



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE MISANTLA

RIESGOS DE FORMACIÓN DE CERAS POR PRESENCIA DE CO₂ EN ACEITES DE YACIMIENTO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A

RANDÚ DE JESÚS ABSALON CASTILLO

ASESOR: DR. DAVID REYES GONZÁLEZ

CO-ASESOR: ING. DAVID ARROYO ACOSTA

MISANTLA, VERACRUZ

MARZO 2024



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE MISANTLA
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

FECHA: 05 DE MARZO DEL 2024
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por medio de la presente hago constar que el (la) C:

ABSALON CASTILLO RANDU DE JESUS

Pasante de la carrera de **INGENIERÍA PETROLERA** con no. de Control **192T0746** ha cumplido satisfactoriamente con lo estipulado por el **Manual de Procedimientos para la Obtención del Título Profesional de Licenciatura** bajo la opción **Titulación Integral (TESIS PROFESIONAL)**

Por tal motivo se **AUTORIZA** la impresión del tema titulado:

“RIESGOS DE FORMACIÓN DE CERAS POR PRESENCIA DE CO2 EN ACEITES DE YACIMIENTO”

Dándose un plazo no mayor de un mes de la expedición de la presente a la solicitud del Acto de Recepción para la obtención del Título Profesional.

ATENTAMENTE

LIC. JANETH LÓPEZ CARDEÑA
COORDINADORA DE ESTUDIOS PROFESIONALES



COORDINACIÓN DE
ESTUDIOS PROFESIONALES

Archivo.

AGRADECIMIENTOS

Le doy mi más profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. David Reyes González por su gran apoyo y guía durante el desarrollo de este trabajo y mi formación, así como también a la academia de ingeniería petrolera por brindarme los conocimientos que durante estos años me fueron de gran ayuda para seguir con mi desarrollo profesional, quiero darle mis agradecimientos al Dr. Carlos Lira-Galeana por sus aportaciones y desarrollos previos que fueron pieza fundamental la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A todas las que creyeron en mí y me apoyaron durante todo mi desarrollo profesional. Con cariño y respeto.

A mis amigos que me acompañaron durante todo este camino.

A mi madre Flora Aide Castillo Domínguez que estuvo conmigo desde el inicio y que me ha brindado toda su confianza y apoyo incondicional. Su dedicación y sacrificio han sido fundamentales para alcanzar este logro.

A mi abuelo Filemon Castillo Montero que ya no está físicamente a mi lado, su sabiduría y ejemplo siempre estarán en mi mente y en mi corazón. Con mucho cariño hasta el cielo.

“Si he logrado ver más lejos ha sido porque he subido a hombros de gigantes”

-Issac Newton

RESUMEN

El siguiente trabajo es un estudio en el que se determinó el comportamiento de 3 aceites parafínicos provenientes de china al encontrarse en presencia de CO_2 , donde se hizo una revisión de los factores que generan la precipitación de cera y algunas de sus consecuencias que esta ocasiona, como también una recapitulación de los estudios previos sobre la naturaleza y el comportamiento de la cera en el aceite, estudios experimentales sobre el efecto del CO_2 , y los modelos termodinámicos para determinar la precipitación de cera. Durante el desarrollo se utilizó un modelo termodinámico basado en el principio de igualdad de fugacidades para las fases sólidas y la aplicación de la ecuación de estado propuesta por Peng-Robinson para calcular las propiedades líquidas y gaseosas del aceite, con el fin de determinar qué efecto tiene la presencia de CO_2 en la cera. Tras la elaboración de este trabajo se concluye que el aumento CO_2 genera una disminución en la precipitación de cera dentro del aceite.

ABSTRACT

The following work is a study that determines the behavior of 3 paraffinic oils from China in the presence of CO_2 , where a review of the factors that generate wax precipitation and some of its consequences is made, as well as a recapitulation of previous studies on the nature and behavior of wax in the oil, experimental studies on the effect of CO_2 , and thermodynamic models to determine wax precipitation. During the development, a thermodynamic model based on the principle of equal fugacities for solid phases and the application of the equation of state proposed by Peng-Robinson is used to calculate the liquid and gaseous properties of the oil, in order to determine what effect the presence of CO_2 has on the wax. After the elaboration of this work it is concluded that the increase of CO_2 generates a decrease in the wax precipitation inside the oil.

INTRODUCCIÓN

La precipitación de cera es un fenómeno común que se produce en aceites de composición parafínica donde el principal factor de su aparición es la disminución de la temperatura, lo que propicia problemas en el transporte del aceite a través de las tuberías que sufren este efecto, por lo anterior se hace esta investigación para determinar el efecto de la cera cuando se encuentra en presencia de dióxido de carbono. Partiendo del capítulo 1 se aborda la problemática que comúnmente ocurre en la industria petrolera dando un pequeño panorama, se muestra la justificación de este trabajo y el por qué se debe realizar, se dan a exponer los objetivos que se quieren lograr durante el desarrollo de esta investigación, como también se expresa la hipótesis de lo que se espera determinar tras el desarrollo de este trabajo y por último se determina la metodología a seguir al igual que se demarcan los alcances y limitaciones se tienen considerados. Durante el capítulo 2 se profundiza en el marco teórico abordando los conceptos fundamentales como los hidrocarburos, la naturaleza de la cera y las consecuencias de su precipitación tuberías, los factores que la precipitan, como detectar la cera precipitada en pozos y la naturaleza del CO_2 y su miscibilidad en aceites, para concluir este capítulo se abordan los principales modelos termodinámicos para la precipitación de cera, en el estado del arte se recapitulan los estudios previos sobre la naturaleza y comportamiento de la cera, como también el surgimiento de los primeros modelos termodinámicos para determinar su aparición y las modificaciones posteriores que estos han tenido, se hace una mención de los estudios experimentales donde se ha involucrado la presencia del CO_2 en aceites parafínicos. En el capítulo 3 durante el desarrollo se hace mención de los efectos de la cera en el aceite y posteriormente se muestra la selección del modelo termodinámico con el que se realiza el estudio del efecto producido por el CO_2 , posteriormente se presentan las composiciones de los aceites parafínicos seleccionados. Por último, el capítulo 4 muestra la discusión de los resultados obtenidos y las conclusiones a la que se llegó después de desarrollar este trabajo.

Contenido

CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROYECTO	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
1.4 Hipótesis.....	4
1.5 Metodología.....	4
1.6 Alcances y limitaciones	5
1.6.1 Alcances	5
1.6.2 Limitaciones	5
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	6
2.1 Marco teórico	6
2.1.1 Hidrocarburo	6
2.1.2 Ceras	7
2.1.3 Factores que precipitan ceras.....	7
2.1.4 Detección de ceras.....	9
2.1.5 Dióxido de carbono.....	9
2.1.6 Modelos de precipitación de ceras.....	13
2.2 Estado del arte	27
CAPITULO 3. DESARROLLO	44
3.1 Estudio de los efectos de las ceras en el aceite	44
3.2 Selección de modelo termodinámico.....	46
3.3 Selección de datos	48

CAPITULO 4. RESULTADOS	50
4.1 Discusión de resultados	50
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60

Índice de figuras

Figura 2.1. Clasificación de los Hidrocarburos	6
Figura 2.2. Solubilidad del aceite en presencia de	10
Figura 2.3. Cambio de densidad en presencia de	11
Figura 2.4. Gasto de aceite en pozos inyectados con.....	12
Figura 2.5. Enfoque multifase sólida (Lira-Galeana et al., 1996).....	14
Figura 2.6. Enfoque de una solución sólida (Lira-Galeana et al., 1996).....	14
Figura 2.7. Relación de equilibrio de parafinas	28
Figura 2.8. Efectos de la temperatura en la fase solido-liquido-gaseoso	30
Figura 2.9. Resultados de 4 muestras de aceite de los modelos de Won y Hensel.	31
Figura 2.10. Resultados del modelo de Pedersen et al.,1991 vs datos experimentales.	32
Figura 2.11. Predicción de fases solidas respecto a la temperatura.	34
(Lira-Galeana et al.1996).	34
Figura 2.12. Comparación de resultados del modelo de Lira-Galeana y el propuesto por Dalirsefat & Feyzi. (Dalirsefat & Feyzi, 2006).....	36
Figura 2.13. Resultados de porcentaje de cera precipitada	37
Figura 2.14. Comparación de porcentaje de cera. (Bagherinia et al., 2016)	38

Figura 2.15. Comparación de porcentaje de ceras enfoque multisólido vs sólida solución	40
Figura 2.16. Efectos de CO ₂ a diferentes presiones.....	43
Figura 3.1. Línea de flujo con presencia de cera.....	44
Figura 3.2. Condición de depositación	45
Figura 4.1. Comportamiento de la curva. (Whitson et al.,2000)	52
Figura 4.2. Efecto del CO ₂ en el aceite Xinli.	53
Figura 4.3. Efecto del CO ₂ en el aceite Xinmin.....	53
Figura 4.4. Efecto del CO ₂ en el aceite MuH.	54
Figura 4.5. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite Xinli. ..	55
Figura 4.6. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite Xinmin.	55
Figura 4.7. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite MuH. .	56
Figura 4.8. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite Xinli.....	57
Figura 4.9. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite Xinmin.....	57
Figura 4.10. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite MuH.....	58

Índice de tablas

Tabla 2.1. Parámetros de solubilidad (Won.1986).	18
Tabla 2.2. Resultados obtenidos de los puntos WAT en comparación de los datos experimentales.	34
Tabla. 2.3. Resultados de puntos WAT solida solución. (Modificado de Bagherinia et al., 2016)	39
Tabla 2.4. Puntos WAT enfoque multifase sólida. (Modificado de Assareh & Feyzi, 2019)	41

Tabla 3.1 Composición de yacimiento Xinli	49
Tabla 4.1 Expansión de las fracciones pesadas	50

CAPITULO 1. GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.1 Planteamiento del problema

Dentro del área de producción existen diferentes tipos de problemas asociados a la deposición de sólidos orgánicos; uno de los más comunes es la precipitación de ceras o cristales de parafinas, los cuales se depositan alrededor de la tubería de producción generando una reducción en el área transversal de flujo, lo que provoca una caída de la producción de hidrocarburos hasta el punto de cerrar el pozo y a esto se le puede añadir daños a equipos provocados por la presencia de la cera.

La causa principal de la precipitación de las ceras se da debido a cambios de temperatura, los cuales se dan comúnmente en la tubería de producción cuando llegan a un punto en el que la temperatura baja hasta llegar a niveles por debajo de la temperatura de nube, en ese punto es cuando se empiezan a precipitar los primeros cristales de parafina. Los hidrocarburos más susceptibles a la precipitación de parafinas son aquellos los cuales poseen cadenas de C16 hasta C60+ e incluso mayores, lo que produce que estos hidrocarburos sean más densos y pesados.

Hoy en día muchos de los pozos petroleros generan hidrocarburos pesados y se encuentran en la etapa de su vida productiva en la cual pierden presión, por esa razón necesitan ser asistidos por un método de levantamiento artificial, uno de estos métodos es el bombeo por inyección neumática, el cual consta de inyectar cierta cantidad de gas dentro del pozo para poder compensar el decaimiento de presión. El gas inyectado se mezcla en la tubería de producción con los fluidos del yacimiento, siendo el gas más ligero, reduce la densidad del fluido y posteriormente el peso de la columna de fluidos en el pozo. La disminución de la densidad produce una presión diferencial entre el fondo del pozo y el intervalo productor, permitiendo fluir a los fluidos hasta la superficie (Ortiz, 2019, p.28).

Este gas inyectado se mezcla con el hidrocarburo y debido a su inyección se genera una modificación en las propiedades del hidrocarburo y un aumento de presión en el fondo del pozo para así poder generar un aumento de producción

Con base en lo anterior, surge la inquietud de investigar cuales son los efectos que produce la inyección de un gas en el pozo en la precipitación de las ceras.

1.2 Justificación

El presente trabajo es una investigación enfocada en la termodinámica de la formación de las ceras en un aceite, que es realizado para conocer cuáles son los efectos que produce el CO_2 . Analizando los efectos del dióxido de carbono en un aceite de yacimiento se puede establecer el comportamiento de la formación de ceras, lo que es muy relevante ya que gracias a los resultados de los análisis se pueden determinar estrategias para evitar su formación, esto debido a que su presencia es muy perjudicial en la producción de un pozo puesto que su acumulación en la tubería de producción genera una reducción en el tamaño de la tubería lo que representa caída en la producción y en algunos casos el cierre parcial del pozo dado a la realización de trabajos de limpieza, reparación o mantenimiento debido a daños a equipos técnicos generados por el mismo fenómeno de precipitación de ceras. Un ejemplo sobre la precipitación de ceras fue reportado en el estado de Veracruz dentro de la República Mexicana, en el campo Lacamango donde el pozo Lacamango No.107, presentaba problemas de depositación de parafinas que eran muy severos ya que para mantener el gasto óptimo de producción del pozo era necesario estar interviniéndolo 3 a 4 veces al mes con unidades de aceite caliente, dicha unidad tiene como objetivo el de deshacer la parafina formada en la tubería de producción del pozo a base de inyección de aceite caliente a presión y lograr así que el pozo siga produciendo a su gasto de aceite programado, el segundo pozo es el Lacamango No.21, que presentaba problemas moderados de depositación de parafina, lo que propicia que las intervenciones con la unidad de aceite caliente tuvieran que ser de 1 a 2 veces por mes (Dorantes López, 2010). Casos como el anterior generan grandes pérdidas monetarias a la hora de aplicar métodos que impliquen la desintegración de estas obstrucciones en la tubería, o en algunos casos más críticos el tener que sacar toda la tubería para tener que hacer una limpieza desde la superficie, lo que se ve reflejado en tiempo perdido que conlleva el proceso de extracción.

Existen muchos campos mexicanos que cuentan con pozos que están asistidos por inyección de gas como un sistema de recuperación mejorada, esto debido efectos producidos por la pérdida de presión en el yacimiento y/o producción de hidrocarburos pesados, uno de estos gases que es el CO_2 que ha demostrado resultados muy favorables durante su aplicación, un claro ejemplo de la aplicación del CO_2 fue en el campo artesa durante el periodo del 2000 al 2005 se realizó la inyección en diferentes pozos, donde se notó una mejora en el recobro del hidrocarburo durante dicho periodo de aplicación de este gas, esto conforme lo reportado por A. León García et al. (2015) . Por dicha razón este trabajo está realizado para aclarar la incertidumbre de los efectos que se producen en la precipitación de ceras cuando se está inyectando CO_2 en el aceite, y así se pueda aplicar en pozos que cumplan con las características requeridas que se presentan a lo largo de la investigación y con esto sean ayudados con la predicción de la formación de ceras.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Determinar cuáles son los efectos provocados en la precipitación de ceras bajo la presencia de CO_2 en aceites de yacimiento.

1.3.2 Objetivos específicos

- Estudiar los efectos de las ceras en el aceite.
- Buscar un modelo termodinámico que permita determinar la precipitación de ceras y sus porcentajes.
- Analizar los puntos de formación de las ceras mediante un modelo termodinámico.

- Evaluar los puntos de precipitación y el porcentaje de ceras en un aceite de yacimiento sometido a un proceso de incremento de CO_2 , mediante un modelo termodinámico.

1.4 Hipótesis

A partir de la aplicación de un modelo termodinámico de precipitación de parafinas, es posible observar un cambio en el comportamiento de su precipitación en un aceite de yacimiento, debido a la presencia de CO_2 en el aceite.

1.5 Metodología

Estudio de los efectos de las ceras en el aceite.

En esta etapa se realizó una investigación documental sobre los efectos de las ceras al ser precipitadas y depositadas en un sistema de producción, como problema de aseguramiento de flujo.

Búsqueda de un modelo termodinámico para determinar la precipitación de ceras y sus porcentajes.

Se realizó una búsqueda de los diferentes modelos termodinámicos que permiten describir el comportamiento en el equilibrio, de la formación y presencia de ceras en sistemas de producción de aceite, identificando los mecanismos de aplicación de cada modelo y selección del modelo termodinámico más adecuado, de acuerdo a las condiciones de operación e información disponible.

Análisis de los puntos de formación de las ceras mediante un modelo termodinámico.

En este apartado se realizó un análisis del comportamiento de la precipitación de ceras, utilizando datos de fluidos obtenidos mediante bibliografía, y evaluados por medio de un modelo termodinámico.

Evaluación de los puntos de precipitación y el porcentaje de ceras en un aceite sometido a un proceso de incremento de CO_2 , mediante un modelo termodinámico. En esta etapa se realizó la evaluación de los puntos obtenidos sobre la precipitación de las ceras en un aceite después de haber realizado la inclusión del CO_2 en el aceite, así como también el porcentaje de ceras precipitadas.

1.6 Alcances y limitaciones

1.6.1 Alcances

- Este trabajo presenta la identificación y selección de un modelo termodinámico que describa los cambios producidos en la precipitación de parafinas en un aceite de yacimiento en presencia de CO_2 .

1.6.2 Limitaciones

- La investigación solo es aplicada en fluidos donde su composición haya sido modificada por inyección de CO_2 .
- Los datos a usar se obtienen de reportes de literatura.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Marco teórico

2.1.1 Hidrocarburo

Los hidrocarburos son compuestos sencillos los cuales su estructura está compuesta principalmente con cadenas de carbonos enlazadas a átomos de hidrógenos, teniendo su forma más sencilla el CH_4 que conocemos como metano , que corresponde a la fracción más ligera que se puede encontrar en una mezcla. La densidad de los hidrocarburos aumentará conforme a la cantidad elementos con mayores cadenas de carbono contengan, propiciando que la mezcla se vuelva pesada, esto se ve reflejado a los grados API de la mezcla, que estarán de mayor a menor cantidad, teniendo como en mayor grado API los más ligeros y los de menor grado los más pesados.

