



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE MISANTLA

ANÁLISIS DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENO POR TITULACIÓN DE ALCANOS MEDIANTE RED NEURONAL

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A

ALAN DANIEL VIDIGARAY DORANTES

ASESOR: DR. DAVID REYES GONZÁLEZ

MISANTLA, VERACRUZ

MARZO, 2024



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

FECHA: 07 DE MARZO DEL 2024
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

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

VIDIGARAY DORANTES ALAN DANIEL

Pasante de la carrera de **INGENIERÍA PETROLERA** con no. de Control **192T0785** 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:

**“ANÁLISIS DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENO POR TITULACIÓN DE
ALCANOS MEDIANTE RED NEURONAL”**

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.

Dedicatoria

A Dios

A mis padres

Teodoro Vidigaray y Esperanza Dorantes.

A mis hermanas

Citlali Jocelyn y Galilea

Agradecimientos

A Dios, por haberme dado la capacidad y la paciencia para poder culminar mis estudios universitarios.

A mis padres, por apoyarme en cada una de mis decisiones y acompañarme en este largo caminar.

A mis dos pilares, mis dos grandes princesas, Citlali y Galilea, gracias por estar conmigo y alentarme a terminar de estudiar, por creer en mí y poner su esfuerzo en mí. Siempre las amare con toda mi vida.

A la contadora, Sarahi García, gracias, infinitamente gracias por siempre estar para mí, por creer en mí y en mi capacidad, por apoyarme y siempre darme los ánimos que necesitaba, por ser mi amiga. Por acompañarme en momentos alegres, pero también en mis momentos tristes y por siempre buscar la forma de sacarme una sonrisa. Te quiero.

A mi gran grupo de amigos. Alexandra, gracias por ser la primera chica que se hizo mi amiga en el tecnológico, por escucharme en todas mis locas aventuras y por siempre darme tus mejores consejos. Yeison Contreras, por haberte cruzado en mi camino justo en el momento indicado, por darme siempre motivos para seguir y ser una mejor persona, por ser una persona estable que siempre me transmitía paz y me ayudaba en todo lo que estaba en sus manos, gracias por ser mi amigo. Erick, por siempre apoyarnos mutuamente en todo y por ser la persona con la que compartí mi primera reprobada. A Suleymi, por esas grandes noches de alegría y por esos días de estrés. Jeimmy, por ser más que amiga, por escucharme reír y por escucharme llorar, por los consejos y por las anécdotas.

A mi hermano universitario, Roberto Casiano. Siempre le pedí a mi madre un hermano y Dios me escucho tanto que te mando a ti a mi vida, gracias por ser ese hermano menor que siempre quise, por esas noches de pláticas profundas, por esas anécdotas que jamás olvidaré, y por esos consejos tan al estilo de mi padre, gracias por ser mi amigo.

A mí, por seguir, a pesar de muchas veces quererme rendir, por luchar por este sueño y por mantenerme firme a mi decisión de ser un gran profesional. Gracias Daniel, gracias por lograrlo.

Resumen

En el presente trabajo se analizó la precipitación de asfaltenos tras la adición de diferentes alcanos como agentes precipitantes mediante el uso de redes neuronales. Para ello se generó una base de datos experimentales tomados de diferentes artículos, reportes técnicos para generar una base de datos de 223 datos, los cuales se dividieron en dos bases de datos una de 149 y la otra de 69 datos, la primera servirá para entrenar la red neuronal y la segunda para validar los datos de esta misma. Por ello, se generó una red neuronal con una base de datos de 148 datos de entrenamiento con una base de datos de 69 para la validación. La red neuronal obtenida es una red neuronal de preceptor multicapa, las cuales son 3 capas, una capa de entrada, una capa oculta de 9 nodos y una capa de salida, obteniendo resultados de coeficientes de correlación en etapa de entrenamiento de 0.9907 y de 0.9698 en la etapa de evaluación, considerando que son resultados satisfactorios.

índice General

Introducción.....	1
Capítulo I: Generalidades del proyecto	3
1.1 Problemática	3
1.2 Justificación	4
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo General.....	4
1.3.2 Específicos.....	5
1.4 Hipótesis	5
1.5 Metodología.....	5
1.6 Alcances y limitaciones	5
Capítulo II. Marco Teórico y Estado del Arte.....	7
2.1 Marco Teórico.....	7
2.1.1 Petróleo.....	7
2.1.2 Composición del petróleo.....	7
2.1.3 Precipitación de asfaltenos	8
2.1.3 Modelos de la solubilidad.....	10
2.1.4 Modelos coloidales	19
2.1.5 Modelos basados en la ecuación de estado.....	22
2.1.6 Modelos Empíricos.....	26
2.1.7 Ecuaciones de escalamiento	28
2.2 Estado del arte	32
Capítulo III Metodología	35
3.1 Adquisición de datos.....	35

3.2 Filtrado de datos	35
3.3 Uso de Weka	36
3.3.1 Procedimiento.....	36
Capítulo IV. Resultados	40
4.1 Entrenamiento.....	40
4.2 Prueba / Test	53
Conclusión.....	59
Bibliografía.....	61

índice de figuras

Figura 2.1 Representación de la precipitación, floculación y deposición de asfaltenos.	9
Figura 2.2 Asfaltano depositado en las paredes de las tuberías.....	9
Figura 2.3 Diagrama de Boer	16
Figura 2.4 Moléculas como cadenas formadas por clúster de esferas (SAFT).	26
Figura 2.5 Datos experimentales del porcentaje en W de asfaltano precipitado.	29
Figura 2.6 Gráfica de la ecuación propuesta por (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996).....	30
Figura 3.1 Interfaz principal de Weka..	36
Figura 3.2 Modo explorador con una base de datos cargados.....	37
Figura 3.3 Modo Clasificación dentro de Weka.	38
Figura 3.4 Red Neuronal.	39
Figura 3.5 Weka después de haber aplicado el método de clasificación.	39
Figura 4.1 Modo explorador de Weka con los datos de entrenamiento cargados.	40
Figura 4.2 Histogramas de la base de datos de entregamiento.	41
Figura 4.3 Histogramas de la base de datos de entrenamiento filtrados.....	41

Figura 4.4 Modo clasificación de la base de datos de entrenamiento.	42
Figura 4.5 Red Neuronal de la base de datos de entrenamiento.	42
Figura 4.6 Resultados de la prueba de entrenamiento de la red Neuronal.	43
Figura 4.7 Configuración de la red neuronal para 3 neuronas.....	44
Figura 4.8 Red neuronal para 3 neuronas..	44
Figura 4.9 Resultados de la Red Neuronal para 3 neuronas.	45
Figura 4.10 Configuración de la red neuronal para 4 neuronas.....	45
Figura 4.11 Red neuronal para 4 neuronas.	46
Figura 4.12 Resultados de la Red Neuronal para 4 neuronas..	46
Figura 4.13 Configuración de la red neuronal para 7 neuronas.....	47
Figura 4.14 Red neuronal para 7 neuronas.	47
Figura 4.15 Resultados de la Red Neuronal para 7 neuronas..	48
Figura 4.16 Configuración de la red neuronal para 9 neuronas.....	48
Figura 4.17 Red neuronal para 9 neuronas.	49
Figura 4.18 Resultados de la Red Neuronal para 9 neuronas.	49
Figura 4.19 Configuración de la red neuronal para 10 neuronas.....	50
Figura 4.20 Red neuronal para 10 neuronas.	50
Figura 4.21 Resultados de la Red Neuronal para 10 neuronas.	51
Figura 4.22 Configuración de la red neuronal para 12 neuronas.	51
Figura 4.23 Red neuronal para 12 neuronas.	52
Figura 4.24 Resultados de la Red Neuronal para 12 neuronas.	52
Figura 4.25 Histogramas de la base de datos para prueba.....	54
Figura 4.26 Histogramas de la base de datos de prueba filtrados.....	54
Figura 4.27 Modo clasificación con la red neuronal seleccionada y entrenada, lista para validación.....	55

Figura 4.28 Test Instances para la carga de la base de datos de validación.....	55
Figura 4.29 Opciones de evaluación del clasificador.	56
Figura 4.30 Red Neuronal con los datos de prueba.....	56
Figura 4.31 Resultados de la red Neuronal.....	57

Índice de tablas

Tabla 4.1 Comparación de las diferentes redes neuronales	53
Tabla 4.2 Resultados de la red neuronal.	58

Introducción

En la ingeniería petrolera el fenómeno de precipitación y posterior deposición de asfaltenos en yacimientos de petróleo es actualmente un tema de mayor interés dentro de la industria petrolera, por lo cual derivan temas de investigación. El interés que este tema genera es principalmente por los altos costos que produce dentro de la industria la problemática presentada. Muchos autores han tratado de estudiar este fenómeno con el fin de ofrecer una solución a dicho problema y a lo largo de estas investigaciones y aportaciones se han encontrado diferentes factores por los cuales ocurre este problema. Uno de ellos son los cambios termodinámicos (cambios de presión, temperatura y volumen) que a lo largo de la producción experimenta el petróleo. El otro factor es por los cambios de composición del crudo, es decir la relación que existe entre las resinas y asfaltenos en la fase líquida. La precipitación de los asfaltenos trae consigo también la deposición de estos. Esto ocurre principalmente en las paredes de la tubería de producción o en los poros de la roca, lo cual impide el flujo de petróleo. Actualmente existen diferentes métodos para mitigar este efecto, se dividen en dos tipos, tratamientos térmicos y químicos. Este trabajo se enfoca en analizar el comportamiento de la precipitación de asfaltenos por medio de las variaciones de composiciones de alcanos en una muestra de petróleo a partir del uso de una herramienta de inteligencia artificial, la red neuronal de perceptron multicapa.

En el capítulo uno, se presentan las generalidades del trabajo, considerando el planteamiento del problema, la justificación que valida el desarrollo del trabajo, así como también los objetivos, la hipótesis de trabajo y la metodología de trabajo planteada, los alcances y limitaciones que este trabajo tendrá.

En el capítulo dos, se hace revisión de la literatura en donde se comprenden temas desde la composición del petróleo, los componentes SARA. Además, se involucran temas de los diferentes modelos que existen para la precipitación de asfaltenos, como los son los modelos de solubilidad, los modelos coloidales, modelos basados en la ecuación de estado, modelos empíricos y los modelos escalamiento.

En el capítulo tres, se explica cómo fue la adquisición de los datos utilizados y de que artículos fueron obtenidos, así como también se explica la refinación de estos mismos y se hace una pequeña introducción al programa de inteligencia artificial que se utilizará.

Posteriormente, capítulo cuatro, se muestran el entrenamiento de a la red, así como también las diferentes pruebas que se hicieron con esta para llegar a la configuración de a la red neuronal que se utilizará, se muestra la estructura de la red y se realizó la prueba de esta misma con la base de datos de validación y se obtienen los resultados.

Capítulo I: Generalidades del proyecto

1.1 Problemática

En la industria petrolera, principalmente en las áreas de producción, almacenamiento, refinación y transporte de petróleo, es común tener presencia de partículas de asfaltenos, las cuales son causantes de muchos problemas para la industria, lo que ocasiona para la empresa encargada de la explotación del pozo, un gran costo económico para reparar y mantener equipos que han sido dañados por la depositación de las partículas de asfaltenos.

Sin embargo, pese que la deposición de asfaltenos es un problema en la industria, uno de los grandes obstáculos a los que se enfrentan los investigadores es “la falta de datos experimentales disponibles sobre las propiedades termodinámicas, de transporte y reacción en condiciones de proceso realistas” (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996). Es aquí donde los investigadores no cuentan con la información necesaria para llevar a cabo la realización de soluciones al problema de deposición de asfaltenos, es importante mencionar que estos experimentos suelen ser muy costos y también, aunque la precipitación de asfaltenos se puede llegar a medir de manera experimental, no siempre arroja resultados correctos, ya que se requiere de demasiado esfuerzo experimental.

En la recuperación o refinación del petróleo, es muy común tener problemas de precipitación de asfaltenos. Cuando se utiliza la inyección de gas, dentro del área de recuperación, la precipitación y próxima deposición, provoca que en el yacimiento exista bloqueos, lo que ocasiona que el reparar estos daños sea demasiado costoso e incluso en algunas ocasiones, es antieconómico.

Desafortunadamente, hasta la actualidad no hay en existencia algún modelo predictivo que tenga la capacidad de modelar el tratamiento del problema de asfaltenos.

Algunos investigadores mencionan que la pregunta que se deben plantear para la solución a este problema son “cómo” y “cuánto” se precipitarán los compuestos orgánicos pesados en condiciones operativas” (Ashoori , Abedini , Abedini , & Qorbani Nashegui , 2010).

1.2 Justificación

Los asfaltenos son partículas, las cuales pueden llegar a precipitarse en la mayor parte de petróleo crudo, esto se debe principalmente a los cambios de presión, temperatura y cambios en la composición del aceite.

Actualmente, se ha aceptado que la precipitación y deposición de asfaltenos es un problema muy recurrente en los yacimientos de petróleo y en las instalaciones de producción.

En las últimas décadas se han estudiado de manera intensiva la naturaleza de estos compuestos y han resultado modelos matemáticos. Gracias a diferentes autores que han aportado estas correlaciones, se ha podido predecir la aparición de los asfaltenos de muestras de aceite. De la misma manera, algunos autores han desarrollado modelos que permiten predecir el punto de inicio de la precipitación de los asfaltenos, teniendo en cuenta los cambios de la presión, temperatura y composición del aceite, sin embargo, estos modelos no suelen ser tan confiables debido a una gran complejidad que presenta el comportamiento que llegan a tener los asfaltenos en el sistema de producción.

Es importante mencionar también que el aceite que produce un pozo cuenta con diferencias con el aceite que produce otro pozo, aunque provenga del mismo yacimiento, cada aceite cuenta con propiedades particulares, con esto lo que se logra es complicar la descripción generalizada del comportamiento de asfaltenos y generando así la introducción de procedimientos experimentales o incluso modelos analíticos, que solo describen el comportamiento bajo casos específicos de acuerdo al tipo de aceite asfáltico de que se trate.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Analizar el comportamiento de precipitación de asfaltenos por titulación de alcanos utilizando una red neuronal aplicada a una base de datos con información experimental.

1.3.2 Específicos

- Generar una base de datos que contenga información experimental del comportamiento de precipitación de asfaltenos por la titulación de alcanos.
- Evaluar la capacidad de modelado de precipitación de asfaltenos, de una red neuronal, utilizando la base de datos generada.
- Validar la capacidad de predicción de la red neuronal para nuevas condiciones de precipitación de asfaltenos.

1.4 Hipótesis

Es posible modelar la precipitación de asfaltenos de aceites crudos, debido a la titulación con alcanos, utilizando una red neuronal aplicada a una base de datos experimentales, para analizar su comportamiento.

1.5 Metodología

- Generación de una base de datos que contenga información experimental del comportamiento de precipitación de asfaltenos por la titulación de alcanos, a partir de la búsqueda, selección y clasificación de información experimental disponible en literatura.
- Evaluación de la capacidad de modelado de precipitación de asfaltenos, de una red neuronal, utilizando la base de datos generada.
- Validación de la capacidad de predicción de la red neuronal para nuevas condiciones de precipitación de asfaleno, utilizando información experimental no incluida en la base de datos de entrenamiento de la red neuronal.

1.6 Alcances y limitaciones

El presente trabajo, considera la recolección de información para la generación de las bases de datos de entrenamiento y prueba, a partir únicamente de reportes técnicos y artículos científicos disponibles de acceso abierto. El criterio de selección de los datos se basa en el comportamiento de precipitación de asfaleno, únicamente por efecto de la variación de concentración de alcanos a mezclas de hidrocarburos, siendo las demás variables condiciones de frontera que especifican las condiciones a las cuales ocurre la precipitación. Además, el

modelo de red neuronal utilizada se basa en la estructura prediseñada Multilayer perceptron, disponible en el software de acceso abierto WEKA versión 3.8.6.

Capítulo II. Marco Teórico y Estado del Arte

2.1 Marco Teórico

2.1.1 Petróleo

La palabra petróleo es proviene del latín (petra, piedra y óleum, aceite), es decir, aceite de roca. “El petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos” (Servicio Geológico Mexicano , 2017) dichos hidrocarburos se encuentran ubicados en lechos geológicos marítimos o continentales, son extraídos de los poros de las rocas almacén, este se puede encontrar en dos fases diferentes ya sea en estado líquido o gaseoso, todo esto depende de los cambios de temperatura y presión a los que está sometido el hidrocarburo en el yacimiento o los cambios que se somete cuando se extrae a superficie.

Como se es conocido, el petróleo es un recurso no renovable, ya que son restos de la materia orgánica que fue reducida por el transcurrir de los años a un estado en donde el hidrógeno y el carbono son dos de los elementos principales que lo conforman.

El petróleo también es conocido como hidrocarburo, término que también engloba al petróleo en estado gaseoso o condensado. Las propiedades físicas del hidrocarburo son la densidad, olor, color viscosidad, volatilidad, tensión superficial y fuerza capilar y fluorescencia.

2.1.2 Composición del petróleo

Al ser un compuesto natural, tiene una composición química que en su mayor parte se compone por carbono e hidrogeno, “en la porción 83-87% de C y de 11-14% de H” (Servicio Geológico Mexicano , 2017), es de esperarse que también contenga en mucha abundancia diferentes tipos de compuestos orgánicos “como el azufre, oxígeno, nitrógeno, mercaptanos, SO₂, H₂S, alcoholes mezclados” (Servicio Geológico Mexicano , 2017).

El petróleo, como es de suponerse es una mezcla muy compleja de distintas sustancias, uno de los métodos para poder llegar a caracterizar los crudos es el separar su composición en cuatro grupos dependiendo de su solubilidad. Cada uno de estos grupos es un pseudo componente, junto al cual se agrupan componentes que comparten similitudes con él. Esta clasificación se hace considerando la respuesta que se obtiene antes diferentes disolventes, con esto se logra tener una caracterización del crudo en su fracción SARA.

La composición SARA son los hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos.

Los componentes llamados o conocidos como aromáticos son hidrocarburos insaturados, los cuales pueden contener uno o más anillos bencénicos.

Las resinas, por su parte, son componentes polares aromáticos que contiene heteroátomos.

La fracción más pesada del crudo, son los asfaltenos, que son una mezcla insoluble en alcanos, pero son en diluyentes aromáticos y al estar condiciones especiales, pueden llegar a agregarse y precipitarse.

Cuando en un sistema de producción, un asfalteno se precipita, tiende a depositarse dentro de la tubería de producción y equipos, lo que conlleva al problema de restricciones de flujo de hidrocarburo e incluso en algunas ocasiones, se han generado tapones orgánicos que hacen que se pare totalmente la producción de petróleo.

2.1.3 Precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos son la fracción más pesada, polar complicada del petróleo crudo. Se define operacionalmente en términos de solubilidad en diferentes disolventes representan un grupo de componentes solubles en alcanos normales de bajo peso molecular como el n-pentano y el n-heptano, pero solubles en aromáticos como el benceno y el tolueno. En general los asfaltenos no tienen estructura química exacta sin embargo se caracterizan por anillos aromáticos polinucleares, anillos y cadenas alifáticas y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y diversos metales (vanadio, níquel, cobre, etc.)

