

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL MODELAMIENTO DE
PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS Y PARAFINAS INCORPORANDO DAÑO
DE FORMACIÓN POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN YACIMIENTOS
DE PETRÓLEO**

**ISRAEL YUSETH PATIO AVILÉS
MANUEL FERNANDO GUTIÉRREZ CASTRILLÓN**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013**

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL MODELAMIENTO DE
PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS Y PARAFINAS INCORPORANDO DAÑO
DE FORMACIÓN POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN YACIMIENTOS
DE PETRÓLEO**

**ISRAEL YUSETH PATIO AVILÉS
MANUEL FERNANDO GUTIÉRREZ CASTRILLÓN**

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

**Director
JAIRO ANTONIO SEPULVEDA GAONA
INGENIERO DE PETRÓLEOS, M.sc. EN INGENIERÍA DE PETRÓLEOS CON
ÉNFASIS EN FÍSICA DE YACIMIENTOS**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013**

Nota de Aceptación

Director del proyecto
JAIRO ANTONIO SEPULVEDA

Firma del jurado
CARMEN PINZÓN TORRES

Firma del jurado
JAVIER MARTÍNEZ.

Neiva, Agosto de 2013

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar sus agradecimientos a los integrantes del semillero de investigación Simyac del grupo COFA (Comportamiento de Fases), muy especialmente al ingeniero Jairo Antonio Sepúlveda Gaona por su apoyo y colaboración con éste proyecto de grado. A los ingenieros Javier Martínez y Carmen Pinzón por su continua ayuda y asesoramiento, que hicieron de éste, un excelente proyecto piloto en el programa de ingeniería de petróleos y *a posteriori* una herramienta de gran utilidad para la industria petrolera.

A la Universidad Surcolombiana por convertirse en nuestro segundo hogar, acogernos durante estos años de formación académica y darnos el honor de formar parte de ésta gran familia al lado de personas maravillosas como Francy Serrano, Lina Yara, Diana Sepulveda, Milton Avendaño, Victor Andrade, Mauricio Montoya, Ismael Perez, Cedryk Cardona y Diego Gomez que de una u otra manera nos ayudaron a estar donde estamos.

Manuel Fernando Gutiérrez Castrillón

Israel Yuseth Patío Avilés

DEDICATORIA

A Dios...

A Norida Andrea Y Jennifer Alejandra Gutiérrez, el motivo, la razón y quienes me brindan la energía y optimismo para persistir en el logro de mis más grandes propósitos. A mi hermano Wilber Gutiérrez quien se convirtió en la luz que alumbró el camino para alcanzar mis metas.

A mi padre Arnulfo Gutiérrez por la confianza y el apoyo en mi diario caminar en búsqueda de lograr mis sueños. A mi madre Flor Castrillón por enseñarme a entregarlo todo por quienes habitan nuestro corazón.

A Don Demetrio Gutiérrez, mi abuelo, quien me enseñó que la mayor riqueza que el hombre puede obtener es su familia y que servirle a ella es la más grande satisfacción.

Manuel Fernando Gutiérrez Castrillón

Primero que todo le doy gracias infinitas a Dios por sus bendiciones y por ser mi guía espiritual y proveedor de mi fe, por darme la vida y sobre todo darme una segunda oportunidad de vivirla junto a mis seres queridos que son lo más importante para mí.

Gracias a mi querido padre Israel Patio Vargas, por brindarme su apoyo incondicional, dedicación, confianza y darme fortaleza para seguir adelante, por ser un ejemplo a seguir y una gran persona, a mi madre Lida avilés Fierro por su amor, cariño, consejos y comprensión, por estar ahí en los momentos difíciles y alentarme para seguir adelante, a mi hermano Álvaro Andrés Rojas Avilés, por ser la fuerza y mi motivación para salir adelante como profesional y así poder brindarle un buen futuro, a mi hermana Kelly Johanna Patío, por estar junto a mí en esa etapa de mi vida, a mis familiares y amigos de infancia, por su incondicional compañía, por brindarme su amistad y apoyo emocional durante todo este tiempo.

Israel Yuseth Patío Aviles

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	17
INTRODUCCIÓN	18
1. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C7+	19
1.1 FRACCIONAMIENTO	19
1.1.1 Distribución Exponencial.	20
1.1.2 Distribución Gamma.	21
1.2 AGRUPAMIENTO	22
1.2.1 Ley De Mezclas.	23
1.3 CÁLCULO DE PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES	24
1.3.1 Estimación De Propiedades De Componentes Puros.	24
2. EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR	25
3. PARAFINAS	29
3.1 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS	29
3.2 MODELOS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS	29
3.2.1 Modelo de Solución Sólida.	30
3.2.2 Modelo De Fase Multisólida.	33
3.2.2.1 Modelamiento De Las Fases Sólidas.	36
4. ASFALTENOS	39
4.1 MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	39
4.2 REVISIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS PARA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	40
4.2.1 Modelo Termodinámico Coloidal.	41
4.2.2 Modelo De Solución Polimérica.	41
4.2.3 Modelo De Solución Regular.	42
4.2.4 Modelo De Ecuación De Estado O Modelo De Sólidos.	43
4.2.5 Modelo PC-SAFT.	44
4.2.6 Modelo De Micelización.	44
4.3 SELECCIÓN DE LOS MODELOS PARA EL SOFTWARE "SMAP"	45
4.4 MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	46
4.4.1 Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.	46

4.4.1.1	La Caracterización Del Fluido.	46
4.4.1.2	Ajustes De Coeficientes De Interacción Binaria.	47
4.4.1.3	Regresión Del Fluido Sobre Los Datos PVT.	48
✓	Método Numérico Para El Cálculo De Parámetro Ajustable.	48
4.4.1.4	Especificación Sobre Algunos Parámetros Del Modelo.	48
✓	Cálculo de fugacidad de referencia f_s^* .	49
✓	Cálculo de Volumen Molar del Sólido V_{ms}	50
4.4.1.5	Cálculos Flash Para Predicción De Precipitados De Asfaltenos.	51
✓	Cálculos Flash Líquido-Vapor-Sólido.	52
✓	Cálculo Flash Líquido – Vapor. Líquido – Sólido.	53
4.4.1.6	Prueba De Estabilidad.	54
4.4.2	Modelo Solución Polimérica.	54
5.	DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS	57
5.1	DAÑO DE FORMACIÓN POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS	58
5.1.1	Determinación De La Fracción De Partículas De Asfaltenos Atrapadas (Ftrap).	65
6.	DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DE SMAP	70
6.1	ACERCA DEL PROGRAMA	70
6.2	INFORMACION GENERAL	71
6.3	EJECUCION DEL PROGRAMA	71
6.3.1	Iniciando “SMAP”.	71
6.3.2	Definición De Los Componentes.	72
6.3.2.1	Caracterización.	74
6.3.2.2	Dividir Fracción Plus.	74
6.3.2.3	Agrupar Componentes.	76
6.3.2.4	Dividir y Agrupar.	77
6.3.3	Equilibrio De Fases (Líquido –Vapor).	77
6.3.4	Precipitación De Asfaltenos.	79
6.3.4.1	Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.	80
6.3.4.2	Modelo De Solución Polimérica.	83
6.3.5	Precipitación De Parafinas.	83
6.3.5.1	Modelo de Solución Sólida.	84
6.3.5.1	Modelo de Fase Multisólida.	84
6.3.6	Deposición De Sólidos.	85
7.	VALIDACIÓN DEL PROGRAMA “SMAP”	87
7.1	CARACTERIZACIÓN	87
7.2	EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR:	88
7.3	PARAFINAS	91
7.3.1	Modelo De Solución Sólida.	91