De esta forma se pueden clasificar:

- Extra pesado < 10 grados API
- Pesado 10-22.3 grados API
- Mediano 22.3-31.1 grados API
- Ligero > 31.1 grados API

Los compuestos orgánicos que contienen carbono e hidrógeno, se conocen como hidrocarburos. En la figura 2.1 se muestra la clasificación de los hidrocarburos, donde se pueden encontrar como alifáticos y aromáticos

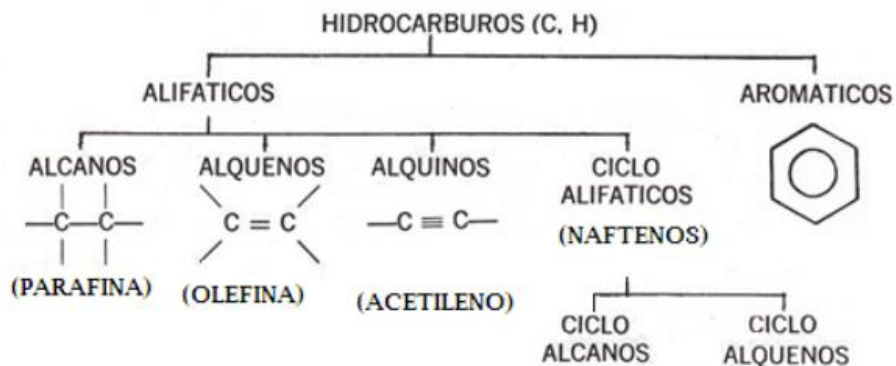


Figura 2.1. Clasificación de los Hidrocarburos (Acevedo Alvares , 2010).

2.1.2 Ceras

Las ceras son cristales que se precipitan principalmente en hidrocarburos que cuenten con cadenas de carbonos extensas, las cuales pueden oscilar de C_{15} a C_{75+} así como también pueden contar en su composición naftelicos y aromáticos en una pequeña cantidad. Su precipitación es propiciada por la composición del aceite que se esté produciendo, así como también por la disminución de temperatura que ocurre cuando el hidrocarburo viaja hacia la superficie por la tubería de producción, los cambios de presión no afectan de forma significativa la formación de los critales por dicha razón es casi siempre despreciada a la hora de estudiar este fenómeno.

Las ceras se comienzan a precipitar cuando estas alcanzan el punto WAT (Punto de enturbiamiento) el cual es el punto de temperatura cuando se precipita la primera cera, y en su contraparte se encuentra en punto WDT (punto de disolución).

Los puntos WAT y WDT deberían de ser siempre los mismos, sin embargo, no es así, esto debido a las diferentes tasas de transferencia de calor que generan un desequilibrio la temperatura WDT siempre será mayor.

Las ceras son muy problemáticas dentro de la producción de un pozo propiciando estragos que derivan en pérdidas monetarias y de tiempo. Estos estragos pueden ser:

- a) Pérdida de producción por bloqueo parcial o completo de la tubería de producción
- b) Reducción del espacio de la tubería
- c) Bloqueo en medios porosos
- d) Caídas de presión
- e) Aumento de densidad

2.1.3 Factores que precipitan ceras

A) Temperatura

La temperatura es uno de los factores que generan más afectan a la precipitación de ceras, debido a que conforme va bajando la temperatura la energía interna del aceite vaya decayendo provocando que sus compuestos más pesados vayan comenzando a cristalizarse y así dando un proceso de depositación.

Si la temperatura del aceite es mayor a el punto WAT no existirá riesgo para que dicha formación suceda, en cambio si la temperatura sobrepasa en punto WAT se comenzará el proceso de depositación , el cual puede llegar a un punto severo en donde la tubería se encuentre completamente obstruida, en algunas ocasiones el fluido se encuentra por encima del punto WAT, pero la tubería tiene una temperatura por debajo, se generaran pequeños cristales los cuales no llegaran a un punto como tal de depositación.

B) Perdidas de componentes ligeros

En los pozos petroleros, cuando el aceite fluye de la formación al pozo, hay una pérdida continua de los componentes ligeros del aceite debido a cambios de presión y temperatura (Betancourt,1998).

La pérdida de componentes ligeros ocurre cuando estos se evaporan, conforme sufren los efectos de cambios de presión y temperatura, dejando solamente los compuestos con más peso dentro adentro de la mezcla, por lo tanto, la solubilidad de la mezcla decaerá propiciando a un aumento del punto WAT lo que propiciará de que aumenten las condiciones para la precipitación de ceras.

C) Agua en la mezcla

El agua se puede considerar como un factor que ayuda a evitar la precipitación de la cera, debido a que el agua guarda más calor que el aceite y al estar en un contacto directo provoca que este no llegue a enfriarse de forma tan drástica.

D) Arenas y sedimentos

Las arenas y los sedimentos generan una adherencia junto con las ceras, provocando que ambas se vayan depositando a atreves de la tubería, lo que a su vez genera más captación de ceras en las paredes provocando así un aumento considerable en la obstrucción.

2.1.4 Detección de ceras

La detección de ceras en un pozo tiende a ser visual, debido a que se detecta en algunos casos en los tanques de almacenamiento, incluso se puede deducir de cierta forma cuando se nota pérdida en la producción y considerando el tipo de fluido si este es pesado se puede llegar a intuir que existe cera depositada a través de la tubería de producción.

Los principales indicadores a tener en cuenta al comienzo de la deposición de cera de parafina incluyen la acumulación de depósitos de cera de parafina en tanques de almacenamiento; conocimiento del punto de fluidez y el contenido de cera, indicando que la deposición de parafina se prevé en breve en la línea de flujo, tubería y tal vez en el pozo (Allen & Roberts, 1993 como se citó en Adebisi, 2020).

Las técnicas de eco de presión se pueden utilizar para encontrar la ubicación de un bloqueo midiendo el tiempo para una presión onda que se reflejará a lo largo de la tubería desde el punto de bloqueo (Chen et al., 2007 como se citó en Aiyemina et al., 2011).

Alternativamente, la tubería podría ser presurizado y luego se podría usar una herramienta especial con un calibrador y una cámara de video en un sumergible operado a distancia para medir el diámetro exterior de la tubería (Aiyemina et al., 2011).

2.1.5 Dióxido de carbono

El CO_2 es un gas que se encuentra libre en la naturaleza la cual su composición es de un átomo de carbono y dos de oxígeno. Se produce por medio de diferentes factores como lo es la respiración, las emanaciones volcánicas, la quema de árboles, la combustión de los autos, emanaciones de fábricas, etc. Debido a todo esto cada vez se va aumentando más su porcentaje en el aire provocando estragos en el ambiente.

El CO_2 tiene la capacidad de extraer los componentes ligeros y medianos del hidrocarburo de forma inmiscible al ser inyectado, pero si se aumenta la presión de

la inyección llega a alcanzar miscibilidad con el aceite y por lo tanto tiene una mayor solubilidad.

Es bien sabido y cuantificado, que la solubilidad de los gases aumenta con la presión, y disminuye con la temperatura (Sousa et al., 2019).

En la figura 2.2 se presentan diferentes mezclas de aceite a diferentes temperaturas que correlaciona los efectos de la solubilidad del aceite con el CO₂ respecto a la presión de inyección.

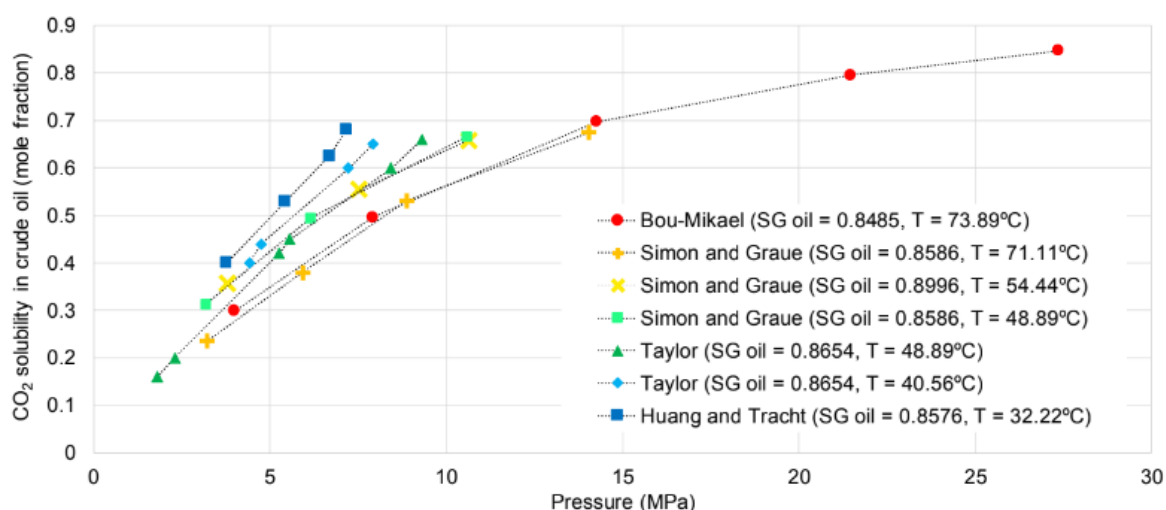


Figura 2.2. Solubilidad del aceite en presencia de CO₂ (Sousa et al., 2019).

Otros de los efectos producidos por la inmisión del CO₂ en el aceite es que tiende a bajar sus niveles de viscosidad por lo tanto tiende a una mejora en su transporte. Al igual este gas produce un efecto de hinchamiento en el hidrocarburo provocando que su densidad baje, y en base a esto se puede decir que sus grados API aumentan haciéndolo más liviano. Por consiguiente a lo anterior la inyección de CO₂ tiene un alto potencial para uso como una forma de levantamiento mejorado en pozos petroleros, que suele implementarse cuando el pozo está perdiendo la presión que solía tener al principio de su producción por consiguiente su producción decae. En el periodo de noviembre del año 2000 hasta inicios del año 2005 se realizó la inyección de gas a condiciones miscibles en el campo Artesa ubicado al

sur de Villa Hermosa Tabasco, México que posteriormente daría paso a un estudio realizado por León García et al. (2015) en donde obtuvieron los siguientes resultados de densidad del aceite de los pozos inyectados presentados en la figura 2.3.

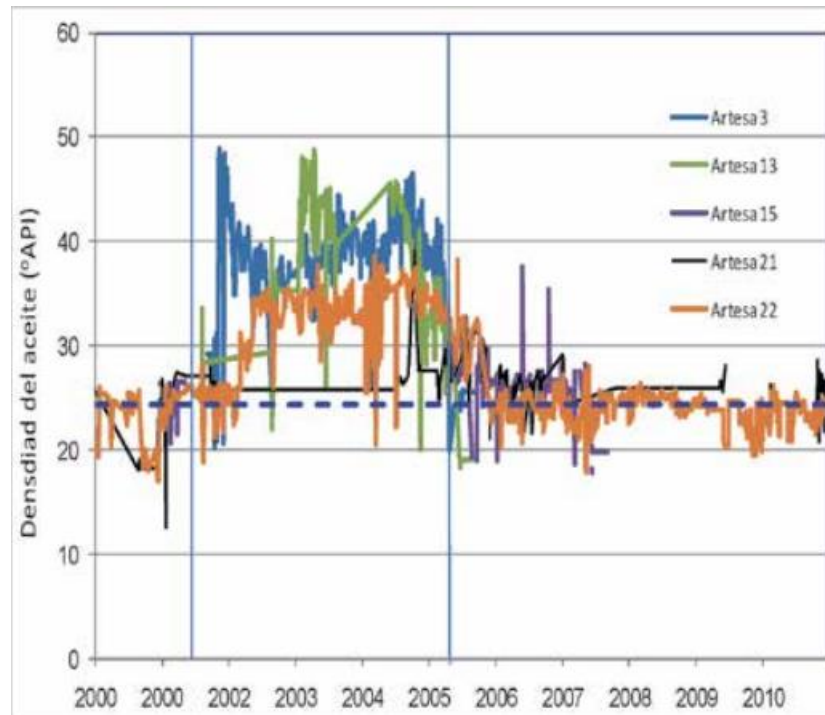


Figura 2.3. Cambio de densidad en presencia de CO₂ (León García et al. 2015).

Como se puede apreciar en la figura 2.3 se denota el cambio de la densidad y por consiguiente el cambio de los grados API del aceite lo que se mantuvo durante el periodo de la inyección y regresó a su condición inicial pasado el periodo de inyección.

Otro efecto considerable que se propició debido a la inyección del CO₂ fue un incremento de producción en el periodo de años que se mantuvo este sistema de recuperación secundaria en los pozos, esto se puede ver en la figura 2.4, donde se aprecia claramente como la producción de aceite aumento exponencialmente desde el primer año en el que se implementó el sistema y continuo hasta el final del uso de este sistema en el campo, incluso unos pozos continuaron produciendo con una

mayor cantidad de aceite años después de que ya no se siguió la implementación de la inyección.

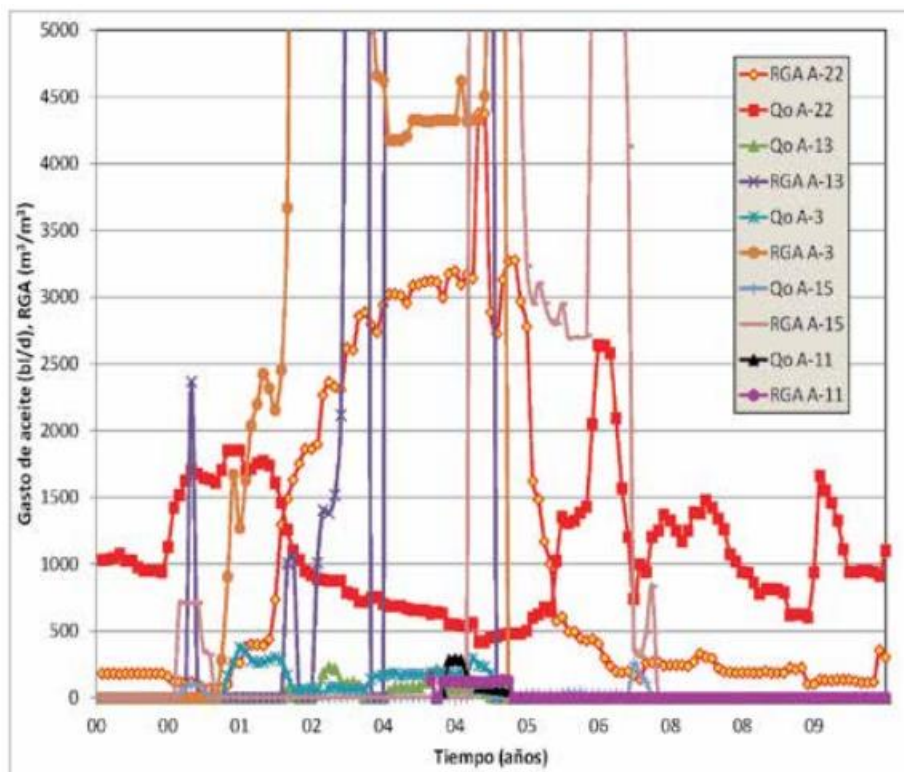


Figura 2.4. Gasto de aceite en pozos inyectados con CO_2 (León García et al., 2015).

El dióxido de carbono al ser inyectado en un yacimiento tiene la capacidad de almacenarse hasta un 60% del volumen inyectado y la reinyección tiene el efecto de aumentar esa capacidad de acuerdo a los estudios hechos por Gozalpour et al. (2005), esto es otra ventaja ya que ayuda a reducir la cantidad de CO_2 emitidas en el medio ambiente.

Por lo tanto, en forma general la inyección de CO_2 en forma miscible tiene la capacidad de aumentar la producción de un campo en pozos que cuentan con una baja producción de forma natural.

A pesar de los buenos resultados de producción propiciados por la inyección de CO_2 en un pozo, también existen ciertos efectos no deseados como los que mencionan

Khurshid & Afgan (2021) en su investigación sobre los efectos de CO_2 en la geoquímica del yacimiento donde mencionan los siguientes:

- Disolución de roca carbonatada por ácido carbónico que da como resultado la precipitación de carbonato o digitación agravante.
- Disolución de sulfato de calcio o sulfato de bario.
- Ataque del ácido carbónico al feldespato formando minerales arcillosos o cementando la roca.
- Formación de partículas orgánicas insolubles principalmente asfaltenos y formación de gas inmóvil que puede reducir la permeabilidad efectiva al petróleo y el agua.

La inyección de gas puede hacerse mediante un pozo inyector, o mediante un sistema de levantamiento neumático donde se inyecta gas por medio del espacio anular a una alta presión.

2.1.6 Modelos de precipitación de ceras

La precipitación de ceras es un fenómeno que se puede predecir, una de las formas son los modelos termodinámicos, que permiten determinar el punto WAT e incluso el porcentaje de precipitación de ceras, esto teniendo en cuenta la composición del crudo. Estos modelos se componen por el análisis de los puntos de fusión de los componentes de una mezcla de hidrocarburos y en base a sus equilibrios de fases se pueden determinar los puntos de cristalización de los componentes más pesados.

Dentro de estos modelos existen dos principales enfoques los cuales son el de multifase sólida y de una solución sólida.

La visión de una multifase sólida indica que los componentes más pesados de una mezcla no se precipitaran de forma conjunta al llegar al punto WAT por consiguiente su forma de precipitación será conforme a la temperatura siga disminuyendo después de la aparición de la primera cera, más fases sólidas se estarán depositando sobre las ya depositadas, este mecanismo comienza con los componentes más pesados y de esta forma ir a los más livianos (Figura 2.5).