La precipitación de asfaltenos es el proceso mediante el cual los compuestos de este origen aparecen en fase insoluble, como resultado de las alteraciones ocurridas en las condiciones termodinámicas y operacionales del sistema, generando de esta forma la desestabilización del material asfaltenico, que se manifiesta cuando las partículas de manera similar caen, rompen la emulsión, chocan y se agregan unas a otras. En esta etapa de los flóculos se conservan suspendidos en el crudo sin generar inconvenientes, el aumento de flóculos forma agregados que pueden permanecer suspendidos y ser arrastrados por la corriente de fluido si su velocidad es alta. Finalmente, la deposición ocurre cuando los asfaltenos se adhieren al medio poroso o a la tubería. (Diana Luz Padilla Grey)

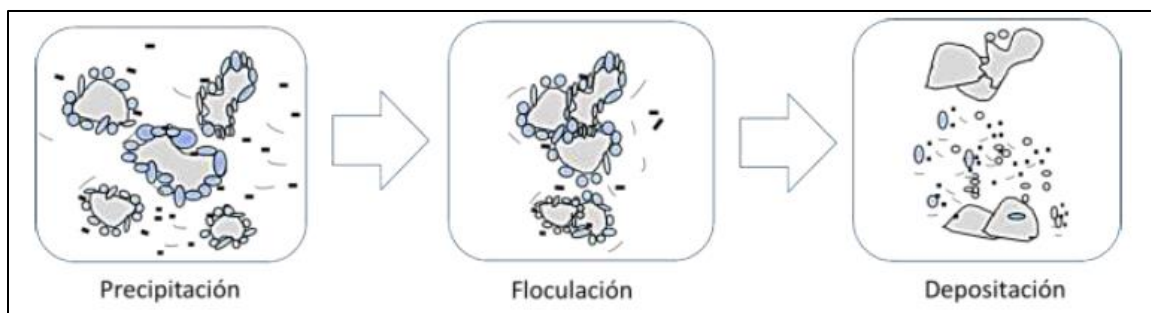


Figura 0.1 Representación de la precipitación, floculación y deposición de asfaltenos. Fuente: (Diana Luz Padilla Grey)

El aseguramiento de flujo se convierte en un problema cuando estos se depositan en superficies sólidas, como rocas del yacimiento, tubos de producción, líneas de flujo y equipos de superficie. Así, la deposición de asfaltenos puede provocar graves problemas de obstrucción durante los procesos de producción, transporte, almacenamiento refinado del petróleo. La precipitación de asfaltenos es una condición necesaria para la deposición de asfaltenos que salen de la solución no se adhiere a las superficies. La precipitación de asfaltenos se describe mediante la termodinámica de equilibrio de fases, el régimen de flujo y la reología H (Figura 2.2) (Firoozabadi, 2010).



Figura 0.2 Asfaleno depositado en las paredes de las tuberías. Fuente (Lijó, 2010)

2.1.3 Modelos de la solubilidad

Los modelos de la solubilidad son los más utilizados para predecir la precipitación de asfaltenos. Estos modelos utilizan el concepto de parámetro de solubilidad y suponen que el crudo de petróleo consta de dos fases: los asfaltenos y los aceites desasfaltados. Los parámetros de solubilidad de los asfaltenos se calculan utilizando las ecuaciones de Scatchard o Hildebrand o calculando los parámetros de interacción entre los asfaltenos y los demás componentes del petróleo. Las propiedades del aceite desasfaltado suelen calcularse mediante ecuaciones cúbicas.

Los modelos de solubilidad consideran cualquier cambio en el parámetro de solubilidad de cualquiera de las dos fases provoca un cambio en su equilibrio fase. La adición de alcano o la entrada de gas en la fase aceite desasfaltado son ejemplos de formas en las que se pueden introducir cambios. La diferencia entre el asfalteno presente en el aceite y la solubilidad en condiciones dadas se utiliza para calcular la cantidad de asfalteno precipitado. Los modelos basados en la teoría de solución regular, la teoría de Flory-Huggins y la teoría de Scott-Magat entran en esta categoría. Los Modelos basados en la teoría de la solución y la teoría de Flory-Huggins suponen que los asfaltenos tienen una estructura y unas propiedades homogéneas, mientras que los modelos basados en la teoría de Scott- Magat suponen que los asfaltenos tienen una estructura heterogénea. La polidispersidad de los asfaltenos se explica por la variación de su peso molecular (Screedhar Subramanian).

- **Modelo Hirschberg**

Hirschberg y colaboradores desarrollaron un modelo termodinámico sencillo para describir la tendencia a la floculación de los asfaltenos en crudos ligeros en el año de 1984. Comenzaron con realizar un cálculo de equilibrio vapor-liquido utilizando la EoS de Soave Redlich-Kwong (SRK) para dividir el crudo en fases vapor y liquida. Se considero que la fase liquida constaba de dos fases: la fase envolvente rica en petróleo y la fase asfáltica (que contenía asfaltenos y resinas). Como siguiente paso, se utilizó la teoría de Flory-Huggins para calcular la cantidad de asfaltenos precipitados de la fase liquida basándose en el supuesto de que los asfaltenos precipitados no modifican el equilibrio vapor/liquido.

La teoría de Flory- Huggins está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mixing} = RT(\eta_m \ln \phi_m + \eta_a \ln \phi_a + \eta_m \ln \phi_a X) \quad Ec. 2.1$$

Donde:

ΔG_{mixing} : Cambio en la energía libre de mezcla

η : número de moles

ϕ : Fracción volumétrica

a y m: mezclas de asfaltenos y aceite (excluidos los asfaltenos)

El parámetro de interacción Flory – Huggins (X) está dado por:

$$X = \frac{v_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 \quad Ec. 2.2$$

El parámetro de solubilidad (δ) se calculó utilizando la definición dada por Hildebrand:

$$\delta = \frac{\Delta \mu^v}{v} \quad Ec. 2.3$$

$\Delta \mu^v$ es la energía de cohesión molar y v representa el volumen molar.

Utilizando las ecuaciones anteriores y basándose en el supuesto de la fase precipitada eran asfaltenos puros y que el crudo del yacimiento estaba saturado de asfaltenos, se pudo obtener la ecuación para la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el petróleo crudo ($(\phi_a)_{max}$)

$$\ln(\phi_a)_{max} + \left(1 - \frac{v_a}{v_m}\right) + \frac{v_a}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 = 0 \quad Ec. 2.4$$

Este modelo sobreestimó la solubilidad de los asfaltenos a una relación de dilución muy elevada. También este modelo predecía que los asfaltenos se encuentran en estado disuelto por encima de 200 bar, sin embargo, los datos experimentales indicaban que esto ocurría a 1000 bar. Otra de las deficiencias de este modelo fue considerar a todos los asfaltenos homogéneos.

- **Modelo Thomas**

Thomas y asociados desarrollaron un modelo multicomponente de la teoría de solución regular para predecir la precipitación de asfaltenos basado en la teoría de solución de Won. El modelo líquido-Sólido de Won tenía en cuenta la fase sólida multicomponente y suponía

que una solución regular se define por: $\Delta G = \sum_i x_i \Delta G_i$. Donde ΔG es la energía libre de Gibbs y ΔG_i es la energía interna.

La relación de equilibrio sólido-líquido está dada por:

$$\ln(K) = -\ln\left(\frac{x_i^s}{x_i^L}\right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \left[v_i^L (S^L - S_i^L)^2 - \frac{V_i}{S} (S^S - S_i^S)^2 \right] + \frac{f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_f}{T} \right) + i^* - \frac{T}{T_f} \\ + \frac{1}{RT} \int_0^P (v_i^L - v_i^S) dp \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde:

S= Sólido

L= Líquido

X= Fracción molar

V= Volumen molar

D= Parámetro de solubilidad para la fracción i^*

D= parámetro de solubilidad medio de la mezcla

Cp= capacidad calorífica

ΔH_f = Calor de fusión

T_f = Temperatura de fusión

El modelo se utilizó entonces para predecir con éxito la precipitación incipiente de asfaltenos en los yacimientos petrolíferos canadienses. Se comprobó que las predicciones del modelo concordaban bien para predecir la precipitación de asfaltenos en condiciones de funcionamiento con gas de evaluación y para evaluar la posible ubicación de la capa de alquitrán.

- **Modelo de Chung**

Chung desarrolló un modelo predictivo generalizado para la precipitación de sólidos orgánicos basado en el principio termodinámico para el equilibrio sólido-líquido. A

continuación, el modelo se probó con datos experimentales de precipitación de ceras y asfaltenos. El modelo partía de la base de que los asfaltenos se disuelven en el petróleo en verdadero estado líquido y no en estado coloidal.

El equilibrio solido-liquido se obtuvo igualando de la fugacidad de los asfaltenos en fase solida f_a^S y en fase liquida (f_a^L)

$$f_a^S = f_a^L \quad \text{Ec. 2.7}$$

Las fugacidades del asfalteno en las fases sólidas y liquida vienen dadas por:

$$f_a^S = \gamma_a^S x_a^S f_a^{0S} \int_0^P \frac{v}{RT} dP \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$f_a^L = \gamma_a^L x_a^L f_a^{0L} \int_0^P \frac{v^q}{RT} dP \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde:

γ_a = Coeficiente de actividad

x_a = Fracción molar

v_a = Volumen molar

f_a^0 = Fugacidad en estado estándar de los asfaltenos

S = Solido

L = Liquido

La constante de equilibrio solido-liquido K_a^{SL} viene dada entonces por:

$$K_a^{SL} = \frac{x_a^S}{x_a^L} - \left(\frac{\gamma_a^L}{\gamma_a^S} \right) \left(\frac{f_a^{0L}}{f_a^{0S}} \right) \exp \int_0^{Avg} \frac{dP}{RT} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde:

$$\Delta v_a = v_a^L - v_a^S \quad \text{Ec. 2.11}$$

La relación entre fugacidades viene dada por:

$$\ln \left(\frac{f_a^{0L}}{f_a^{0S}} \right) - \frac{\Delta h_a^f}{RT} = 1 - \frac{T}{T_q} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde:

th = Calor latente de fusión

T = Temperatura del punto de fusión de asfaltenos

El coeficiente de actividad en fase solida S) se tomo como la unidad, ya que en fase solida todas las moléculas tienen una estructura similar y las interacciones entre moléculas son las mismas. El coeficiente de actividad en la fase liquida viene dado por la relación

$$\ln \gamma_a^L = \frac{v_a^L}{RT} (S_m^L - S_a^L)^2 + \ln \frac{v_a^L}{V_m} + 1 - \frac{v_a^L}{v_m} \quad Ec. 2.13$$

Donde:

dq = Parámetro de solubilidad del asfalteno

dp = Parámetro de solubilidad media

Pp = Volumen molar medio de la fase liquida

El asfalteno se trató como componente puro y el modelo asumió que la fase solida consistía únicamente en asfaltenos puros ($x_S = 1$). Por lo tanto, la solubilidad máxima del asfalteno en fase liquida venia dada por:

$$\frac{\Delta h_a^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_a^f} \right) - \frac{v_a^L}{RT} \cdot (S_m^L - S_a^L)^2 - \ln \frac{v_a^L}{V_m} - 1 + \frac{v_a^L}{v_m} \quad Ec. 2.14$$

Donde:

x_L = Fracción molar de asfalteno en solución.

- **Modelo de Cimino**

Cimino y asociados desarrollaron un modelo basado en la hipótesis de que la separación de fases conduce a la obtención de una fase liquida pesada que contiene tanto asfaltenos como una fracción disolvente. También se supuso que la fase liquida ligera no contiene asfaltenos. El modelo de Cimino se basa en la medición del punto de turbidez para investigar el comportamiento de las fases. La ecuación que describe el modelo de Cimino es la siguiente:

$$> (i - s.) + i \quad Ec. 2.15$$

- **De Boer**

De Boer y asociados propusieron un método sencillo para identificar los petróleos crudos con tendencia a causar problemas de precipitación de asfaltenos (asfaltenos + resinas).

Según De Boer y coautores, la tendencia del asfalteno a precipitar depende de tres parámetros:

- El grado en que el crudo este subsaturado de gas
- Densidad del crudo en condiciones de yacimiento
- Saturación de crudo con asfalto en condiciones de fondo de pozo.

De Boer calculo la solubilidad de asfalteno para diferentes valores de densidades de petróleo crudo in situ y definió la super saturación máxima $((US/S))$ en el punto de burbuja como:

$$\frac{\Delta S}{S} \propto \int_{p_{pb}}^{\infty} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T d \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T (-pb) \quad Ec. 2.16$$

Donde:

p_t = Presión del punto de burbuja

p_g = Presión del yacimiento

Para que el asfalteno precipite, es necesario un cierto grado de sobres atracción del petróleo crudo. El grado mínimo de sobresaturación se muestra en función de la diferencia entre las presiones del yacimiento y del punto de burbuja, la densidad in situ del petróleo y el parámetro de la solubilidad el asfalteno. Es lo que se conoce como grafico de De Boer.

La figura 2.3 ilustra el grado de problemática de la precipitación de asfaltenos de acuerdo a la diferencia entre la presión del yacimiento y la presión de saturación. Cuando se despresurizan crudos ligeros muy saturados, se produce una sobresaturación extremadamente alta que da lugar a la precipitación de asfaltenos. El grafico De Boer supone que el petróleo este suturado de asfaltenos en las condiciones del yacimiento. Como resultado, las predicciones son conservadoras y dan como resultado la predicción de precipitación de asfaltenos para petróleos que no presentan. El modelo De Boer no proporciona ninguna información sobre la cantidad de precipitación de asfaltenos.

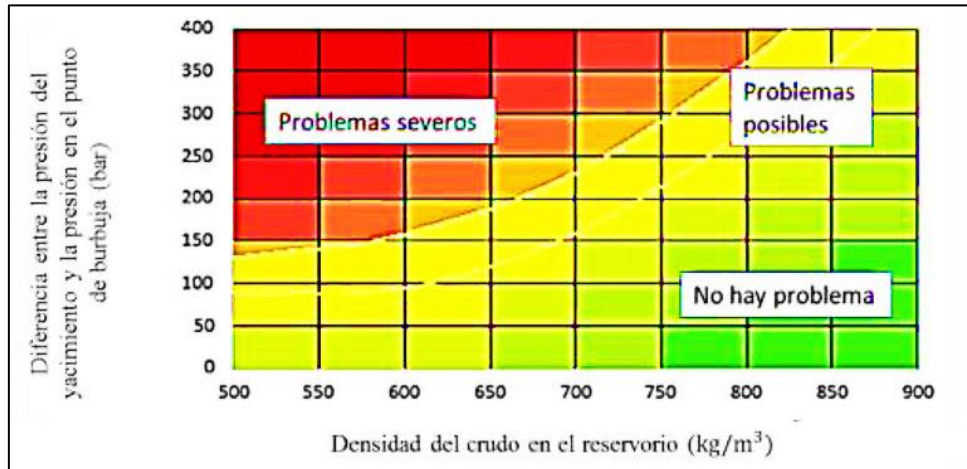


Figura 0.3 Diagrama de Boer Fuente: (Diana Luz Padilla Grey)

- **Yarranton y colaboradores**

Yarranton y Masliyah, estudiaron que los modelos de Hirschberg y Cimio, observaron que estos modelos pueden predecir el inicio de la precipitación de asfaltenos, pero no la cantidad de precipitado. Esto atribuyo a la agrupación de los asfaltenos como único componente. Por esto para obtener resultados más precisos, trataron los asfaltenos como una mezcla de subfracciones con diferentes densidades y masas molares. Los asfaltenos se fraccionaron mediante la técnica de extracción con disolventes y la distribución de la masa molar de los asfaltenos se determinó a partir de mediciones de la tensión interfacial. La solubilidad se modeló mediante el cálculo del equilibrio solido-liquido con los valores K derivados de la teoría de la solubilidad de Scarchard-Hildebrand, incorporando la entropía de mezcla de Flory-Huggins.

El modelo de equilibrio:

$$K_i = \frac{x}{y} \exp \left(\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - f \frac{T}{T_i} \right) + 1 - \frac{l}{v_m} + f n \left(\frac{-l}{v_m} \right) + \frac{v_i^l}{RT} (d'', -dJ) \right) \quad \text{Ec.2.17}$$

Donde:

K = Relación de equilibrio solido-liquido del componente i.

x/y = Son las fracciones molares en fase solida y en fase liquida del componente i.

EH = Es la entalpia de fusión.

T_f = Es la temperatura del punto de fusión del componente i.

r y r_p = Son los volúmenes molares del componente i y del disolvente respectivamente.

d y d_p = Los parámetros de solubilidad del componente i y del disolvente respectivamente.

Este modelo predijo con éxito el inicio de la precipitación y la cantidad de asfaltenos precipitados.

- **Mediciones del índice de refracción (RI)**

Buckley y coautores propusieron un método alternativo para predecir el inicio de la precipitación de asfaltenos utilizando mediciones del índice de refracción. La teoría se basa en la suposición de que la agregación y precipitación de los asfaltenos esta denominada por las diferencias de esferas de dispersión de London (un tipo de fuerza de Van der Waals) entre el petróleo crudo (máltenos) y los asfaltenos. Esta suposición fue respaldada por la cartografía de parámetros de solubilidad de Wiehe quien demostró que la aromaticidad y el peso molar dominan la inhabilidad de los asfaltenos.

La energía de la interacción entre moléculas de asfaltenos en un medio disolvente con solo fuerzas de dispersión de London viene dada por la relación.

$$w(r) = -\frac{3hVe}{4} \frac{(n - n)^2}{(tiq - 2ti2)^{\frac{3}{2}}} \frac{\alpha_a^6}{p6} \quad Ec. 2.18$$

Donde:

h = Constante de Planck

ve = Es la frecuencia de absorción en el ultravioleta

tiq y ti = Índices de refracción del asfalteno y del disolvente

rig = Radio equivalente de la molécula de asfalteno

r = Distancia entre los centros de las moléculas.

- **Modelo de solubilidad de los asfaltenos y tendencias de inestabilidad de los asfaltenos**

Wang y Buckley desarrollaron un modelo de solubilidad de asfaltenos de dos componentes de predicción de la precipitación de asfaltenos en petróleos crudos. El modelo se desarrolló

basándose en la teoría de polímeros de Flory-Huggins, pero sin hacer ninguna suposición sobre la composición de las fases que se forman cuando los asfaltenos se separan del petróleo crudo.

En la separación de fases se consideró que algunos asfaltenos permanecían en la fase más ligera (L) mientras que otros se concentraban en la fase más pesada. En el equilibrio de fases, se consideró que los potenciales químicos para los asfaltenos y el disolvente mezclado eran los mismos y se obtuvieron un par de ecuaciones no lineales que pueden resolverse numéricamente para obtener las fracciones de volumen de asfaltenos en la fase más ligera y en la fase más pesada es decir QL Y Q.

- **Kawanaka (Enfoque Scott- Magat)**

Kawanaka y coautores utilizaron el mismo modelo que Mansoori y Jang para predecir el comportamiento de las fases y la deposición de los asfaltenos. Supusieron que los asfaltenos estaban formados por muchos componentes de moléculas poliméricas similares y, por lo tanto, utilizaron una función de distribución gamma para relacionar las propiedades de los asfaltenos con el peso molecular de la fracción de asfaltenos. También supusieron que la fase precipitada consistía en asfaltenos puros y se realizó un cálculo de equilibrio de fases.

$$f - \int d j ai - \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\left(\frac{M_{ai}}{M_a} \right) V_a^C}{V^L + V^S e^{-N S ai \theta}} \right\} x F \{ M q; \} d M q; \quad Ec. 2.19$$

Donde:

$$\theta = \left(\frac{1}{N p} L - \frac{1}{N g p} S \right) + \left(1 - \frac{1}{N s a} L \right) \frac{f}{b} - M L (" f b)^z \quad Ec. 2.20$$

ai' = Fracción i-esima de asfalteno

$f q; N_s W; M g$ = Volumen fracción, nmero de segmento y peso molecular de la i-esima fracción de asfalteno.

$f q$ = Peso molar medio de los asfaltenos agregados.

S, L y C = Fase sólida, liquida rica en disolventes y el petróleo crudo original

$f b$ = Representa la fracción volumétrica de crudo asfalteno.