7.3.2 Modelo De Fase Multisólida.	95
7.4 ASFALTENOS	97
7.4.1 Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.	97
7.5 MODELO DE DAÑO DE FORMACION POR DEPOSITACION DE ASFALTENOS	102
7.5.1 Distribución De Tamaño De Partículas (<i>Ftrap</i>).	104
7.5.2 Aplicación Del Modelo.	105
8. CONCLUSIONES	113
9. RECOMENDACIONES	115
BIBLIOGRAFÍA	116
ANEXO 1. ALGORITMOS DE PROGRAMACION	121
EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR	121
MODELAMIENTO DE PARAFINAS	122
MODELAMIENTO DE ASFALTENOS	123
Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado	123
Modelo De Solución Polimérica	124
DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetivo de la caracterización.....	19
Figura 2. Descripción de los modelos. a) Modelo de Solución Sólida y b) Modelo de Fase Multisólida.	30
Figura 3. Diagrama de flujo del parámetro ajustable.	49
Figura 4. Ecuación y línea de tendencia de Ln fug vs Presión	51
Figura 5. Perfil de Presión.	59
Figura 6. Disminución del área de flujo por deposición de asfaltenos.	59
Figura 7. Zona afectada por la deposición de asfaltenos.....	60
Figura 8 Comportamiento de la función de distribución de partículas de asfaltenos $f(x)$ generadas por el AsphWax de Leontaritis.	66
Figura 9. Comportamiento de la función $f(x)$ para un rango de valores de diámetro de partícula entre 0.05 y 2 micrones. ψ es igual a 0.04 y B varía entre 0.01 y 0.04.	68
Figura 10. Presentación de SMAP.....	71
Figura 11. Ventana principal.	72
Figura 12. Ventana de definición de componentes.	73
Figura 13. Ventanas de fraccionamiento. a) Gamma y b) Exponencial.	75
Figura 14. Agrupamiento.	76
Figura 15. Componentes ocultos en ventana principal.	77
Figura 16. Equilibrio Líquido-Vapor.....	78
Figura 17. Envolverte realizada por SMAP.	79
Figura 18. Regresión para ajuste de presión de saturación.....	80
Figura 19. Precipitación de Sólidos.....	81
Figura 20. Envolverte de precipitación de asfaltenos.....	82
Figura 21. Predicción de laprecipitación de asfalteno.....	83
Figura 22. Modelo de solución polimérica.....	83
Figura 23. Modelo de solución sólida.....	84

Figura 24. Modelo de fase multisólida.	85
Figura 25. Modelo de depositación de sólidos.	86
Figura 26. Reporte de las propiedades de caracterización del SMAP.	87
Figura 27. Reporte de las propiedades de caracterización del CMG.	88
Figura 28. Gráficas generadas por SMAP y CMG respectivamente (aceite 2).	89
Figura 29. Gráficas generadas por SMAP y CMG respectivamente (aceite 3).	91
Figura 30. Datos experimental vs Modelo de Sólidos del SMAP para el aceite 1 a una temperatura de 212°F.	99
Figura 31. Gráficas generadas por el SMAP y el CMG respectivamente para una temperatura de 212°F.	99
Figura 32. Datos experimental vs Modelo de Sólidos del SMAP para el aceite 5.	101
Figura 33. Envolvente de precipitación de asfaltenos a 225°F para el aceite 6. ...	102
Figura 34. Distribución de tamaño de partícula con base en datos suministrados por TC_model (ASPHWAX).	104
Figura 35. Distribución de tamaño de partícula propuesta por el modelo.	105
Figura 36. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=10 μm y $\beta= 5\%$	106
Figura 37. Perfil de porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=10 μm y $\beta= 5\%$	106
Figura 38. Perfil de Permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=10 μm y $\beta= 5\%$	107
Figura 39. Progresión del Factor de daño respecto al tiempo con el “SMAP” dg=10 μm y $\beta= 5\%$	107
Figura 40. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=20 μm y $\beta= 5\%$	108
Figura 41. Perfil de porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=20 μm y $\beta= 5\%$	108
Figura 42. Perfil de permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=20 μm y $\beta= 5\%$	109
Figura 43. Progresión del Factor de daño, respecto al tiempo con el “SMAP” dg=20 μm y $\beta= 5\%$	109

Figura 44. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” <i>dg=10 μm y β= 10%</i>	110
Figura 45. Perfil de Porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” <i>dg=10 μm y β= 10%</i>	110
Figura 46. Perfil de Permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP” <i>dg=10 μm y β= 10%</i>	111
Figura 47. Progresión Factor de daño, respecto al tiempo con el “SMAP” <i>dg=10 μm y β= 10%</i>	111

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Clasificación Granulométrica de Partículas</i>	61
Tabla 2. <i>Composición del aceite 1</i>	87
Tabla 3. <i>Composición del aceite 2</i>	88
Tabla 4. <i>Presión de saturación sin regresión a 200°F</i>	89
Tabla 5. <i>Presión de saturación con regresión a 200°F</i>	90
Tabla 6. <i>Propiedades de las fases a 3014.7 psia y 256°F para el aceite 2</i>	90
Tabla 7. <i>Composición de aceite 3</i>	90
Tabla 8. <i>Composición del pozo Col-25; Campo Escuela Colorado</i>	91
Tabla 9. <i>Valores experimentales de WAP para el crudo del pozo Col-25</i>	92
Tabla 10. <i>Resultados de los diferentes programas para determinación de WAP y la comparación con el SMAP</i>	92
Tabla 11. <i>Composición del crudo y el C10+ 3 de North Sea</i>	93
Tabla 12. <i>Composición del C10+ de la tabla 11</i>	94
Tabla 13. <i>Resultados del WAP para North Sea</i>	94
Tabla 14. <i>Composición Aceite 3</i>	95
Tabla 15. <i>Puntos de aparición de parafinas (WAP) para el aceite 3</i>	96
Tabla 16. <i>Composición Aceite 4</i>	96
Tabla 17. <i>Puntos de aparición de parafinas (WAP) para el aceite 4</i>	96
Tabla 18. <i>Composición aceite 1</i>	97
Tabla 19. <i>Datos PVT del aceite 4</i>	97
Tabla 20. <i>Precipitación de asfaltenos a dos presiones y a una temperatura de 212°F</i>	98
Tabla 21. <i>Composición del aceite 5 y 6</i>	100
Tabla 22. <i>Precipitación de asfaltenos para el aceite 2 a varias presiones y a una temperatura de 218°F</i>	100
Tabla 23. <i>Precipitación de asfaltenos a 1120 psia y a 225°F</i>	101
Tabla 24. <i>Datos del pozo/formación para el Aceite 1</i>	103

NOMENCLATURA

SIMBOLOS

P_c	:	Presión crítica (<i>psia</i>)
T_c	:	Temperatura crítica (<i>R</i>)
T_b	:	Temperatura de punto de ebullición normal (<i>R</i>)
T_r	:	Temperatura reducida
V_c	:	Volumen crítico ($\frac{ft^3}{Lbmol}$)
P	:	Presión del sistema (<i>psia</i>)
T	:	Temperatura del sistema (<i>R</i>)
Z	:	Factor de compresibilidad
Z_c	:	Factor de compresibilidad crítico
Z_i	:	Fracción molar del componente <i>i</i>
MW	:	Peso molecular
g y u	:	Parámetro de la distribución exponencial
N_g	:	Número de grupos con carbono simple
N y N_i	:	Número de átomos de carbono del último y primer componente
K_i^{LV}	:	Constante de equilibrio de las fases líquido – vapor
k_i^{SL}	:	Constante de equilibrio de las fases líquido – sólido
R	:	Constante universal de los gases ($10.73159 \frac{ft^3Psi}{Lbmol*R}$)
V_m	:	Volumen molar ($\frac{ft^3}{Lbmol}$)
a, b y c :		Parámetro de la ecuación de estado
m	:	Parámetro de la ecuación de estado
A, B y C :		Parámetro de la ecuación de estado

K_{ij}	:	Parámetro de interacción binaria
X	:	Fracción molar en la fase líquida
Y	:	Fracción molar en la fase vapor
S	:	Fracción molar en la fase sólida
n	:	Fracción molar
f	:	Fugacidad
T_f	:	Temperatura de fusión(R)
T_{tr}	:	Temperatura de transición (R)
P_{wf}	:	Presión de pozo fluyendo (psia)
P_{AF}	:	Presión de inicio de precipitación de asfaltenos (psia)
P_e	:	Presión del yacimiento (psia)
r_{AF}	:	Radio de inicio de precipitación de asfaltenos (Ft)
r_e	:	Radio de drene (Ft)
r_i	:	Radio para cada intervalo i de la celda (Ft)
r_w	:	Radio de la cara del pozo (Ft)
q	:	Caudal del pozo (Bbl / día)
r_H	:	Radio hidráulico (μm)
d_{AP}	:	Diámetro mínimo de la partícula de asfaltano atrapada (μm)
f_{trap}	:	Función de entrapamiento
K	:	Permeabilidad (mD)
h	:	Espesor de la formación
m_t	:	Moles entrapadas
M_{RF}	:	Moles totales del fluido de yacimiento
t	:	Tiempo (horas)

A_{neta}	:	Área neta (ft^2)
$A_{inicial}$:	Área inicial (ft^2)
$DOD_{(r,t)}$:	Grado de daño
$S_{(t)}$:	Factor de daño