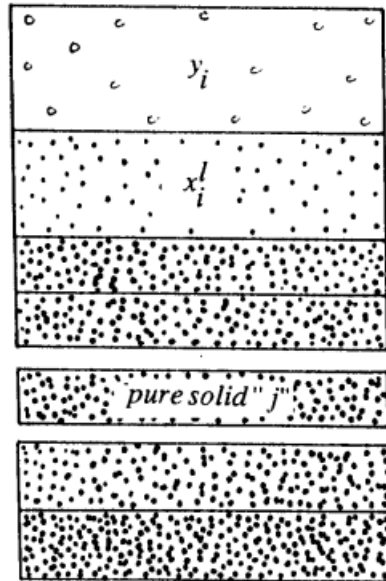


Figura 2.5. Enfoque multifase sólida (Lira-Galeana et al., 1996).

En cambio, el enfoque de una sola solución sólida indica que los componentes pesados tienden a precipitar de una forma conjunta después al llegar al punto WAT, lo que propicio que este enfoque llegase a generar sobre estimaciones del porcentaje de cera precipitada como lo fue en el estudio de Pedersen et al. (1991) (Figura 2.6).

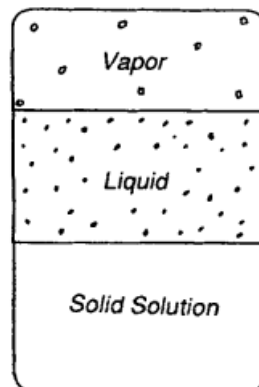


Figura 2.6. Enfoque de una solución sólida (Lira-Galeana et al., 1996).

A continuación, se presentan algunos de los modelos termodinámicos:

A) MODELO DE WONG

Este modelo es el precursor de algunos de los modelos termodinámicos para la precipitación de ceras propuesto por Won en 1986.

Este modelo considera el enfoque de una sola fase sólida, donde en una mezcla la fase gaseosa, líquida y sólida coexistirán.

Las consideraciones iniciales para este enfoque indica que una sola solución sólida homogénea, S está en equilibrio con solución líquida, L y mezcla de gases, G. Por lo tanto, la fugacidad del componente i en fase sólida será igual a todas las demás.

$$f_i^S = f_i^L \quad (2.1)$$

$$f_i^L = f_i^G \quad (2.2)$$

En base a aportaciones anteriores por Won (1986) se muestra el coeficiente de equilibrio sólido-líquido K_i^{SL} .

$$K_i^{SL} = \frac{S_i}{X_i} = \left(\frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \right) \exp \left[\frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) + \frac{\Delta Cp}{R} \left(1 - \frac{T^f}{T} + \ln \frac{T^f}{T} \right) + \int_0^P \frac{\Delta V}{RT} dp \right]_i \quad (2.3)$$

Donde γ , T^f , ΔH^f , ΔV son coeficientes de actividad de la temperatura de fusión, de calor de fusión, cambio de la capacidad calorífica de fusión y el cambio del volumen de fusión.

X_i y S_i son las fracciones molares del componente i fases líquida y fases sólida.

Para la relación de la actividad de coeficientes se basó en una modificación de la teoría de solución regular.

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i(\delta - \delta_i)^2}{RT} \quad (2.4)$$

$$\delta_i = \sum \phi_i \delta_i \quad (2.5)$$

$$\phi_i^L = \frac{X_i v_i}{\sum X_i v_i} \text{ y } \phi_i^S = \frac{S_i v_i}{\sum S_i v_i} \quad (2.6)$$

En donde v_i es el volumen molar, δ_i es el parámetro de solubilidad, ϕ_i es la fracción del volumen del componente i y δ es el parámetro de solubilidad promedio de la mezcla.

El parámetro de solubilidad del componente i en la solución líquida se representa de la siguiente forma:

$$\delta_i^L = \left(\frac{\Delta H^V - RT}{V} \right)_i^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

El parámetro de solubilidad del componente i en la solución sólida se representa de la siguiente forma:

$$\delta_i^S = \left(\frac{\Delta H^V + \Delta H^f - RT}{V} \right)_i^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

El calor de fusión de componentes con números de carbón menores a 17 son evaluados y reportados a temperaturas más bajas que 25°C, los de mayor número de carbonos se reportan a temperaturas mayores. Para ello la siguiente correlación es utilizada para calcular ΔH^f .

$$\Delta H^f = 0.1426 * MW * T^f \quad (2.9)$$

$$T^f = 374.5 + 0.02617 * MW - 20172/MW \quad (2.10)$$

Para calcular el volumen molar v que se muestra en el denominador de la ecuación 7 es obtenida con la siguiente correlación.

$$d_{25}^L = 0.8155 + 0.6272 * 10^{-4} MW - 13.06/MW \quad (2.11)$$

$$v = MW/d_{25}^L \quad (2.12)$$

$$\frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} = \exp \left[\frac{v_i}{RT} \{(\delta - \delta_i)_L^2 - (\delta - \delta_i)_S^2\} \right] \quad (2.13)$$

En base a la sustitución de la ecuación y la ecuación se obtiene el coeficiente de equilibrio de sólido-líquido

$$K_i^{SL} = \frac{s_i}{X_i} = \exp \left[\frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) + \frac{v_i}{RT} \{(\delta - \delta_i)_L^2 - (\delta - \delta_i)_S^2\} \right] \quad (2.14)$$

Para los coeficientes de equilibrio vapor-liquido K_i^{VL} son calculados por una modificación de la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong

$$K_i^{VL} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.15)$$

Tabla 2.1. Parámetros de solubilidad (Won.1986).

	$a^{(1)}$	$b^{(1)}$	T^f	$\Delta h^{f(2)}$	δ^L	δ^S	Z
	$\left(\frac{\ell}{\text{gmol}}\right)^2 \text{ atm}$	cc / mol	k	$\frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cc}}\right)^{0.5}$	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cc}}\right)^{0.5}$	
CO_2	3.66	29.7	216.0	0.0	7.12	7.12	9.16
C_1	2.29	29.6	90.0	0.0	5.68	5.68	68.8
C_2	5.57	45.0	101.0	385.0	6.60	6.60	8.43
C_3	9.38	62.7	86.0	0.0	6.65	6.65	5.11
C_4	13.89	80.7	138.0	0.0	6.65	6.65	5.11
C_5	19.07	100.0	97.0	996.0	7.02	7.62	1.05
C_6	24.8	124.0	143.0	1750.0	7.25	8.13	0.63
C_7	31.1	142.0	176.0	2510.0	7.41	8.50	0.83
C_8	38.8	165.0	201.0	2070.0	7.53	8.78	0.95
C_9	45.3	188.0	221.0	3270.0	7.63	9.00	0.52
C_{10}	53.3	213.0	237.0	4030.0	7.71	9.17	0.26
C_{11}	61.7	238.0	250.0	4800.0	7.78	9.32	0.20
C_{12}	70.5	264.0	261.0	5560.0	7.83	9.44	0.17
C_{13}	77.9	284.0	270.0	6330.0	7.88	9.55	0.16
C_{14}	87.0	309.0	278.0	7100.0	7.92	9.64	0.15
C_{15}	94.0	330.0	285.0	7870.0	7.96	9.72	0.11
C_{16}	103.0	355.0	291.0	8640.0	7.99	9.79	0.086
C_{17}	112.0	381.0	297.0	9410.0	8.02	9.86	0.078
C_{18}	122.0	406.0	302.0	10200.0	8.05	9.92	0.068
C_{19}	132.0	432.0	306.0	11000.0	8.07	9.97	0.054
C_{20}	142.0	458.0	311.0	11700.0	8.09	10.0	0.045
C_{21}	152.0	484.0	314.0	12500.0	8.11	10.1	0.037
C_{22}	162.0	510.0	318.0	13300.0	8.13	10.1	0.031
C_{23}	172.0	537.0	321.0	14900.0	8.15	10.1	0.026
C_{24}	182.0	564.0	324.0	15600.0	8.17	10.2	0.022

C_{25}	193.0	591.0	327.0	16400.0	8.18	10.2	0.018
C_{26}	204.0	618.0	329.0	17200.0	8.20	10.3	0.015
C_{27}	215.0	645.0	332.0	18000.0	8.21	10.3	0.012
C_{28}	226.0	672.0	334.0	18800.0	8.22	10.3	0.010
C_{29}	237.0	700.0	336.0	19000.0	8.24	10.3	0.0086
C_{30}	249.0	727.0	338.0	20400.0	8.25	10.4	0.0071
C_{31}	261.0	756.0	340.0	21200.0	8.26	10.4	0.0059
C_{32}	273.0	784.0	342.0	22000.0	8.27	10.4	0.0049
C_{33}	285.0	812.0	343.0	22800.0	8.28	10.4	0.0041
C_{34}	296.0	840.0	345.0	23600.0	8.29	10.4	0.0034
C_{35}	308.0	868.0	346.0	24400.0	8.30	10.5	0.0028
C_{36}	320.0	897.0	348.0	25200.0	8.31	10.5	0.0024
C_{37}	332.0	925.0	349.0	26000.0	8.32	10.5	0.0020
C_{38}	345.0	954.0	351.0	26800.0	8.33	10.5	0.0016
C_{39}	357.0	982.0	352.0	27600.0	8.34	10.5	0.0014
C_{40}	369.0	1011.0	353.0	28400.0	8.35	10.6	0.0011

En la tabla se representan los parámetros de solubilidad tanto como para líquido y los constituyentes sólidos (Tabla 2.1).

B) MODELO DE PEDERSEN

Años después Pedersen et al. (1991) basándose en 16 datos de pruebas de laboratorio del mar del norte, el modelo ya estipulado anteriormente por Won (1986) y en función de la presión atmosférica, generó un nuevo modelo para predecir de forma más razonable la precipitación de ceras, utilizando el enfoque de la teoría de solución regular para fases líquidas y sólidas.

Partiendo de solo el criterio de la ecuación 1 del equilibrio de fugacidad de los componentes en estado sólido-líquido y la ecuación de equilibrio de coeficientes sólido-líquido propuesto por Won (1986).

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \exp \left(\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{V_i}{RT} \left((\delta^L - \delta_i^L)^2 - (\delta^S - \delta_i^S)^2 \right) \right) \quad (2.16)$$

A pesar que Won, (1986) solo propone parámetros de solubilidad para fase líquida y sólida de hidrocarburos por debajo de C_{40} , este nuevo modelo considera necesario el uso no solo de n-parafinas sino que también parafinas ramificadas, naftalenos y aromáticos. Se asumieron las siguientes correlaciones generales para los parámetros de solubilidad líquida y sólida fase (in $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$) estando asumido para parafinas+ partes de naftalenos de un C_{7+} que contiene con C_n átomos de carbono.

$$\delta_i^L = 7.41 + a_1(\ln C_N - \ln 7) \quad (2.17)$$

$$\delta_i^S = 8.50 + a_2(\ln C_N - \ln 7) \quad (2.18)$$

Los parámetros proporcionados en las correlaciones corresponden a los parámetros de solubilidad de fase líquida y fase sólida de los C_7 que corresponde a 7.41 y 8.50 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ y que se apegan a los datos proporcionados en el modelo de Won obtenidos a base de literatura. A los naftalenos y aromáticos se les consideran valores de los parámetros de solubilidad que son un 20% mayores a los de parafinas esto basado en datos de literatura.

En base a información recabada sobre los cambios de las entalpías de fusión de los componentes puros como lo son el tolueno que es de 17.1 cal/g que es la mitad de la entalpia del n-heptano que corresponde a 33 cal/g y el 1,1-dimetilcyclohexano es 1.3 cal/g por lo que se encuentra 25 veces por debajo que el n-heptano por lo tanto los cambios de entalpía asociados con la transición líquido-cera son más pequeños a la entalpía de fusión de las n-parafinas. Así que para arreglar este problema se

decidió asumir que la transición de entalpía de componentes parafinados (n-parafinas +isoparafinas) es igual a la ecuación multiplicada por el factor a_3

$$\Delta H_i^f = \Delta H_i^f a_3 \quad (2.19)$$

Para los cambios de la capacidad calorífica se consideran como una función lineal esto en base a datos que se experimentaron de las capacidades caloríficas de diferentes componentes, y que por lo tanto se expresan como una proporción de la temperatura con el peso molecular donde se añaden las constantes a_4 y a_5 .

$$\Delta C_{pi} = a_4 MW_i + a_5 MW_i T \quad (2.20)$$

Tomando las consideraciones anteriores la expresión de la relación de sólida y líquida fase de la fracción mol que presento Pedersen et al. (1991) queda de esta forma:

Las constantes $a_1 - a_5$ fueron determinados por un ajuste de mínimos cuadrados medidos (Pulsed NMR) por Pedersen et al. (1991).

$$\begin{aligned} \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp & \left(\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{a_4 MW_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right. \\ & \left. - \frac{a_5 MW_i}{2R} \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} + T - 2T_i^f \right) \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$a_1 = 0.5914(cal/cm^3)^{0.5} \quad (2.22)$$

$$a_2 = 5.763(cal/cm^3)^{0.5} \quad (2.23)$$

$$a_3 = 0.5148 \quad (2.24)$$

$$a_4 = 0.3033 \text{ cal}/(g * k) \quad (2.25)$$

$$a_5 = -4.635 * 10^{-4} \text{ cal}/(g * k^2) \quad (2.26)$$

C) MODELO DE LIRA GALEANA

Proponiendo el enfoque de multifase sólida Lira-Galeana et al. (1996) generó un nuevo modelo termodinámico en base a los estudios propuestos anteriormente por Won (1986) y Pedersen et al. (1991).

Partiendo de consideraciones de estabilidad se puede asumir que un pseudo componente i puede existir como un sólido puro si

$$f_i(P, T, z) - f_{puro\ i}^s(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.27)$$

Donde $f_i(P, T, z)$ es la fugacidad de componente i con la alimentación de composición z . Donde los componentes de la mezcla que cumplan la expresión anterior precipitarán, mientras los que no lo hagan permanecerán en estado líquido y vapor. Las fugacidades de los componentes en fase fluido son calculadas por la EOS Pen-Robinson en la forma descrita por Robinson et al. (1985 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996)

El modelo de multifase sólida a temperatura y presión fija para cada componen i debe satisfacer:

$$f_i^v = f_i^l = f_{puro\ i}^v \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (2.28)$$

$$f_i^v = f_i^l = \quad (i = 1, 2, \dots, N - N_s) \quad (2.29)$$

Donde N_s es el número de fases sólidas determinadas por la ecuación 2.27.

Acoplando el balance de materia de la ecuación y , habrá un conjunto de $N_s + 2N - 1$ ecuaciones simultaneas con $N_s + 2N - 1$ incógnitas, si la fase vapor no esta presente el modelo se reduce a $N_s + N - 1$ variables , este problema de flash multifario se puede resolver por el método de newton.

Las fugacidades de los componentes puros de las fases sólidas $f_{pure,i}^s$ puede ser evaluada a partir de la relación $\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{pure\ i}$ despreciando el efecto de la presión, esta relación se obtiene a partir de datos de componentes puros para componente i como se muestra en otra parte Prausnitz et al. (1986, como se cito en Lira-Galeana.,1996)

$$\ln\left(\frac{f^s}{f^l}\right)_{pure\ i} = \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT \quad (2.30)$$

Donde el súper índice f se refiere a fusión, la fugacidad de la fase líquida se obtiene de $f_{pure\ i}^l = \phi_{pure\ i}^l(P,T)P$, el coeficiente de fugacidad se obtiene de la EOS, T_i^f es la temperatura de fusión , es la entalpía de fusión , y $\Delta C p_i = \Delta C p_i^l - \Delta C p_i^s$, donde $C p_i$ es la capacidad calorífica de un puro componente i a presión constante.

Para los cálculos flash el procedimiento es el siguiente:

(a) Caracterizar las fracciones plus dadas por la mezcla de petróleo utilizado.

Asignar las propiedades críticas y factores acéntricos de todos los pseudocomponentes usando las correlaciones disponibles. Durante el trabajo de Lira-Galeana et al. (1996) se utilizaron las correlaciones propuestas por Cavett (1964 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996) pero también se recomiendan métodos como los de Twu (1984 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996) y Riazi & Daubert (1980 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996).

- (b) Para hidrocarburos binarios, se usa el componente de volumen crítico v_c , para calcular los valores de parámetros de interacción binaria para la EOS, k_{ij}^{EOS} de la correlación de Chueh & Prausnitz (1967 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996) :

$$k_{ij}^{EOS} = 1 - \left[\frac{2v_{ci}^{\frac{1}{6}}v_{cj}^{\frac{1}{6}}}{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right]^\theta \quad (2.31)$$

La ecuación es usada para encontrar los parámetros cruzados a_{ij} en la EOS:

$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [1 - k_{ij}^{EOS}]$, el volumen crítico se estima de la expresión $v_{ci} = \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0.290 - 0.085\omega_i)$, donde ω_i es el componente del factor acéntrico, que estimado de la fórmula de factor acéntrico de Edmister (1958 como se citó en Lira-Galeana et al., 1996)

- (c) Realice un análisis de estabilidad para alimentar el sistema temperatura y presión. El análisis de estabilidad da el número e identidades de los componentes puros precipitados (pseudocomponentes) que forman fases sólidas.

