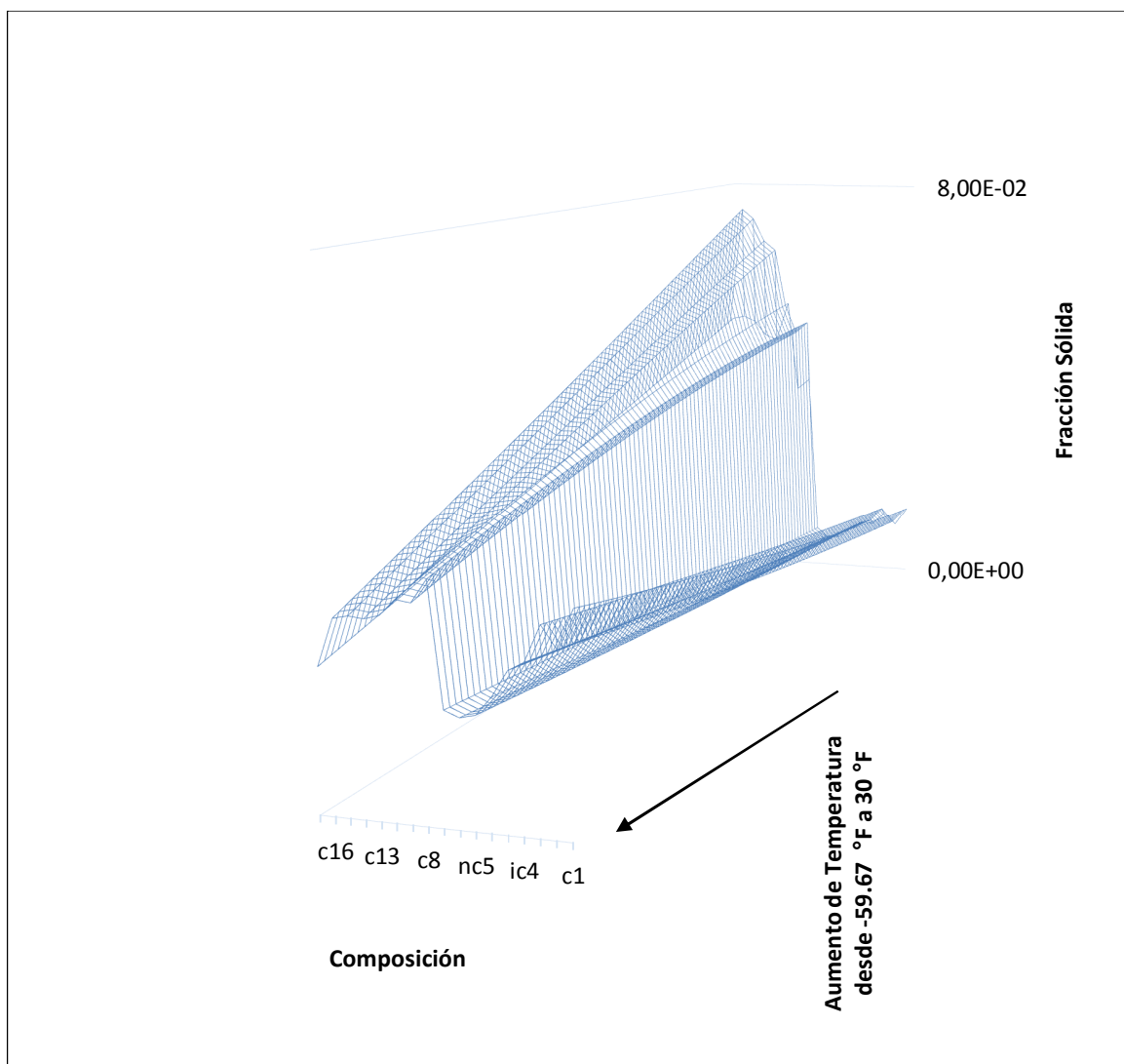
**Figura E-1:** Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a 300 psi.



## Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento

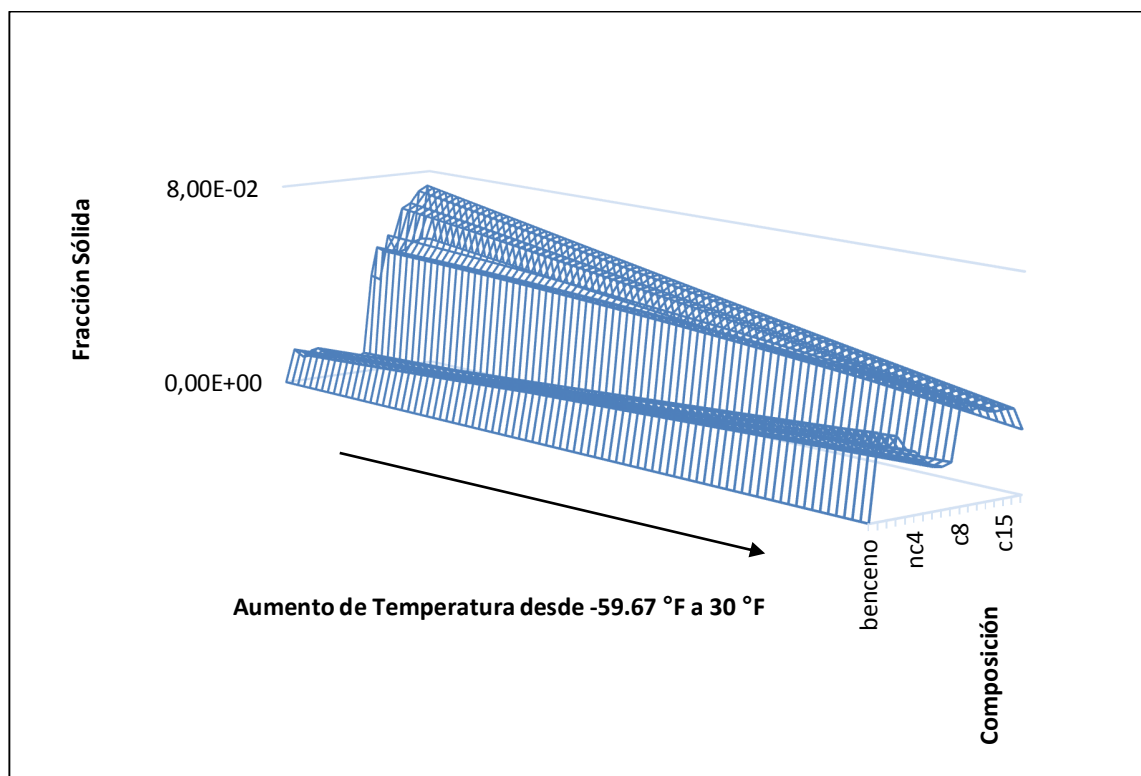
La Figura E-1 estima el comportamiento de las parafinas con la temperatura y la composición cuando varía la temperatura desde  $-59.67$  hasta  $30$  ° F y evaluado a  $300$  psi. Se observa a bajas temperaturas una mayor participación de los carbonos pesados desde el  $C_8$  hasta el  $C_{17}$  dentro de la formación del precipitado parafínico. Sin embargo a altas temperaturas la solvencia de dichos componentes retorna y se ve menor cantidad de participación de dichos compuestos que a bajas temperaturas. También se puede observar que las fracciones livianas por debajo del  $C_8$  a bajas temperaturas casi no participan en la fracción sólida, pero con incrementos en la temperatura pueden aportar dentro del equilibrio termodinámico.

**Figura E-2A:** Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a  $14.7$  psi.



En la Figura E-2A, se estudia el comportamiento de la fracción sólida en cada uno de los componentes de la mezcla con cambios en la temperatura desde  $-59.67$  hasta  $30$  °F a  $14.7$  psi. El comportamiento se asemeja al estudiado a  $300$  psi, sin embargo la cantidad de aporte de cada uno de los componentes a la fracción sólida incrementa. Este fenómeno se asocia con una mayor temperatura de cristalización de las parafinas a  $14.7$  psi como se muestra en la Figura 4-15.