ALFABETO GRIEGO

ω	:	Factor acéntrico
aa	:	Parámetro adimensional EOS para mezclas
ϕ_i	:	Coefficiente de fugacidad
η	:	Parámetro de Whitson, mínimo Mw encontrado en la fracción C7+
Γ	:	Función gamma
<i>alfa y beta:</i> Parámetros de Whitson para distribución Gamma		
Q_i	:	Factor pesante de Hung
δ_i	:	Parámetro de solubilidad
γ_i^L	:	Coefficientes de actividad
Q_i	:	Factor pesante de Hung
Q_i	:	Factor pesante de Hung
ρ	:	Densidad ($\frac{lb}{ft^3}$)
$\mu_{isc,i}$:	Viscosidad (Cp)
ξ_c	:	Parámetro empírico para Patel-Teja
$\Omega_{a,b,c}$:	Parámetro característico Patel-Teja
ΔH_f	:	Entalpía de fusión ($\frac{BTU}{Lbmol}$)
ΔH_{tr}	:	Cambio de entalpía de transición ($\frac{BTU}{Lbmol}$)

$\Delta C_{p,i}$:	Capacidad calorífica i $\left(\frac{BTU}{Lbmol}\right)$
$\mu_{r,a}^{Micela}$:	Potencial químico
$(\varphi_a)_{max}$:	Fracción de volumen máximo de asfaltenos solubles
ΔU^V	:	Cambio de energía en la vaporización isotérmica $\left(\frac{BTU}{Lbmol}\right)$
θ	:	Parámetro exponencial de ajuste de Chueh y Prausnitz
ϕ	:	Porosidad
α	:	Constante de variación del tamaño de la partícula (ajuste)
Δm_t	:	Moles atrapadas
$\Delta A_{t(r,j)}$:	Área taponada por las partículas de asfaltenos
β	:	Factor empírico que representa la eficiencia de taponamiento
λ	:	Factor de erosión propuesto por Leontaritis.

SUPERÍNDICE

L	:	Líquido
V	:	Vapor
S	:	Sólido

SUBÍNDICE

i	:	Componente de la mezcla
n	:	$n^{\text{ésimo}}$ componente de la mezcla
L	:	Líquido
V	:	Vapor
S	:	Sólido
a	:	Asfaleno
R	:	Resina

RESUMEN

La depositación de asfaltenos y parafinas puede ocurrir en cualquier parte dentro del proceso de extracción de crudo. Este es un problema muy común en la industria y trae consigo costosas operaciones de procedimientos remediales de rehabilitación y reparación de pozos.

En el desarrollo de este trabajo se describen diferentes modelamientos termodinámicos para la precipitación de orgánicos (parafinas y asfaltenos) utilizando ecuaciones de estado que permiten predecir el momento en el cual se dará esta precipitación. Se describe un modelo físico-mecánico para la depositación de asfaltenos que permite cuantificar la cantidad de asfalto depositado alrededor de un pozo a diferentes intervalos de tiempo.

El programa SMAP (Software para el Modelamiento de Asfaltenos y Parafinas), caracteriza y fracciona el componente (Cn+), agrupa pseudocomponentes, modela la precipitación de parafinas y asfaltenos para diferentes hidrocarburos cuya composición sea conocida, y cuantifica, analiza y predice el asfalto depositado en el yacimiento, si además de lo anterior, se conocen algunas propiedades de la roca y el fluido.

La validación de los resultados se hace con base en datos experimentales encontrados en la literatura, el programa CMG (Computer Modeling Group) y algunos datos de campo reales a los que se les realizó el estudio aquí planteado y cuya comparación permite hacer una evaluación acertada de este proyecto.

Palabras Clave: Precipitación de parafinas, precipitación de asfaltenos, depositación de asfaltenos, modelos termodinámicos y ecuación de estado.

INTRODUCCIÓN

La depositación de material orgánico en los procesos de producción de crudo es uno de los problemas más comunes en la industria petrolera. Variaciones en la presión y fuertes caídas en la temperatura ocasiona que el asfalteno y la parafina se precipiten fuera del fluido que los transporta ocasionando taponamiento, disminuyendo así el área disponible al flujo, lo que genera una disminución en la rata de producción de hidrocarburo.

Debido a los costos operacionales que representa este tipo de problemas en la industria, muchos autores se han dado a la tarea de estudiar y comprender el comportamiento de las parafinas y asfaltenos y así poder generar modelos que permitan realizar una predicción de la precipitación de los mismos. Un modelo que realice una acertada predicción es indispensable pues permite que las operaciones se realicen con el fin de evitar las condiciones propicias que generen precipitación.

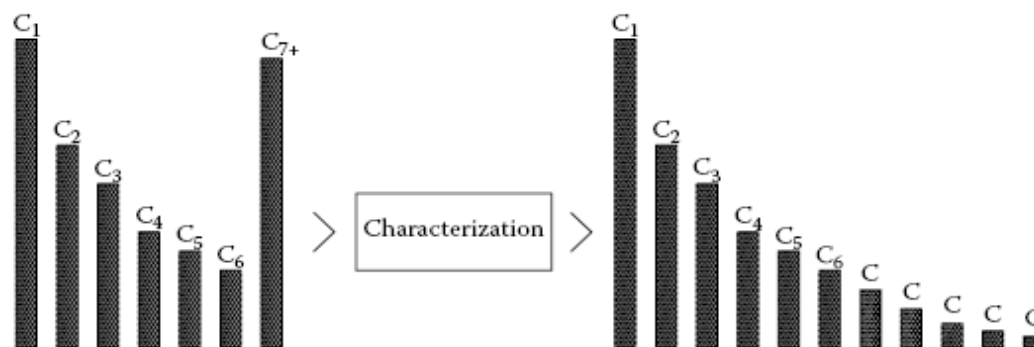
La precipitación de asfaltenos en el espacio poroso de la roca del yacimiento puede propiciar una depositación que al taponar la garganta del poro, altera las propiedades petrofísicas de la roca disminuyendo la porosidad y la permeabilidad y aumenta progresivamente el factor de daño cerca a la cara del pozo afectando seriamente el aporte de fluido del yacimiento al pozo. Tener un modelo que prediga este comportamiento deposicional es indispensable en campos que presentan problemas con asfaltenos pues ayudan a anticipar el problema permitiendo acciones preventivas óptimas que reduzcan en lo posible las pérdidas económicas que una depositación representa.

1. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C7+

Para realizar los cálculos de equilibrio de fases en una composición de fluido de yacimiento mediante una ecuación cúbica de estado, la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c), y el factor de acéntrico (ω), son necesarios para cada componente contenido en la mezcla.

Se pueden encontrar en el yacimiento diferentes clases de fluidos, como los que tienen sus componentes bien definidos (C1-C6) y otros más pesados de los que se tiene unas propiedades medias (fracción C_{n+}) los cuales hay que caracterizar. La caracterización C_{7+} consiste en representar los hidrocarburos con siete y más átomos de carbono (el heptano plus) como un número conveniente de pseudocomponentes y encontrar la ecuación necesaria de parámetros de estado (T_c , P_c , y ω) para cada uno de estos pseudocomponentes.

Figura 1. Objetivo de la caracterización.



Fuente: "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids". Karen Pedersen and Peter Christensen. 2007.

1.1 FRACCIONAMIENTO

En ausencia de datos experimentales del punto de ebullición verdadero (TBP), el fraccionamiento de la fracción C_{7+} se puede realizar matemáticamente asumiendo que hay una relación entre la fracción molar y el número de carbonos o el peso molecular. Esta relación se conoce como distribución molar, la cual puede ser exponencial o gamma.

Sin importar el esquema de fraccionamiento aplicado, se tiene que satisfacer las siguientes relaciones:

$$\sum_{i=n}^N Z_i = Z_n^+ \quad (1.1)$$

$$\sum_{i=n}^N (Z_i M w_i) = Z_n^+ M w_n^+ \quad (1.2)$$

$$\sum_{i=n}^N \left(\frac{Z_i M w_i}{\gamma_i} \right) = \frac{Z_n^+ M w_n^+}{\gamma_n^+} \quad (1.3)$$

Donde Z_n^+ es la fracción molar de la fracción pesada, N es el último hidrocarburo presente en la fracción pesada, $M w_i$ es el peso molecular de cada pseudocomponente, $M w_n^+$ es el peso molecular de la fracción pesada, γ_i es la gravedad específica de cada pseudocomponente y γ_n^+ es la gravedad específica de la fracción pesada. La ecuación 1.1, 1.2 y 1.3 son el balance molar, másico y volumétrico respectivamente. Los valores de peso molecular y la gravedad específica de la fracción pesada deben ser conocidos.