- (d) Resuelva el sistema de ecuaciones

Considere un sistema de N_s especies precipitantes, y N componentes. Las ecuaciones de equilibrio de fase son

N ecuaciones de isofugacidad vapor-liquido

$$f_i^v(P, T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) - f_i^l(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) = 0 \quad (2.32)$$

N_s ecuaciones de isofugacidades liquido-solido

$$f_i^l(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) - f_{pure\ i}^s(P, T) = 0 \quad (2.33)$$

$$[i = (N - N_S) + 1, \dots, N] \quad (2.34)$$

N-1 Ecuación de balance de materia

Para componentes no precipitantes:

$$z_i - x_i^l \left[1 - \sum_j^{N_S} \frac{S_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - K_i^{vl} x_i^l \frac{V}{F} = 0 \quad (2.35)$$

$$[i = 1, \dots, (N - N_S)] \quad (2.36)$$

Para componentes precipitantes, donde todas las fases sólidas son puras:

$$z_i - x_i^l \left[1 - \sum_j^{N_S} \frac{S_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - \frac{S_i}{F} - K_i^{vl} x_i^l \frac{V}{F} = 0 \quad (2.37)$$

$$[i = (N - N_S) + 1, \dots, N - 1] \quad (N_S > 1) \quad (2.38)$$

Donde $K_i^{vl} = \varphi_i^l(P, T, x^l) / \varphi_i^v(P, T, y)$

Para equilibrios líquido-multisólido, donde las incógnitas son N_S fracciones molares de sólidos de alimentación, $\frac{S_j}{F}$ y (N-1) composiciones en la fase líquida, x_i^l . Para sistemas multisólidas vapor-líquido, las incógnitas son las composiciones 2(N-1) para el vapor y fases líquidas, y_i, x_i^l respectivamente, N_S fracción molar de la fase sólida de alimentación, (S_j/F) , y la fracción de alimentación que existe como vapor (V/F).

Correlaciones para calcular las fugacidades de sólidos puros

Temperatura de punto de fusión T_i^f

$$T_i^f = 333.46 - 419.01 \exp(-0.008546 I_i) \quad (2.39)$$

Donde T está en grados kelvin y I_i es el peso molecular en gramos por mol

Entalpia de fusión ΔH_i^f

$$\Delta H_i^f = 0.05276 I_i T_i^f \quad (2.40)$$

Donde ΔH_i^f es en calorías/mol

La capacidad calorífica de fusión ΔC_{pi}

$$\Delta C_{pi} = \alpha I_i + \beta I_i T \quad (2.41)$$

Donde ΔC_{pi} es en caloría/mol-K. Los coeficientes α (0.3033 cal/g*K) y β (-4.635*10⁻⁴ cal/g*k²) que fueron proporcionados por Pedersen et al. (1991)

Porcentaje de cera

Wax weight %= masa total precipitada/ masa de alimentación de aceite*100

$$\text{Wax weight \%} = \frac{\sum_j^{N_s} I_j \left(\frac{S_j}{F} \right)}{\sum_i^N z_i l_i} * 100 \quad (2.42)$$

2.2 Estado del arte

La cera es un compuesto que se conoce desde hace muchos años y puede ser encontrada en los hidrocarburos con una extensión de cadenas de carbono altas que pueden partir de C_{15} hasta C_{100} , y son precipitadas cuando el hidrocarburo presenta una disminución de temperatura hasta alcanzar el punto de turbidez (WAT), en otras palabras, esto se define como el momento en el que la temperatura precipita a la primera cera.

Las precipitaciones de las ceras tienden a presentar una generación de problemas al momento de extraer aceite o gas, esto ocurre por la obstrucción debido a la cristalización de las ceras en la pared a lo largo de la tubería. La obstrucción de la tubería de producción significa un taponamiento y una ralentización en el proceso de producción.

A principios de los 60 la precipitación de ceras era un fenómeno estudiado en laboratorio donde el punto de precipitación de las parafinas era determinado mediante espectrometría, Butler & Macleod (1961) modelaron el comportamiento de la precipitación de ceras mediante el equilibrio de fases sólidos-líquido con ecuaciones teóricas suponiendo que la fase sólida y líquida se comporta como compuestos ideales, donde a partir de la ecuación que propusieron se obtuvo una tabla sobre la relación de equilibrio de n-parafina que tienen de 20 a 40 átomos de carbonos (Figura 2.7).

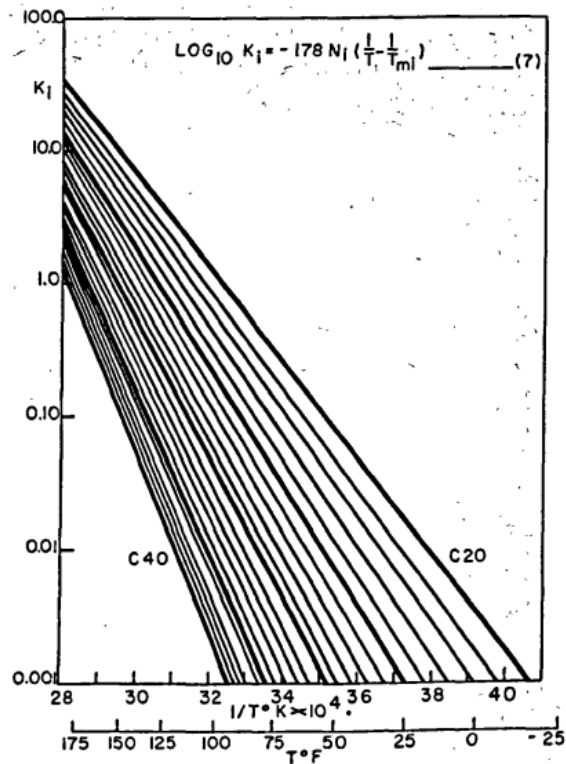


Figura 2.7. Relación de equilibrio de parafinas (Butler & MacLeod, 1961).

Durante su estudio se propuso que dos compuestos que guarden un peso molar similar como lo son $n - C_{21}H_{44}$ y $n - C_{24}H_{48}$ al mezclarse formarán una sólida solución al cristalizarse.

Aunque se tenían estudios como el anterior no se tenía un conocimiento muy claro acerca del mecanismo de deposición de ceras en tuberías. Las teorías que se tenían acerca de la precipitación de ceras se habrían desarrollado a base de observaciones de campo y estudios realizados en laboratorio de factores que “podrían” estar involucrados en la deposición de parafinas, lo que generaba que los comportamientos de deposición no fueran del todo iguales a las observaciones. En 1962 se realizó una investigación para dilucidar el mecanismo de precipitación de ceras y desarrollar pruebas de laboratorio adecuadas para estudiar la inhibición de la deposición de parafina en los tubos de los pozos realizado por Elton & Hunt Jr,

(1962) donde su estudio fue hecho por un dispositivo que simulaba el fondo de la zona de deposición en la tubería del pozo y mediante diferentes tipos de tuberías realizaron estudios sobre la adherencia de la cera en las paredes. Como conclusiones obtuvieron que la precipitación de cera ocurre debido a la nucleación directa de la cera en la pared de la tubería adyacente a ella esto debido a la disminución de la temperatura que ocurre en la tubería cuando se acerca más a la superficie y que la deposición crece debido a la propagación de la cera sobre la ya depositada Elton & Hunt Jr (1962), el mecanismo anteriormente mencionado se ve afectado debido al gradiente de temperatura de la tubería y la pared propiciando que cuanto mayor sea su tendencia a precipitar será mayor, otra aportación relevante de su estudio fue que la adherencia de la parafina se origina por la rugosidad de la tubería o discontinuidades en la superficie como las que se generan por los cuellos de las tuberías, y no por una fuerza que provenga de la cera misma, en tuberías revestidas con aleaciones de plástico no generan adherencia , pero esto se puede ver afectado por la fricción de partículas que dañan el revestimiento provocando peñas rugosidades en las que se pueden comenzar a precipitar las ceras.

Durante años posteriores se realizaron estudios sobre la presencia de cera en aceites como lo fue el trabajo de Dwiggins (1978) donde se basó en el estudio de presencia de alcaloides en crudos especificándose en rayos x, o estudios basados más sobre el mecanismo de deposición, para así aplicar un método inhibidor de parafinas como lo fue el trabajo de Bucaram (1967) que basó su estudio en los polietilenos como inhibidor. Para el caso de predecir la precipitación de ceras en tuberías se consideraban métodos en base a experiencia de laboratorio y cálculos de transferencia de calor en oleoductos, algunos de estos estudios fueron recopilados por Smith & Ramsden (1978) en donde mencionaban:

- Máxima prueba de punto
- Predicción de gelación
- Medición de comportamiento de flujo
- Medición de esfuerzo de limite

- Tratamiento de prueba de aceite

Aunque existían métodos y estudios para la precipitación de ceras no se había publicado algún método termodinámico, sino que hasta que a mediados de los 80's Won (1985) donde presento un modelo termodinámico sobre fase de vapor-líquido-sólido de mezclas de hidrocarburos, donde presentaba una nueva modificación de solución regular y no como en trabajos anteriores donde se consideraba una ideal solución, donde también incluyo la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong para calcular los equilibrios vapor-líquido.

Para probar su modelo utilizo una mezcla de hidrocarburos que llega hasta el compuesto de C_{40} que provenían del mar del norte, donde obtuvo como resultado el siguiente diagrama de fases del comportamiento en tres fases (Figura 2.8).

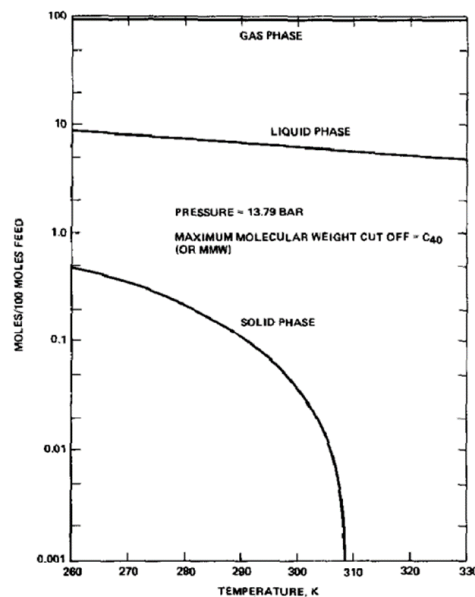


Figura 2.8. Efectos de la temperatura en la fase solido-liquido-gaseoso (Won, 1985).

Con base a los resultados del trabajo anterior y resultados del modelo de Hansen et al. (1989 cómo se citó en Pedersen et al., 1991) que se basa en la teoría de solución de polímeros para la fase aceite y la fase cera como una mezcla ideal, Pedersen et al. (1991) realizó un nuevo modelo termodinámico para la precipitación

de ceras, debido a que cuando Won (1985) y Hansen et al. (1989 cómo se citó en Pedersen et al., 1991) publicaron sus resultados, los datos experimentales de las muestras que tomaron no se habían dado al público por lo tanto cuando se publicaron se notó un cierto desfase en los resultados obtenidos como se puede ver en la figura 2.9 que muestra los resultados de ambos autores respecto a los datos experimentales.

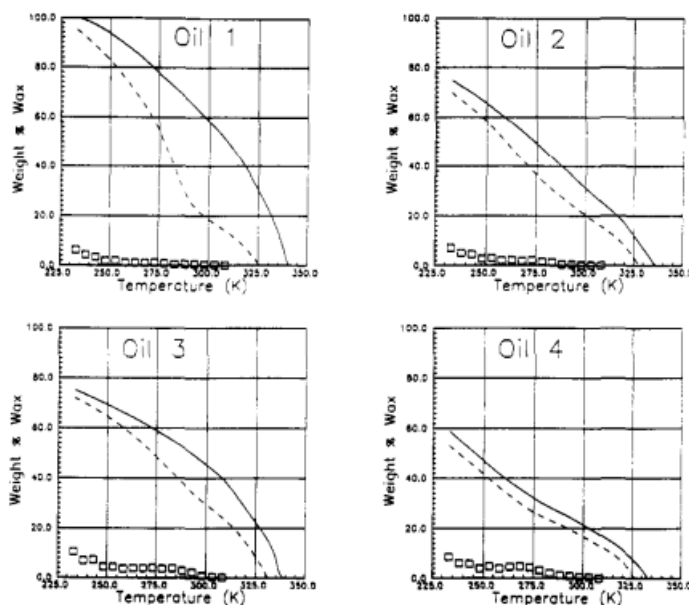


Figura 2.9. Resultados de 4 muestras de aceite de los modelos de Won y Hensel.
(Pedersen et al., 1991)

Como se muestran las líneas en la figura 2.9 corresponden a Won (1986) y la punteada a los resultados de Hensel et al. (1989 como se citó en Pedersen et al., 1991).

En base a los resultados y a consideraciones hechas por Pedersen et al. (1991) se estipuló que ambos modelos no eran mejores ni peores entre si dado a esto se consideró el uso del modelo de Won (1986) para realizar un ajuste y crear uno nuevo, ya que el modelo de won era más sencillo.

Pedersen et al. (1991) realizó cambios en los parámetros de solubilidad de fase sólida aumentándolos debido a la consideración de su nuevo modelo sobre la

inclusión de componentes como parafinas ramificadas, naftalenos y aromáticos, también la reducción de la cantidad de calor liberado durante la transición líquido-cera en comparación a las entalpías de fusión de las parafinas normales puras. Finalmente, tomó en consideración la diferencia entre la capacidad calorífica de la fase líquida y fase de la cera que en la mayoría de los casos es algo que se toma con poca importancia.

En base a estas consideraciones se realizó un nuevo modelo termodinámico que permitía predecir la precipitación de ceras con una exactitud mucho mayor a las obtenidas por los modelos mencionados anteriormente, de tal forma que los resultados tenían una tendencia casi exacta que los valores experimentales como se puede apreciar en la figura 2.10

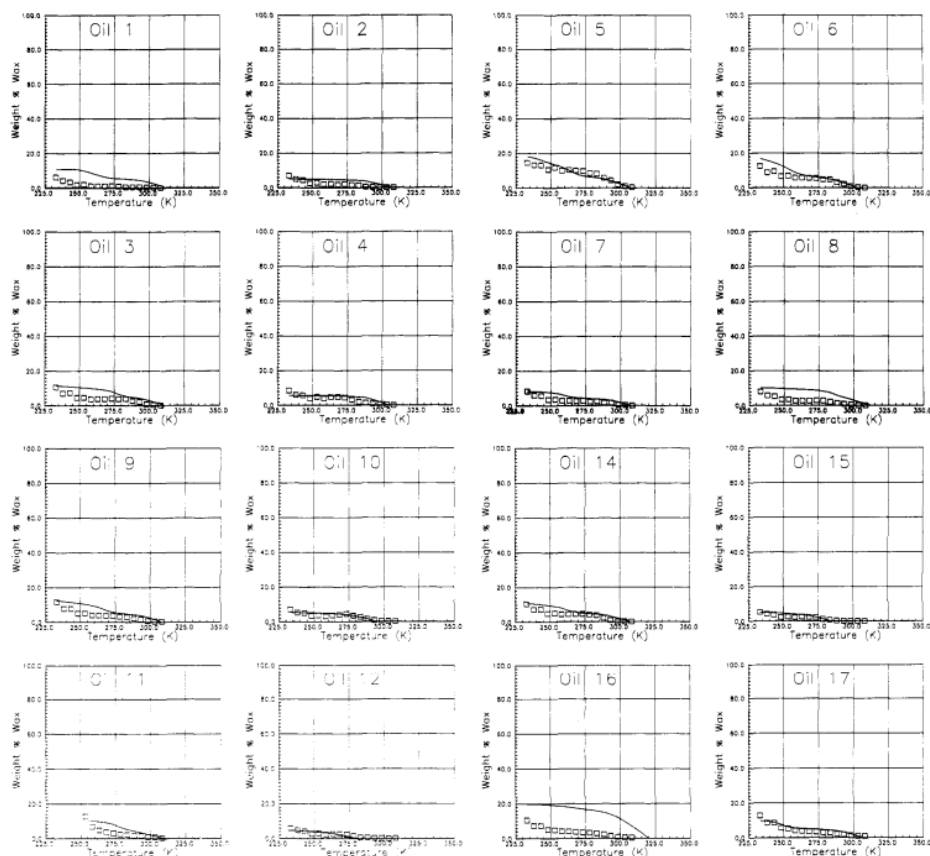


Figura 2.10. Resultados del modelo de Pedersen et al.,1991 vs datos experimentales. (Pedersen et al., 1991)

Años después Lira-Galeana et al. (1996) hace un nuevo modelo con base a las aportaciones de Won (1986) y Pedersen et al. (1991) donde propone un nuevo enfoque que se basa en multifases sólidas. Este nuevo enfoque indica que la precipitación de ceras se comporta como un conjunto de componentes inmiscibles entre sí y que sólo un número seleccionado de componentes precipitantes coexistirán en equilibrio sólido-líquido. De lo contrario, asumiendo que todos los componentes del petróleo crudo pueden coexisten en el estado sólido como se venía tratando anteriormente sobreestima la cantidad de cera precipitada. Dado lo anterior el mecanismo de deposición de ceras indica que por debajo de la temperatura del punto WAT, la precipitación de cera constituye un proceso de deposición consecutivo que precipita varios sólidos puros, cada uno completamente inmiscible con los demás en estado sólido. A una temperatura dada, la total cantidad de cera precipitada es la suma de las contribuciones de todas las fases sólidas que existen en equilibrio con el líquido en esa temperatura Lira-Galeana et al. (1996). Otro punto a considerar es que en este nuevo modelo se consideró el uso de la ecuación de estado de Peng-Robinson para calcular las fugacidades del componente en las fases de fluido.

Para probar el modelo se utilizaron los mismos datos experimentales utilizados por Pedersen et al. (1991) en su modelo, en la tabla 2.2 se presentan los resultados de los puntos WAT que fueron obtenidos.

Tabla 2.2. Resultados obtenidos de los puntos WAT en comparación de los datos experimentales. (Lira Galeana et al.1996).