N_p = Es el número de coordinación entre dos segmentos sucesivos en la molécula de asfalto

dq = Son el parámetro de solubilidad del asfalto y crudo libre de asfaltos

$-Mb$ = Volumen molar del disolvente

2.1.4 Modelos coloidales

Nellensteyn propuso por primera vez la idea de la existencia de asfaltos en forma coloidal. Tiempo después Pfeiffer y Saal apoyaron esta idea. Para Pfeiffer y Saal, el centro del coloide está ocupado por los asfaltos, ya que son la sustancia más aromática y de mayor peso molecular. Estos asfaltos están rodeados por sustancias mucho más ligeras, por ende, con menor peso molecular y menos aromáticas. Así, cuando el sistema cuenta con las suficientes sustancias para poder formar regiones exteriores de la estructura, se dice que los asfaltos están totalmente peptizados (Subramanian, Simon, & Sjöblom). Sin embargo, si existe una escasez de resinas que rodean al asfalto, el colide experimentará una atracción mutua y se dará lugar a la formación de agregados de asfaltos floculados.

- **Leontaritis y Mansoori**

Leontaritis y Mansoori en 1987 proponen un modelo coloidal termodinámico con el fin de predecir la floculación de asfaltos ocurrida debido a fenómenos eléctricos o cambios en la composición

Este modelo se basa en suponer que los asfaltos existen en el aceite como partículas sólidas suspendidas coloidalmente y se encuentran estabilizados por resinas que se encuentran sobre su superficie. La adición de disolvente miscible al petróleo crudo provoca la desorción de las resinas de la superficie.

Leontaris y Mansoori calcularon primero el equilibrio Vapor – Líquido (VLE) con una ecuación de estado para poder establecer una fase líquida de la cual el asfalto podría precipitarse. Para dividir las resinas entre la fase oleosa y la fase asfaltos, el modelo iguala el potencial químico de las resinas entre las fases en equilibrio.

$$\mu_{resin}^{asphaltene\ phase} = \mu_{resin}^{oil\ phase} \quad Ec. 2.21$$

Para calcular la química potencial de resina utilizaron la ecuación de Flory – Huggins:

$$\frac{\Delta\mu_R}{RT} = \frac{\mu_R - (\mu_R)_{reference}}{RT} = \ln(\phi_R) + \frac{v_R}{v_m} + x_R \quad Ec. 2.22$$

Donde:

ϕ_R : fracción de resina en el liquido

$\Delta\mu_R$: Potencial químico de las resinas

x_R : parámetro de interacción Flory – Higgins

v_R : Volumen molar de resina

v_m : Mezcla liquida

Ellos definieron la concentración critica de resina como la concentración de resina en la fase oleosa y que esta es suficiente para poder sostener las partículas coloidales de asfalto completamente cubiertas.

Los autores probaron la eficiencia del modelo, en aceite de tanque 1 de Hischberg, para ello utilizaron diferentes disolventes como los son hexadecano, heptano y dodecano. El modelo arrojó buenos resultados para la floculación de asfaltos con hexadecano y dodecano, sin embargo, para el heptano fue pobre. Este modelo asegura que la precipitación de los asfaltos es irreversible y esto actualmente es aceptado.

- **Modelo de micelización**

Victorov y Firoozabadi crearon un modelo coloidal alternativo para la solubilización de asfaltos por resinas, para ello utilizaron otros modelos termodinámicos avanzados. Estos autores consideraron que la partícula coloidal de asfalto está conformada por un núcleo de moléculas de N1 asfaltos unidos a n1 moléculas de resinas que están unidos a la superficie de dicho núcleo. A los agregados de asfaltos los llamaron “micelas” (Victorov & Firoozabadi, 1996).

Para obtener el potencial químico de las micelas se utilizó la siguiente ecuación:

$$\mu_M^\beta = n_1\mu_{a1}^\beta + n_2\mu_{r1}^\beta \quad Ec. 2.23$$

En donde

μ_{a1} : potencial químico de los asfaltos

μ_{r1} : Potencial químico de las resinas

μ_M : Potencial químico de la micela

β : Fluido de petroleo

El potencial químico de los asfaltenos y de las resinas se calculan de la siguiente manera:

$$\mu_{a1} = \mu_{a1}^* + kT \ln X_{a1} \quad Ec. 2.24$$

$$\mu_{r1} = \mu_{r1}^* + kT \ln X_{r1} \quad Ec. 2.25$$

Y para el potencial micelar:

$$\mu_M = G_M^{00} + kT \ln X_M \quad Ec. 2.26$$

En donde:

X_{a1} : Fracción molar de los asfaltenos

X_{r1} : Fracción molar de las resinas

X_M : Fracción molar de la micela

μ_{a1}^* : Potencial químico de los asfaltenos

μ_{r1}^* : Potencial químico de las resinas

G_M^{00} : Potencial químico de la micela

Para calcula la fracción molar de la micela en el crudo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$X_M = X_{a1}^{n1} X_{r1}^{n2} \exp \left\{ \frac{\Delta G_M^{00}}{RT} \right\} \quad Ec. 2.27$$

En dicha ecuación a la energía estándar de Gibbs de formación del proceso de micelización lo definieron como:

$$\Delta G_M^{00} = n_1 \mu_{a1}^* + n_2 \mu_{r1}^* - G_M^{00} \quad Ec. 2.28$$

Los autores utilizaron las aportaciones liofóbica, interfacial y electrostática para así poder llegar a la expresión de la energía de Gibbs de la micelización, quedando de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta G_M^{00}}{RT} = n_2 f(\theta) - n_1 \ln X_{a1}^{ons} \quad Ec. 2.29$$

Donde:

$$f(\theta) = \ln(1 - \theta) + \frac{\Delta U_r}{RT} - \frac{\sigma_0 a(1 - \theta)}{RT\theta} \quad \text{Ec. 2.30}$$

$$\Delta U_r = a(\bar{U}_{r-c} - \bar{U}_{r-a}) \quad \text{Ec. 2.31}$$

Los resultados que los autores obtuvieron lograron predecir la capacidad de precipitación del n-alcano disminuye con la longitud. Otro de sus principales resultados fue que se logró observar que las predicciones cuadraban con los datos experimentales. Este modelo también fue capaz de lograr predecir el efecto de las resinas.

Una de sus dificultades fue su incapacidad para poder predecir exactamente la precipitación de los asfaltenos cuando existían condiciones de valoración con gas.

- **Micela inversa**

Este enfoque fue propuesto por (Pan & Firoozabadi, 1998), este enfoque supone que la fase que se precipitaba está formada por asfaltenos y resinas las cuales no se asocian entre sí. Suponía entonces que la fase líquida estaba conformada por una mezcla de monómeros de asfaltenos, resinas y micelas compuestas de asfaltenos – resinas y otros tipos de aceites

Para poder calcular el coeficiente de fugacidad de cada especie utilizaron una ecuación de estado Las composiciones de fase de equilibrio fueron calculadas minimizando la energía de Gibbs del sistema formado por la fase líquida y precipitada. Una de las principales desventajas de este modelo es la cantidad de parámetros necesarios para su implementación. Aunado a esto, los parámetros de presión, temperatura y composición del aceite no tienen una variación clara.

2.1.5 Modelos basados en la ecuación de estado

Las ecuaciones de estado modelan de manera precisa sistemas en equilibrio líquido-líquido y líquido-sólido. Su versatilidad y amplio número de avances son una ventaja muy importante ya que estas no se limitan al modelamiento líquido-vapor.

- **Ecuaciones de estado cúbicas**

Las ecuaciones de estado Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) son las ecuaciones típicas que se aplican en la industria petrolera. Para el modelamiento de asfaltenos

muchos autores han propuesto teorías de solución. El procedimiento para estimar la envolvente de precipitación de asfaltenos se describe en dos pasos:

Estimar la densidad del líquido, la presión de saturación y los factores de compresibilidad del líquido de la mezcla a diferentes condiciones de presión. Los factores de compresibilidad se estiman a partir de las ecuaciones de repulsión y atracción de la ecuación de estado,

Obtener la fracción soluble de asfaltenos a partir del modelo de Flory-Huggins modificado. Este modelo estima el potencial químico de los asfaltenos disueltos en los asfaltenos:

$$\frac{\hat{\mu}_i^L - \hat{\mu}_i^{oL}}{RT} = \ln(\phi_i) + 1 \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT} (S_i - S_m)^2 \quad \text{Ec. 2.32}$$

Donde $\phi_i = \frac{x_i V_i^L}{V_m^L}$ y $S_m = \sum_1^{nc} \phi_i S_i$, $\hat{\mu}_i^L$ es el potencial químico del componente i en la fase líquida y $\hat{\mu}_i^{oL}$ es el potencial químico en el estado de referencia. V_i^L es el volumen molar del líquido del compuesto puro i a P y T de una solución, R es la constante de los gases ideales, V_m^L es el volumen molar de la mezcla y S_i es el parámetro de la solubilidad del componente i a T de la solución.

La ecuación se convierte de forma conveniente en el coeficiente de actividad γ_i^L de la forma:

$$\gamma_i^L = \exp \left[\ln \left(\frac{V_i^L}{V_m^L} \right) + 1 - \frac{V_i^L}{V_m^L} + \frac{V_i^L}{RT} (S_i - S_m)^2 \right] \quad \text{Ec. 2.33}$$

A partir del concepto de fugacidad f_i^L

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad \text{Ec. 2.34}$$

Y evaluando las condiciones de equilibrio de la fase líquida $f_A^L = f_A^S$, se obtiene una relación para determinar la fracción de asfaltenos en la solución líquida:

$$\phi_A^L = \exp \left[\frac{V_A^L}{V_m^L} - 1 - \frac{V_A^L}{RT} (S_A - S_m)^2 \right] \quad \text{Ec. 2.35}$$

Donde ϕ_A^L es la fracción del volumen de los asfaltenos en la fase líquida. A partir de esta relación, la cantidad de asfaltenos libres precipitados se reduce a:

$$M_{AD} = M_{AT} - \rho_A \phi_A^L V_T^L \quad \text{Ec. 2.36}$$

$$M_{AT} = 0.01 * (\text{Asfaltenos iniciales, wt\%}) \rho_{mix}^L V_T^L$$

La cantidad precipitada de asfaltenos:

$$W_{AP} = 100 * \left(\frac{M_{AD}}{\rho_{mix}^L V_T^L} \right) \quad Ec. 2.37$$

Donde M_{AD} es la masa asfalteno precipitados depositados y M_{AT} es la masa de asfaltenos totales disueltos inicialmente en la fase líquida (antes de la precipitación) ambos en g. ρ_{mix}^L y ρ_A densidad del líquido y los asfaltenos en g/cm^3 . V_T^L Es el volumen total del líquido antes de la precipitación en cm^3 .

Los resultados de las ecuaciones cúbicas registran algunas imprecisiones debido a que consideran estructuras moleculares del tipo esferas rígidas y fuerzas intermoleculares de amplio rango. Algunos autores optan por calibrar y ajustar parámetros en base a resultados experimentales debido de las ecuaciones de estado de estado cúbicas para realizar cálculos de forma rápida y eficiente.

- **Ecuación de Estado CPA.**

Las ecuaciones de estado CPA se componen de dos términos: el primero corresponde al término físico de atracción y repulsión descrito por las EOS SRK o EOS PR y la segunda describe la asociación de moléculas con el modelo de asociación SAFT.

$$Z = Z^{físico} + Z^{asociación} \quad Ec. 2.38$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} + \frac{RT}{2v} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{aso}}{\partial \rho} \right) \rho \quad Ec. 2.39$$

Donde a es el parámetro energético, b es co-volumen, ρ la densidad del líquido. En el caso de combinarse con la ecuación de estado SRK se obtiene:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v-b)} + \frac{RT}{2v} \left(1 + \frac{1}{v} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/v)} \right) \sum_i X_i \sum_{A_i} (1 - X_{Ai}) \quad Ec. 2.40$$

Donde A_i denota la asociación de sitios A sobre el componente i , X_i la fracción molar del componente i , X_{Ai} es la fracción de sitios tipo A no aglomeradas en el componente i y g es la función de distribución radial.

X_{Ai} Es el punto central de asociación. Se relaciona con la fuerza entre el sitio activo A de la molécula i y el sitio activo B de la molécula j (Δ^{AiBj}) y se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j X_j \sum B_j X_{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad Ec. 2.41$$

Donde B_j representa la sumatoria de todos los sitios activos y depende del tipo de asociación.

La fuerza de asociación Δ^{AiBj} esta dada por:

$$\Delta^{AiBj} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad Ec. 2.42$$

ε^{AiBj} Es la energía de asociación y β^{AiBj} es el volumen de asociación. La función de distribución radial $g(\rho)$ se calcula en función de la densidad reducida del liquido (η):

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad Ec. 2.43$$

$$\eta = \frac{1}{4} b \rho \quad Ec. 2.44$$

Luego para los EOS CPA se necesitan cinco parámetros para componentes puros $a_0, b_i, C_j, \varepsilon^{AiBj}$ y β^{AiBj} . Los tres primeros son parámetros de no-asociación y se calculan de forma similar a las ecuaciones de estado cubica. Los dos últimos parámetros se obtienen de forma experimental por ajuste de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado.

En modelos de asfaltenos, es difícil predecir la cantidad de sitios activos. Los asfaltenos tienen una alta tendencia de asociarse con otras moléculas y de formar estructuras largas. En adición, los asfaltenos interactúan con las resinas y alcanzan una estabilización parcial en crudo.

El principio de precipitación consiste en la auto - asociación de moléculas de asfaltenos, que según algunos autores la precipitación de asfaltenos ocurre mucho más en líquidos que en sólidos a las condiciones de temperatura del yacimiento. Sin embargo, su aplicación en la ecuación de estado CPA es poca debido a que no se conocen datos experimentales para los parámetros ajustables de energía y volumen. (Perez, 2015)

- **Ecuaciones de Estado SAFT**

Esta alternativa de cálculo usa la teoría de perturbación derivada de la mecánica estadística. La teoría dinámica de asociación (SAFT) descrita por Chapman aplica la teoría de perturbación extendida a cadenas de moléculas. Las moléculas son modeladas como cadenas de esferas rígidas agrupadas y las propiedades del fluido son obtenidas por expansión de las propiedades de referencia. En estado inicial, las moléculas de una mezcla se encuentran desconectadas o desapareadas de grupos o segmentos.

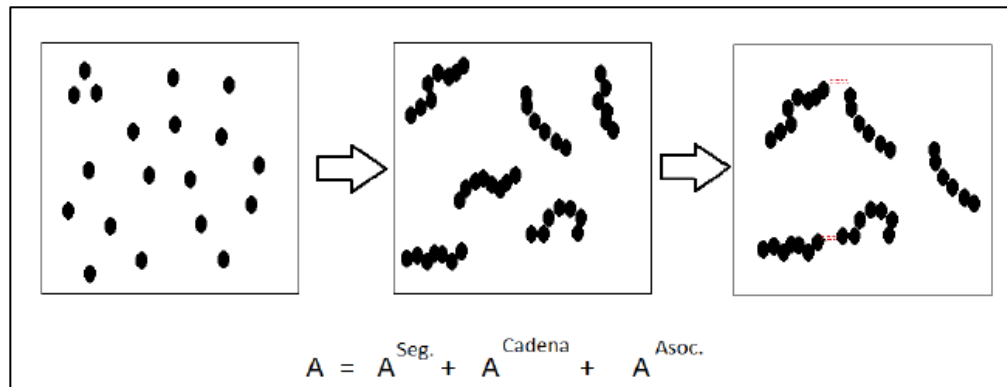


Figura 0.4 Moléculas como cadenas formadas por clúster de esferas (SAFT). Fuente (Perez, 2015)

SAFT describe la energía libre de Helmholtz como el cambio de energía ideal A_{ideal} y energía residual

2.1.6 Modelos Empíricos

Fahim (2007) Propone un modelo empírico para el cálculo de la precipitación de asfaltenos, el cual depende de variables empíricas que afectan principalmente la precipitación de los asfaltenos. La deposición de asálenos es un mecanismo complejo, y depende principalmente de la estructura del crudo y de la termodinámica. Sin embargo, se puede obtener datos de precipitación de asfaltenos a través de algunas propiedades físicas y termodinámicas como la solubilidad, la presión, la temperatura, etc. Con esta información, se logró crear un modelo empírico para poder predecir la de posición de asfaltenos. Para dicho fin, se utilizaron un total de 400 crudos para generar la correlación. La curva de la precipitación de asfaltenos, según este modelo, se puede dividir en dos partes, la primera parte surge desde la presión de inicio superior a la presión de saturación, que es el momento en donde se precipita el asfaltano; la segunda parte inicia desde presión de saturación a la presión inferior, en la que

él asfalteno se redisuelve, asociada a la evolución del gas. Con esto como base, se propuso dos modelos diferentes para cada una de las regiones con el fin de predecir lo más acertado posible la deposición de asfalteno. La cantidad de asfalteno que se precipita se calcula de la siguiente manera:

$$W = \frac{S_o - S}{S_o} \quad \text{Ec. 2.45}$$

En donde W es la fracción de peso S_o es la solubilidad del asfaltenos del yacimiento y S es la solubilidad del asfalteno en el crudo a cualquier presión. Como se mencionó el modelo se expresa en dos regiones:

Primera región

Esta región como ya se mencionó, comienza en la presión inicial hasta la presión de saturación. Se presenta la correlación empírica para la deposición de asfaltenos y las propiedades correspondientes:

$$S = T^{7.22699} V_o^{-5.43159} V_a^{-2.24207} (\delta_a - \delta_o)^{-2.25359} \quad \text{Ec. 2.46}$$

Los valores de correspondientes de V_o , V_a , δ_o y δ_a se pueden calcular de las siguientes ecuaciones empíricas que se generan utilizando 40 crudos y minimizando el error absoluto medio:

$$V_a = T^{1.16188} P^{-0.1108} \quad \text{Ec. 2.47}$$

$$\delta_a = T^{0.29856} V_a^{0.5141} \quad \text{Ec. 2.48}$$

$$V_o = T^{0.36733} P^{-0.08341} MW^{0.58656} \quad \text{Ec. 2.49}$$

$$\delta_o = T^{-0.27401} P^{0.11097} V_o^{0.7214381} \quad \text{Ec. 2.49}$$

Segunda región

Esta inicia partir de la presión de saturación y termina en la presión de inicio inferior. Para esta segunda región, se utilizó la siguiente correlación empírica:

$$S = T^{-11.4329} V_o^{-4.23325} V_a^{14.28515} (\delta_a - \delta_o)^{-1.74955} \quad \text{Ec. 2.50}$$

Los parámetros necesarios para la utilización de esta correlación (V_0 , V_a , δ_0 , y δ_a) se pueden calcular utilizando las siguientes ecuaciones empíricas, las cuales fueron hechas a partir de las mismas 40 muestras y reduciendo el error absoluto medio.

$$V_a = T^{1.16188} P^{-0.1108} \quad \text{Ec. 2.51}$$

$$\delta_a = T^{0.29856} V_a^{0.5141} \quad \text{Ec. 2.52}$$

$$V_0 = T^{0.84027} P^{-.16597} MW^{0.248998} \quad \text{Ec. 2.53}$$

$$\delta_a = T^{-0.33648} P^{0.112231} V_0^{0.792418} \quad \text{Ec. 2.54}$$

En estas ecuaciones, tanto para la primera región como la segunda, la Temperatura (T) se expresa en (°K), la presión en (atm), V_a y V_0 en $cm^3/gmol$ y δ_a y δ_0 en $(MPa)^{0.5}$.