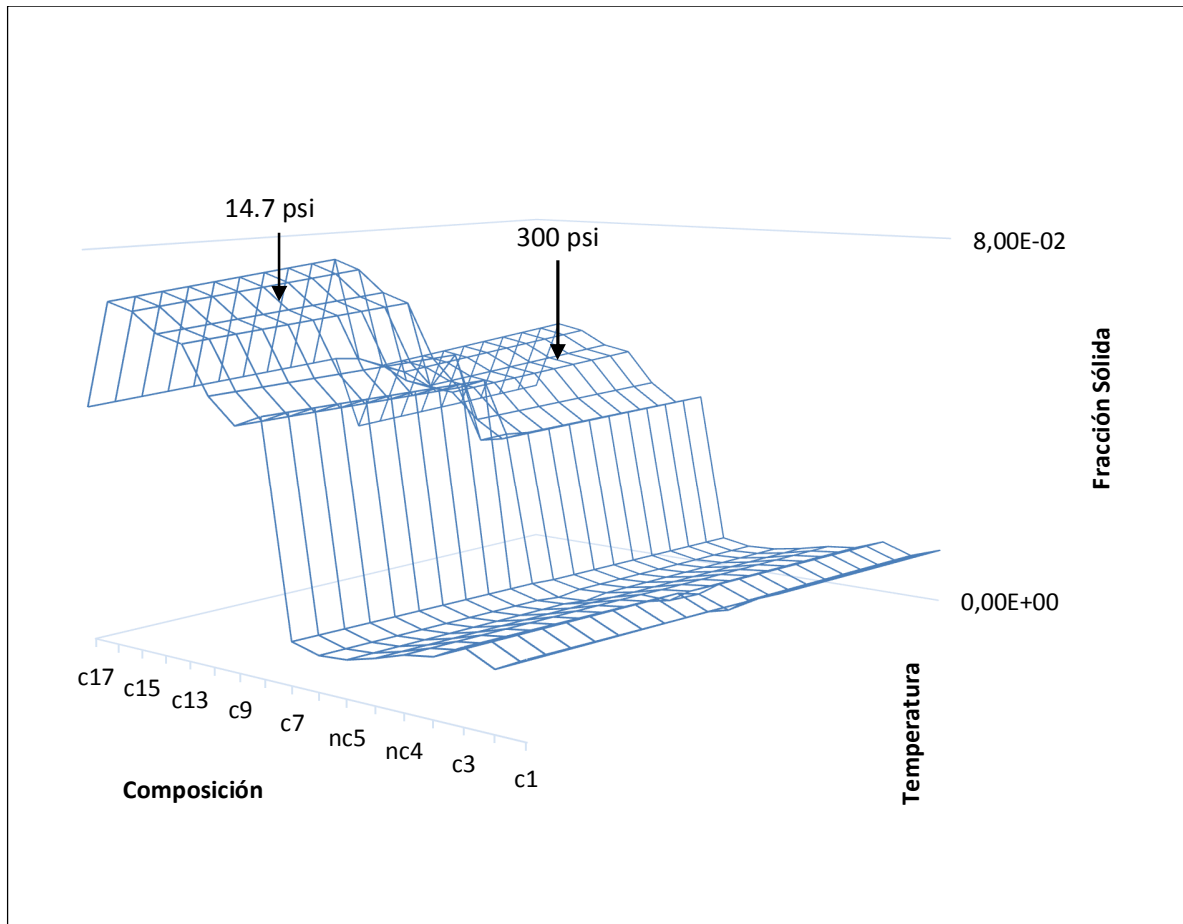
**Figura E-2B:** Comportamiento de las Parafinas con Temperatura y Composición a  $14.7$  psi.



En la Figura E-2B se estudia el aporte del benceno dentro de la fracción sólida. Sin embargo con el cambio de temperatura desde  $-59.67$  hasta  $30$  °F a  $14.7$  psi no se observa un cambio aparente o aporte a la formación de sólidos.