1.1.1 Distribución Exponencial.

Lohrenz, Bray y Clark^[1] sugirieron uno de los primeros modelos de distribución para representar la fracción C7+ basados en cálculos de viscosidad de los fluidos del yacimiento. Debido a las restricciones del modelo, Whitson^[2] presenta una alternativa a la distribución exponencial:

$$Z_i = Z_7 \exp\{g[(M w_i - u)/14 - 7]\} \quad (1.4)$$

Donde $u = 2$ para parafinas, $u = 0$ para naftenos y $u = -6$ para aromáticos; normalmente se ajusta a un valor de 2.

$$Z_7 = \frac{14}{M w_{7+} - 84 - u} \quad (1.5)$$

$$g = \ln(1 - Z_7) \quad (1.6)$$

Si el fraccionamiento es llevado hasta el número de carbono simple (SCN) anterior a n , el cual debe ser suficientemente grande, la fracción molar y el peso molecular del material restante están dados por:

$$Z_{N+} = Z_{7+} - \sum_{i=7}^{n-1} Z_i \quad (1.7)$$

$$Mw_{N+} = \frac{Z_{7+}Mw_{7+} - \sum_{i=7}^{n-1} Z_iMw_i}{Z_{N+}} \quad (1.8)$$

Este método puede ser usado reagrupando las subfracciones SCN en pseudocomponentes de igual peso o de igual fracción.

1.1.2 Distribución Gamma.

El modelo de distribución presentado por Whitson^[2] está basado en la distribución gamma de 3 parámetros, donde la función de probabilidad, $p(Mw)$, relaciona la fracción molar acumulada con el peso molecular:

$$p(M) = \frac{(Mw - \eta)^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{(Mw-\eta)}{\beta}\right]}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (1.9)$$

Donde η es el mínimo peso molecular encontrado en la fracción C7+, Γ es la función gamma. Para $\alpha = 1$ la ecuación 1.9 es una distribución exponencial y para $\alpha > 1$ la distribución es una distribución normal. β , se define como:

$$\beta = \frac{Mw_{7+} - \eta}{\alpha} \quad (1.10)$$

La integral $p(Mw)$ alrededor de un intervalo $[\eta, Mw_{bi}]$ puede ser considerada como una función de probabilidad acumulada $P(Mw_{bi})$, equivalente a la fracción normalizada en el intervalo $[\eta, Mw_{bi}]$ y representa el área bajo la curva de $p(Mw)$ desde η hasta Mw_{bi} . La fracción Z_i de la fracción i con límites de peso molecular Mw_{bi-1} y Mw_{bi} es expresada como la diferencia entre la función de probabilidad acumulada $P(Mw_{bi})$ y $P(Mw_{bi-1})$.

$$Z_i = P(Mw_{bi}) - P(Mw_{bi-1}) \quad (1.11)$$

La fracción de peso molecular promedio, Mw_i , puede ser evaluada por medio de la siguiente ecuación:

$$Mw_i = \eta + \alpha * \beta \frac{P_1(Mw_{bi}) - P_1(Mw_{bi-1})}{P(Mw_{bi}) - P(Mw_{bi-1})} \quad (1.12)$$

Donde la función $P_1(Mw_{bi})$ es evaluada inicialmente en la siguiente sumatoria:

$$P(M_{wbi}) = e^{-x} \sum_{j=1}^{\infty} \left[x^{(\alpha+1)} / \Gamma(\alpha + 1 + j) \right] \quad (1.13)$$

Donde,

$$x = \frac{M_{wbi} - \eta}{\beta \alpha} \quad (1.14)$$

Los parámetros η y α son especificados previo al fraccionamiento. Estos parámetros se pueden determinar del análisis TBP como lo propusieron Whitson et al [3, 4] quienes encontraron que η está relacionado con α por medio de la siguiente relación:

$$\eta = 110[1 - (1 + 4.043/\alpha^{-0.723})^{-1}] \quad (1.15)$$

Cuando los datos del análisis TBP no están disponibles, η se asume igual a 90 y α igual a 1. El fraccionamiento del C7+ se realiza a través de la integración de la función $p(Mw)$ entre los límites de peso molecular $M_{w_{bi-1}}$ y $M_{w_{bi}}$. La definición de esos límites depende del método de discretización que puede ser por fracción en peso igual o fracción molar igual.

1.2 AGRUPAMIENTO

Una mezcla de hidrocarburos consiste en muchos componentes que para el uso de modelos composicionales incrementan el costo y el tiempo computacional de manera significativa. Debido a esto, existe una limitación sobre el número máximo de componentes que pueden ser usados en estos modelos.

Whitson propuso que el número de grupos con número de carbono simple (MCN) necesarios para describir la fracción plus está dado por la siguiente regla empírica:

$$N_g = \text{int}[1 + 3.3 \log(N - n)] \quad (1.16)$$

Donde N_g es el número de grupos con MCN, N es el número de átomos de carbono del último componente en el sistema de hidrocarburos y N_i es el número de átomos de carbono del primer componente en la fracción plus. Los pesos moleculares que separan cada grupo MCN son calculados de la siguiente manera:

$$(Mw)_I = (Mw)_{Ni} \left[\exp \left[\left(\frac{1}{N_g} \right) \ln \left(\frac{(Mw)_N}{(Mw)_n} \right) \right] \right]^I \quad (1.17)$$

Donde $(Mw)_N$ es el peso molecular del último componente reportado en análisis extendido de la fracción plus, $(Mw)_n$ el peso molecular del primer hidrocarburo en el análisis extendido de la fracción plus.

1.2.1 Ley De Mezclas.

Hung^[7] sugirió que para la descripción del comportamiento de fases, se deben especificar las siguientes propiedades: Presión crítica, temperatura crítica, volumen crítico, factor acéntrico, peso molecular y el parámetro de interacción binaria que se calculan respectivamente como se describe a continuación:

$$P_{cl} = \sum Q_i P_{ci} \quad (1.24)$$

$$T_{cl} = \sum Q_i T_{ci} \quad (1.25)$$

$$V_{cl} = \sum Q_i V_{ci} \quad (1.26)$$

$$\omega_l = \sum Q_i \omega_i \quad (1.27)$$

$$Mw_l = \sum Q_i Mw_i \quad (1.28)$$

$$\delta_{kl} = 1 - \sum \sum Q_i Q_j (1 - Q_{ij}) \quad (1.29)$$

Donde el subíndice i denota la fracción agrupada. El término Q_i es un factor pesante y está definido para las diferentes reglas.

$$Q_i = \frac{x_i Mw_i}{\sum x_i Mw_i} \quad (1.30)$$

1.3 CÁLCULO DE PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES

1.3.1 Estimación De Propiedades De Componentes Puros.

La gravedad específica se determina con la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = 6.018Mw_i^{0.13541}F_c^{-18.241} \quad (1.18)$$

Donde F_c es un factor de caracterización que se determina así:

$$F_c = \left[\frac{(0.16637F_c\gamma_7+S_o)}{(Z_7+Mw_7)} \right]^{-0.84573} \quad (1.19)$$

Donde,

$$S_o = \sum_{i=1}^N Z_iMw_i^{0.86459} \quad (1.20)$$

El cálculo del punto de ebullición normal y el volumen crítico, son desarrollados como lo propuso Riazi-Daubert^[5]:

$$T_b = \exp[0.0037741Mw + 2.9840\gamma - 0.0042529Mw * \gamma]6 - 7786Mw^{0.40167}\gamma^{-1.58262} \quad (1.21)$$

$$V_c = 7.0434 * 10^{-7}T_b^{2.3829}\gamma^{-1.683} \quad (1.22)$$

Y el cálculo del factor acéntrico se calcula con la correlación de Edmister^[6]

$$\omega = \frac{3[\text{Log}(P_c/14.7)]}{7[(T_c/T_b) - 1]} - 1 \quad (1.23)$$

2. EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR

En un yacimiento, se puede encontrar el hidrocarburo en más de una fase, cada fase es homogénea física y químicamente y se diferencia de las demás por superficies de frontera bien definidas. Generalmente la producción de fluidos de yacimientos va acompañada de cambios en la composición, presión y temperatura. Ésto conduce no solo a cambios en las propiedades del fluido sino también a formación de nuevas fases o eliminación de alguna de las fases existentes. Cómo los cambios dentro del yacimiento son a menudo bastante lentos, es razonable asumir que en cualquier punto del yacimiento las fases coexistentes se encuentran en equilibrio. En este punto, el problema se reduce a determinar las condiciones de equilibrio para un sistema multicomponente.

El equilibrio de fluidos asociado a aplicaciones de ingeniería es un campo de interés fundamental para la industria. La termodinámica ha sido usada durante décadas para investigar los estados de equilibrio y formular leyes prácticas que describen el comportamiento de los fluidos en todas las áreas relacionadas con la industria.