El modelo que propusieron (Fahim, 2007) arroja resultados satisfactorios cuando estos son comparados con los valores experimentales, también supera el grado de complejidad. Otra de sus ventajas es que solo necesita de pocos datos como lo son “temperatura, la presión, el peso molecular y la densidad del contenido de C7+” (Fahim, 2007)

2.1.7 Ecuaciones de escalamiento

- **Sahimi, M., Rassamdana, H., & Dabir, B.**

Proponen una ecuación de escalamiento para poder predecir el inicio y la cantidad de asfaltenos precipitados. La forma de esta ecuación es muy simple y sus resultados son favorables en comparación con los datos. Ellos analizaron los datos de dispersión de rayos X de ángulo pequeño y de neutrones para delinear la estructura de los agregados de asfaltenos. Dicho análisis menciona que los agregados de asfaltenos son estructuras fractales que cuentan con sus propiedades definidas. Por lo cual, para proponer la nueva ecuación, se identificaron estos mecanismos que dan lugar a dichos agregados fractales, y así logran obtener la nueva ecuación analítica para la distribución de MW de los agregados de asfaltenos que arrojan resultados precisos para los datos.

En la figura 2.5 se muestran los resultados obtenidos por el experimento de (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996) en donde graficaron el comportamiento para el porcentaje en peso de asfalto precipitado (W) frente a varias relaciones de disolución (R),

en donde se utilizaron cinco disolventes diferentes (n-alcenos). Es importante mencionar que este experimento fue realizado con temperatura ambiente y a presión atmosférica.

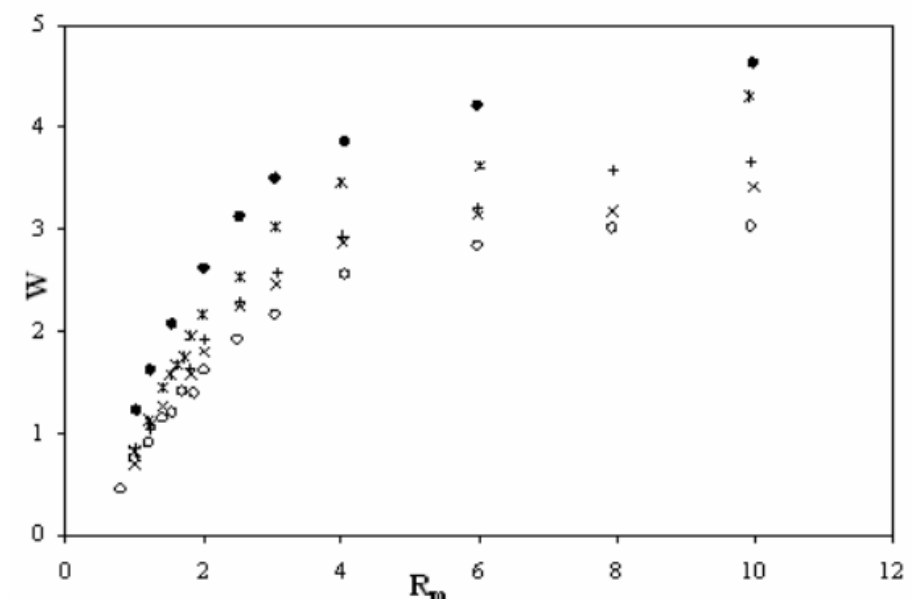


Figura 0.5 Datos experimentales del porcentaje en W de asfalto precipitado. Fuente: (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996)

Utilizaron un modelo termodinámico que se basa en la teoría de Flory-Huggins de soluciones poliméricas e hicieron uso de una ecuación de estado para poder predecir los datos experimentales, sin embargo, las predicciones fueron erróneas. Por lo cual, los autores desarrollaron una ecuación de escala simple la cual supone tener la capacidad para predecir de una manera precisa los datos.

Este modelo solo implica tres variables, la relación de dilución, la cantidad de precipitación de asfaltenos y el peso molecular del disolvente añadido, (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996) combinaron las tres variables en dos (X,Y)

$$X = R/M^z \quad \text{Ec. 2.55}$$

$$Y = W/M^{z''} \quad \text{Ec. 2.56}$$

Donde los parámetros z'' y z son parámetros de ajuste, los cuales deben realizarse cuidadosamente. Los autores sugieren entonces como constante universal a $z=25$, sin importar el tipo de aceite y precipitante que se utilice.

Para comprobar la eficacia de su modelo, los autores graficaron Y vs X, en donde el resultado fue una sola curva en la que se incluyen todos los datos como se puede observar en la figura 2.6. El polinomio de 3er orden es:

$$Y = 1.18 - 14.9X + 39.16X^2 + 0.92X^3 \quad \text{Ec. 2.56}$$

Dicha ecuación, es representativa de la curva. Los autores hicieron uso de esta ecuación para calcular los datos que se muestran en la figura 2.6 confirmando así que las predicciones que arroja la ecuación de escalamiento se ajustan a los datos

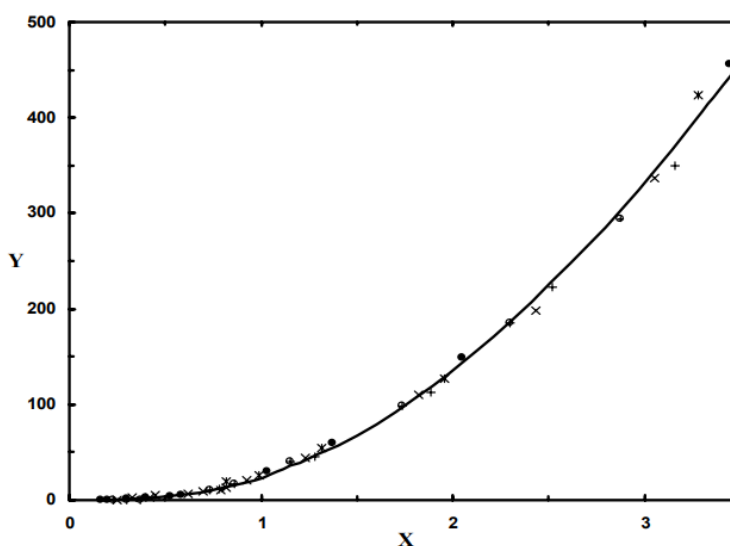


Figura 0.6 Gráfica de la ecuación propuesta por (Rassamdana, Dabir, Nematy, Farhani, & Sahimi, 1996)

Se presenta entonces la ecuación expresada en términos de X e Y mediando una función polinómica de tercer orden:

$$Y = A_1 + A_2X + A_3X^2 + A_4X^3 \quad (X \geq X_c) \quad \text{Ec. 2.57}$$

En donde $A_i = (i = 1 - 4)$ indica el coeficiente de escala y X_c indica el coeficiente de escala y X_c el valor de X en el punto de inicio de precipitación de asfaltenos.

(Sahimi, Rassamdana, & Dabir, 1997) “El colapso de todos los datos en una sola curva tiene tres implicaciones y consecuencias importantes”. En primer punto menciona que la posibilidad que existe de que todos los datos se puedan reunir en una única curva es algo novedoso, en segundo lugar, menciona que la medición de estos datos puede llegar a ser un

poco difícil y como última que la representación escalar de los datos conlleva la propiedad universal para el inicio de las precipitaciones.

- **Hu & Guo**

Los autores realizaron un detallado estudio en donde pusieron a prueba la aplicación de a la ecuación de escalamiento que propuso (Sahimi, Rassamdana, & Dabir, 1997) para el cálculo de la precipitación de asfaltenos. Con lo cual comprobaron que dicho modelo tiene la capacidad de poder predecir la precipitación de asfaltenos y confirmaron que dicho modelo es atractivo para poder modelar la precipitación de asfaltenos.

Al examinar este modelo encontraron que $z'' = -2$ y que esta sería una constante universal mientras que Z , depende de la composición del aceite y es independiente del precipitante específico (n-alcano) que se utilice. También descubrieron que el valor que se le puede asignar a Z se encuentra dentro del rango:

$$0.1 \leq z \leq 0.5 \quad \text{Ec. 2.58}$$

- **Bagueri, y otros**

Los autores de este trabajo realizaron diferentes actividades experimentales en diferentes crudos, y analizaron sus propiedades como la relación gas-aceite (GOR) la relación resina-asfaleno, el porcentaje molar de fracciones plus y la densidad del petróleo residual, con base en estos parámetros desarrollaron una nueva ecuación de escalamiento para predecir la precipitación de asfaltenos.

Analizaron las diferentes propiedades del petróleo en un método de ensayo y error y con ello llegaron a una mejor combinación de las variables y generar una ecuación de escala única para lograr predecir la precipitación de asfaltenos bajo diferentes relaciones de dilución.

$$X = \frac{R_m \times C_t \times GOR}{X_{C_{31+}} \times R_t} \quad \text{Ec. 2.59}$$

$$Y = \frac{W_t \times R_m \times R_t}{C_t} \quad \text{Ec. 2.60}$$

$$Y = 6.439x - 8.334 \quad \text{Ec. 2.61}$$

En donde:

R_m : Relación de dilución disolvente/aceite (cm^3/g)

C_t : contenido de asfalteno (% en peso)

GOR : Relación gas – petróleo (scf/STB)

R_m : Relación de dilución disolvente/aceite (cm^3/g)

$X_{C_{31}+}$: C_{31}^{+} Fracción molar

W_t : Cantidad de asfalteno precipitado (% en peso)

Para la validación de esta ecuación se utilizó otra muestra de petróleo y la comparación que obtuvo de los resultados experimentales con los resultados que arroja esta nueva ecuación, demostró que dicha ecuación tiene una predictibilidad excelente, presentándose un margen máximo de error que máximo del 10%.

2.2 Estado del arte

(Ahmadi, 2011) Propone un modelo que basa en una red neuronal artificial (RNA) la cual es optimizada por un algoritmo competitivo Imperialista (ICA) para poder predecir la precipitación de los asfaltenos. ICA es utilizada para decidir cuáles serán los pesos iniciales de la red neuronal. Este modelo ICA-ANN utiliza datos experimentales recolectados de la literatura. El modelo con datos experimentales obtenidos de la literatura, arroja resultados que muestran el modelo ICA-ANN muestra con éxito la predicción de la precipitación de los asfaltenos, además de que este modelo supera el rendimiento de predicción del modelo a escala propuesto por (Hu & Guo, 2001) y también del modelo ANN convencional. Un problema que podría presentar es que la red neuronal que se presenta en este trabajo fue elaborada manualmente, se podría aplicar un método sustituto u algún otro algoritmo evolutivo para poder optimizar la estructura de la red neuronal. Esta red se puede combinar con softwares de modelado de precipitación de asfaltenos para poder acelerar su desempeño, disminuir la incertidumbre y aumentar su capacidad de predicción y modelado.

(Ebadi, Ahmadi, Hikoei, & Salari, 2011) presentaron un trabajo con el fin de ilustrar cómo el Árbol de Decisión Difuso (FDT), que es un método automático de generación de reglas difusas, que puede predecir el caudal, como parámetro vital para diseñar las instalaciones de

producción en boca de pozo necesarias, de un yacimiento petrolífero iraní infrasaturado. Debido a las especiales condiciones termodinámicas del supuesto yacimiento, se seleccionaron como factores de entrada dos variables muy importantes: la temperatura y la presión. Para desarrollar el modelo de FDT, en primer lugar, se recopilaron 1600 series de datos y se dividieron en dos partes principales, de las cuales 1100 se utilizaron para construir el modelo y el resto para probarlo. Dado que el método FDT se basa en gran medida en la aplicación amplia y eficaz del concepto de ambigüedad y, además, para llevar a cabo este proyecto de forma más precisa y menos dependiente de los conocimientos de los expertos, decidieron recurrir a funciones de pertenencia (MF) lineales a trozos cuyos parámetros se han dedicado automáticamente mediante el cálculo de un método muy especial de función de densidad de posibilidad (pdf). Una vez finalizado el proceso de desarrollo de la FDT, se dispuso de cinco reglas para medir el índice de compatibilidad y flexibilidad del modelo aplicando las reglas sobre el conjunto de pruebas. El resultado del modelo, 0,898 de R-cuadrado para el conjunto de pruebas, muestra que la FDT arroja un resultado aceptable en comparación con otros métodos, ya sean prácticos o teóricos. Con esto se demuestra que las técnicas de inteligencia artificial, como la lógica difusa, son herramientas potentes y fiables en la evaluación de sistemas complejos de ingeniería. Pueden reconocer los posibles patrones entre las variables de entrada y salida y predecir y modelizar ligeramente con éxito las precipitaciones de asfaltenos. Además, cuantos más datos se utilicen para entrenar los sistemas inteligentes, mejores resultados se obtendrán en el rendimiento del sistema. Para que el modelo existente sea más fiable y preciso debemos construir de nuevo el modelo de predicción, entrenando el modelo con más puntos de datos. El modelo de predicción de precipitación de asfaltenos propuesto puede combinarse con el software de modelado de precipitación de asfaltenos existente para acelerar su rendimiento, reducir la incertidumbre y aumentar sus capacidades de predicción y modelado. Un método alternativo consiste en aplicar el algoritmo genético y el filtro de kalman para optimizar las reglas difusas.

(Amin, Alimohammadi, & Zendehboudi, 2017) En este trabajo, los autores introdujeron una correlación matemática para pronosticar el porcentaje en peso (% en peso, g/g) de asfalto precipitado en petróleos ligeros. Los datos experimentales los obtuvieron a partir de imágenes de alta resolución tomadas desde una celda de alta presión procesadas mediante el método de análisis de imágenes. Empleando datos experimentales, desarrollaron una

correlación simple y precisa sobre la base de la teoría de escala/fractal. En este estudio, la cantidad de precipitación de asfaltenos la consideraron en términos de presión y relación de dilución en los cuales los coeficientes los calcularon simplemente a través de la matriz de Vandermonde. La comparación entre los resultados del modelo y los datos reales revela una buena coincidencia cuando el coeficiente de correlación promedio (R^2) es superior a 0,95. Además, utilizaron dos métodos predictivos anteriores, a saber, la red de creencias bayesiana y los modelos de escala, y compararon los resultados (por ejemplo, las magnitudes del error cuadrático medio (MSE) son 0,0065 y 0,038 para C6 y C7, respectivamente), lo que implica la eficacia de la nueva herramienta determinista en términos de precisión y confiabilidad tal que el MSE promedio es 0.006 tanto para C_6 como para C_7 . La confiabilidad de los datos reales de precipitación de asfaltenos también se evaluó mediante el enfoque de apalancamiento estadístico basado en la matriz Hat, los residuos estandarizados y el diagrama de William para especificar el dominio de aplicabilidad (AD) de los modelos predictivos. Se encontró que todas las técnicas deterministas presentadas en este estudio dan como resultado una precisión satisfactoria, ya que todos los datos experimentales recopilados son confiables dentro de AD.

(Zarei & Baghban, 2017) En este estudio, los autores ofrecen un modelo empírico para la predicción de la precipitación de asfaltenos mediante una red neuronal artificial de perceptrón multicapa (MLP-ANN) que toma el efecto de la temperatura, la relación de dilución y el peso molecular de diferentes n-alcanos. El resultado de este modelo mostró 0,9999 para el coeficiente de correlación (R^2) y 0,000495 para el error cuadrático medio (MSE). Este valor ilustra la alta calidad de este modelo en comparación con otros modelos disponibles. Hasta ahora, MLP-ANN puede ofrecer una precisión significativa en la predicción de la precipitación de asfaltenos y otros petróleos pesados.

Capítulo III Metodología

3.1 Adquisición de datos

Para la creación de la base de datos, se hizo una búsqueda exhaustiva para recolectar datos de precipitación de asfaltenos. Para ello se tomaron datos proporcionados por diferentes autores en artículos de divulgación científica. Los autores de los que se tomaron los datos fueron: (Ashoori, Jamialahmadi, Muller-Steinhage , & Ahmadi, 2003), (Hu & Guo, 2001), (Buen Rostro Gonzalez , Lira Galeana , Gil Villegas, & Wu, 2004).

Para generar la base de datos se tomaron en cuenta diferentes variables, como lo son la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), Relación de difusión de solvente/ aceite (mL/g), peso molecular y Porcentaje de asfalteno precipitado(%wt), en donde la temperatura, la relación de difusión de solvente/aceite y el peso molecular, son variables independientes, mientras que el porcentaje de asfalteno será la variable de respuesta.

La base de datos fue elaborada en el programa Excel, perteneciente a la familia de Microsoft, en donde se agruparon por el lugar a donde pertenecían cada uno de los aceites. Los aceites pertenecen a diferentes partes del mundo, como lo son Caoqiao, Iran, etc. Esta base datos cuenta con tablas generadas para cada tipo de aceite, las cuales comienzan por dos columnas en las cuales se encuentra la relación de difusión de solvente / aceite y el porcentaje de asfalteno precipitado. Continuando con otra tabla en donde contiene datos como lo son la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), el % porcentaje de asfalteno, tipo de alcano utilizado y el peso molecular expresado en g/mol . Así fue como se generaron dos tablas por cada uno de los aceites. De cada aceite se obtuvo una cierta cantidad de datos. El aceite asfaltico de Irán, apporto 82 datos, Caoqiaco aportó 113 datos, mientras que dos muestras de aceites presentadas por los autores (Buen Rostro Gonzalez , Lira Galeana , Gil Villegas, & Wu, 2004) los cuales llamaron a sus muestras de aceites como C1 y Y3, aportaron, C1 la cantidad 27 datos y Y3 una cantidad de 20 datos, dando un total de 242 datos adquiridos, con los cuales se inicia a trabajar.

3.2 Filtrado de datos

Se recolectaron de reportes técnicos, artículos de divulgación científica., un total de 242 datos. Se filtraron eliminando datos repetidos, así como datos anómalos y datos con falta de información en atributos, resultado en un total de 223.

Se generaron dos bases de datos, una para entrenamiento y otra para validación en una relación 2/3 – 1/3 (2/3 de datos para entrenamiento y un 1/3 de datos para validación)

3.3 Uso de Weka

Weka es el acrónimo que deriva de Wikato Environment for Knowledge Analysis (entorno para Análisis del Conocimiento) desarrollado inicialmente por la Universidad de Waikato en el año de 1993, sin embargo, el desarrollo original fue por TCL/TK y C en el año 1997 con el fin de que todo el código fuente fuera descrito con el entorno Java, la cual es una plataforma universal, y así añadir diferentes algoritmos de modelado.



Figura 0.1 Interfaz principal de Weka. Fuente: Elaboración propia.

Weka es un programa que está compuesto por diferentes herramientas gráficas y de algoritmos que sirven para analizar datos y modelar predictivamente. La interfaz de usuario con la que cuenta Weka permite el acceso a todas funcionalidades de este programa.

Este programa de minería de datos se encuentra de acceso libre y cuenta con una licencia pública general de GNU, además, se encuentra dentro de la paquetería de Java, por lo cual puede implementarse bajo cualquier entorno.

3.3.1 Procedimiento

Se procederá a relatar el proceso de tratamiento de los datos con los que se alimentará Weka. La base de datos se debe de encontrar en formato csv que es el cual trabaja Weka.