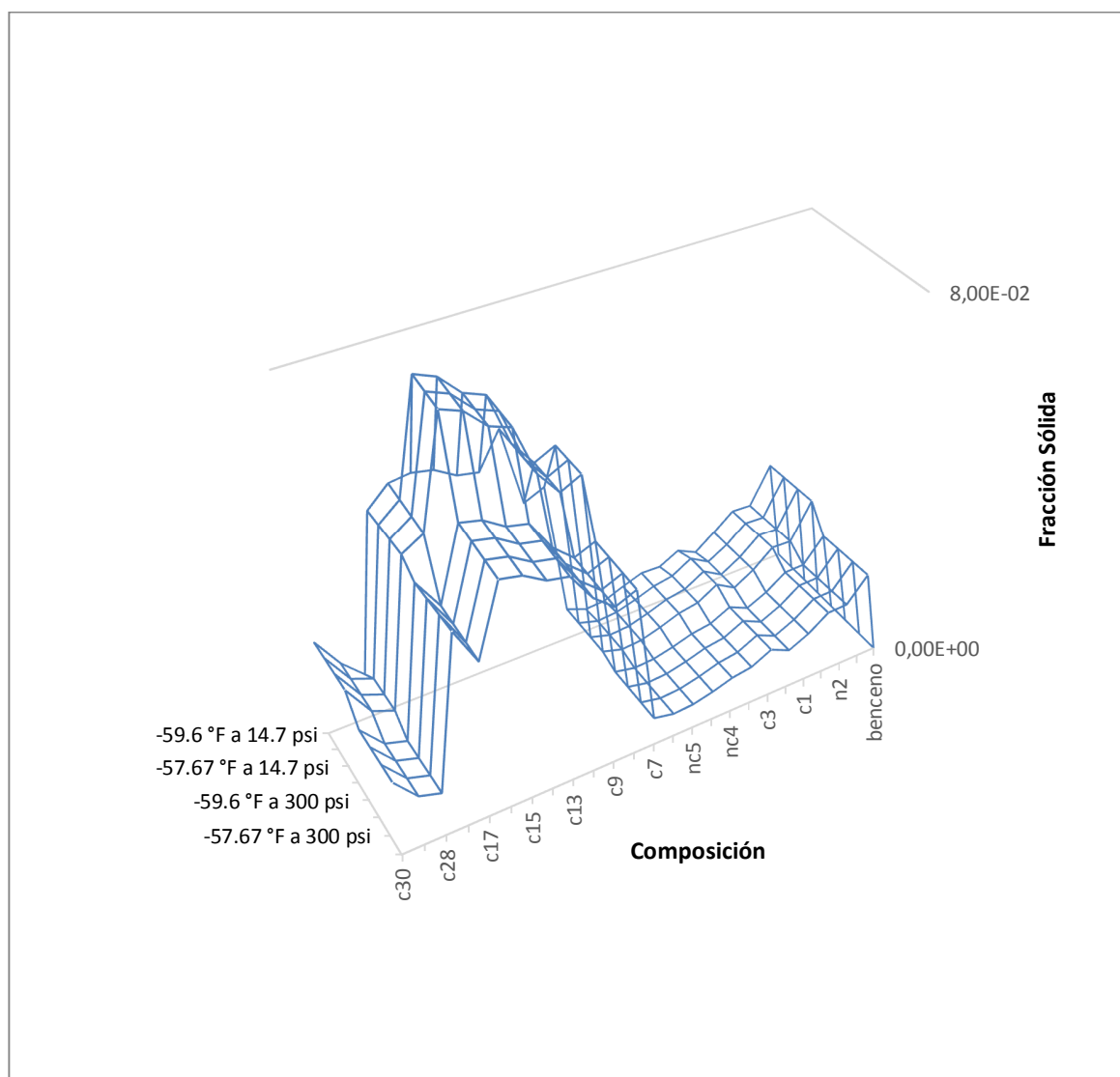
La Figura E-3 compara la fracción sólida para cada uno de los componentes de la mezcla presentado en las Figuras E-2A y E1, a diferentes presiones. La Figura de la derecha presenta menor aporte por componente y se asocia a  $300$  psi, mientras que la Figura de la izquierda se asocia a una presión de  $14.7$  psi.