En este trabajo se hace un recuento de lo trabajado en el libro de comportamiento de fases (2007)^[8]. Los pasos que se siguen para la realización de los cálculos instantáneos del equilibrio líquido-vapor, son los siguientes:

1. Se determina un K_i inicial a una presión y temperatura específicas, utilizando la correlación de Wilson^[9]:

$$K_i^{LV} = \frac{P_{c_i}}{P} \exp \left[5.37(1 + w_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right] \quad (2.1)$$

2. Mediante el método iterativo de Newton Raphson^[10] se resuelve la ecuación 2.2 (ecuación de Rachford-Rice), para determinar el número de moles en la fase vapor.

$$f(n_v) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^{LV} - 1)}{1 + n_v(K_i^{LV} - 1)} = 0 \quad (2.2)$$

3. Se calculan los parámetros de la ecuación de estado modificada de Peng-Robinson propuesta por Ding-Yu Peng y Donald B. Robinson^[11] que tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.3)$$

Dónde $a\alpha$ es un parámetro adimensional igual a 1 cuando la temperatura del sistema es igual a la temperatura crítica. A diferentes temperaturas los parámetros se calculan así:

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.5)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (2.6)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

La ecuación 2.3 se puede expresar también como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.8)$$

4. Los coeficientes de interacción binaria se hallan con la ecuación modificada de Chueh y Prausnitz^[12]:

$$K_{ij} = 0.1 * \left(1 - \left[\frac{2 * (V_{c_i} * V_{c_j})^{\frac{1}{6}}}{V_{c_i}^{\frac{1}{3}} + V_{c_j}^{\frac{1}{3}}} \right]^6 \right) \quad (2.9)$$

5. Se determina x_i y y_i mediante las ecuaciones 2.10 y 2.11 respectivamente, ya con ellos se utiliza una solución propuesta por Van der Walls para la regla de mezclas:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + n_v(K_i - 1)} \quad (2.10)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_v(K_i - 1)} \quad (2.11)$$

Regla de mezcla;

$$(\alpha\alpha)_{mezcla} = \sum_i \sum_j [x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij})] \quad (2.12)$$

$$b_{mezcla} = \sum_i [x_i b_i] \quad (2.13)$$

Donde a y b son calculados con las ecuaciones 2.6 y 2.7 respectivamente. Los parámetros A y B de la ecuación cúbica expuesta en la ecuación 2.8 se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{(a\alpha)_{mezcla} * P}{(RT)^2} \quad (2.14)$$

$$B = \frac{b_{mezcla} * P}{RT} \quad (2.15)$$

Al desarrollar la ecuación 2.8, se pueden determinar tres raíces, la mayor raíz real positiva corresponde al factor de compresibilidad del vapor mientras que la menor será la del líquido.

6. Con el factor de compresibilidad, se puede determinar los coeficientes de fugacidad y la fugacidad de cada uno de los componentes en las fases líquida y vapor mediante:

$$\phi = e^{\left[\frac{b(Z-1)}{b_{mezcla}} - \ln(Z-B) - \left(\frac{A}{(8^{0.5}B)} \right) \left[2 \left(\frac{\sum_j x_j \alpha_j}{(a\alpha)_{mezcla}} - \frac{b}{b_{mezcla}} \right) \right] \ln \left[\frac{Z+(2^{0.5}+1)B}{Z-(2^{0.5}-1)B} \right] \right]} \quad (2.16)$$

Donde a_{ij} es:

$$a_{ij} = (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (2.17)$$

La fugacidad se define de la siguiente manera:

$$f_i^V = y_i * \phi_i^V * P f_i^L = x_i * \phi_i^L * P \quad (2.18)$$

En la anterior ecuación, y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor y x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida.

El criterio que describe el equilibrio líquido-vapor, se puede describir en términos de los coeficientes de fugacidad:

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.19)$$

Se puede escribir así:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (2.20)$$

7. Se evalúan los K_i a partir de los coeficientes de fugacidad mediante la siguiente ecuación:

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.21)$$

8. Se realiza por último la prueba de convergencia comparando los K calculados con la ecuación de Wilson con los calculados con la ecuación de estado de Peng Robinson^[11]. Si no hay convergencia, se hacen los K iniciales igual a los calculados con la ecuación de estado cúbica y se repite el cálculo hasta alcanzar la convergencia.

3. PARAFINAS

Las parafinas procedentes del petróleo son sustancias muy estables, conocidas por su brillo y olor característico. Su punto de fusión aumenta con el peso molecular debido a un aumento en el número de átomos de hidrógeno y carbono que dificulta la ruptura de la cadena de hidrocarburo.

3.1 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

La precipitación y depositación de parafinas trae problemas operacionales serios y se da en todas las etapas de producción, puede ocurrir dentro del yacimiento, en la cara del pozo o durante el transporte del crudo. Cuando se presenta en el yacimiento reduce el diámetro de la garganta del poro. También puede obstruir los orificios cañoneados cuando daña la formación cerca de la cara del pozo e inclusive afecta las líneas de flujo reduciendo el nivel de fluido en los sistemas de almacenamiento. Con base en esto, muchos investigadores han puesto su atención en comprender mejor este fenómeno para plantear modelos que permitan conocer las condiciones y causas de la depositación para realizar predicciones a partir de datos de laboratorio, a fin de evaluar y cuantificar la depositación e implementar métodos, ya sea de prevención o control a este problema.

Hay varios factores que controlan la precipitación de parafinas^[13]. Los cambios en la temperatura es el más importante y se puede dar por liberación de gas en el yacimiento o intrusión de agua u otro líquido; el peso molecular también influye en el punto de fusión de la parafina, cuando el peso molecular aumenta, el punto de fusión se incrementa. También se sabe que al aumentar la concentración de soluto en la solución, el punto de cristalización aumenta.

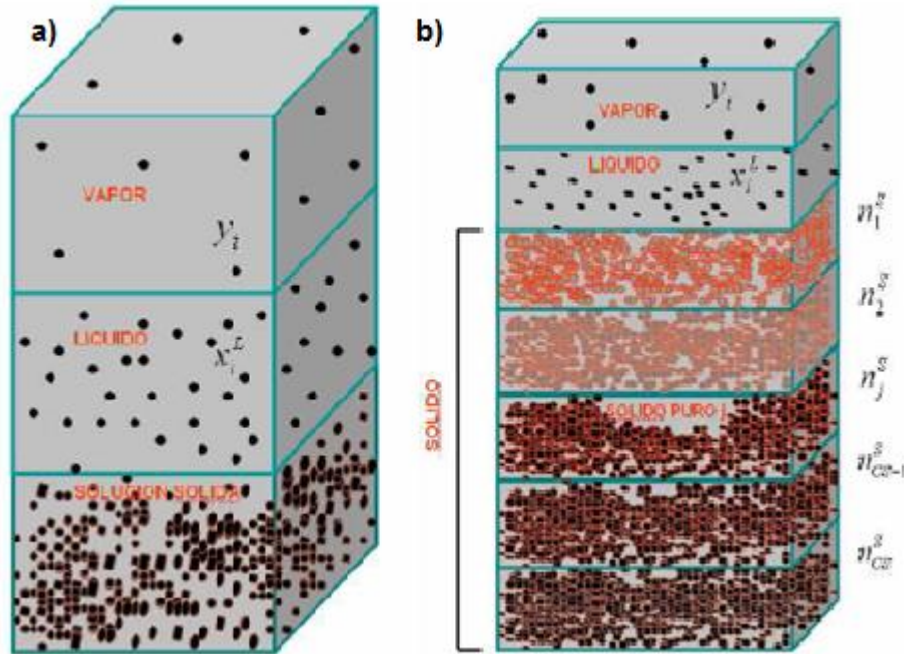
3.2 MODELOS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

Las ceras parafínicas son más complicadas de entender que otros sólidos puros ya que éstos son mezclas de hidrocarburos, además la precipitación puede ocurrir en crudos pesados, intermedios, livianos y de gas y condensados.

La mayor diferencia entre modelos está en la descripción de la no idealidad de las fases; así para sistemas a baja presión la fase líquida se puede considerar ideal mientras que para presiones altas, la fase líquida es generalmente descrita usando una ecuación de estado. A la fase sólida se le han dado dos enfoques, hay quienes dicen que es la suma de pseudocomponentes o componentes puros independientes y otros que se forma una solución sólida ideal. Muchos autores asumen el modelo de energía libre para la descripción de no idealidad de la fase

sólida. Básicamente existen dos modelos, modelo de solución sólida y modelo de fase multisólida.