Lo primero que se debe de realizar es exportar los datos al programa, por lo cual primero seleccionamos la pestaña “Explore”

El siguiente paso es el seleccionar “Open file...” para abrir el archivo con el cual alimentaremos la red neuronal, seleccionamos el archivo de la base de datos y se abre la siguiente ventana:

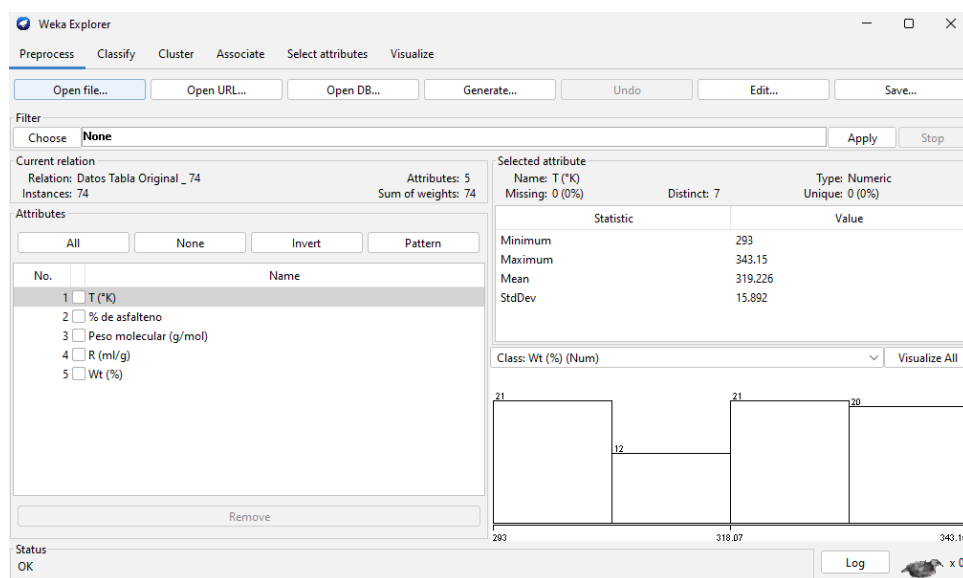


Figura 0.2 Modo explorador con una base de datos cargados. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la figura 3.2, el programa Weka reconoce un total de 5 atributos que conforman la base de datos.

Sumando a esto, también permite visualizar los parámetros estadísticos si va seleccionado por variable como lo son:

- Nombre
- Dato perdido
- Datos diferentes
- Tipo de atributo
- Dato que no se repite
- Dato mínimo
- Dato máximo
- Histograma donde se muestra una distribución de los valores para este atributo.

Prosiguiendo, se selecciona la pestaña “Classify”. En esta pestaña se pueden clasificar por diferentes métodos los datos que anteriormente hemos cargado.

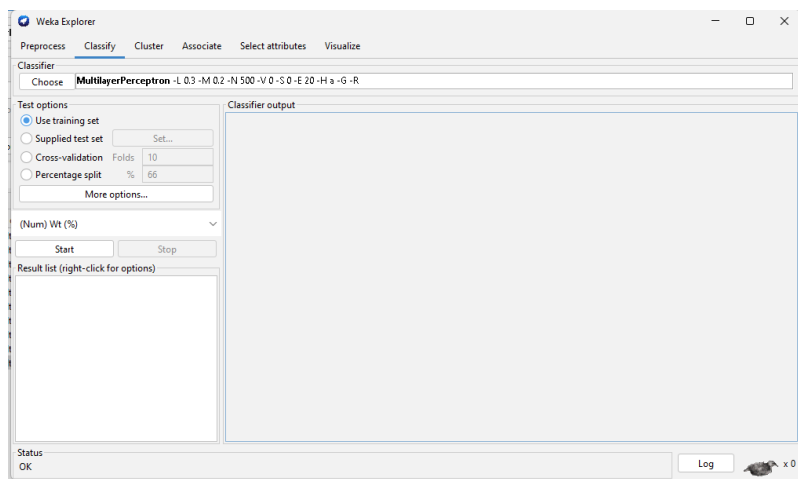


Figura 0.3 Modo Clasificación dentro de Weka. Fuente: Elaboración propia.

Lo que se desea hacer es la clasificación, por lo cual lo primero que se debe de hacer es elegir un clasificador y configurarlo dependiendo de las necesidades, para hacer esto se debe de pulsar el botón “Choose”. Al seleccionar esta opción, se desplegará un árbol que permitirá seleccionar el clasificador más adecuado. Seleccionando el clasificador, este aparecerá a un lado del botón Choose, junto con los argumentos y filtros con los que este se ejecutará.

Lo que prosigue es configurar el modo de entrenamiento (Test Options), para lo cual el programa Weka brinda 4 modos de prueba:

- Use training test: Como su nombre lo indica, Weka entrena el método con todos los datos proporcionados y posteriormente lo aplicará otra vez sobre estos.
- Supplied test set: Con esta opción se tendrá la opción de seleccionar (pulsando el botón set) otro archivo con el cual se probará el clasificador que se seleccionó.
- Cross-Validation: Seleccionando el botón Cross-validation, el programa realiza una validación cruzada estratificada del número de particiones dado.
- Percentage Split: Con este modo, se definirá un porcentaje con el que se elaborará el clasificador y con lo restante se probará.

Para esta muestra, solo entrenaremos, por lo cual se selecciona la opción “Use training set” y para comenzar pulsamos el botón Start. Aparecerá la ventana emergente como se muestra en la figura 3.4, en dicha ventana nos muestra las variables independientes, unidas a dos

neuronas, y dando un solo resultado entre las dos que en este ejemplo es el porcentaje de asfalto precipitado. Seleccionamos la opción “start”, y posteriormente se le dio en “accept”.

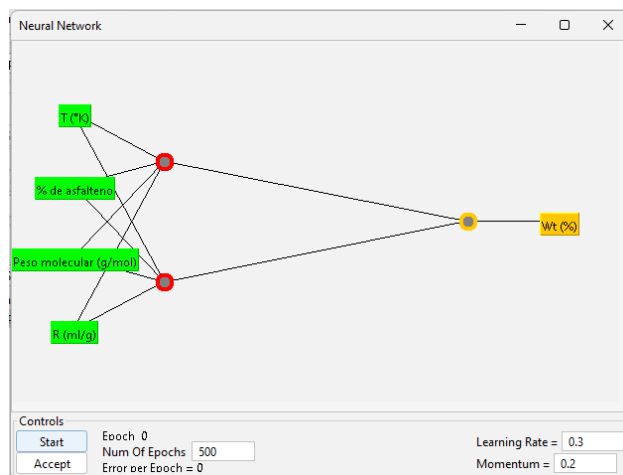


Figura 0.4 Red Neuronal. Fuente: Elaboración propia.

En la parte inferior – izquierda se encuentra el apartado de la lista de resultados, en dicho apartado, aparecerán todos los modelos que se hayan elaborado.

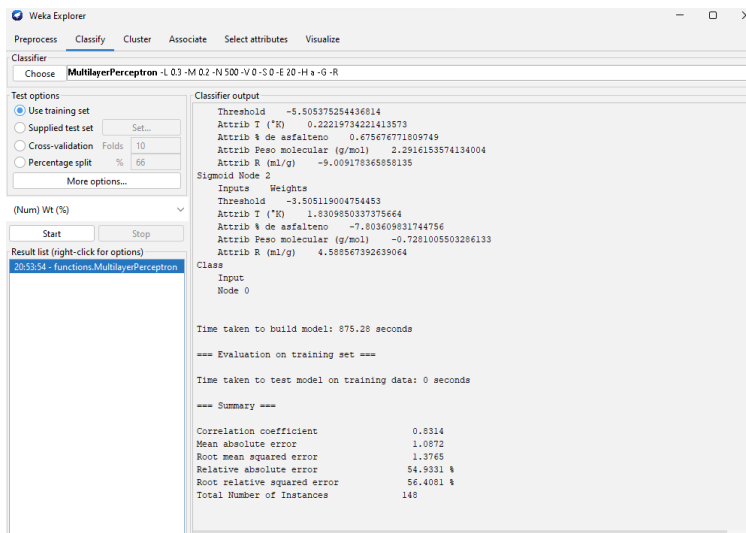


Figura 0.5 Weka después de haber aplicado el método de clasificación. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.5 se puede observar que Weka arroja diferentes datos como lo es el tiempo que tomo correr la clasificación, además de los coeficientes de correlación, el error medio absoluto, cuadrático medio, relativo absoluto, cuadrático relativo radical y el total de datos que se ingresaron.

Capítulo IV. Resultados

4.1 Entrenamiento

Para iniciar la parte de resultado es importante mencionar que lo primero que se deben de hacer en una red neuronal para clasificación es entrenarla, lo cual consiste en cargar una base de datos completa, es decir donde se tengan todos los atributos.

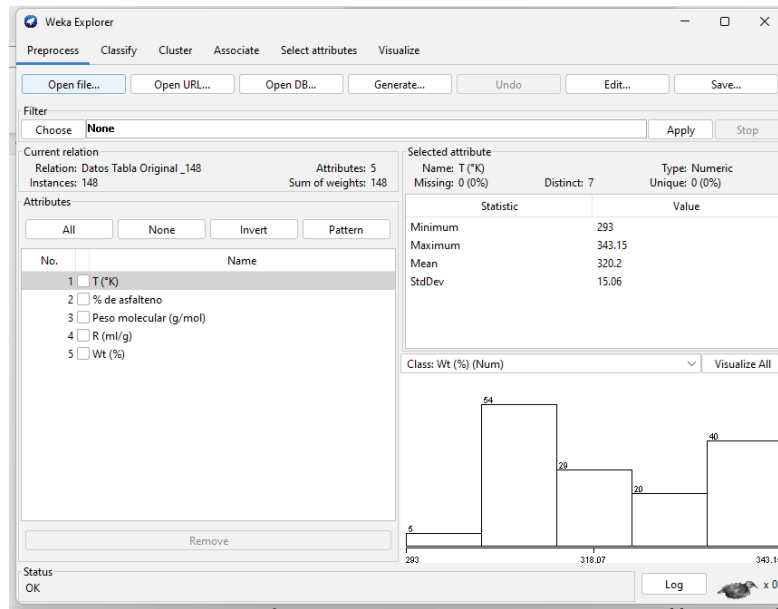


Figura 0.1 Modo explorador de Weka con los datos de entrenamiento cargados. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 4.1 se puede observar los 5 parámetros con los que trabajará el entrenamiento de la red que son la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), % de asfalto, peso molecular (g/mol), la relación de la disolución a utilizar, y el wt (%). En la parte derecha de la Figura 4.2 se observan los histogramas, al dar clic en “Visualize All” y se nos despliega la siguiente pestaña. (Figura 4.2)

En dicha figura 4.2 se pueden observar las diferentes concentraciones de datos separados por rangos. Esto servirá para volver a filtrar la base de datos a utilizar, para lo cual se eliminarán los datos que menor concentración tengan. En la figura 4.2 se puede observar entonces que el parámetro “R” presenta 3 datos que pueden afectar la predicción de la red, por lo cual, se eliminarán de la base de datos.

Se presentan entonces, los histogramas con la nueva base de datos donde se eliminaron los 3 datos del parámetro “R”(Figura 4.3)

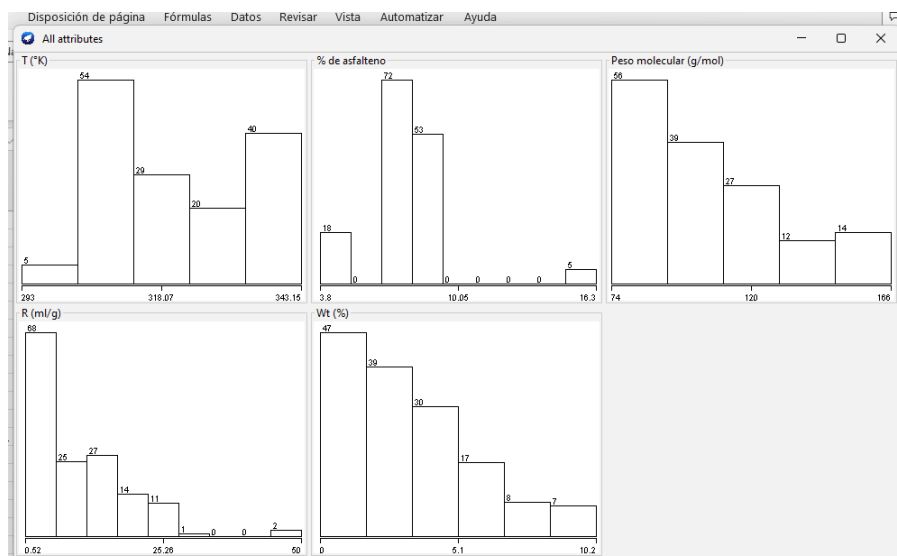


Figura 0.2 Histogramas de la base de datos de entregamiento. Fuente: Elaboración propia.

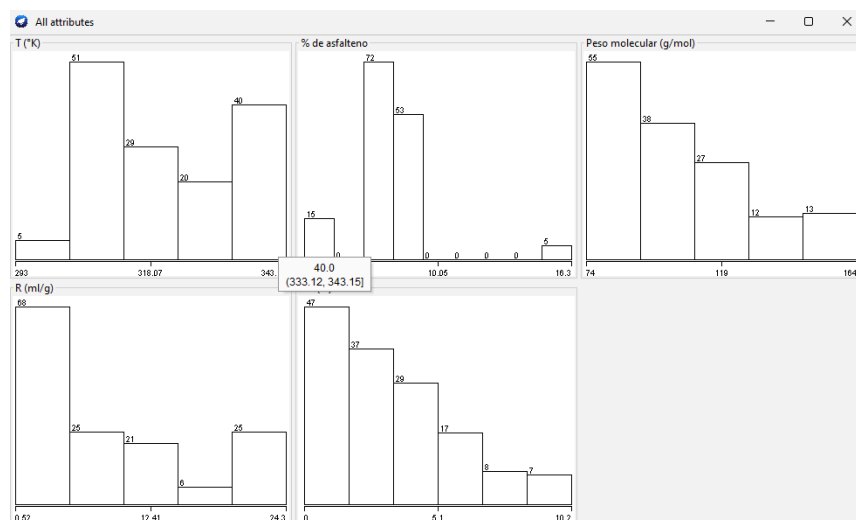


Figura 0.3 Histogramas de la base de datos de entrenamiento filtrados. Fuente: Elaboración propia.

Se procedió a seguir configurando la red, para lo cual se utilizará la sección de clasificación, en esta misma, se seleccionará el clasificador “MultilayerPerceptron” y se seleccionara en la sección “Test options” la opción “Use training set” ya que este es la fase de entrenamiento y se hace una prueba con la configuración predeterminada del programa:

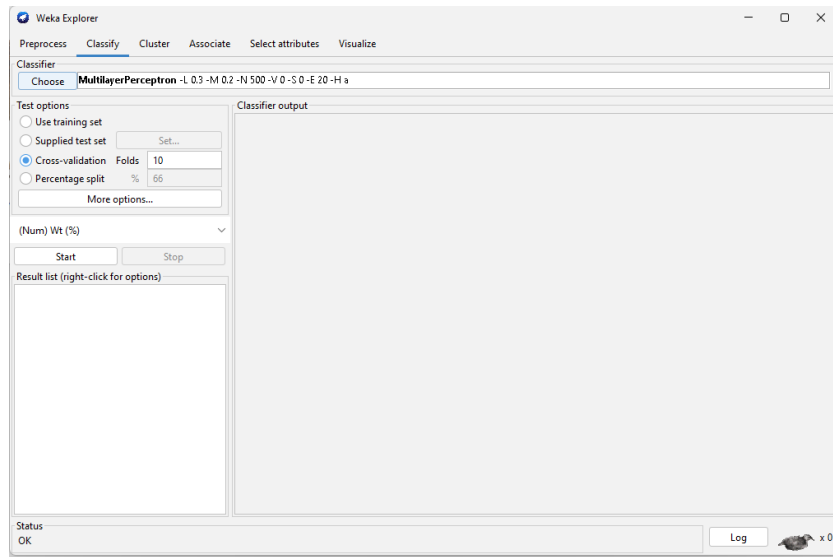


Figura 0.4 Modo clasificación de la base de datos de entrenamiento. Fuente: Elaboración propia. Se presenta la red neuronal predeterminada del programa, en donde se pueden observar que viene programada con dos neuronas:

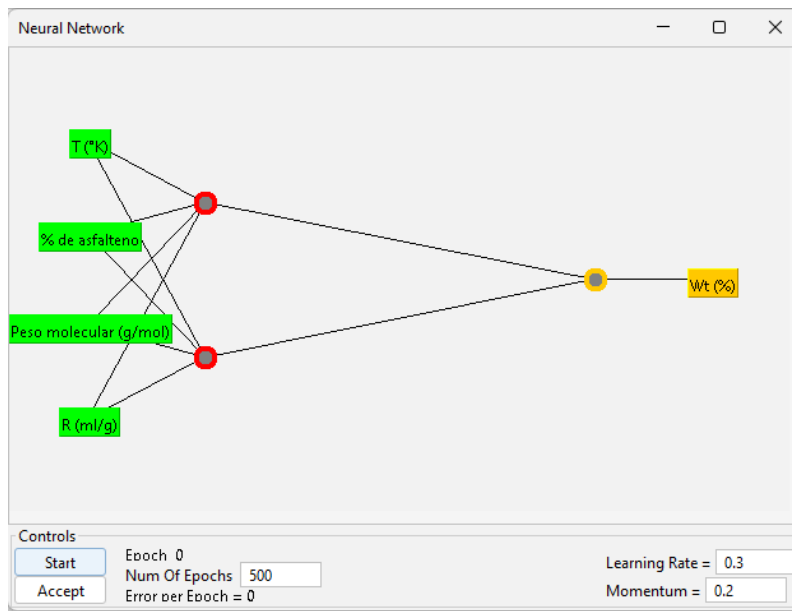


Figura 0.5 Red Neuronal de la base de datos de entrenamiento. Fuente: Elaboración propia. Se muestran los resultados de la red neuronal, en donde muestra resultados del coeficiente de correlación, el error medio absoluto, el cuadrático medio, relativo absoluto, cuadrático relativo radical y el número total de casos.

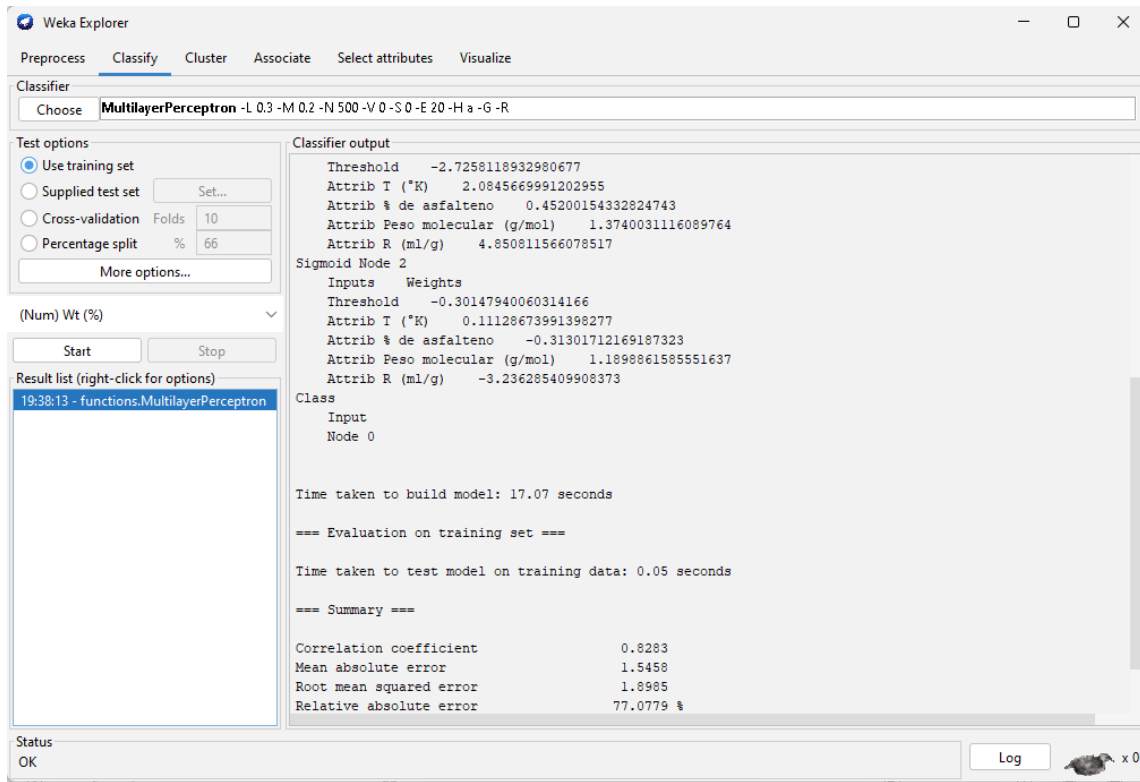


Figura 0.6 Resultados de la prueba de entrenamiento de la red Neuronal. Fuente: Elaboración propia.