**Figura E-3:** Comparación entre el Comportamiento de la Parafina a 14.7 y 300 psi.



En la Figura E-4 se observa que a mayor presión menor cantidad de participación de los carbonos de alto peso en el precipitado parafínico. Valor coherente con la envolvente presentada en la Figura 4-15, antes que el fluido alcance la presión de burbuja.

**Figura E-4:** Comportamiento de la Parafina en Función de la Presión, Temperatura y Composición.



Por último se destaca que aunque en la literatura se ha estudiado el comportamiento de las parafinas para livianos parafínicos y condensados, se recalca la importancia de entender que el aumento o disminución de la masa precipitada al igual que el comportamiento de la fracción sólida de cada uno de los componentes dentro de la mezcla depende de la composición del fluido. También se debe mencionar la existencia de algunos comportamientos especiales como el que sufren los fluidos con efectos retrógrados, donde también se verá un efecto retrógrado con las parafinas.

## Bibliografía.

- [1] Mansoori GA. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* 2009;2(2):141-167.
- [2] Barker KM, Newberry ME, Yin YR. Paraffin Solvation in the Oilfield. In: SPE. International Symposium on Oilfield Chemistry, 2001 February 13-16, Houston, Texas. 2001:1-9. DOI:10.2118/64995-MS.
- [3] Pedersen KS, Skovborg P. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling. *Energy & Fuels.* 1991;5(6):924-932.
- [4] Lira-Galeana C, Firoozabadi A, Prausnitz JM. Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. *AIChE Journal.* 1996;42(1):239-248.
- [5] Coutinho J. Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid-Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37:4870-4875.
- [6] Vafaie-Sefti M, Mousavi-Dehghani SA, Mohammad-Zadeh M. Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective method. *Fluid Phase Equilib.* 2000;173(1):65–80..
- [7] Elsharkawy AM, Al-sahhaf TA, Fahim MA. Wax deposition from Middle East crudes. *Fuel.* 2000;79(9):1047–1055.
- [8] Zuo JY, Zhang DD. An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids. *Chemical Engineering Science.* 2001;56(24):6941–6947.
- [9] Chen W, Zhao Z. Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oils. *Chinese J. Chem. Eng.* 2006;14(5):685-689.
- [10] Esmaeilzadeh F, Kaljahi JF, Ghanaei E. Investigation of different activity coefficient models in thermodynamic modeling of wax precipitation. *Fluid Phase Equilibria.* 2006;248(1):7–18.
- [11] Dalirsefat R, Feyzi F. A thermodynamic model for wax deposition phenomena. *Fuel.* 2007;86(10):1402–1408.
- [12] Solaimany AR, Dabir B, Islam MR. A Multi-Solid Phase Thermodynamic Model for Predicting Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. *Energy Sources.* 2005;27(1-2):173–184.