Oil No.	Exp. K	Calc. K	Exp-Calc. K
1	304.15	305.9	-1.75
2	312.15	311.8	0.35
5	313.15	312.4	0.75
8	311.15	308.2	2.95
10	314.15	316.0	-1.85
11	295.15	299.3	-4.15
12	305.15	301.2	3.95
15	308.15	309.5	-1.35

Posteriormente en la figura 2.11 se muestran las predicciones de las apariciones de las fases sólidas en una de las mezclas a las que fue sometido el modelo.

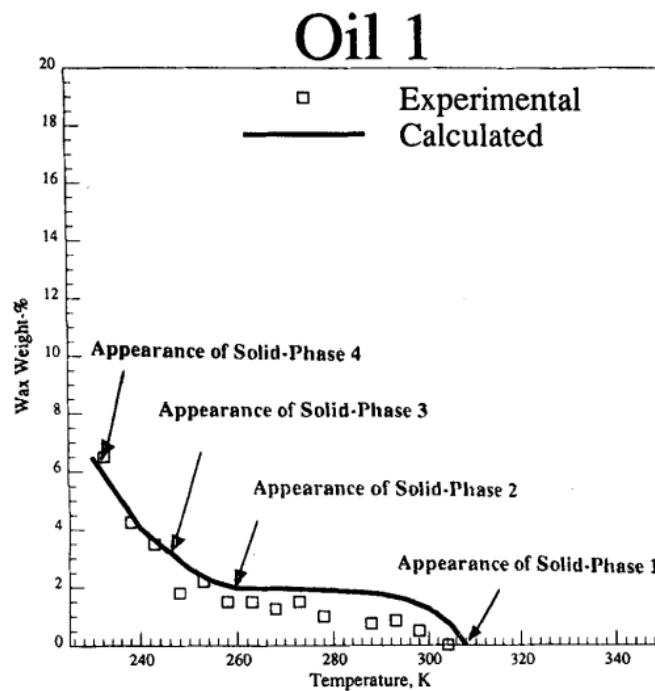


Figura 2.11. Predicción de fases solidas respecto a la temperatura.
(Lira-Galeana et al.1996).

En base a la aportación del nuevo enfoque y los resultados obtenidos que lograron reproducir los equilibrios experimentales de líquido-sólido para varias mezclas de petróleo, indicaron que el método es simple y preciso, y no requiere de parámetros de mezclas ajustables.

En trabajos posteriores se realizaron ajustes al modelo propuesto por Lira-Galeana et al. (1996) para generar acercamientos más precisos con los datos experimentales como lo muestra Dalirsefat & Feyzi (2006) donde realizó un modelo computacional para predecir el punto WAT y para el cálculo de las fugacidades vapor y líquido se realizó utilizando una modificación de la ecuación de estado de Peng-Robinson. Para la realización de su investigación tomo en consideración trabajar con los equilibrios de fases de vapor, líquida y sólida de forma contraria al modelo original que solo tomaba la fase sólida-líquida, donde para el cálculo del equilibrio de fase líquido-vapor tomó el enfoque de los cálculos tipo flash. Logrando así obtener excelentes resultados, utilizando como base los datos experimentales utilizados por Lira-Galeana et al. (1996). En la figura 2.12 se presentan los resultados en comparación a los proporcionados por Lira-Galeana et al. (1996).

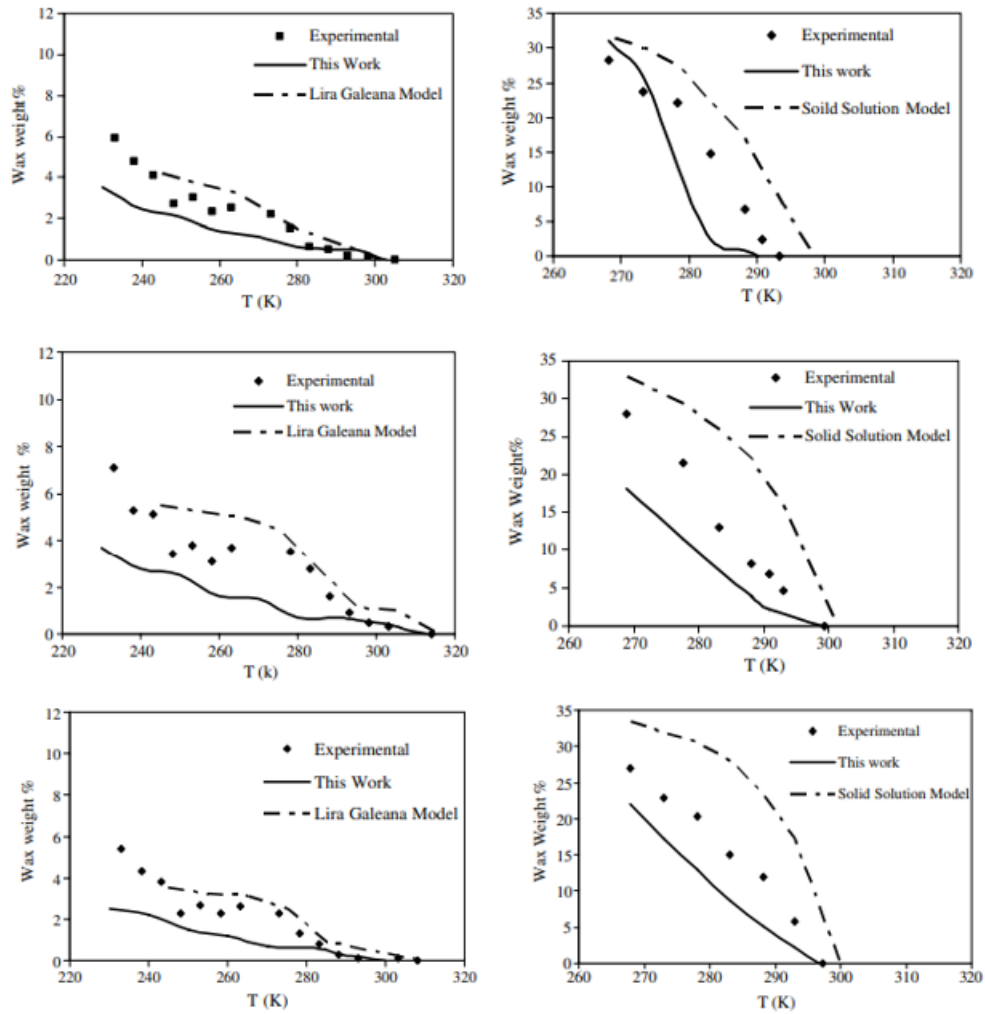


Figura 2.12. Comparación de resultados del modelo de Lira-Galeana y el propuesto por Dalirsefat & Feyzi. (Dalirsefat & Feyzi, 2006)

Siguiendo el enfoque de multifases sólidas Solaimany et al. (2005) modificó el modelo propuesto por Lira-Galeana et al. (1996) para determinar el porcentaje de cera precipitada, donde se generaron nuevas consideraciones para alcanos normales y componentes isoparafínicos en las correlaciones del calor de fusión, y la entalpía de fusión que fueron propuestas por Pan et al. (1996 como se citó en Solaimany et al., 2005), al igual se consideró una ecuación de estado para estimar la interacción binaria de coeficientes entre dos alcanos normales. Para llevar a cabo el experimento se optó por utilizar datos experimentales de 6 mezcla cerosas.

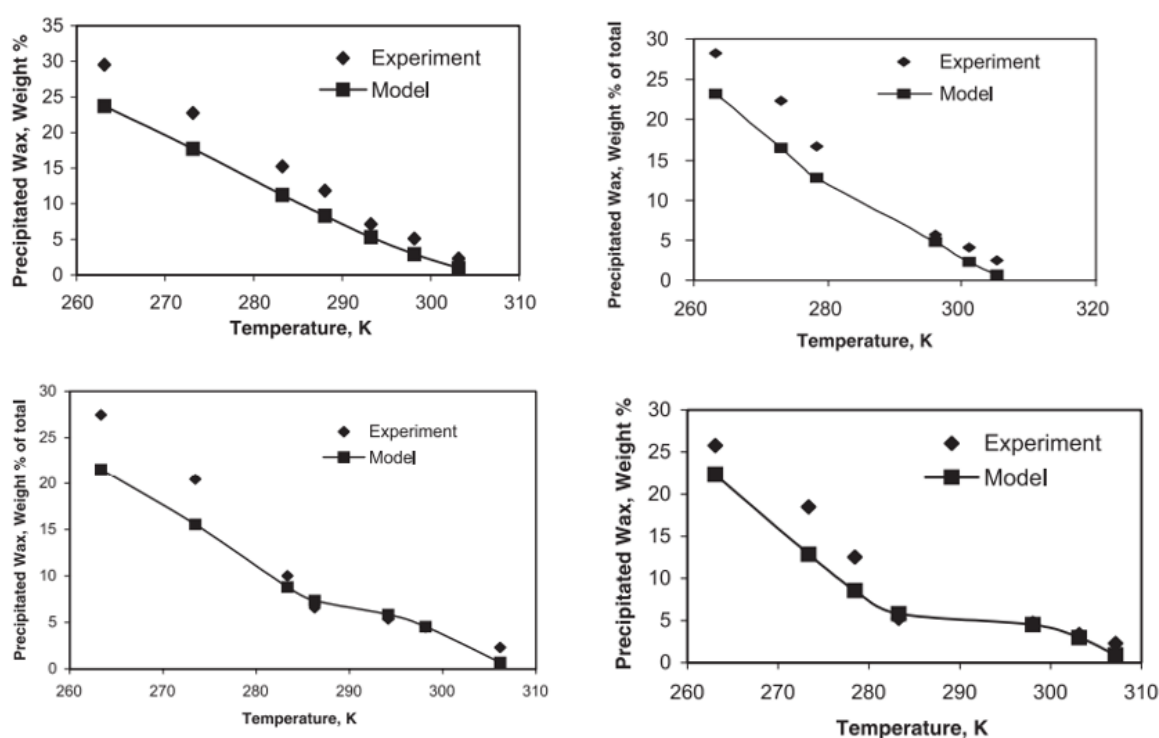


Figura 2.13. Resultados de porcentaje de cera precipitada. (Solaimany et al., 2005)

En la figura 2.13 se aprecian algunos de los resultados en comparación de los datos experimentales de las mismas mezclas, se puede apreciar que los resultados tienen una gran cercanía a datos experimentales dando así una buena aceptación en la eficiencia del modelo y del enfoque, aun así, considerando las modificaciones.

En investigaciones más recientes se han realizado modificaciones implementando nuevos métodos como la realizada por Bagherinia et al. (2016) donde implementó la ecuación de estado PC-SAFT para la fase líquido-gas y para las fases sólidas utilizó la teoría de soluciones sólidas con el coeficiente de actividad UNIQUAC, y los datos experimentales de mezclas obtenidas del mar del norte proporcionados antes por Lira-Galeana et al. (1996) fueron los utilizados para la investigación.

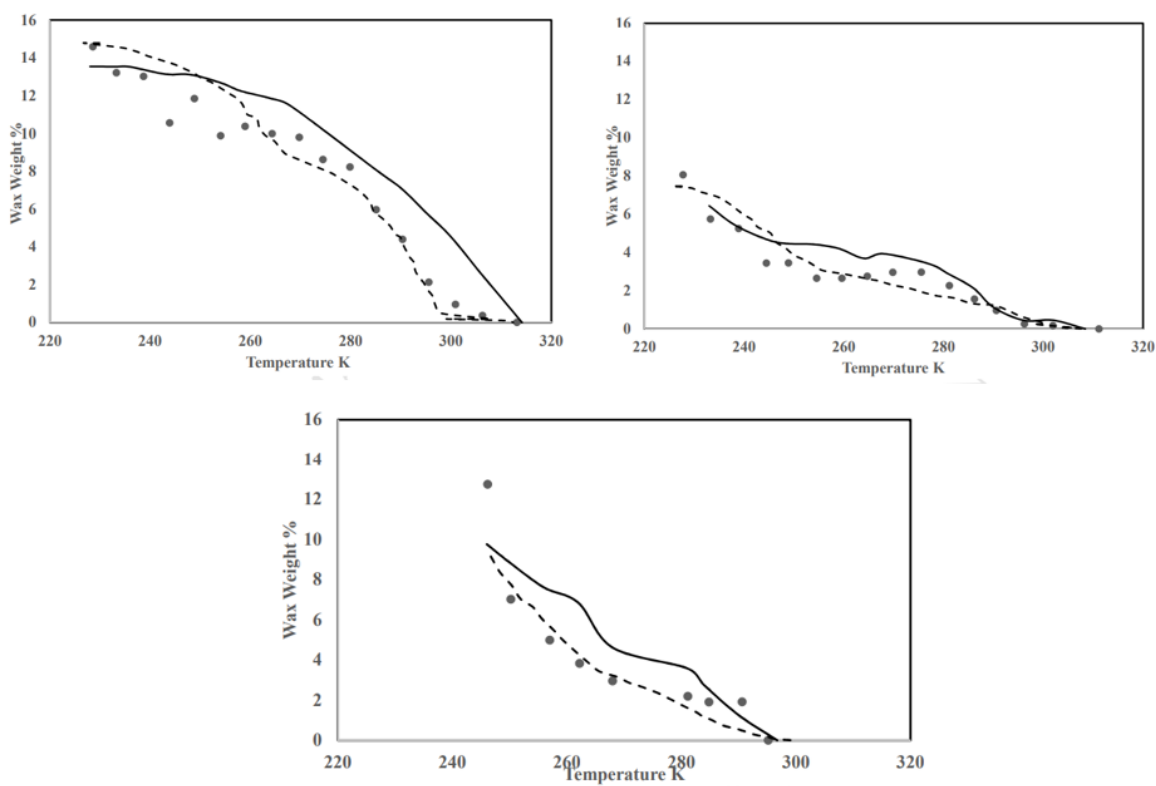


Figura 2.14. Comparación de porcentaje de cera. (Bagherinia et al., 2016)

En la figura 2.14 se muestran los resultados de la modificación realizada por Bagherinia et al. (2016) (línea) vs los resultados realizados por Lira-Galeana et al. (1996) (línea punteada) como se aprecia hay una gran similitud en ambos modelos.

Tabla. 2.3. Resultados de puntos WAT solida solución. (Modificado de Bagherinia et al., 2016)

Aceite	Datos	A	Error	B	Error	C	Error	D	Error
	Exp.		%		%		%		%
5	313.15	314.15	0.32	312.4	0.24	-	-	-	-
8	311.15	308.42	0.88	308.2	0.95	-	-	-	-
10	314.15	313.29	0.28	316	0.59	313	0.37	293.15	6.68
11	295.15	296.74	0.54	299	1.3	-	-	-	-
12	305.15	302.74	0.79	301.2	1.3	303	0.7	279.15	8.52
15	308.15	306.69	0.48	309.5	0.44	300	2.65	283.15	8.12

En la tabla 2.3 se aprecia una comparación de los resultados de los puntos WAT de los modelos anteriormente presentados y algunas de sus modificaciones donde las letras corresponden a: A Lira-Galeana et al. (1996), B Dalirsefat & Feyzi (2006), C Pedersen et al. (1991), D Bagherinia et al. (2016).

Se aprecia que los resultados tienen una similitud muy cercana a los datos experimentales, pero a pasar de eso no son completamente exactos en ninguno de los modelos.

Posteriormente Assareh & Feyzi (2019) realizaron un estudio considerando el enfoque de multifases sólidas, para el cálculo de del equilibrio de fugacidades en pseudocomponentes sólidos utilizo el modelo de Lira-Galeana et al. (1996) considerando las correcciones hechas por Dalirsefat & Feyzi (2006) y para las fases líquidas implementó la ecuación de estado PC-SAFT propuesta anteriormente en Bagherinia et al. (2016), los datos utilizados en la investigación fueron tomados del mezclas del mar del norte utilizadas anteriormente por Lira-Galeana et al. (1996).