Al ser un programa que permite volver hacer cálculos sin tanto problema, se procede a intentar saber los resultados con diferentes cantidades de neuronas, para lo cual se probó con diferentes cantidades de neuronas y así poder comparar cuál de las redes neuronales arrojaba un mejor resultado. A continuación, se presentan algunas pruebas:

- 3 neuronas

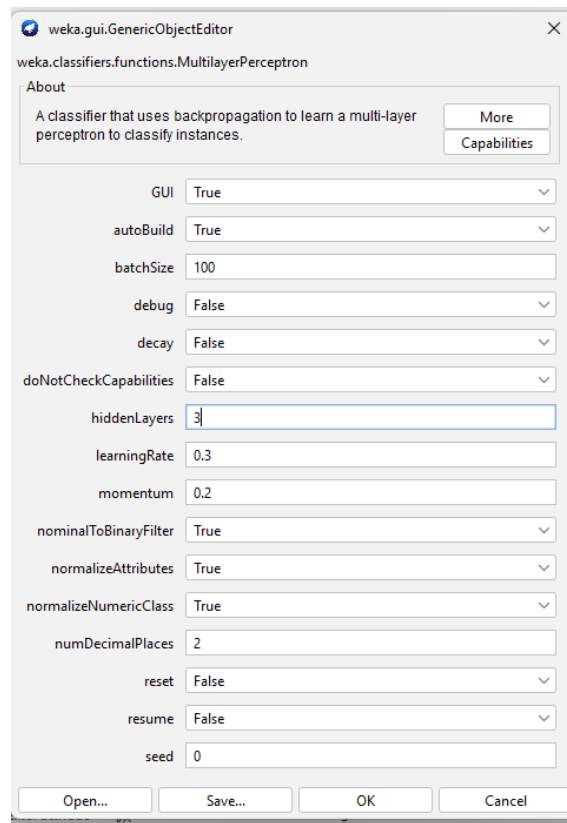


Figura 0.7 Configuración de la red neuronal para 3 neuronas. Fuente: Elaboración propia

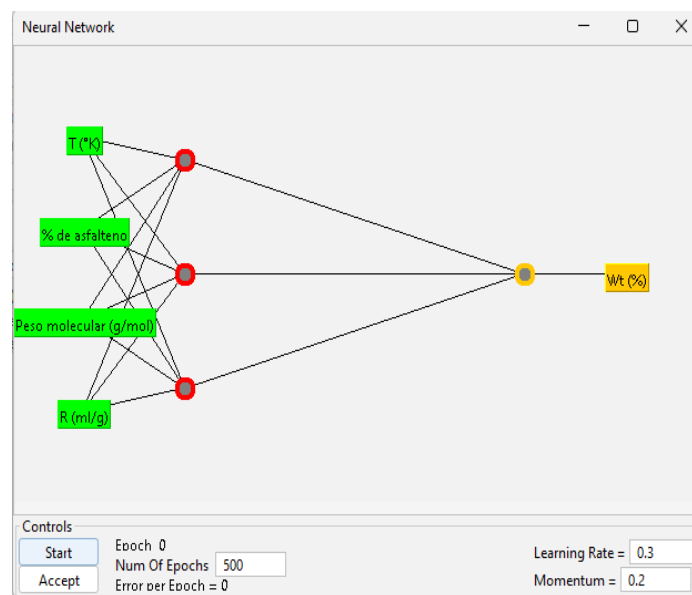


Figura 0.8 Red neuronal para 3 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

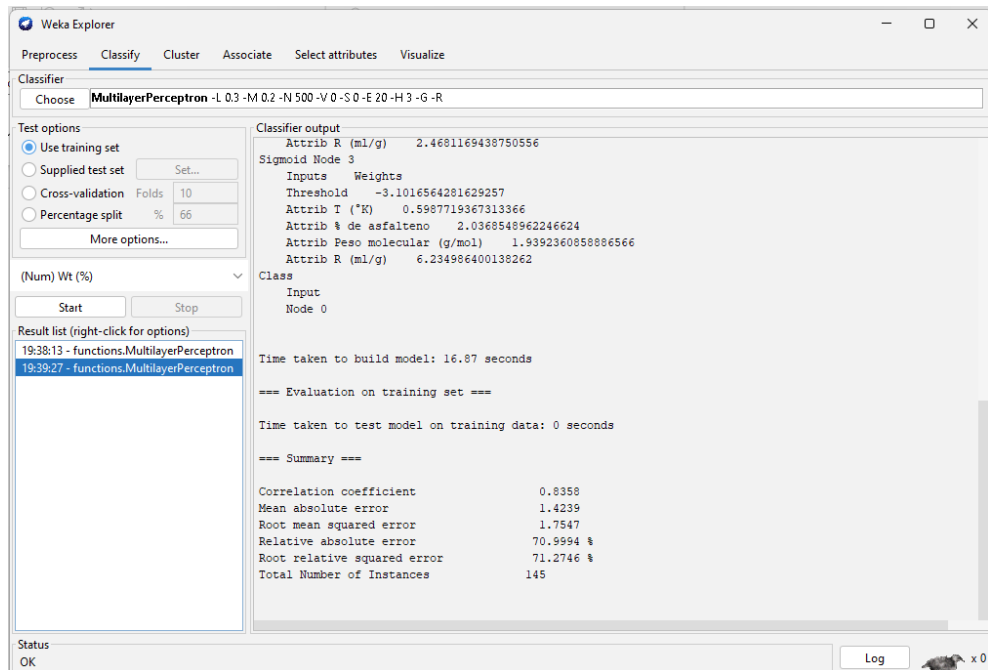


Figura 0.9 Resultados de la Red Neuronal para 3 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

- 4 neuronas

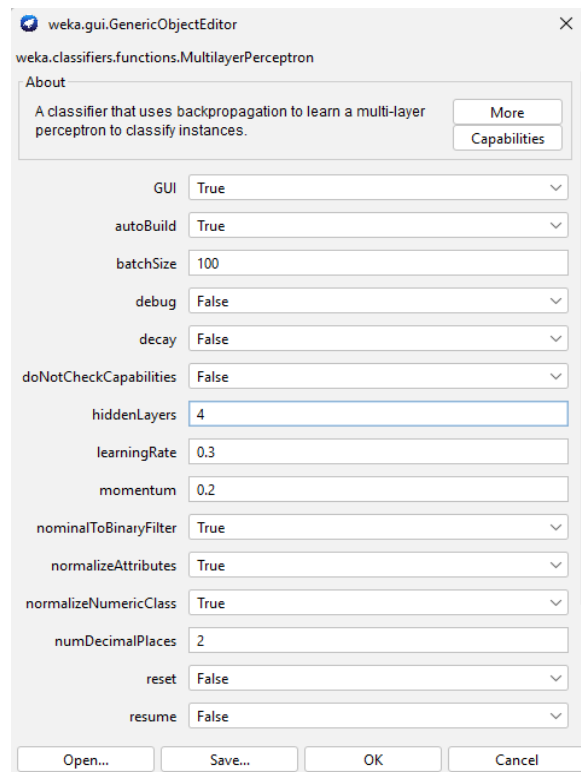


Figura 0.10 Configuración de la red neuronal para 4 neuronas. Fuente: Elaboración propia

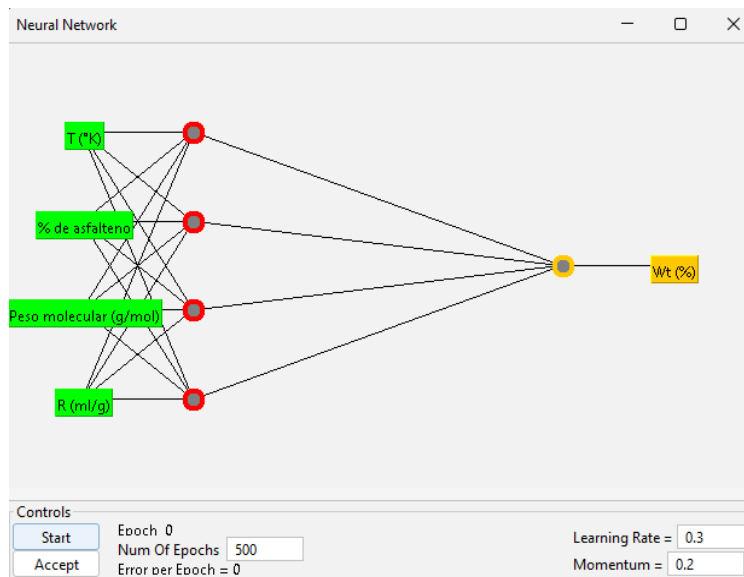


Figura 0.11 Red neuronal para 4 neuronas. Fuente Elaboración propia

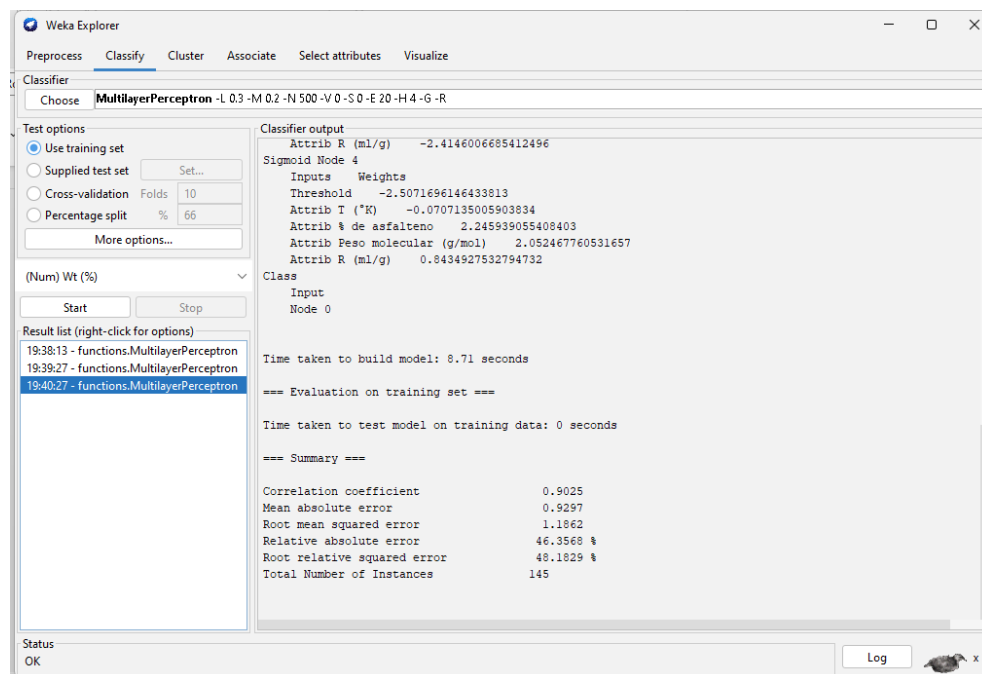


Figura 0.12 Resultados de la Red Neuronal para 4 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

- 7 neuronas

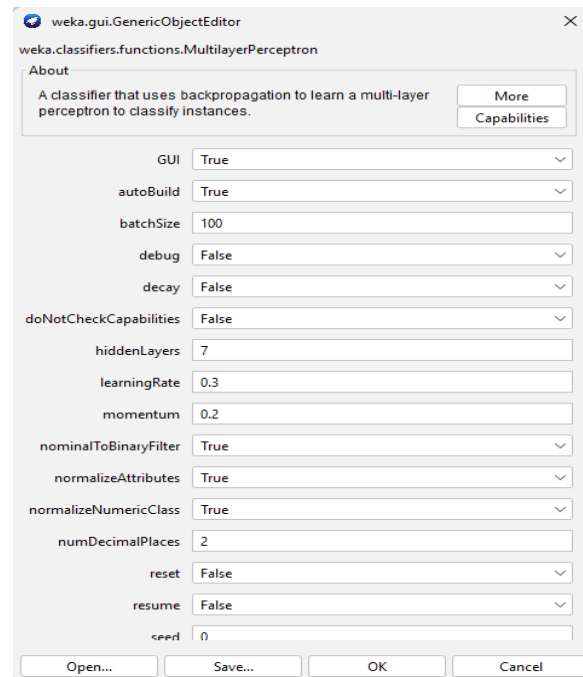


Figura 0.13 Configuración de la red neuronal para 7 neuronas. Fuente: Elaboración propia

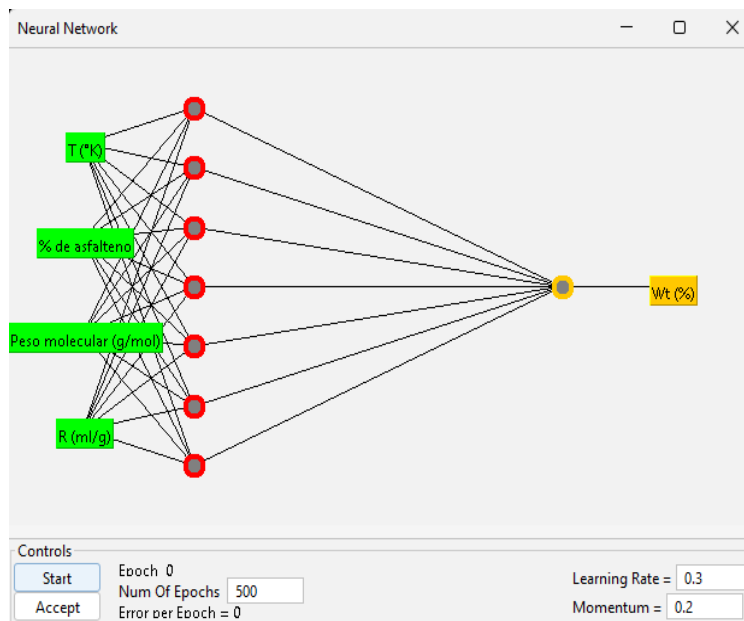


Figura 0.14 Red neuronal para 7 neuronas. Fuente Elaboración propia

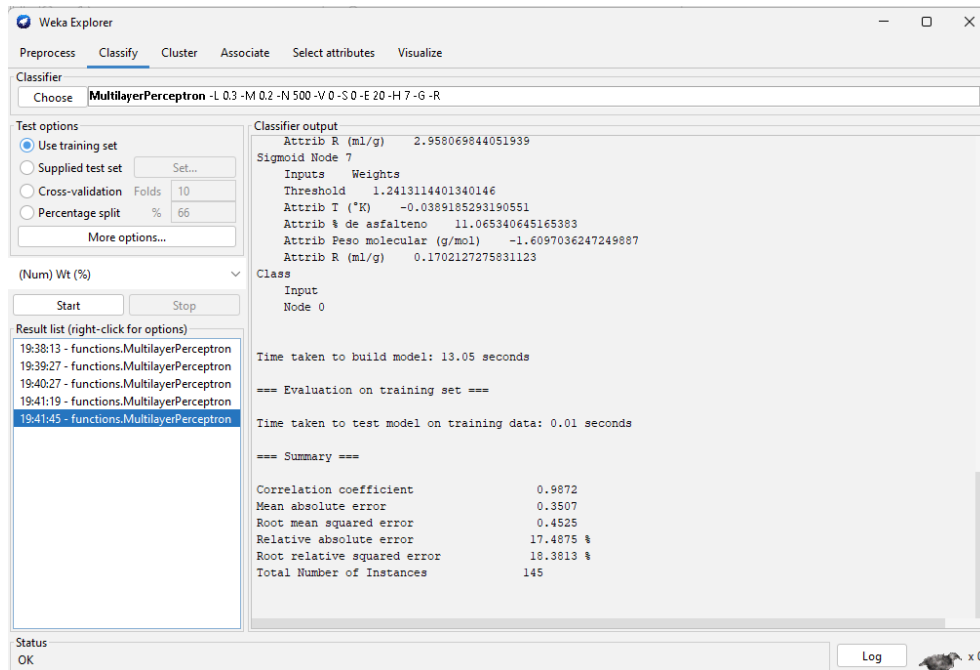


Figura 0.15 Resultados de la Red Neuronal para 7 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

- 9 neuronas

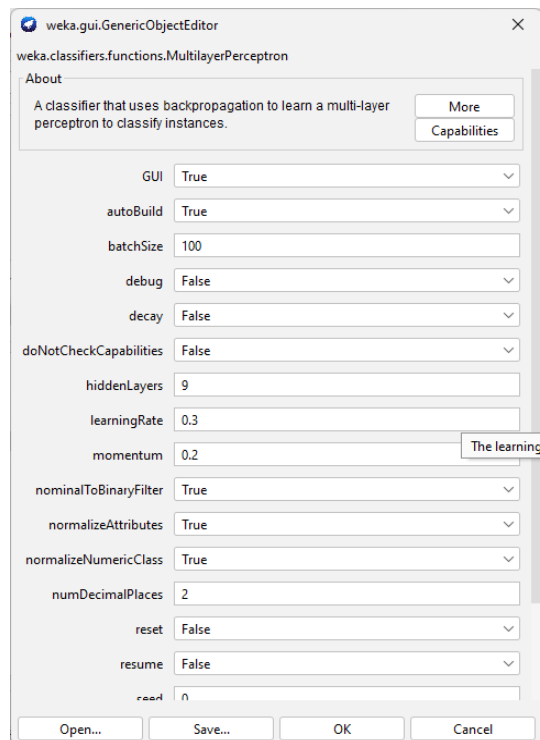


Figura 0.16 Configuración de la red neuronal para 9 neuronas. Fuente: Elaboración propia