Figura 2. Descripción de los modelos. **a)** Modelo de Solución Sólida y **b)** Modelo de Fase Multisólida.



Fuente. “Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado”. Emiliano Ariza León. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2008.

3.2.1 Modelo de Solución Sólida.

Se asume que la precipitación es una solución sólida ideal (coeficiente de actividad es igual a 1; no ocurre cambio en el volumen del soluto y del solvente cuando sucede la mezcla, sino que los volúmenes son aditivos) dentro de un número de distintas fases cristalinas, las fugacidades en la fase vapor y líquida pueden obtenerse de una ecuación de estado.

Debido al supuesto de soluciones ideales^[14-15], Won asumió la relación de coeficientes de actividad igual a la unidad. En este trabajo, la ecuación para determinación de la constante inicial de equilibrio es entonces:

$$k_i^{SL} = e^{\left(\frac{Hf_i}{RT} * \left(1 - \frac{T}{Tf_i}\right)\right)} \quad (3.1)$$

Donde la temperatura y entalpía de fusión son determinadas mediante las siguientes correlaciones:

$$Tf_i = 374.5 + 0.02617Mw_i - 20172 / Mw_i \quad (3.2)$$

$$Hf_i = 0.9Mw_i^{0.55} * Tf_i \quad (3.3)$$

El valor inicial de K para las fases líquido y vapor se determina mediante:

$$k_i^{LV} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (3.4)$$

Mediante la correlación empírica presentada por Chung^[16], se halla el volumen molar y con éste la fracción en volumen del componente *i* en cada una de las fases:

$$Vm = \sum 3.8 * Mw_i^{0.786} \quad (3.5)$$

$$x_i = \frac{X_i * Vm}{\sum X_i * Vm} \quad (3.6)$$

$$s_i = \frac{S_i * Vm}{\sum S_i * Vm} \quad (3.7)$$

$$y_i = \frac{Y_i * Vm}{\sum Y_i * Vm} \quad (3.8)$$

Con las ecuaciones 3.2 y 3.3 se determinan temperatura y entalpía para así poder determinar el parámetro de solubilidad con la siguiente ecuación:

$$\delta_i^L = 7.02 + 1.6 * \left(1 - e^{\frac{-4.649422(Mw_i - 58.124^{0.79151})}{1441.376}}\right) \quad (3.9)$$

$$\delta_i^S = 7.02 + 2.8 * \left(1 - e^{\frac{-5.975047(Mw_i - 72^{0.906296})}{628}}\right) \quad (3.10)$$

A continuación se hallan unos parámetros de solubilidad promedio como sigue:

$$\delta_L^{prom} = \sum \delta^L x \quad (3.11)$$

$$\delta_S^{prom} = \sum \delta^S S \quad (3.12)$$

Con los parámetros de solubilidad promedios de cada fase se puede ahora determinar los coeficientes de actividad de las fases líquida y sólida como se muestra a continuación:

$$\gamma_i^L = e^{\frac{v_m(\delta_L^{prom} - \delta^L)^2}{RT}} \quad (3.13)$$

$$\gamma_i^S = e^{\frac{v_m(\delta_S^{prom} - \delta^S)^2}{RT}} \quad (3.14)$$

Remplazando estos valores en la siguiente ecuación se puede determinar la constante de equilibrio:

$$k_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} e^{\left(\frac{Hf_i^*}{RT} \left(1 - \frac{T}{Tf_i}\right)\right)} \quad (3.15)$$

Se determina la composición molar de las fases mediante la ecuación de Rachford Rice usando el método iterativo de Newton Raphson como se observó en el capítulo anterior^[10].

Primero se hallan las moles de la fase sólida y con ésta se determinan las fracciones del componente i en cada fase:

$$f(n_s) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^{SL} - 1)}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad (3.16)$$

$$S_i = \frac{z_i K_i^{SL}}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)} \quad (3.17)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_s(K_i^{SL} - 1)} \quad (3.18)$$

Luego, como se observó en el capítulo anterior se determinan el coeficiente de fugacidad y la fugacidad del sólido y del líquido.

Para el cálculo WAP (determinación de la temperatura a la que precipita el líquido), el programa, a una presión constante empieza a variar temperatura y calcula, mediante el procedimiento descrito arriba, las moles de sólido hasta obtener la primera partícula precipitada.

Se determinan luego algunas propiedades de las fases (peso molecular, densidad, volumen corregido, densidad corregida):

$$Mw_{oil} = \sum Mw_i X_i \quad (3.19)$$

$$\rho_{oil} = \frac{PMw}{ZRT} \quad (3.20)$$

$$V_m = \frac{ZRT}{P} - \sum \left(b_i \left(1 - \frac{2.7}{Mw_i^{0.2051}} \right) \right) \quad (3.21)$$

$$\rho_{oil} = \frac{Mw}{V_m} \quad (3.22)$$

Para el cálculo de la viscosidad se determinan primero las siguientes propiedades críticas:

$$V_{cL} = \sum X_i * V_{c_i} * Mw_i * 28316.85 / 453.5924$$

$$V_{cV} = \sum Y_i * V_{c_i} * Mw_i * 28316.85 / 453.5924$$

$$T_{cV} = \sum Y_i * T_{c_i} / 1.8$$

$$T_{cL} = \sum X_i * T_{c_i} / 1.8$$

$$P_{cV} = \sum Y_i * P_{c_i} / 14.7$$

$$P_{cL} = \sum X_i * P_{c_i} / 14.7$$

Con la siguiente correlación se halla la viscosidad:

$$\mu_{isc,i} = \frac{\left(\frac{T_{c_i}}{1.8}\right)^{0.6}}{\left(Mw_i^{0.5} * \left(\frac{P_{c_i}}{14.7}\right)^{2/3}\right)} \quad (3.23)$$

3.2.2 Modelo De Fase Multisólida.

En el modelo multisólido, la fase sólida (cera) se compone de varios componentes puros. Los estudios muestran dos modelos principales para aplicar el concepto de modelo multisólido, el propuesto por Lira-Galeana et al ^[17] y Nichita et al ^[18]. Los otros modelos multisólidos son similares.

Para modelar el equilibrio entre el aceite y la parafina se requiere una relación termodinámica precisa. Existe una relación de equilibrio entre la fugacidad de la fase líquida (aceite) y la fugacidad de la fase sólida (parafina) como se muestra en la ecuación 3.24:

$$\ln \frac{f_l}{f_s} = \frac{H_{f,i}}{R \cdot T_{f,i}} \left[\frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right] + \frac{H_{f_{tr,i}}}{R \cdot T_{tr,i}} \left[\frac{T_{tr,i}}{T} - 1 \right] - \frac{C_{p,i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{f,i}} + \frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right] \quad (3.24)$$

Durante la formación de la parafina, algunos componentes experimentan procesos de solidificación. Cuando la parafina desaparece, es porque experimenta un proceso de fusión. La fase de transición del componente puro i de la forma sólida a la forma líquida, corresponde a la fusión del componente i . La aplicación del equilibrio de fase es logrado considerando la fase parafina como una solución sólida homogénea que existe en equilibrio con una solución líquida.

El cambio de la energía libre de Gibbs es considerado para determinar la favorabilidad termodinámica de la fase de transición. La expresión para el cambio en la energía libre de Gibbs es resultado de la fusión del componente i . Para una temperatura dada T , el cambio de entalpía total asociado con la transición de sólido a líquido es: $\Delta H = \Delta H_i^f + \int_T^{T_i^f} \Delta C_p dT$.

Debido a que la segunda fase sólida de transición ocurre a temperaturas ligeramente bajas dadas por T_{tr} y con la relación entre el cambio de la energía libre de Gibbs y el cambio de la fugacidad de un componente puro i , la ecuación 3.24 se puede expresar en términos de los coeficientes de actividad:

$$\ln \frac{x^s \gamma^s}{x^l \gamma^l} = \frac{H_{f,i}}{R \cdot T_{f,i}} \left[\frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right] + \frac{H_{f_{tr,i}}}{R \cdot T_{tr,i}} \left[\frac{T_{tr,i}}{T} - 1 \right] - \frac{C_{p,i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{f,i}} + \frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right] \quad (3.25)$$

Para el modelamiento de la fase líquida se utiliza la ecuación cúbica de tres parámetros, propuesta por Patel y Teja en 1982 ^[19]:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + (b+c)V_m - bc} \quad (3.26)$$

Donde a está en función de la temperatura, b y c son constantes características de cada componente. La ecuación debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\frac{\partial P}{\partial V_{Tc}} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V_{Tc}^2} = 0 \quad \frac{P_c V_c}{RT_c} = \xi_c \quad (3.27)$$

Patel – Teja ^[19] señalaron que el tercer parámetro c en la ecuación permite escoger libremente el parámetro empírico ξ_c . Predicciones aceptables de las densidades a altas y bajas presiones requiere que, en general, ξ_c tiene que ser mucho mayor que la compresibilidad crítica experimental.