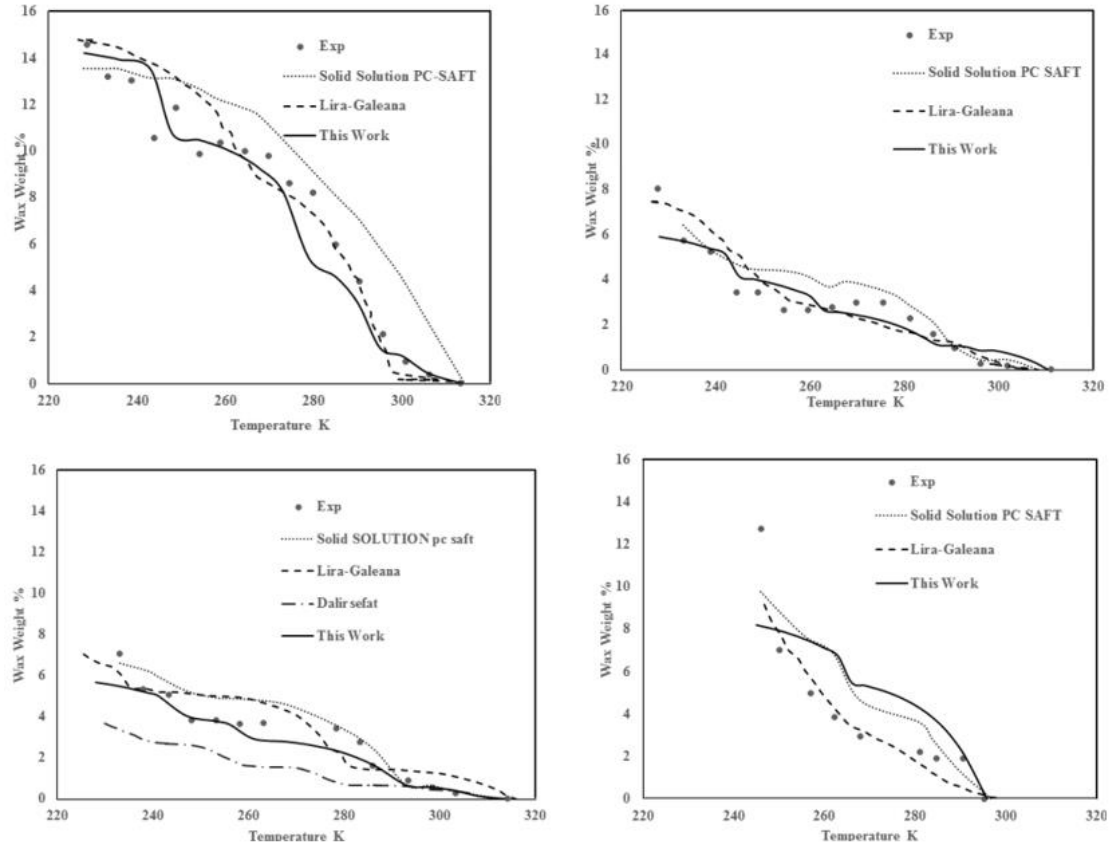


Figura 2.15. Comparación de porcentaje de ceras enfoque multisólido vs sólida solución. (Assareh & Feyzi, 2019)

En la figura 2.15 se presentan algunos de los resultados del porcentaje de cera precipitada en comparación del modelo Bagherinia et al. (2016) que se basa en un enfoque de una sólida solución y el de Lira-Galeana et al. (1996) que se basó en el enfoque de multifases sólidas.

Tabla 2.4. Puntos WAT enfoque multifase sólida. (Modificado de Assareh & Feyzi, 2019)

Aceite	Dat. Exp.	A	Error %	B	Error %	C	Error %	D	Error %	E	Error %
5	313.15	314.15	0.32	312.4	0.24	-	-	-	-	313.74	0.19
8	311.15	308.42	0.88	308.2	0.95	-	-	-	-	310.43	0.23
10	314.15	313.29	0.28	316	0.59	313	0.37	293.15	6.68	313.6	0.17
11	295.15	296.74	0.54	299	1.3	-	-	-	-	295.83	0.23
12	305.15	302.74	0.79	301.2	1.3	303	0.7	279.15	8.52	304.34	0.26
15	308.15	306.69	0.48	309.5	0.44	300	2.65	283.15	8.12	308.43	0.09

En la tabla 2.4 se presentan los puntos WAT comparados con resultados de modelos anteriormente presentados donde las letras corresponden a: A Lira-Galeana et al. (1996), B Dalirsefat & Feyzi (2006), C Pedersen et al. (1991), D Bagherinia et al. (2016), E Assareh & Feyzi, (2019).

Actualmente se está trabajando en realizar un nuevo modelo computacional para el modelado del equilibrio entre fases fluidas y soluciones sólidas, que está siendo desarrollando por Porras Girando, (2021) dando un nuevo enfoque nombrado (SSA = Solid Solution Approach = Enfoque SS) cuyo punto inicial es una expresión para la fugacidad global de la solución sólida (SS) multicomponente, de la cual se derivan, o pueden derivarse las expresiones de todas las demás propiedades termodinámicas de la SS en particular la expresión de la fugacidad de un componente en la SS. (Porras Girando, 2021)

En estudios de los últimos años se han generado experimentos donde se analiza los puntos WAT de la formación de ceras en presencia de gases, debido a que el uso de gases es una técnica utilizada en la actualidad como sistema de levantamiento mejorado, implementado a campos que han perdido su presión

natural, donde el CO_2 tiende a ser un muy buen prospecto gracias a su mejor desempeño ante otros gases y su cualidad de poder almacenarse en los yacimientos, un ejemplo de ello fue la implementación de la inyección de CO_2 reportado por León García A et al. (2015) , realizado en el campo artesa ubicado en el sur de México, durante un periodo de 5 años, la inyección de este gas mejoró la producción de manera muy considerable, esto se puede ver en la figura 2.4, y también provocó un cambio en la densidad de la mezcla de aceite conforme lo presentado en la figura 2.3 .

Investigaciones como la de Jaramillo et al. (2020) donde realizo un estudio para generar un conjunto de modelos con datos experimentales de CO_2 y datos de n-alcanos a presiones altas y tomando el enfoque de soluciones sólidas múltiples, utilizando un coeficiente de actividad UNICUAC para la descripción de las fases sólidas y la ecuación de estado de Peng-Robinson para las fases líquido-gas y mediante un experimento basado en calorimetría DSC y observaciones para respaldar los resultados de los modelos, con esto se logró generar un método para la determinación de los puntos WAT, los componentes de la mezcla se vieran influenciados por CO_2 , a pesar que el objetivo de la investigación solo fuera generar un modelo para la predicción de los punto de precipitación, se pudo reportar que el incremento del porcentaje mol del CO_2 de 0.30 a 0.60 generaban un cambio de 2 °K en los puntos WAT.

En un estudio realizado por Nguyen et al. (2020) que se basaba en un nuevo enfoque para la mejora de la eficiencia de los pozos que cuentan con levantamiento artificial por CO_2 ,con datos obtenidos del campo dragón ubicado en Vietnam, en la realización de su investigación describió los puntos WAT de las mezclas de hidrocarburos en presencia de CO_2 inyectado pero a pesar de eso no dio algún reporte con exactitud de cuál fue el efecto de la presencia de CO_2 en los puntos WAT solo se limitó a aportar sobre los cambios que puede generarse por medios de presión.

Aunque como se puede apreciar la información sobre el efecto de CO_2 en la precipitación de ceras es escasa si se han llegado a realizar reportes sobre dicho efecto, uno de ellos es el realizado por Hosseinipour et al. (2016), que durante una investigación de una serie de crudos provenientes de Malasia y por medio de un estudio calorimétrico DSC se determinó el efecto en el punto WAT cuando se inyecta CO_2 a diferentes presiones a diferentes tipos de mezclas.

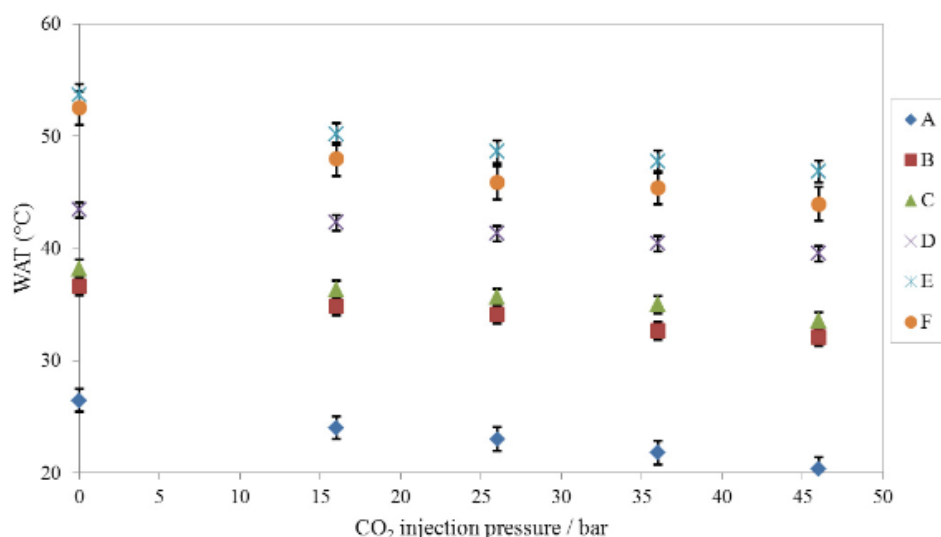


Figura 2.16. Efectos de CO_2 a diferentes presiones. (Hosseinipour et al., 2016)

En la figura 2.16 se aprecian 6 mezclas de hidrocarburos representadas con figuras y letras que van desde la A hasta la F, y como el aumento de la presión a la cual el gas está siendo inyectado genera un cambio en la temperatura WAT de cada mezcla, donde entre más se aplica presión el punto WAT disminuye, esto puede ser propiciado por el hecho de que las moléculas de CO_2 extraen los componentes más pesados de la mezcla y de esta forma actúan como fracciones ligeras, por lo tanto las fracciones ligeras fungen como solventes en la reducción de los puntos de precipitación.

Con base a las aportaciones obtenidas a cerca de la termodinámica de formación de ceras y los resultados de los diferentes modelos como base, se pueden realizar estudios a acerca de los efectos de un gas como lo es el CO_2 en la precipitación de ceras

CAPITULO 3. DESARROLLO

3.1 Estudio de los efectos de las ceras en el aceite

Durante el recorrido del hidrocarburo a través de la tubería se genera una pérdida de temperatura del fluido esto propiciado por la transferencia de calor que ocurre por medio de las paredes de la tubería hacia la formación, lo que puede generar que el fluido llegue al punto de temperatura WAT. Cuando la cera comienza a precipitarse puede llegar a depositarse a través de las líneas de producción, lo que propicia una reducción en el diámetro estas mismas provocando así una disminución en las tasas del gasto de aceite generando pérdidas, como se mencionó en Ramirez-Jaramillo et al. (2004).

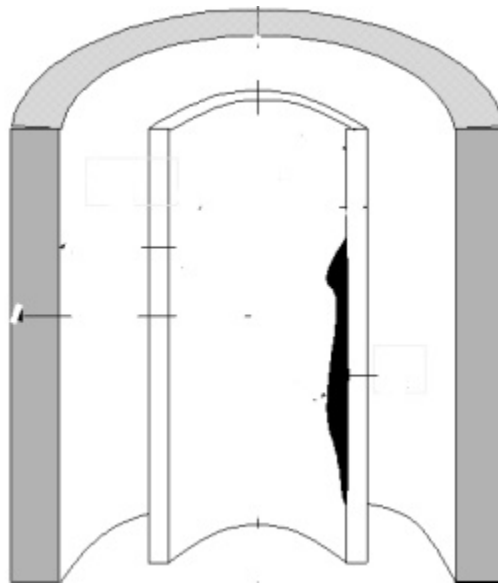


Figura 3.1. Línea de flujo con presencia de cera. (Ramirez-Jaramillo et al., 2004)

En la figura 3.1 se muestra una representación gráfica de la depositación de cera en una sección de la línea de producción, la zona marcada de color oscuro representa la cera adherida en la tubería de producción.

Otro de los efectos generados por la presencia de cera es el cambio reológico del aceite, esto comienza a ocurrir cuando la temperatura sobrepasa el punto WAT y entra en el régimen conocido como flujo frío, en cambio cuando se encuentra por encima de la temperatura WAT se conoce como régimen de flujo caliente, cuando se encuentra en el régimen de flujo caliente el aceite tiende a comportarse como un fluido newtoniano, pero al sobrepasar la temperatura WAT y comienzan a precipitarse las ceras, y el fluido tiende a tener un comportamiento no newtoniano que provoca que no tenga una densidad constante tal como se menciona en Van der Geest et al. (2021).

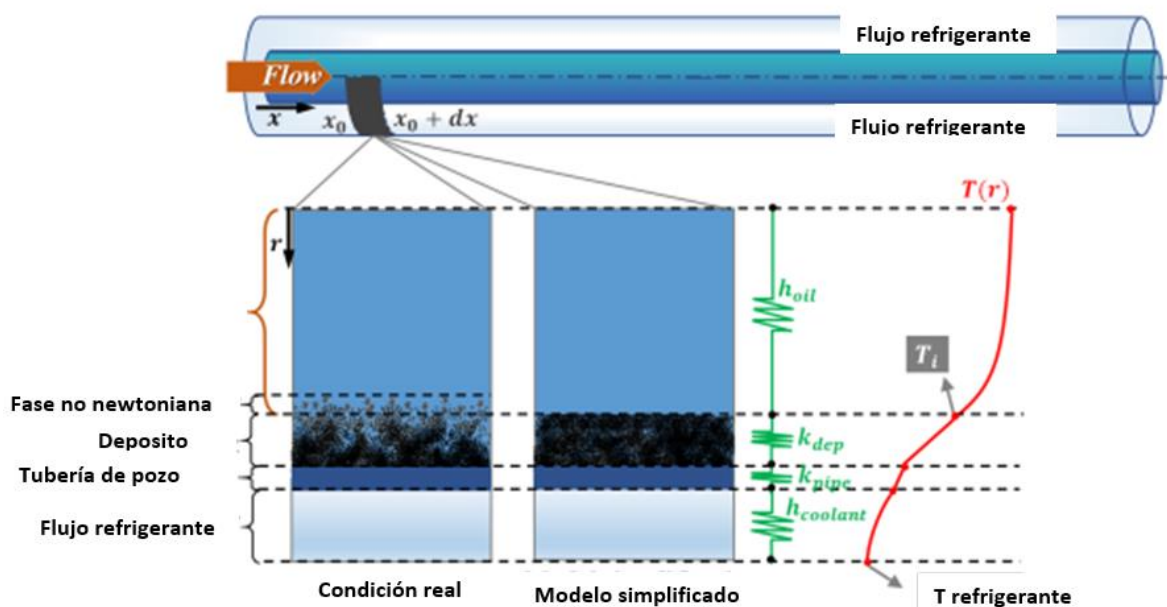


Figura 3.2. Condición de depositación. (Van der Geest et al., 2021)

En la figura 3.2 se describe la depositación de la cera en una línea de flujo donde se aprecia la condición real que sucede cuando la temperatura decae en una sección, el fluido antes de llegar a depositarse muestra un comportamiento no newtoniano que hace que el aceite no se comporte con una densidad estable, en cambio en la otra sección se muestra una forma más simplificada e idealizada en la que la depositación de la cera ocurre sin considerar un fluido no newtoniano.

3.2 Selección de modelo termodinámico

Para la elaboración de este trabajo se considera el uso del modelo propuesto por Lira-Galeana et al. (1996), que considera el enfoque de diferentes fases sólidas. El modelo propuesto se basa en la termodinámica de la precipitación de la cera, donde esta se produce como múltiples componentes precipitantes mutuamente inmiscibles De la Cruz (2023). Se considera una fase sólida como un componente puro o pseudocomponente, y que no tiene la capacidad de mezclarse con otra fase sólida, dentro del modelo se considera una ecuación de estado para determinar las propiedades de la fase líquida.

Con base a los resultados obtenidos con el enfoque multisólido, el modelo demuestra tener un mejor desempeño que los modelos previamente publicados ya que sobreestiman el porcentaje de cera precipitada. En las figuras 2.15, 2.14, 2.12 se presentan los resultados obtenidos por el modelo de Lira-Galeana et al. (1996) en comparación de otros autores.

El desarrollo del modelo se basa en reportes sobre la termodinámica de la precipitación de ceras propuestos por Won (1986) y Pedersen et al. (1991).

Partiendo de consideraciones de estabilidad se puede asumir que un pseudo componente i puede existir como un sólido puro si

$$f_i(P, T, z_i) - f_{puro\ i}^s(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.1)$$

En la anterior expresión $f_i(P, T, z)$ es la fugacidad de componente i con la alimentación de composición z .

Donde los componentes de la mezcla que cumplan con el criterio anterior precipitarán en estado sólido, de lo contrario los que no lo cumplan el criterio se mantendrán presentes como estado líquido y vapor.

El modelo debe cumplir los siguientes criterios a una temperatura establecida para cada componente i .

$$f_i^V = f_i^L = f_{puro\ i}^s \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (3.2)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, N - N_s) \quad (3.3)$$

Donde N_s es el número de fases sólidas determinadas por la ecuación .

Por lo tanto, teniendo en cuenta un sistema N_s especies precipitantes y N componentes.

Las ecuaciones de equilibrio de fase son:

N ecuaciones de isofugacidad vapor-líquido.

$$f_i^V(P, T, y_1, y_2, \dots y_{N-1}) - f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots x_{N-1}) = 0 \quad (i = 1, \dots N) \quad (3.4)$$

N_s ecuaciones de isofugacidad líquido-líquido.

$$f_i^V(P, T, x_1, x_2, \dots x_{N-1}) - f_i^L(P, T) = 0 \quad (i = 1, \dots N) \quad (3.5)$$

$N - 1$ Ecuaciones de balance de materia

Para los componentes no precipitables:

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_j^{N_s} \frac{S_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - K_i^{VL} x_i^L \left(\frac{V}{F} \right) = 0 \quad (i = 1, \dots (N - N_s)) \quad (3.6)$$

Para componentes precipitantes, donde todas las fases solidas son puras:

$$z_i - x_i^L \left[1 - \sum_j^{N_s} \frac{S_j}{F} - \frac{V}{F} \right] - \frac{S_i}{F} - K_i^{VL} x_i^L \left(\frac{V}{F} \right) = 0 \quad (i = (N - N_s) + 1, \dots N - 1) \quad (3.7)$$

Correlaciones para el cálculo de temperatura de punto de fusión T_i^f y entalpía de fusión ΔH_i^f para componentes parafinados, naftenos y aromáticos.

Donde T está en grados kelvin y I_i es el peso molecular en gramos por mol

$$T_i^f = 333.46 - 419.01 \exp(-0.008546 MW_i) \quad (3.8)$$

Donde ΔH_i^f es en calorías/mol

$$\Delta H_i^f = 0.05276 MW_i T_i^f \quad (3.9)$$

3.3 Selección de datos

Para la selección de los datos a usar, previamente se realizó una revisión documental de diferentes fuentes, debido a la escasa cantidad de información sobre la composición de aceites no sintéticos y la necesidad de buscar un aceite de composición meramente parafínica. Por consiguiente, la búsqueda resultó en la composición de tres yacimientos provenientes de china los cuales presentaban problemas de precipitación de ceras. Los datos fueron publicados por Hu et al. (2004) en su investigación experimental sobre el efecto del CO₂. La información seleccionada para el desarrollo de este trabajo pertenece a los yacimientos Xinli, Xinmin y MuH , en la tabla 3.1 se presenta las composiciones de estos aceites.