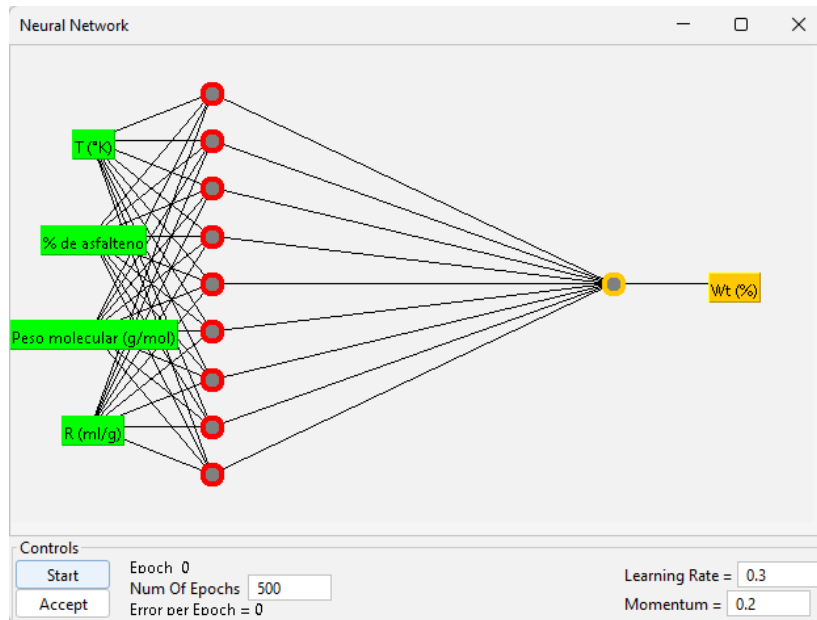


Figura 0.17 Red neuronal para 9 neuronas. Fuente Elaboración propia

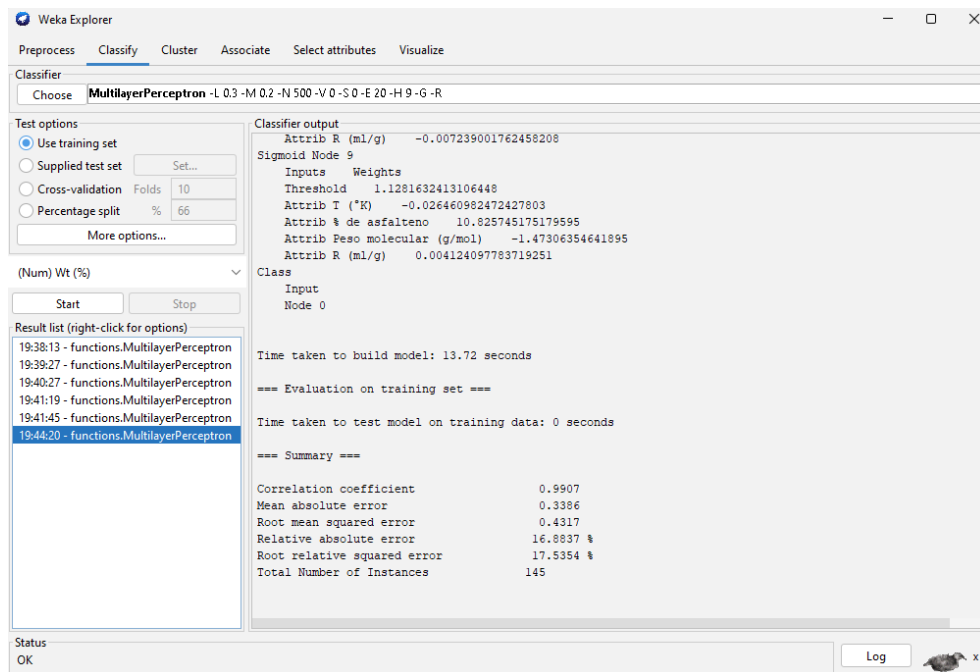


Figura 0.18 Resultados de la Red Neuronal para 9 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

- 10 neuronas

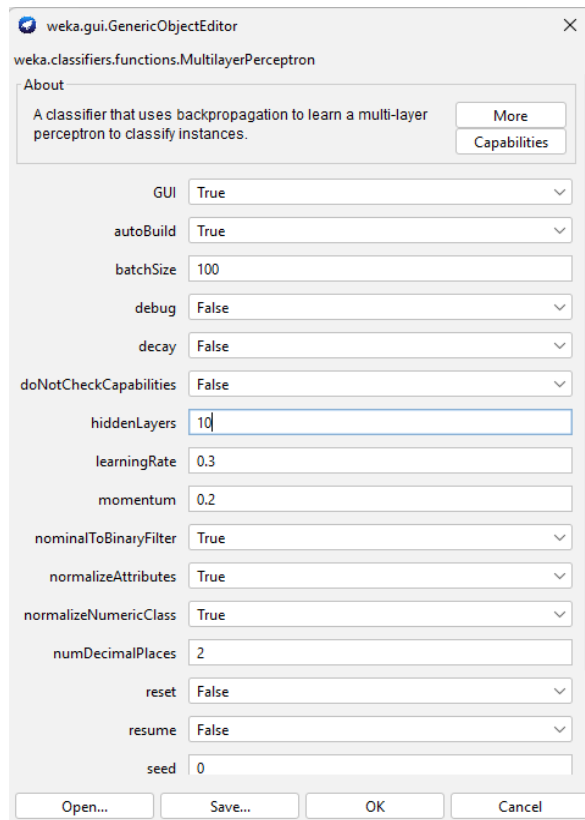


Figura 0.19 Configuración de la red neuronal para 10 neuronas. Fuente: Elaboración propia

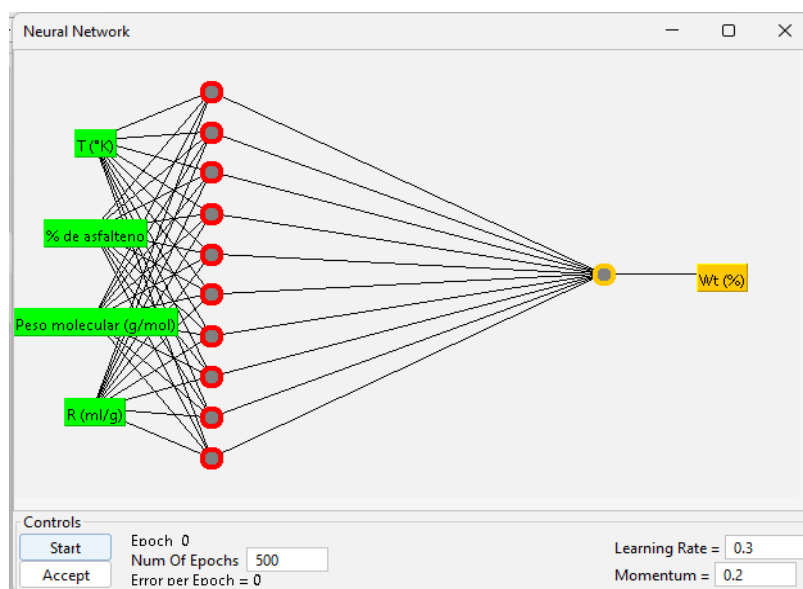


Figura 0.20 Red neuronal para 10 neuronas. Fuente Elaboración propia

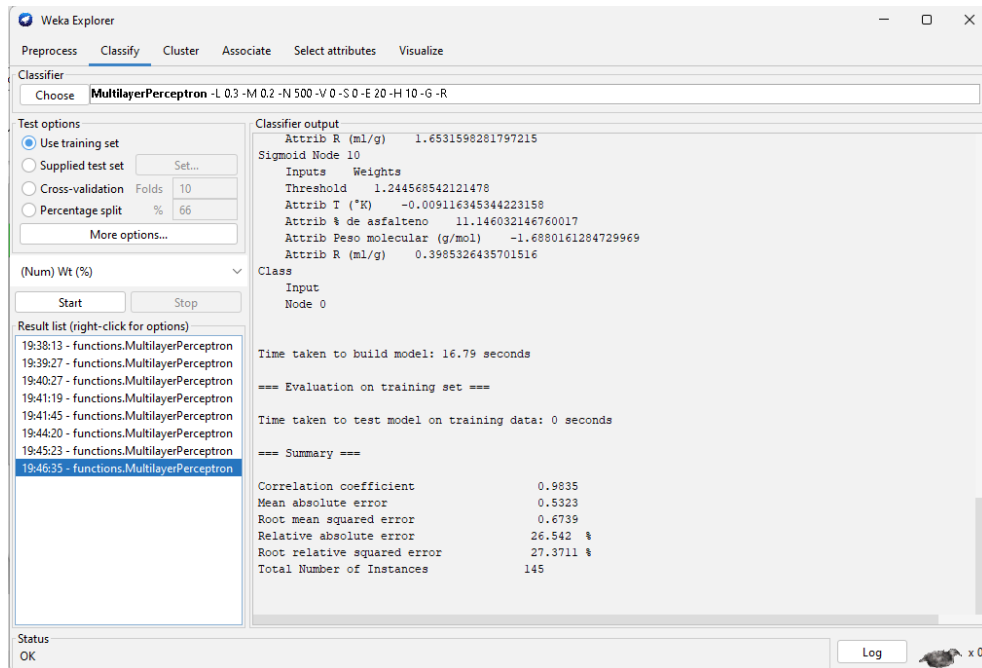


Figura 0.21 Resultados de la Red Neuronal para 10 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

- 12 neuronas

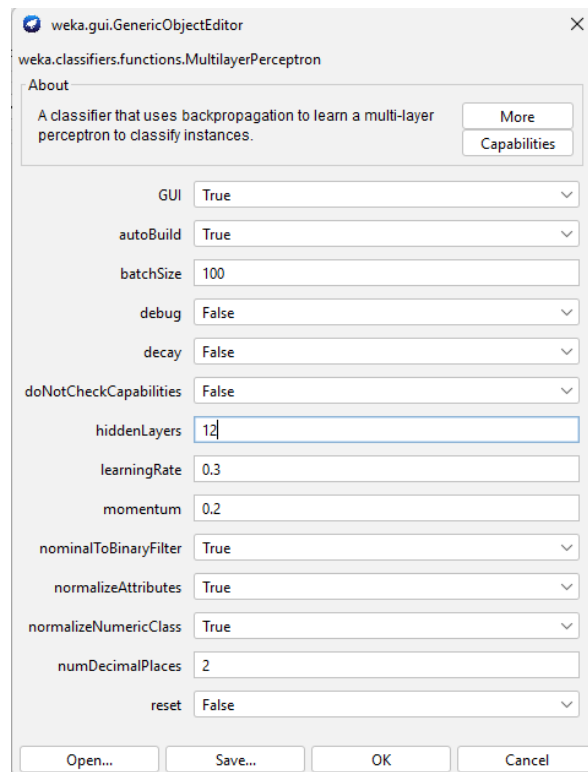


Figura 0.22 Configuración de la red neuronal para 12 neuronas. Fuente: Elaboración propia

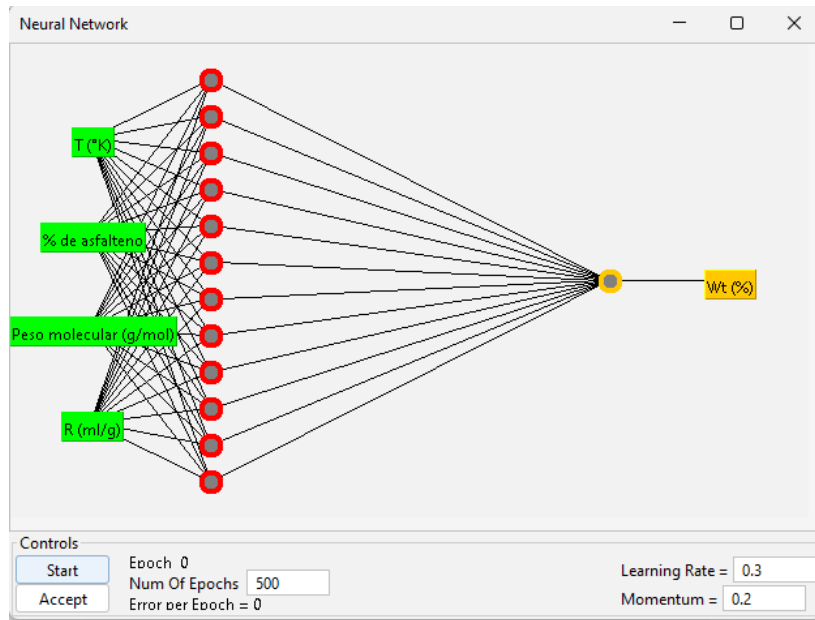


Figura 0.23 Red neuronal para 12 neuronas. Fuente Elaboración propia

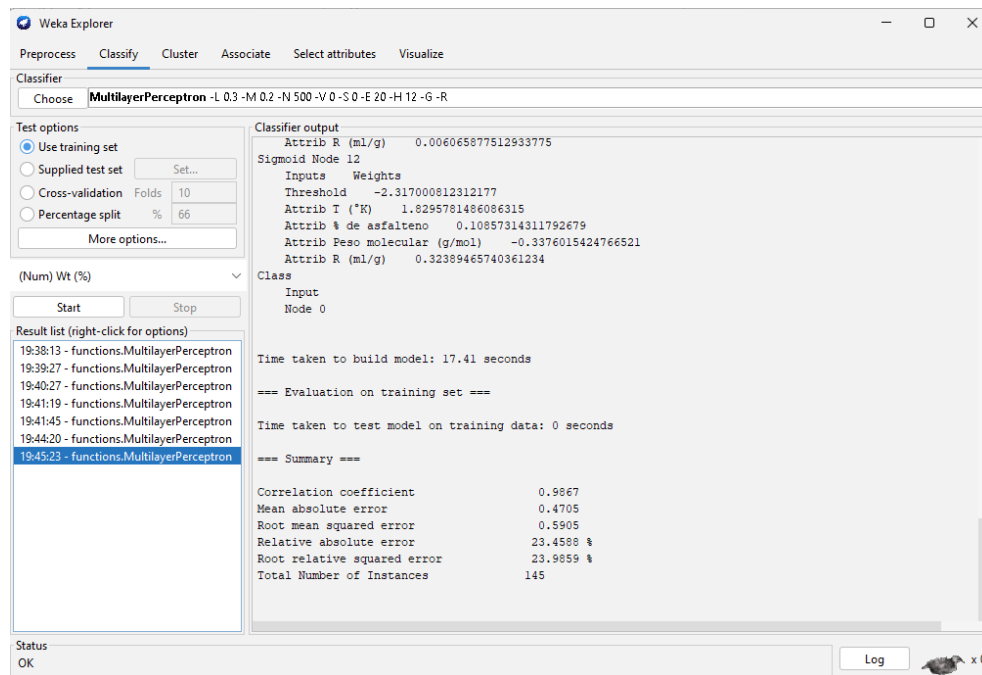


Figura 0.24 Resultados de la Red Neuronal para 12 neuronas. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se presenta la tabla 4.1 con los resultados de los diferentes parámetros de ajuste arrojados por el programa, para cada cantidad de neuronas.

Con base a los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros con diferentes cantidades de neuronas, se llega a la conclusión de que se utilizará la red neuronal con 9 neuronas, principalmente porque es la red que presenta un índice de correlación de coeficiente mayor teniendo en cuenta una escala de 0 a 1, donde 0 indica que no tienen ninguna correlación alguna y 1 indica que son los mismos valores numéricos y en los demás parámetros presenta menor error, por ello, se opta por trabajar con esta red.

Tabla 0.1 Comparación de las diferentes redes neuronales

Parámetros	N° de Neuronas					
	3	4	7	9	10	12
Coeficiente de correlación	0.8358	0.9025	0.9872	0.9907	0.9835	0.9867
Error medio absoluto	1.4239	0.9297	0.3507	0.3386	0.5323	0.4705
Error cuadrático medio	1.7547	1.1862	0.4525	0.4317	0.6739	0.5905
Error relativo absoluto	70.9994	46.3568	17.4875	16.8837	26.542	23.4588
Error cuadrático relativo radical	71.2746	48.1829	18.3813	17.5354	27.3711	23.9859

4.2 Prueba / Test

A continuación, se cargó la base de datos de validación al programa Weka, para poder mostrar los histogramas de los diferentes parámetros que esta se encuentra (figura 4.25)

Tomando como referencia los histogramas, se procede a volver a filtrar los datos para la prueba, eliminando los datos con menor número de repeticiones y concentrándose solamente en los datos donde existe mayor número de agrupaciones. Por lo cual se borran datos del parámetro de “% de asfalto” y del parámetro “R” quedando un total de 69 datos.

La nueva base de datos se vuelve a cargar en Weka y se obtiene los siguientes histogramas con los datos actuales ya filtrados por segunda vez. (figura 4.26)

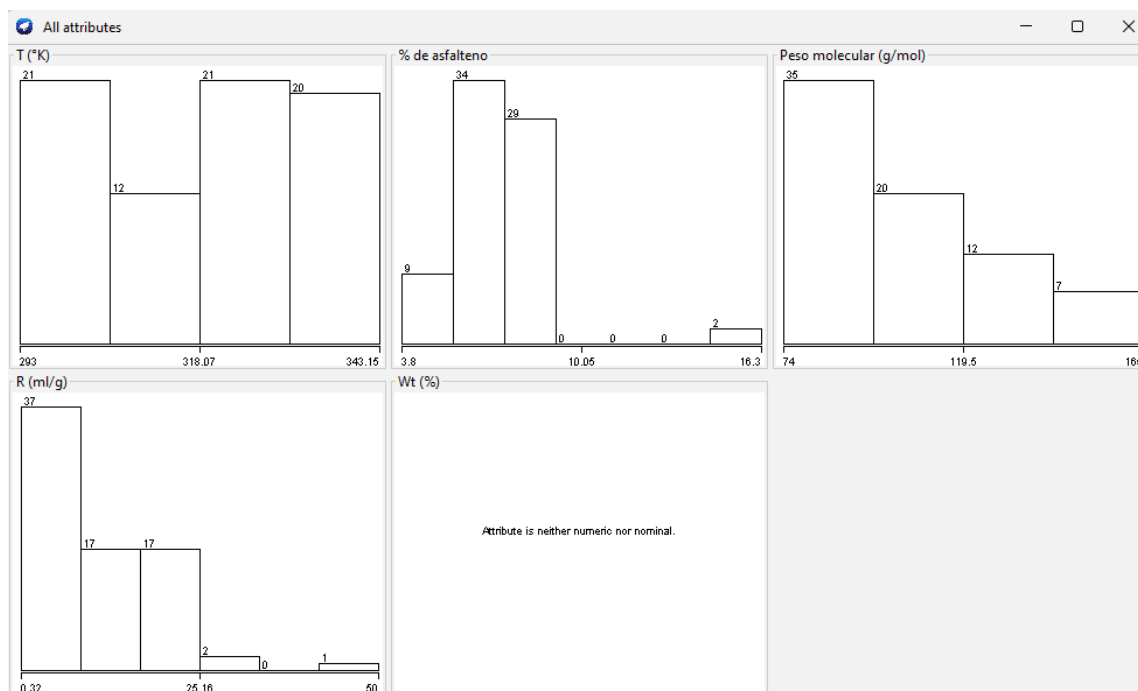


Figura 0.25 Histogramas de la base de datos para prueba. Fuente: Elaboración propia.

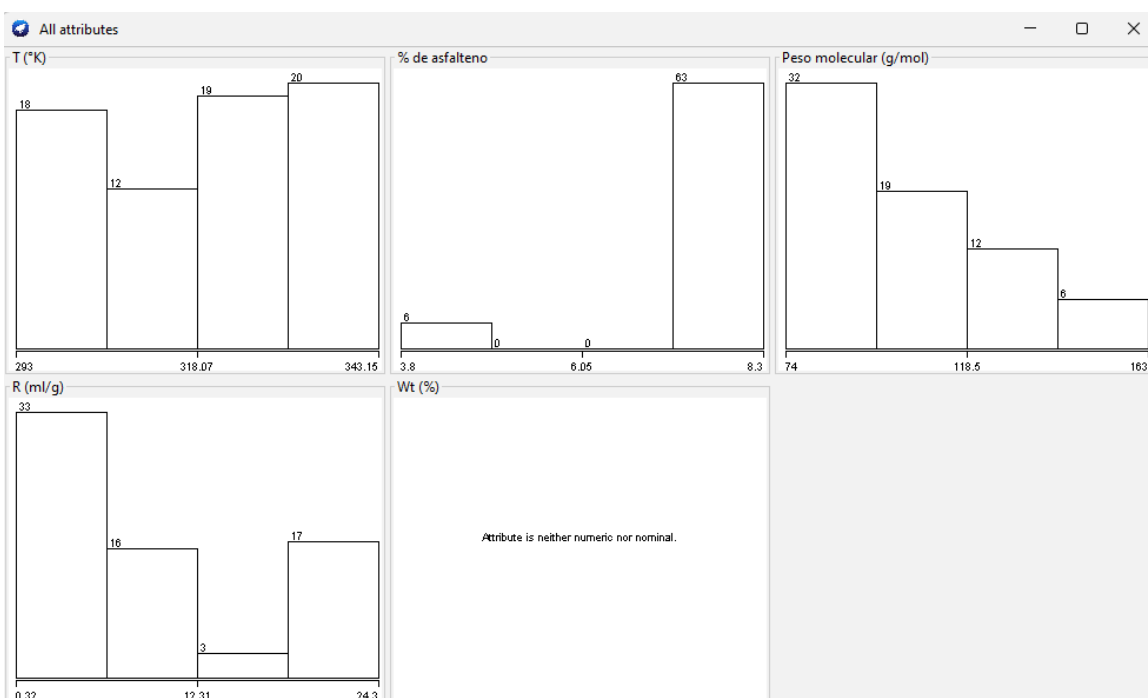


Figura 0.26 Histogramas de la base de datos de prueba filtrados. Fuente: Elaboración propia.