- [13] Ariza E, Calvete G, Zapata J. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo en el Campo Colorado. (Tesis maestría). Bucaramanga. Colombia: Escuela de ingeniería de petróleos, Universidad industrial del Santander; 2008.
- [14] Escobar JC, Barrios W, Santoyo G. Multi-solid model modified to predict paraffin precipitation in petroleum fluids at high temperatures and pressures. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2009;3(5):35-52.
- [15] Tabatabaei-Nejad SA, Khodapanah E. An investigation on the sensitivity analysis of the parameters of proposed wax precipitation model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2009;68(1-2):89-98.
- [16] Tabatabaei-Nejad SA, Khodapanah E. Application of Gaussian quadrature method to characterize heavy ends of hydrocarbon fluids for modeling wax precipitation. *Applied Mathematical Modelling*. 2011;35(1):109–122.
- [17] Oyekunle L, Adeyanju O. Thermodynamic Prediction of Paraffin Wax Precipitation in Crude Oil Pipelines. *Petroleum Science and Technology*. 2011;29(2):208-217.
- [18] Derakhshan T, Shariati A. Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012;98-99:1-10.
- [19] Ghanaei E, Esmailzadeh F, Fathikalajahi J. Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC. *Fuel*. 2012;99:235–244.
- [20] Kasumu AS, Arumugam S, Mehrotra AK. Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures. *Fuel*. 2013;103:1144–1147.
- [21] Rahimpour MR, Davoudi M, Jokar SM, Khoramdel I, Shariati A, Dehnavi MR. Wax formation assessment of condensate in South Pars gas processing plant sea pipeline (a case study). *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2013;10:25-40.
- [22] Wang W, Wu K, Duan J, Wang P, Gong J. Thermodynamics Prediction of Wax Precipitation in Black Oil Using Regular Solution Model and Plus Fraction Characterization. *Adv. Mech. Eng.* 2013;5:1-8.
- [23] Hoteit H, Banki R, Firoozabadi A. Wax Deposition and Aging in Flowlines from Irreversible Thermodynamics. *Energy & Fuels*. 2008;22(4):2693–2706.
- [24] Edmonds B, Moorwood T, Szczepanski R, Zhang X. Simulating Wax Deposition in Pipelines for Flow Assurance. *Energy & Fuels*. 2008;22(2):729–741.
- [25] Kandal K. Modeling wax thickness in single-phase turbulent flow (master thesis). Trondheim, Scandinavia: Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. Norwegian University of Science and Technology (NTNU); 2012.

- [26] Jalalnezhad MJ, Kamali V. Development of an intelligent model for wax deposition in oil pipeline. *J Petrol Explor Prod Technol.* 2015: 1-5.
- [27] Weispfennig K. Advancements in Paraffin Testing Methodology. In: SPE. 2001 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2001 February 13–16. Houston, Texas, 2001:1-6. DOI:10.2118/64997-MS.
- [28] Fasano A, Fusi L, Corraera S. Mathematical Models for Waxy Crude Oils. *Meccanica.* 2004;39(5):441-482.
- [29] Fusi L. On the stationary flow of a waxy crude oil with deposition mechanisms. *Nonlinear Analysis.* 2003;53:507–526.
- [30] Sánchez J. Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica. (Tesis doctoral). Madrid. España: Facultad de ciencias químicas. Universidad Complutense de Madrid; 2003.
- [31] Banki R, Hoteit H, Firoozabadi A. Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy–porosity approach and irreversible thermodynamics. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2008;51(13-14):3387-3398.
- [32] Carnahan N. Paraffin Deposition in Petroleum Production. *Journal of Petroleum Technology.* 1989;40(10):1024-1106.
- [33] Lira-Galeana C, Hammami A. Wax Precipitation from petroleum fluids: a review. In: Yen TF, Chilingarian GV. *Asphaltenes and Asphalts, 2 Developments in Petroleum Science, 40 B.* 1 edition. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2000. Chapter 21;557-608.
- [34] Hunt EB. Laboratory Study of Paraffin Deposition. *Journal of Petroleum Technology* 1962;14(11):1259-1269.
- [35] Newberry ME, Addison GE, Barker KM. Paraffin Control in the Northern Michigan Niagaran Reef Trend. *SPE Production Engineering.* 1986;1(03),213–220.
- [36] Ring JN, Wattenbarger RA, Keating JF, Peddlbhotla S. Simulation of Paraffin Deposition in Reservoirs. *SPE Production & Facilities* 1994;9(01):36-42.
- [37] dos Santos JC. Removal of Nearbore Formation Damage From Paraffin Is Better Achieved Using Solvents. In: SPE. Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 1997 30 August-3 September. Rio de Janeiro, Brazil. SPE. 1997:1-8. DOI:10.2118/38965-MS.
- [38] Aiyejina A, Chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int. J. Multiph. Flow.* 2011;37(7):671–694.
- [39] Thomas FB, Bennion DB. Development and Evaluation of Paraffin Technology: Current Status. *Journal of Petroleum Technology.* 1999;51(02):60-61.