Tabla 3.1 Composición de yacimiento Xinli.

COMPONENTES Y CARACTERISTICAS	Xinli	MuH	Xinmin
N_2	0.42	1.30	1.64
CO_2	0.24	0.07	0.05
CH_4	6.00	22.12	2.26
C_2H_6	0.25	0.26	0.70
C_3H_8	0.22	0.06	1.76
i – C_4H_{10}	0.02	0.05	0.09
n – C_4H_{10}	0.02	1.04	0.25
i – C_5H_{12}	1.01	0.03	0.08
n – C_5H_{12}	0.06	0.09	1.08
C_6H_{14}	1.02	0.10	0.06
C_7H_{16}	0.2	1.00	1.2
C_8H_{18}	1.42	1.98	1.00
C_9H_{20}	2.25	0.68	2.15
$C_{10}H_{22}$	1.05	2.1	3.62
C_{11+}	85.82	69.12	84.06
Sum	100.0	100.0	100.0
Gravedad específica de la fracción pesada a 293 k $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	0.9268	0.9129	0.9206
Peso molecular de la fracción pesada (g/mol)	460.2	426.9	437.6

CAPITULO 4. RESULTADOS

4.1 Discusión de resultados

La tabla 4.1 representa la expansión de las fracciones pesadas de los aceites utilizados en este trabajo esto con el fin de tener mejores resultados en los cálculos de porcentaje de cera precipitada. La expansión se realizó mediante el método de distribución gamma propuesto por Whitson et al. (2000), que se basa en la distribución probabilística generada por una curva.

Tabla 4.1 Expansión de las fracciones pesadas

Componente	Xinli	Xinmin	MuH
N ₂	0.0042	0.0164	0.013
CO ₂	0.0024	0.0005	0.0007
C ₁	0.06	0.0226	0.2212
C ₂	0.0025	0.007	0.0026
C ₃	0.0022	0.0176	0.0006
C ₄	0.0004	0.0034	0.0109
C ₅	0.0107	0.0116	0.0012
C ₆	0.0102	0.0006	0.001
C ₇	0.002	0.012	0.01
C ₈	0.0142	0.01	0.0198
C ₉	0.0225	0.0215	0.0068
C ₁₀	0.0105	0.0362	0.021
C ₁₁	0.0283964	0.030089	0.0257323
C ₁₂	0.030975	0.0327037	0.0279155
C ₁₃	0.0311058	0.0327224	0.0278777
C ₁₄	0.0306702	0.0321466	0.0273345
C ₁₅	0.0299784	0.031307	0.0265692

C₁₆	0.0291521	0.0303331	0.0256931
C₁₇	0.0282525	0.02929	0.0247617
C₁₈	0.0273148	0.0282146	0.0238066
C₁₉	0.0263606	0.0271297	0.0228471
C₂₀	0.0254042	0.0260501	0.0218956
C₂₁	0.0244551	0.0249855	0.0209603
C₂₂	0.02352	0.0239425	0.0200466
C₂₃	0.0226034	0.0229256	0.0191581
C₂₄	0.0217086	0.0219377	0.0182973
C₂₅	0.0208377	0.0209809	0.0174655
C₂₆	0.0199922	0.0200562	0.0166635
C₂₇	0.019173	0.0191642	0.0158917
C₂₈	0.0183806	0.0183052	0.0151501
C₂₉	0.0176151	0.0174789	0.0144384
C₃₀ + P	0.06414877	0.05880021	0.04670922
C₃₀ + N	0.318156026	0.29203709	0.23198598

A continuación, se representa la función de probabilidad de densidad gamma:

$$P(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M - \eta)/\beta\}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (4.1)$$

$P(M)$ = función de densidad de probabilidad gamma

M = peso molecular

Γ = función de distribución gamma

α = parametro de definicion de la función

$$\eta \approx \frac{110}{1 - (1 + 4/\alpha^{0.7})} \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{M_{c7+} - \eta}{\alpha} \quad (4.3)$$

La función β es la función gamma de los tres parámetros, donde el parámetro α define el comportamiento de la curva donde por ejemplo al escoger $\alpha = 1$ la curva de distribución tendrá un comportamiento exponencial, comúnmente los valores de α van en un rango de 0.5 a 2.5 y para bitúmenes o aceites muy pesados puede considerarse entre 25 a 30.

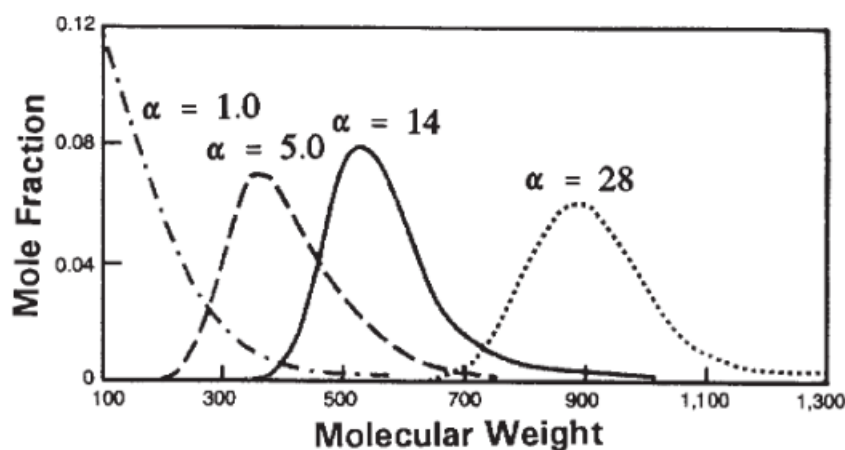


Figura 4.1. Comportamiento de la curva. (Whitson et al.,2000)

Como se muestra en figura 4.1 al aumentar el valor de α la distribución señala una mezcla con componentes más pesados.

El parámetro η representa el peso molecular más pequeño que se encuentra en la fracción pesada. Y el parámetro M_{c7+} representa el peso molar promedio de la fracción pesada.

Los resultados obtenidos se dividen en tres gráficas por cada aceite, donde las figuras 4.2 , 4.3 , 4.4 demuestra el efecto del CO_2 en el aceite Xinli, Xinmin y MuH. Para estimar el efecto del gas en el aceite se propuso para cada aceite mantener las condiciones de temperatura constante para cada punto a 300.15 K y de la misma forma una presión de 110.6 bar, posteriormente se realiza un incremento en la fracción mol del CO_2 y se realizan las evaluaciones para determinar el porcentaje de

cera precipitada. Las fracciones mol de cada composición fueron normalizados antes de hacer cada evaluación.

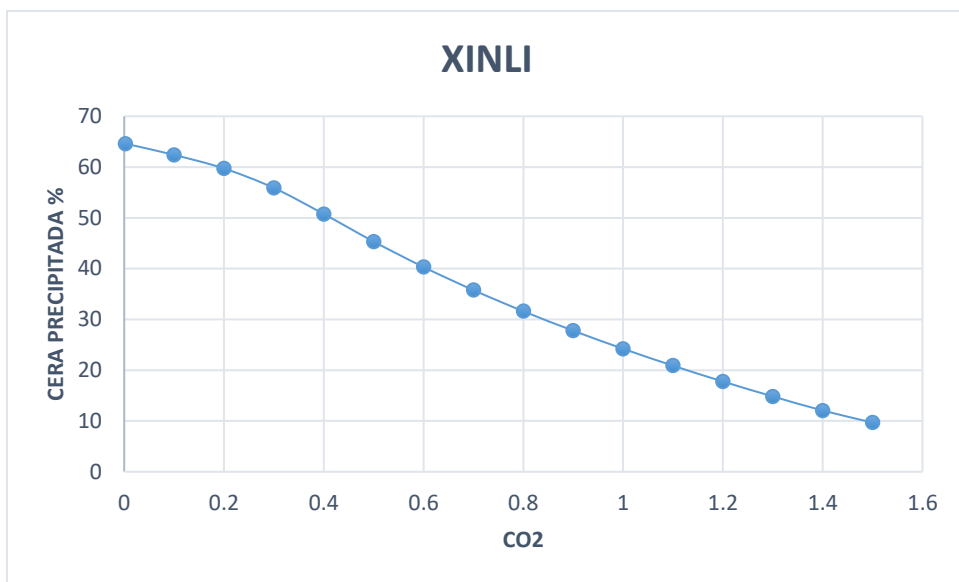


Figura 4.2. Efecto del CO₂ en el aceite Xinli.

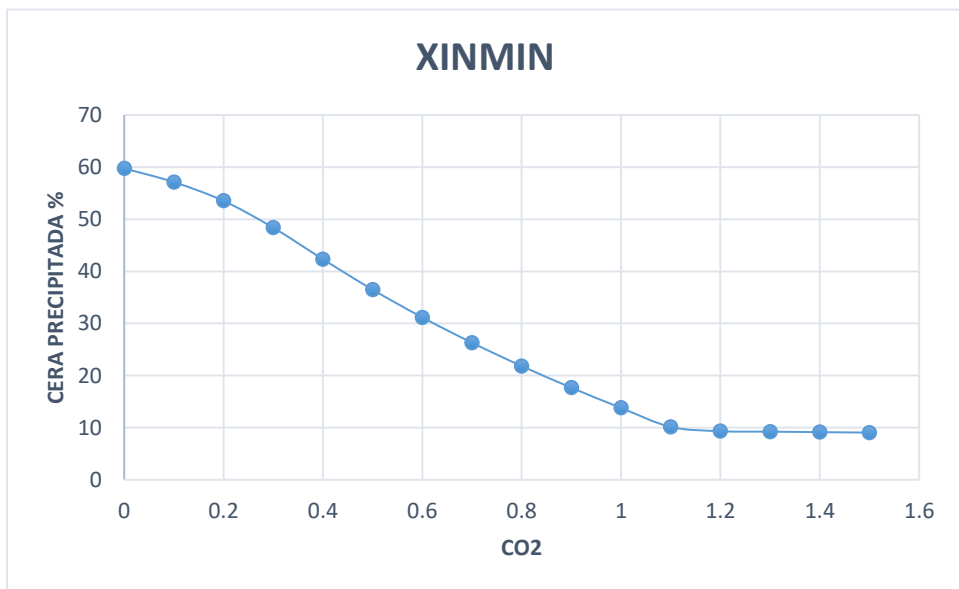


Figura 4.3. Efecto del CO₂ en el aceite Xinmin.

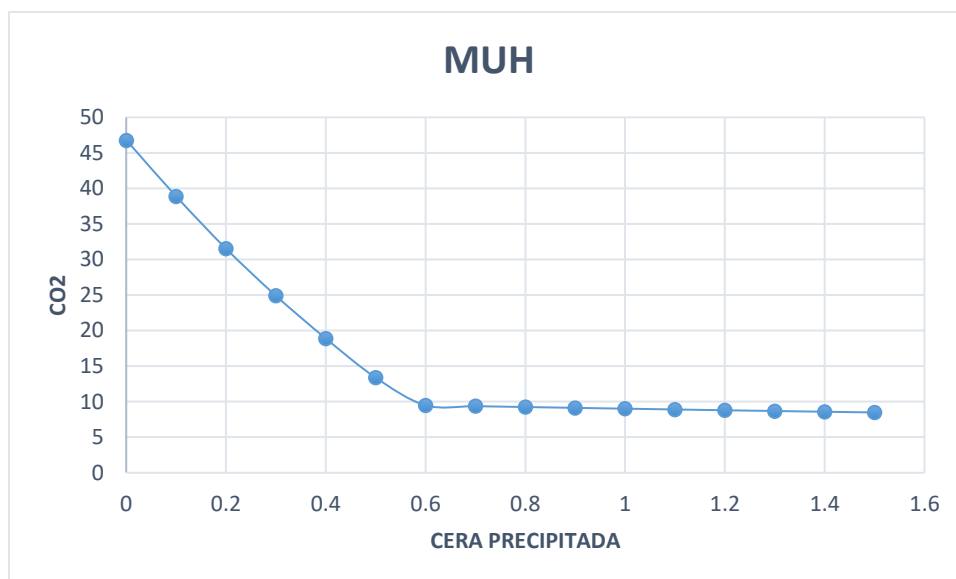


Figura 4.4. Efecto del CO₂ en el aceite MuH.

Las gráficas anteriormente expuestas reportan el efecto del CO₂ en la precipitación de la cera, donde la tendencia de las 3 demuestra una disminución en el porcentaje de cera cuando la cantidad del gas se es aumentada. Se observó que los 3 resultados marcan una misma tendencia de una curva cuando se disminuye el porcentaje de cera sin embargo en las gráficas 4.3 y 4.4 se llega a un punto donde la disminución de la cera ya no ocurre con la misma tendencia, sino que comienza a disminuir con porcentajes más pequeños.

Como parte de las evaluaciones con base a la bibliografía se estimó el efecto de la temperatura en la precipitación de la cera, para estos se tomaron en cuenta las condiciones de presión constante a 110.6 bar para cada uno de los 3 aceites, y se mantienen las condiciones originales de CO₂ donde las fracciones mol de la composición son de 0.0024 para el aceite Xinli, 0.0005 para el aceite Xinmin y 0.0007 para el aceite MuH. En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestra el efecto propiciado por la disminución de la temperatura en los 3 aceites y sin considerar el efecto del aumento de CO₂.

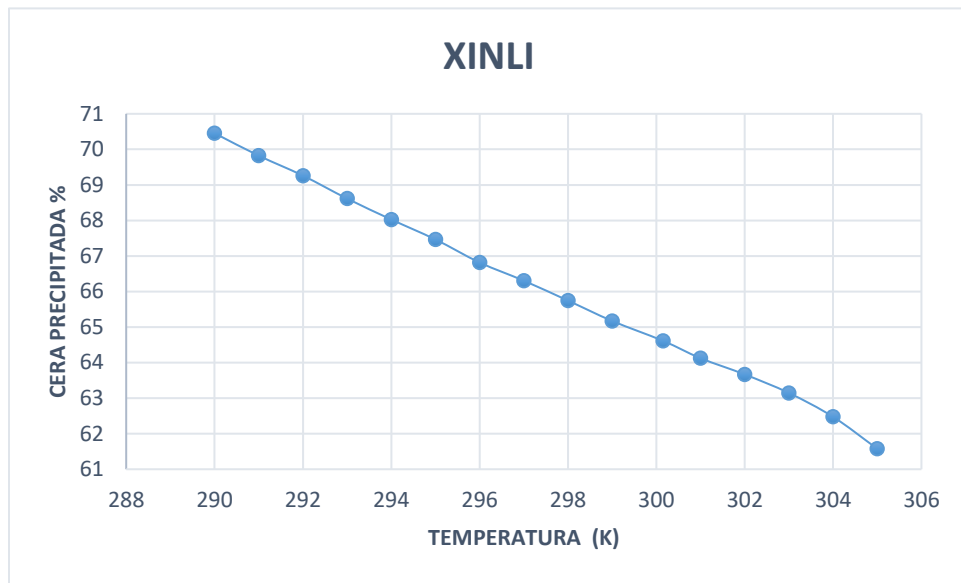


Figura 4.5. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite Xinli.

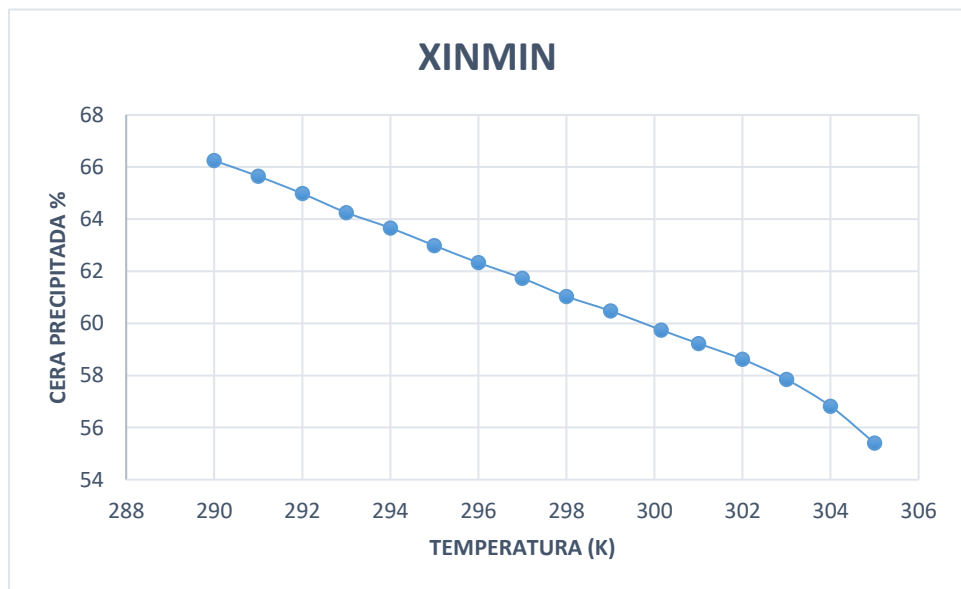


Figura 4.6. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite Xinmin.