Ahora se procedió a volver a cargar la base de datos de entrenamiento y hacer el procedimiento de entrenamiento de la red con la configuración con la que se utilizará y una cantidad de 9 neuronas.

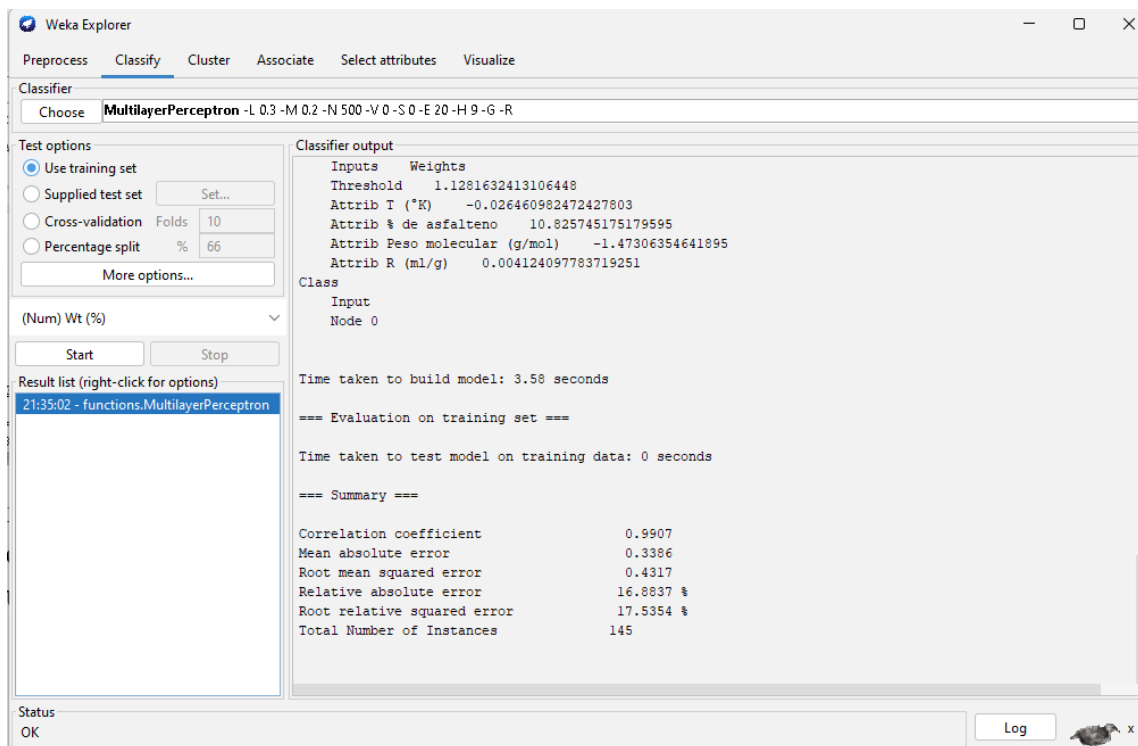


Figura 0.27 Modo clasificación con la red neuronal seleccionada y entrenada, lista para validación. Fuente: Elaboración propia.

Se procede entonces a seleccionar la opción “Supplied Test set” que se encuentra dentro de las opciones de “test”, y se selecciona “Set”

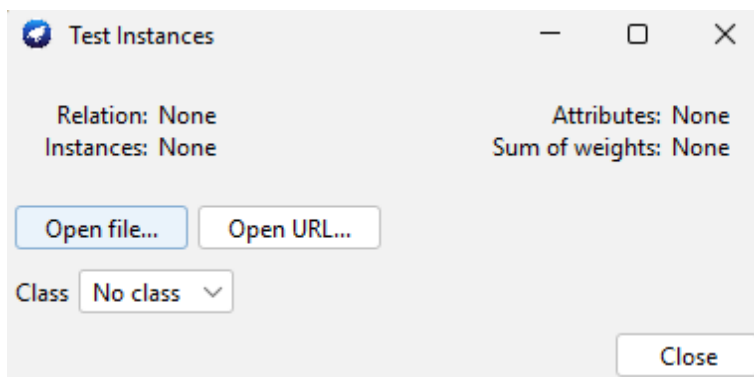


Figura 0.28 Test Instances para la carga de la base de datos de validación. Fuente: Elaboración propia.

Se selecciona sobre “More options”, se da clic en “Choose” y se selecciona “PlainText”. Se procede a dar en okay.

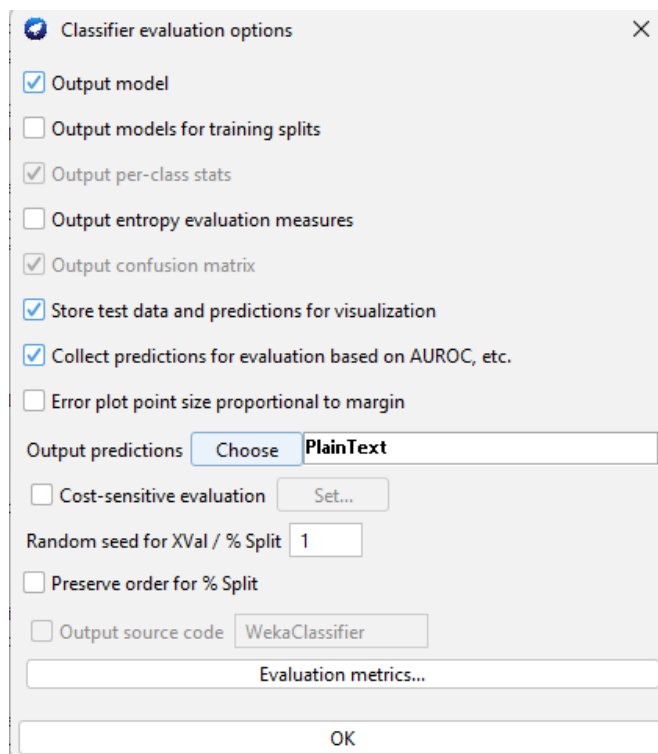


Figura 0.29 Opciones de evaluación del clasificador. Fuente: Elaboración propia.

Se procede a probar la red con 9 neuronas como se muestra a continuación.

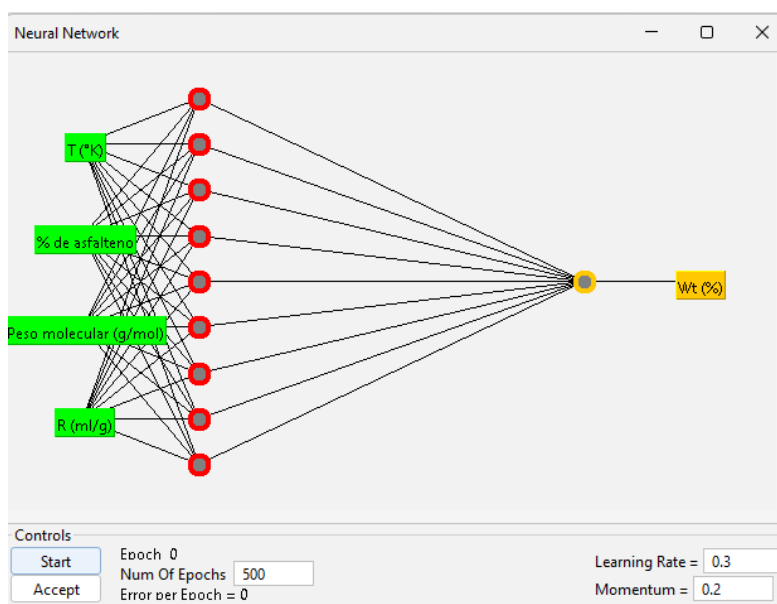


Figura 0.30 Red Neuronal con los datos de prueba. Fuente: Elaboración propia.

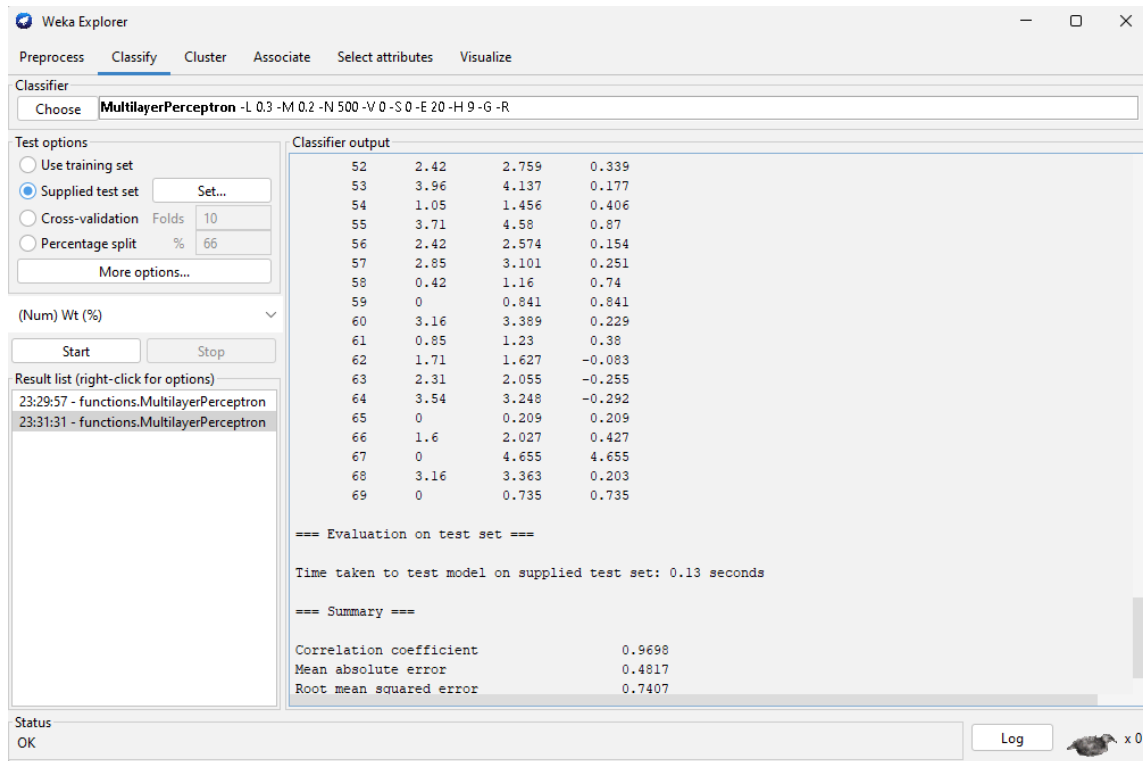


Figura 0.31 Resultados de la red Neuronal. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 0.2 Resultados de la red neuronal.

Actual	Predictivo	Error
0	0.667	0.667
4.16	4.96	0.8
8.13	8.074	-0.056
8.68	8.466	-0.214
0	0.73	0.73
4.66	5.687	1.027
9.25	9.41	0.16
10.4	10.738	0.338
0.6	0.948	0.348
5.07	5.197	0.127
5.88	5.197	-0.683
0.62	1.117	0.497
3.33	4.524	1.194
6.67	7.025	0.355
7.3	7.718	0.418
0.73	1.121	0.391
4.15	5.122	0.972
9.16	8.627	-0.533
0.5	0.882	0.382
3.07	3.63	0.56
5.53	5.406	-0.124
0.67	1.356	0.686
4.59	5.139	0.549
5.48	5.857	0.377
6.14	6.788	0.648
0.58	0.908	0.328
0.81	1.344	0.534
1.48	1.957	0.477
7.32	7	-0.32
1.89	1.633	-0.257
4.29	4.34	0.05
5.5	5.844	0.344
5.82	6.023	0.203
1.22	0.952	-0.268

2.35	1.941	-0.409
4.62	4.462	-0.158
2.29	2.776	0.486
5.98	6.221	0.241
1.06	1.582	0.522
3.61	3.947	0.337
5.02	5.31	0.29
0	0.81	0.81
4.52	4.877	0.357
1.8	1.851	0.051
4.28	4.768	0.488
4.46	4.868	0.408
3.96	3.534	-0.426
5.36	5.066	-0.294
0.56	0.937	0.377
4.06	4.67	0.61
0.37	1.076	0.706
2.42	2.759	0.339
3.96	4.137	0.177
1.05	1.456	0.406
3.71	4.58	0.87
2.42	2.574	0.154
2.85	3.101	0.251
0.42	1.16	0.74
0	0.841	0.841
3.16	3.389	0.229
0.85	1.23	0.38
1.71	1.627	-0.083
2.31	2.055	-0.255
3.54	3.248	-0.292
0	0.209	0.209
1.6	2.027	0.427
0	4.655	4.655
3.16	3.363	0.203
0	0.735	0.735

Conclusión

Weka es un programa que facilita la interpretación y cálculos de una gran cantidad de números, gracias a este programa se pueden realizar múltiples funciones de manera rápida y confiable.

La precipitación de asfaltenos, por otro lado, es una situación problemática a la que se enfrenta día a día la industria petrolera, principalmente el hecho de la deposición de los asfaltenos ya que esto provoca el taponamiento de la tubería o de los poros de la roca, lo que impide que exista una producción de hidrocarburo.

Como se observa, Weka logra arrojar resultados confiables, probando desde el inicio con diferente número de neuronas y comparando los coeficientes de correlación que da como resultado en cada uno de los modelos de clasificación. Con la base de datos de entrenamiento, se observa que la mejor clasificación basándose en el número de neuronas es el de 9 neuronas, teniendo un coeficiente de correlación de 0.9907 en el entrenamiento, mientras que ya en la prueba, tiene un coeficiente de correlación de 0.9698, los cuales son cifras muy satisfactorias y con alta exactitud de datos al compararse los datos obtenidos por el programa con los datos experimentales de la precipitación de asfaltenos.

Es importante mencionar que la red neuronal presentada esta sujeta a diferentes cambios y mejoras. Una de ellas es aumentar la base de datos de entrenamiento y con esto la exactitud de la misma red neuronal puede mejorar los resultados que arroje. Al aumentar la base de datos se podrían también probar la exactitud de la red con diferentes cantidades de neuronas, posteriormente comparar los resultados y saber con qué cantidad de neuronas es la que se trabajará posteriormente.

Weka ofrece diferentes algoritmos de clasificación con los que se puede experimentar, aprovechando que este programa es gratuito y de fácil entendimiento. Por lo cual, se recomienda probar con otros modelos de clasificación pertenecientes a la paquetería de Weka y comparar resultado de exactitud de datos para escoger el modelo que mejor modele el porcentaje de asfaltano precipitado con n- alcanos y así ofrecer una propuesta con mejores resultados.

Finalmente, la representación del modelo generado es una propuesta inicial, que considera su mejora al incrementar el número de datos experimentales posibles a incluir y en la prueba de otras configuraciones de red neuronal, con diferente número de capas ocultas y nodos, utilizando otros programas de inteligencia artificial.

Bibliografía

- Ahmadi, M. A. (2011). Prediction of asphaltene precipitation using artificial neural network optimized by imperialist competitive algorithm. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 1(2-4), 99–106. doi:10.1007/s13202-011-0013-7
- Amin, J., Alimohammadi, S., & Zendehboudi, S. (2017). Systematic investigation of asphaltene precipitation by experimental and reliable deterministic tools. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(7), 1388–1398. doi:10.1002/cjce.22820
- Ashoori, S., Abedini, A., Abedini, R., & Qorbani Nashegui, K. (2010). Comparison of scaling equation with neural network model for prediction of asphaltene precipitation. *Journal Of Petroleum Science and Engineering*, 186-194.
- Ashoori, S., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhage, H., & Ahmadi, K. (2003). A New Scaling Equation for Modeling of Asphaltene Precipitation. *Proceedings of Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. doi:10.2523/85673-ms
- BAGHERI, M., MIRZABOZORG, A., KHARRAT, R., DASTKHAN, Z., GHOTBI, C., & ABEDI, J. (2009). Developing a New Scaling Equation for Modelling of Asphaltene Precipitation. *Canadian International Petroleum Conference*. doi:10.2118/2009-039
- Buen Rostro Gonzalez, E., Lira Galeana, C., Gil Villegas, A., & Wu, J. (2004). Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments. *AIChE Journal*, 2552–2570. doi:10.1002/aic.10243
- Diana Luz Padilla Grey, K. E. (s.f.). Precipitacion de asfaltenos: Tecnicas de prediccion y control. *Programa de Ingenieria Quimica*, 27.
- Ebadi, M., Ahmadi, M., Hikoei, K., & Salari, Z. (2011). Evolving Genetic Algorithm, Fuzzy Logic and Kalman Filter for Prediction of Asphaltene Precipitation due to Natural Depletion. *International Journal of Computer Applications (0975 – 8887)*, 12-16. doi:10.5120/4364-6018
- Fahim, M. (2007). Prediction of Asphaltene Precipitation from Empirical Models. *Petroleum Science and Technology*, 1605 - 1612.

- Firoozabadi, Z. L. (2010). Modelización de la precipitación de asfaltenos por n-alcános a partir de aceites pesados betunes mediante la ecuación de estado cúbica más asociación. *Combustibles energeticos*, 16.
- Hu, Y.-F., & Guo, T.-M. (2001). Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilibria*, 192(1-2), 13–25. doi:10.1016/S0378-3812(01)00619-7
- Lijó, J. C. (12 de 03 de 2010). *Oilproduction.net Contenidos para la industria de petróleo y gas*. Obtenido de Las Parafinas y los Asfaltenos: ¿qué son y cuáles son sus propiedades más importantes?: <http://oilproduction.net/reservorios/caracterizaciondefluidos/item/1645-las-parafinas-y-los-asfaltenos-parte-n-1-que-son-y-cuales-son-sus-propiedades-mas-importantes>
- Mexicano, S. G. (22 de Marzo de 2017). *Gobierno de Mexico, Museo Virtual*. Obtenido de https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html
- Pan, H., & Firoozabadi, A. (1998). Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Aggregation and Precipitation in Petroleum Fluids . *SPE Production & Facilities*, 118-127.
- Perez, C. D. (2015). Modelo de Estabilidad de asfaltenos como herramienta para predecir el daño de formación en pozos productores en petróleo con alto contenido de CH_4 , CO_2 , O_2 . *Universidad Nacional de Colombia*, 216.
- Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M., & Sahimi, M. (1996). Asphalt Flocculation and Deposition: I. the Onset of Precipitation. *AlchE*.
- Sahimi, M., Rassamdana, H., & Dabir, B. (1997). Asphalt Formation and Precipitation: Experimental Studies and Theoretical Modelling. *SPE Journal*, 2(02), 157–169.
- Sreedhar Subramanian, S. S. (s.f.). Modelos de precipitación en asfaltenos. *Departamento de Ingeniería química, Universidad de Noruega*, 83.
- Servicio Geológico Mexicano . (22 de Marzo de 2017). *Gobierno de México, Museo Virtual*. Obtenido de

https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html

Subramanian, S., Simon, S., & Sjöblom, J. (s.f.). Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Science and Technology* .

Victorov, A., & Firoozabadi, A. (1996). Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE Journal*, 1753-1764.

Zarei, F., & Baghban, A. (2017). Phase behavior modelling of asphaltene precipitation utilizing MLP-ANN approach. *Petroleum Science and Technology*, 35(20), 2009–2015. doi:10.1080/10916466.2017.1377233