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3.28)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.29)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.30)$$

Dónde:

$$\Omega_c = 1 - \xi_c \quad (3.31)$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + (1 - 3\xi_c) \quad (3.32)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (3.33)$$

La ecuación 3.33 puede ser resuelta usando el método iterativo de Newton-Raphson con un valor inicial de Ω_b dado por:

$$\Omega_b = 0.32429Z_c - 0.002005 \quad (3.33)$$

Para fluidos no polares, los parámetros m y ξ_c están relacionados con el factor acéntrico mediante la siguiente relación:

$$m = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (3.35)$$

$$\xi_c = 0.329032 - 0.0767992\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (3.36)$$

En términos de Z , la ecuación 3.26 es:

$$Z^3 + (C - 1)Z^2 + (A - 2BC - B - C - B^2)Z + (BC + B^2C - AB) = 0 \quad (3.37)$$

Para mezclas:

$$A = \frac{a_m P}{(RT)^2} \quad (3.38)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (3.39)$$

$$C = \frac{c_m P}{RT} \quad (3.40)$$

Con:

$$a_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})] \quad (3.41)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \quad (3.42)$$

$$c_m = \sum_i [x_i c_i] \quad (3.43)$$

La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad de cada componente en la mezcla está dada por:

$$\ln(\phi_i) = -\ln(Z - B) + \left[\frac{b_i}{Z - B} - \left[\frac{a_m}{RTd} \right] \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) + 0.5A \left[\frac{b_i + c_i}{Q^2 - d^2} \right] + 0.125A [c_i (3B + C) + b_i (3C + B)] \left\{ \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) - \frac{2Qd}{Q^2 - d^2} \right\} \right] \left[\frac{p}{RT} \right] \quad (3.44)$$

Dónde:

$$a_m = \sum_j [x_j (a_j a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})]$$

$$Q = Z + 0.5(B + C)$$

$$d = [BC + 0.25(B + C)^2]^{0.5}$$

3.2.2.1 Modelamiento De Las Fases Sólidas.

En el modelo multisólido, el número de componentes precipitado debe ser obtenido por condiciones de análisis de estabilidad.

$$f_i^Z(P, T, Zi) - f_i^{S,puro}(P, T) > 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (3.45)$$

Donde $f_i^Z(P, T, Zi)$, es la fugacidad del componente en la mezcla a presión P y temperatura definidas, donde S hace referencia a la fase sólida.

La fugacidad del componente en la mezcla puede ser calculada como sigue:

$$f_i^Z(P, T, Zi) = f_i^{L,puro}(P, T) * \gamma_i^L * X_i^L \quad (3.46)$$

Así:

$$f_i^{L,puro}(P, T) * \gamma_i^L * X_i^L - f_i^Z(P, T, Zi) \quad (3.47)$$

El coeficiente de actividad γ_i^L , es hallado usando modelos descritos en el modelo anterior por ejemplo el modelo de solución regular. La solución ideal se enfoca en considerar $\gamma_i^L = 1$. La relación de fugacidad puede ser calculada como se muestra en la ecuación 3.25:

La temperatura de fusión T_f de alcanos normales se estima de la siguiente correlación propuesta por Won^[20].

$$T_{fi} = 374.5 + 0.2617 * Mw_i - \frac{20172}{Mw_i} \quad (3.48)$$

Para la estimación de la temperatura de transición de estado sólido, $T_{tr,i}$, Nichita et al^[18] propusieron la siguiente correlación:

$$T_{tr,i} = 366.39775 + 0.03609 * Mw_i - \frac{20879}{Mw_i} \quad (3.49)$$

En la ecuaciones anteriores 3.48 y 3.49, la temperatura está expresada en K, y el Mw es el peso molecular del componente. Para el cálculo de la fusión y la entalpía de transición sólido-sólido de los alcanos normales, Nichita et al^[18] sugieren las siguientes correlaciones para $Mw > 282 \left(\frac{g}{gmol}\right)$:

$$\Delta H_{fi} = 0.1186 * Mw_i * T_{fi} \quad (3.50)$$

$$\Delta H_{i,tr} = 0.0577 * Mw_i * T_{tr,i} \quad (3.51)$$

Y para $Mw < 282 \left(\frac{g}{gmol}\right)$. Nichita et al^[18] expresan la entalpía total de fusión por la siguiente correlación:

$$\Delta H_{fi}^t = 0.1777 * Mw_i * T_{fi} \quad (3.52)$$

En la ecuaciones 3.50 a 3.52, ΔH está expresada en cal/mol. Para cálculos de la capacidad calorífica entre la fase sólida y la líquida, ΔC_{pi} , la siguiente correlación es propuesta por Pedersen et al^[21]

$$\Delta C_{pi} = 0.3033 * Mw_i - 4.635x10^{-4} * Mw_i * T \quad (3.53)$$

Donde, ΔC_{pi} se expresa en cal/mol.K y T en K.

Finalmente para componentes precipitantes, el equilibrio termodinámico puede ser escrito como sigue:

$$f_i^L(P, T, x_i^L) = f_i^{S,puro}(P, T) \quad i = 1 \dots n_s \quad (3.54)$$

Donde, n_s es el número de componentes precipitantes. Usando la correlación de análisis de estabilidad y el balance de materia para componentes precipitantes y no-precipitantes, la fracción molar y la composición de la fase Sólida pueden ser obtenidas.

4. ASFALTENOS

Los asfaltenos son sólidos separados que varían de color café oscuro a negro y no tienen un punto de fusión definido. Se ha demostrado que los cambios de temperatura, presión y composición del crudo causan la precipitación de estos asfaltenos. La variación de alguno de estos parámetros ocasionará la desestabilización del sistema crudo-asfalteno y por lo tanto se genera la floculación de asfalteno y la formación de material insoluble en el crudo líquido.

4.1 MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Numerosas investigaciones de laboratorio han demostrado que se produce precipitación por encima de la presión de saturación, alcanza su valor máximo alrededor de la presión de saturación y disminuye a medida que la presión disminuye más ^[22, 23, 24]. Estas precipitaciones pueden causar serios problemas, ya que al depositarse estos sólidos en las gargantas de los poros pueden taponar la formación y/o tuberías de facilidades de producción.

Aunque la investigación sobre el estado de los asfaltenos en los petróleos crudos está en curso, una opinión ampliamente extendida es que los asfaltenos existen como partículas coloidales que se mantienen en suspensión con moléculas de resina asociadas, que actúan como agentes para estabilizar la suspensión coloidal. Estas partículas coloidales pueden existir como una fase separada dispersa en el aceite crudo, o pueden estar disueltas en el aceite, formando una verdadera solución de fase única.

Es apropiado en este momento definir los siguientes términos: Punto de inicio de precipitación, punto de inicio de floculación, presión de inicio de precipitación de asfaltenos y estabilidad de los asfaltenos.

- Punto de inicio de precipitación de asfaltenos (AOP)

El punto de inicio de precipitación de asfaltenos más conocido como (AOP), se define como la mezcla con la menor cantidad de solvente precipitante en la que aparecen las partículas de asfaltenos agregados.

- Punto de inicio de floculación

El punto de inicio de floculación se define como la capacidad de las partículas coloidales para agregarse en cualquier cambio en las condiciones iniciales, tales como cambios en la temperatura, presión o composición. Alkafeef, Gochin y Smith^[25] señalan que el mecanismo de **floculación** describe el

crecimiento de las partículas de asfaltenos a tamaños más grandes, mientras que el mecanismo de **precipitación** representa una cantidad de asfalteno que se separa de la solución y tiende a “agregarse”, mientras que el término **depositación** se refiere a la acumulación de los precipitados de las partículas de asfaltenos en la superficie de la roca (garganta de los poros) o de la tubería, lo cual al final del proceso ocasiona taponamiento.

El procedimiento de depositación de sólidos que causa taponamiento y problemas a la hora de producir crudo, sea en la formación o en la tubería es el siguiente:

Flocuación → Precipitación → Depositación

- Estabilidad de los asfaltenos

En general se acepta que el petróleo crudo se considera que es un sistema coloidal que incluye fracciones de ácidos saturados, asfaltenos, resinas y compuestos aromáticos. Las fracciones de asfaltenos se dispersan como coloides en la fase de aceite, estabilizadas por moléculas de resina que actúan como cuerpos de protección para las partículas de asfaltenos, evitando de esta manera la floculación y posterior precipitación.