- [40] Thomas DC. Selection of Paraffin Control Products and Applications. In: SPE. International Meeting on Petroleum Engineering. 1988 November 1-4. Tianjin, China. 1988:811-819. DOI:10.2118/17626-MS.
- [41] Bordalo SN, Oliveira RC. Experimental Study of Oil / Water Flow With Paraffin Precipitation in Sub sea Pipelines. In: SPE. Annual Technical Conference and Exhibition. 2007 November 11-14. Anaheim, California, U.S.A. 2007:1-8. DOI:10.2118/110810-MS.
- [42] Al-yaari M. Paraffin Wax Deposition : Mitigation & Removal Techniques. In: SPE. Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium. 2011 March 14-16. Dhahran, Saudi Arabia.2011:14-16. DOI:10.2118/155412-MS.
- [43] Bilderback CA, McDougall LA. Complete Paraffin Control in Petroleum Production. Journal of Petroleum Technology. 1969;21(09):1151-1156.
- [44] Barker KM, Waugh KL, Newberry ME. Cost-Effective Treatment Programs for Paraffin Control. In: SPE. Production and Operations Symposium. 2003 March 23-26. Oklahoma City, Oklahoma. 2003:1-6. DOI:10.2118/80903-MS.
- [45] Marques LCC, Pedroso CA, Paixão LCA. New Flow Assurance Solutions to Work Out Hydrate and Paraffin Blockage Problems in Deepwaters. In: OTC. Offshore Technology Conference. 2003 May 5-8. Houston, Texas. 2003:1-7. DOI:10.4043/15190-MS.
- [46] Romeu RK, Khalil CN, Rabinovitz A. Paraffin Precipitation in the Formation in Dom Joao Field, Brazil. In: SPE. Latin America Petroleum Engineering Conference. 1990 October 14-19. Rio de Janeiro, Brazil. 1990:1-6. DOI:10.2118/21108-MS.
- [47] Sutton GL. Aqueous Systems for Paraffin Removal. In: SPE. Symposium on Formation Damage Control. 1976 January 29-30. Houston, Texas. 1976:155-160. DOI:10.2118/5704-MS.
- [48] Marques LCC, Rocha NO, Machado ALC, Neves GBM, Vieira LC, Dittz CH. Study of Paraffin Crystallization Process Under The Influence of Magnetic Fields and Chemicals. In: SPE. Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. 1997 30-August-3 September. Rio de Janeiro, Brazil. 1997:1-8. DOI:10.2118/38990-MS.
- [49] Bishop MD, Woodward DR. Biological Paraffin Control Systems Show Production Increases. In: Addition To Controlling Paraffin. In: PETSOC. Annual Technical Meeting. 1990 June 10-13. Calgary, Alberta. 1990:1-9. DOI:10.2118/90-56.
- [50] Pedersen K, Christensen PL. Petroleum Reservoir. In: Pedersen K, Christensen PL. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. 1 edition. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group; 2007.Chapter 1; 1-11.
- [51] Heidemann RA, Khalil AM. The Calculation of Critical Points. AIChE Journal. 1980;26(5):769-779.

- [52] Taraf R, Behbahani R, Moshfeghian M. Direct Prediction of Cricondentherm and Cricondenbar Coordinates of Natural Gas Mixtures using Cubic Equation of State. *Int. J. Thermophys.* 2008;29(6):1954–1967.
- [53] Mokhatab S. Three-Phase Flash Calculation for Hydrocarbon Systems Containing Water. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2003;37(3):291-294.
- [54] Erickson DD, Niesen VG, Brown TS. Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil. In: *SPE. Annual Technical Conference and Exhibition.* 1993 October 3-6. Houston, Texas. 1993:933-948. DOI:10.2118/26604-MS.
- [55] Cundar CD, Ruiz MA, Cortes F. Modelamiento Escalado del Daño por Precipitación - Depositación de Asfaltenos en un Yacimiento de Petróleo. (Tesis maestría). Medellín. Colombia: Facultad, Escuela de Proceso y Energía. Universidad Nacional de Colombia; 2013.
- [56] Shaojun W, Civan F, Strycker A.R. Simulation of Paraffin and Asphaltene Deposition in Porous Media. In: *SPE. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry.* 1999 February 16-19. Houston, Texas, 1999:1-10. DOI:10.2118/50746-MS.