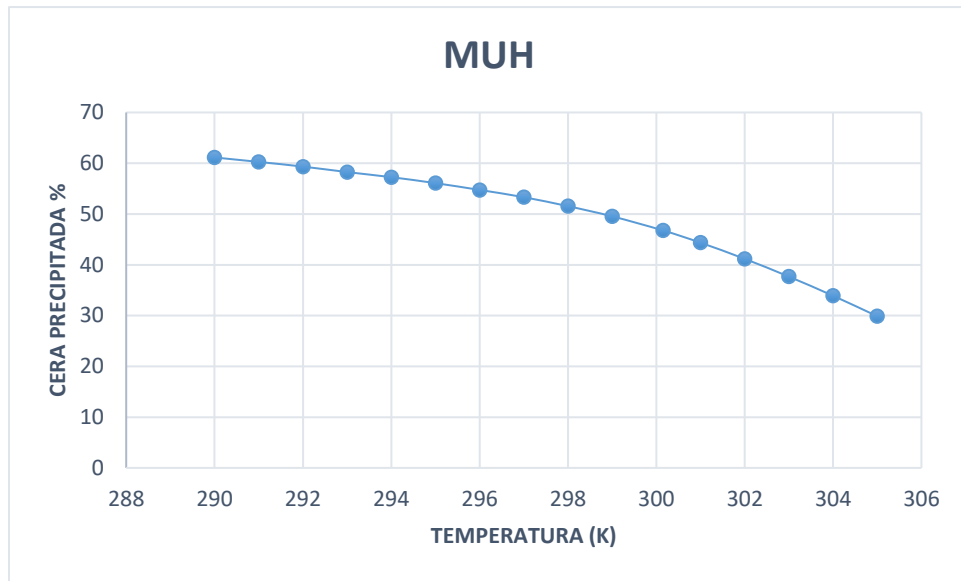


Figura 4.7. Efecto de la temperatura en la precipitación de cera en aceite MuH.

Los resultados mostraron que la disminución de la temperatura genera un aumento en el porcentaje de cera precipitada en los 3 aceites, esto validando la información obtenida bibliográficamente que indica que este es el factor principal generador de la fase sólida y por lo tanto también valida nuevamente el modelo termodinámico que se utilizó para obtener los resultados.

En la última grafica se determinó el efecto de la presión en la precipitación de cera, para ello se consideraron las condiciones de temperatura constante de 300.15 K y de la misma forma se mantienen las condiciones originales de CO_2 para cada aceite. En las figuras 4.8,4.9 y 4.10 se encuentran presentados los resultados.

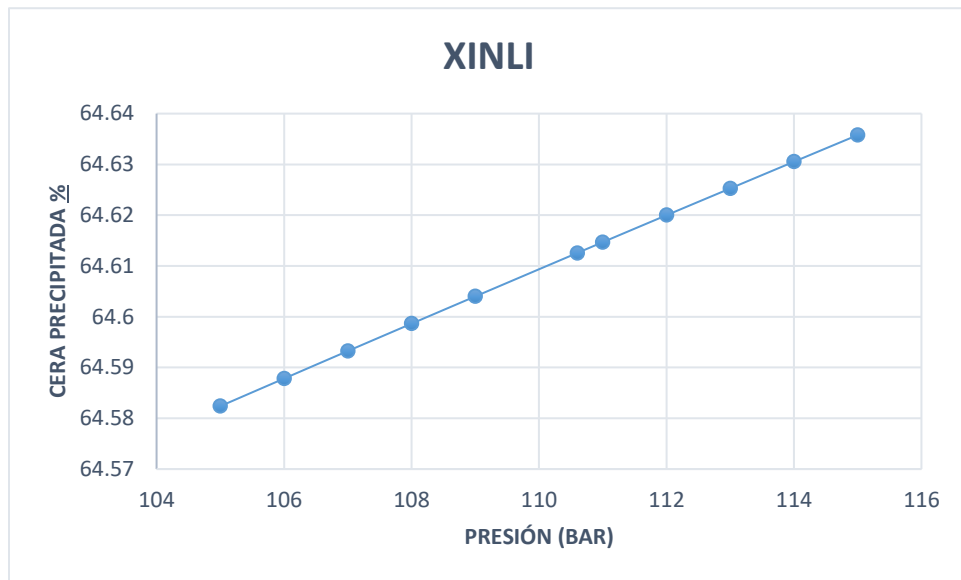


Figura 4.8. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite Xinli.

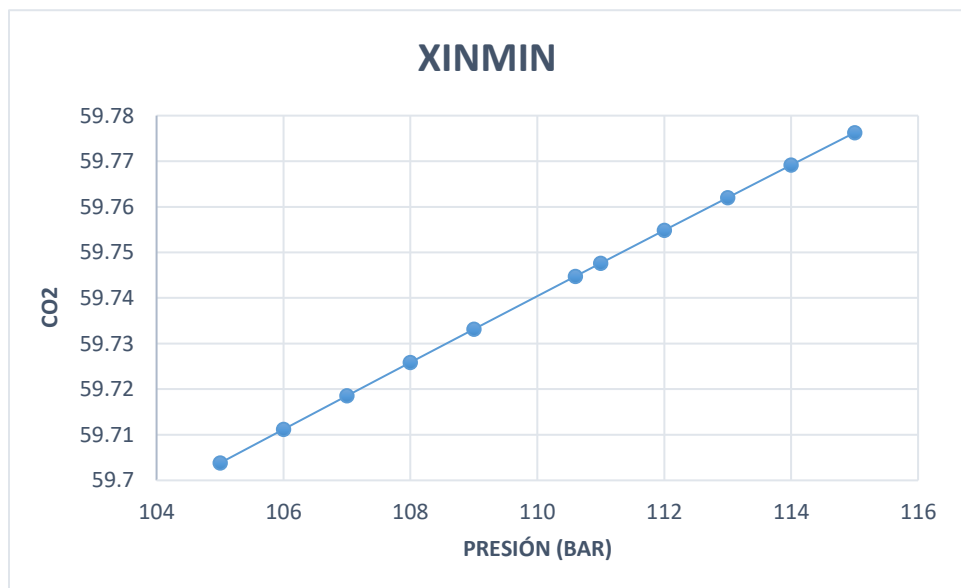


Figura 4.9. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite Xinmin.

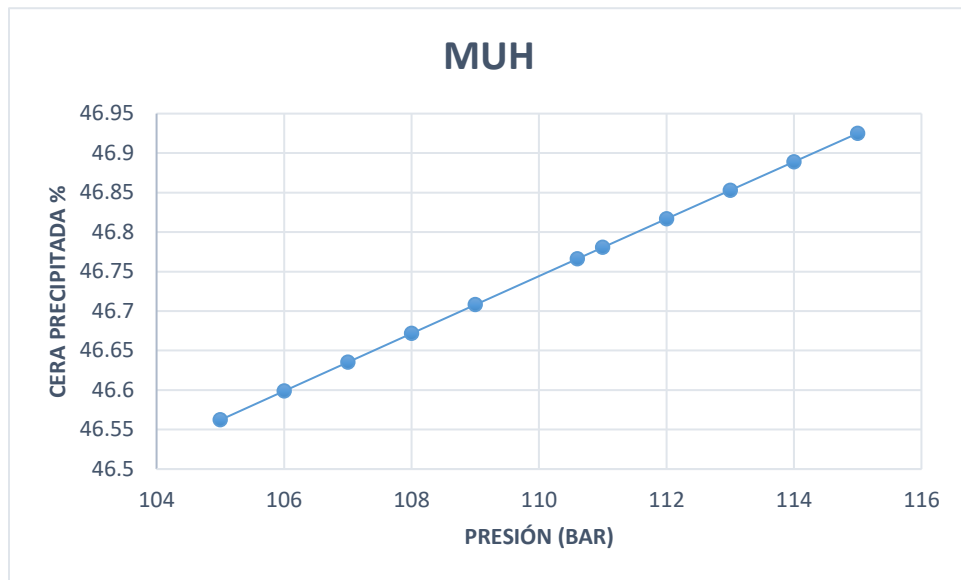


Figura 4.10. Efecto de la presión en la precipitación de cera en aceite MuH.

Los resultados indican que el efecto de la elevación de presión aumenta la cantidad de porcentaje de cera precipitada sin embargo es mínima la cantidad generada, mostrando una variación de décimas en la cantidad de cera precipitada, por lo tanto, es un efecto meramente despreciable en la aparición de la cera.

CONCLUSIONES

Durante la aplicación del modelo termodinámico propuesto por Lira-Galeana et al. (1996) se logró determinar que el efecto producido por el aumento de CO_2 en el aceite genera una disminución en la cantidad de cera precipitada lo que apoya los resultados obtenidos por Hosseinipour et al. (2016) donde al realizar un estudio calorimétrico DSC en 6 mezclas provenientes de malasia determinó que el punto WAT disminuye cuando se es inyectado CO_2 a diferentes presiones, a pesar de estos resultados son similares contradicen las estimaciones obtenidas por Hu et al. (2004) que mediante su investigación experimental en tres aceites provenientes de china determinó que al aumentar el porcentaje de CO_2 la cantidad de cera precipitada aumenta.

Como conclusión la selección y aplicación de un modelo termodinámico fue satisfactoria al modelar los efectos de un gas en una mezcla de hidrocarburos, dando como resultado que el CO_2 en el aceite provoca un cambio en el porcentaje de cera precipitada.

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo Álvarez V. (2010). Predicción de envoltantes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://oilproduction.net/files/Precipitaci%C3%B3n%20de%20Parafinas-UNAM-OilProduction.pdf>

Adebiyi F.M. (2020). Paraffin wax precipitation/deposition and mitigating measures in oil and gas industry: a review. *Petroleum Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1804400>

Aiyejina A, Chakrabarti D.P, Pilgrim A, Sastry M.K.S. (2011). Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Editorial Elsevier B.V.* <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.02.007>

Ansarizadeh M, Dodds K, Omer Gurpinar, Pekot L.J, Ülker Kalfa Seccaeddin Sahin Serkan Uysal , Ramakrishnan T.S, Sacuta N.(2015). El dióxido de carbono: desafíos y oportunidades. *Oilfield Review* 27, no. 2. <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/4-co2-spanish>

Arteaga Cardona M, Rodríguez de la Garza. F, Báez Marín.I. (2015). Inyección de bióxido de carbono en el campo Brillante. *Universidad Nacional Autónoma de México*. <https://biblat.unam.mx/hevila/Ingenieriapetrolera/2015/no10/3.pdf>

Pacheco Espejel A, Cruz Estrada C. (2006). Metodología Crítica de la Investigación(pp.15-30). Grupo Editorial Patria

Bagherinia R, Assareh M, Feyzi F. (2016). An improved thermodynamic model for Wax precipitation using a UNIQUAC + PC-SAFT approach. *Editorial Elsevier B.V.* <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.008>

Bagherinia, R., Assareh, M., & Feyzi, F. (2019). Thermodynamic modelling of wax precipitation using PC-SAFT in a multi-solid framework. *International Journal of Oil*. <https://doi.org/10.1504/ijogct.2019.099590>

Bucaram, S. M. (1967). An Improved Paraffin Inhibitor. *Journal of Petroleum Technology*, <https://doi.org/0.2118/1544-pa>

Butler, R.M. and MacLeod, D.M. (1961). Solid-liquid equilibria in wax crystallization. *Can. J. Chem. Eng.*, 39: 53-63. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450390202>

Castro Castañeda L.F. (2013). Inyección de co₂ como método de recuperación mejorada [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/6747/1/TESIS_FINAL.pdf

Coronado Morales M.E. (2013). Inyección de gas hidrocarburo enriquecido con CO₂ como método de recuperación para maximizar la rentabilidad en un campo [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000694103

Dalirsefat R, Feyzi F. (2006). A thermodynamic model for wax deposition phenomena. *Editorial Elsevier B.V.* <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.034>

De la Cruz Chablé S.E. (2023). Diseño de bombeo neumático para aseguramiento de flujo. [Tesis de maestría, Instituto Mexicano del Petróleo].

Dorantes López I.A. (2010). Efecto de un campo magnético estático sobre la deposición de parafinas bajo condiciones de flujo en pozos del activo cinco presidentes. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México]. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000663320

Dwiggins, C. W. (1978). Study of colloidal nature of petroleum with an automated Bonse–Hart X-ray small-angle scattering unit. *Journal of Applied Crystallography*, <https://doi.org/10.1107/s002188987801403x>

Elsharkawya A.M, Al-Sahhaf T.A, Fahim M.A. (1999). Wax deposition from Middle East crudes. Editorial Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00235-5)

Elton B, Hunt Jr. (1962). Laboratory Study of Paraffin Deposition. *J Pet Technol* 14. <https://doi.org/10.2118/279-PA>

Gozalpour, F., Ren, S. R., & Tohidi, B. (2005). CO₂Eor and Storage in Oil Reservoir. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005036>

Hemmati-Sarapardeh, A., Ayatollahi, S., Ghazanfari, M.-H., & Masihi, M. (2013). Experimental Determination of Interfacial Tension and Miscibility of the CO₂–Crude Oil System; Temperature, Pressure, and Composition Effects. *Journal of Chemical & Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je400811h>

Hosseini-poura A, Bt Japper-Jaafar A, Yusup S. (2016). The Effect of CO₂ on Wax Appearance Temperature of Crude Oils. Editorial Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.580>

Hu, Y. F., Li, S., Chu, Y. P., & Guo, T. M. (2004). Wax precipitation in three Chinese reservoir oils under carbon dioxide (CO₂) injection. *Energy and Fuels*, 18(4), 1183–1186. <https://doi.org/10.1021/ef0340662>

IKhurshid I, Afgan I. (2021). Geochemical Investigation of CO₂ Injection in Oil and Gas Reservoirs of Middle East to Estimate the Formation Damage and Related Oil Recovery. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en14227676>

Jaramillo, W. A. G., da Silva, V. M., do Carmo, R. P., Braga, A. J. O., Ndiaye, P. M., & Tavares, F. W. (2020). Experimental high-pressure phase equilibria of carbon dioxide / n-alkanes mixtures and model-parameters for solid-phase obtained from DSC thermograms. *Fluid Phase Equilibria*. Editorial Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112802>

Ji H, Tohidi B, Danesh A, CTodd A. (2003). Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach. Editorial Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.05.011>

Jiménez Baños J. (2019). Aplicaciones del bombeo neumático en la industria petrolera [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/16715/Tesis.pdf?sequence=5#:~:text=El%20proceso%20de%20bombeo%20neum%C3%A1tico,permite%20levantar%20al%20hidrocarburo%20con>

León García A, Samaniego Verduzco F, García Rodríguez S, García Hernández F, Rodríguez García H. (2015). Inyección de CO₂ en condiciones miscibles en el yacimiento naturalmente fracturado Artesa. *Ingeniería Petrolera*. Universidad Nacional Autónoma de México. <https://biblat.unam.mx/es/revista/ingenieria-petrolera/articulo/inyeccion-de-co2-en-condiciones-miscibles-en-el-yacimiento-naturalmente-fracturado-artesa>

Lira-Galeana C, Firoozabadi A, Prausnitz J.A. (1996). Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*. <https://doi.org/10.1002/aic.690420120>

Solaimany Nazar A.R, Dabir B & Islam M.R. (2005). A Multi-Solid Phase Thermodynamic Model for Predicting Wax Precipitation in Petroleum Mixtures, *Energy Sources*, 27:1-2, 173-184, <https://doi.org/10.1080/00908310490448253>

Nguyen V.T, Rogachev M.K, Aleksandrov A.N. (2020). A new approach to improving efficiency of gas lift wells in the conditions of the formation of organic wax deposits in the Dragon field. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00976-4>

Pedersen K.S, Skovborg P, Renningsen H.P. (1991). Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. Thermodynamic Modeling. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ef00030a022>

Porras Giraldo A. (2021). Modelado del equilibrio entre fases fluidas y soluciones sólidas [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Del Sur]. https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/5949/PORRAS%20GIRALDO%20A.F_TESIS-1.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Ramírez-Jaramillo, E., Lira-Galeana, C., & Manero, O. (2004). Modeling wax deposition in pipelines. *Petroleum Science and Technology*, 22(7–8), 821–861. <https://doi.org/10.1081/LFT-120038726>

Rogachev M, Nguyen Van T, Aleksandrov A. (2021). Technology for preventing the wax deposit formation in gas-lift wells at offshore oil and gas fields in Vietnam. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en14165016>

Rocha, A. (2013). Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección. [Tesis de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México]. <https://ru.dgb.unam.mx/bitstream/20.500.14330/TES01000698722/3/0698722.pdf>

Romero Silva G. (2010). Caracterización de mezclas de fluidos de yacimientos. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/5376/TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Smith P.B, Ramsden R. M.J. (1978). The prediction of oil gelation in submarine pipelines and the pressure required for restarting flow. Paper presented at the SPE European Petroleum Conference, London, United Kingdom. <https://doi.org/10.2118/8071-MS>

Smith, J., Petrovic, P., Rose, M., De Souza, C., Muller, L., Nowak, B., & Martinez, J. (2005). CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 60 (2005), No.3, pp. 537-546. <https://doi.org/10.2516/ogst:2005036>

Sousa, A. M., Matos, H. A., & Guerreiro, L. (2019). Wax deposition mechanisms and the effect of emulsions and carbon dioxide injection on wax deposition: Critical review. Petroleum, Volume 6, Issue 3. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.004>

Tamayo y Tamayo, M. (2007). El proceso de la investigación científica; incluye glosario y manual de evaluación de proyectos (4a. ed.). GUADALAJARA: LIMUSA.

Van der Geest, C., Melchuna, A., Bizarre, L., Bannwart, A. C., & Guersoni, V. C. B. (2021). Critical review on wax deposition in single-phase flow. Fuel, 293, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120358>

Whitson, C. H., Brulé, M. R., & Society of Petroleum Engineers of AIME. (2000). Phase behavior. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.

Won K.W. (1986). Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. Editorial Elsevier B.V.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80061-9)