- Factores que afectan la precipitación de los asfaltenos
 - Cambio de la composición de los fluidos del yacimiento.
 - Inyección de fluidos.
 - Efectos electrocinéticos.
 - Solubilidad
 - Temperatura
 - Presión

4.2 REVISIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS PARA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

El principal objetivo de los modelos físico-químicos consiste en el estudio del comienzo de la floculación y la cantidad de asfaltenos precipitados en el petróleo. En esta investigación se realizó una exhaustiva clasificación de modelos existentes hasta la actualidad. Se han encontrado 6 tipos de modelos que tienen como objetivo modelar la precipitación de asfaltenos cuando cambian las condiciones iniciales.

4.2.1 Modelo Termodinámico Coloidal.

De acuerdo con este modelo, los asfaltenos sólo pueden permanecer en una fase líquida homogénea debido a que forman micelas protegidos por una capa exterior de resinas. La precipitación de asfaltenos está determinada por la relación entre el potencial químico, μ , de las resinas en la fase líquida y el potencial químico de resinas en el micelas de asfalto.

$$\mu_{resina}^{Micela\ de\ asfalto} = \mu_{resina}^{Fase\ líquida}$$

Si el potencial químico de las resinas en la fase líquida disminuye, habrá un transporte de moléculas de resina que están alrededor de las moléculas de asfaltenos hacia la fase de aceite. La eliminación de la capa de resina protectora hará que el aglomerado de moléculas de asfalto, y la precipitación de asfaltenos se lleve a cabo. El potencial químico de las resinas en la fase líquida puede disminuir, por ejemplo, por resultado de la inyección de gas. La adición de gas hará que la solución sea más diluida con respecto a las moléculas de resina y esto ocasionará una disminución del potencial químico de la resina. El modelo termodinámico coloidal propuesto Leontaritis y Mansoori^[26], representa un modelo matemático que se basa en el principio anterior con el fin de predecir la precipitación de asfaltenos. Sin embargo, sugiere el uso de la teoría de solución de polímero para representar el potencial químico de las resinas en la fase líquida.

$$\mu_{resina}^{Fase\ líquida} = \mu_{resina}^{ref} + RT \left(\ln \phi_{resin} + 1 - \frac{V_{resina}}{V_L} + \frac{V_{resina}}{RT} (\delta_L - \delta_{resina})^2 \right)$$

En esta ecuación, μ_{resina}^{ref} es el potencial químico de las resinas en forma pura a una P y T, ϕ_{resin} es la fracción de volumen de las resinas en la fase líquida, V_{resina} es el volumen molar de resinas, V_L es el volumen molar promedio de la fase líquida remanente, δ_{resina} es el parámetro de solubilidad de resina, y δ_L es el parámetro de solubilidad medio de la fase líquida remanente.

4.2.2 Modelo De Solución Polimérica.

En varios trabajos sobre la precipitación de asfaltenos, se ha sugerido que la teoría de solución polimérica puede ser utilizada para modelar la fase líquida en equilibrio con una fase de asfaltenos, (por ejemplo, Hirschberg et al ^[22], 1984; Burke et al^[27], 1990; Kawanaka et al^[28], 1991; y de Boer et al^[24], 1995). La

siguiente descripción se basa esencialmente en la de Hirschberg et al^[22]. La fracción de volumen máximo de asfaltenos solubles en la fase líquida (aceite) es:

$$(\varphi_a)_{max} = \exp\left(\frac{V_a}{V_L} \left[1 - \frac{V_L}{V_a} - \frac{V_L}{RT} (\delta_a - \delta_L)^2 \right]\right)$$

Donde;

V_a : Volumen molar del asfalteno

V_L : Promedio de volumen molar del líquido

δ_a : Parámetro de solubilidad de las moléculas de asfalteno

δ_L : Promedio de parámetro de solubilidad fase líquida

V_L se halla utilizando una ecuación cúbica de estado, como se describe en la obra de Hirschberg et al^[22] usando la ecuación de Peng-Robinson modificada. El volumen molar de los asfaltenos se supone que es $V_a = 4,000 \text{ cm}^3/\text{mol}$. El parámetro de solubilidad se define como;

$$\delta^2 = \frac{\Delta U^V}{V}$$

Donde, ΔU^V , es el cambio de energía en la vaporización isotérmica de un mol de líquido para un estado ideal de los gases. V , es el volumen molar para la fase líquida.

4.2.3 Modelo De Solución Regular.

Este modelo es propuesto por Chung T^[29] (1992) y también es trabajado por Yarranton et al^[30] en 1996. Se describe como un modelo predictivo generalizado que se basa en el principio termodinámico de equilibrio de fases sólido-líquido, se ha desarrollado para la precipitación de sólidos orgánicos. El modelo tiene en cuenta los efectos de la temperatura, composición y el coeficiente de actividad en la solubilidad de la cera y asfaltenos en soluciones orgánicas. El K-valor del equilibrio sólido-líquido se expresa como una función del calor de fusión, la temperatura de punto de fusión, parámetro de solubilidad y el volumen molar de cada componente en la solución. Todos estos parámetros se han correlacionado con el peso molecular. Así, el modelo se puede aplicar a los sistemas de aceite crudo.

La temperatura de aparición de cera predicha por este modelo, está muy cerca de la temperatura medida. El modelo no sólo puede coincidir con los datos de solubilidad de los asfaltenos medidos, pero también puede ser utilizado para predecir la solubilidad de los asfaltenos en disolventes orgánicos o aceites crudos. El modelo asume que los asfaltenos se disuelven en el aceite en un estado líquido verdadero, no en suspensión coloidal, y el proceso de disolución-precipitación es reversible mediante el cambio de las condiciones termodinámicas. El modelo es termodinámicamente consistente.

4.2.4 Modelo De Ecuación De Estado O Modelo De Sólidos.

Ngheim et al^[31] (1993) han propuesto un concepto de modelo en el que se representan las fases gaseosa y líquida utilizando una ecuación cúbica de estado, mientras que la fase de asfaltenos considerada como un sólido puro. La fugacidad (f_a) de los asfaltenos se calcula a partir de:

$$\ln(f_s) = \ln(f_s^*) + \frac{V_s * (P - P^*)}{R * T}$$

Donde,

P^* : Presión de referencia

f_s^* : Fugacidad del sólido a P^* y a T

V_s : Volumen molar del sólido

Es necesario un algoritmo de cálculos flash multifásico para utilizar el modelo de asfaltenos mediante este modelo. Es claro resaltar que actualmente es uno de los modelos que tienen mayor precisión a la hora de realizar predicciones para precipitación de asfaltenos, para lograr esto requiere algunos datos experimentales para ajustar el modelo.

En esta investigación se trabaja con dos formas de ver el comportamiento de la mezcla de hidrocarburos, cálculos trifásicos que incluyen equilibrio líquido-vapor-sólido y cálculos líquido-vapor y líquido-sólido; sin importar cual se use, en teoría se debe llegar a un mismo resultado; esta comparación es provechosa para ratificar el modelo y su validez.

4.2.5 Modelo PC-SAFT.

Ese tipo de modelo ha encontrado hasta ahora un uso limitado en la industria del petróleo. La ecuación de PC-SAFT (Gross y Sadowski)^[32], puede ser un buen candidato para cerrar la brecha entre los modelos de mecánica estadística y los modelos clásicos de ingeniería de petróleo dominadas por las ecuaciones de estado cúbicas. PC-SAFT es un modelo que ha sido desarrollado con base en el trabajo de Chapman et al^[33].

El factor de compresibilidad se define como. $Z = PV/RT$. Para los volúmenes molares más bajos (a presiones más altas), Z se desvía de 1, que se puede expresar a través de una expansión de la serie de Taylor:

$$Z = 1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots$$

Esta expresión del factor Z se llama la ecuación del virial, y A, B, y C son llamados coeficientes viriales. Similar a la ecuación del virial, el modelo PC-SAFT expresa el factor de compresibilidad como una desviación del factor de compresibilidad del gas ideal de 1,0.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp}$$

Z^{hc} es la contribución de la cadena dura para la contabilidad del factor de compresibilidad para las interacciones moleculares repulsivas y Z^{disp} es un término atractivo (dispersión). PC-SAFT representa cada molécula a través de tres parámetros:

- Número de segmentos: m
- Diámetro segmento: σ
- Energía segmento: ϵ

4.2.6 Modelo De Micelización.

Victorov y Firoozabadi (1996)^[34] y más adelante Prausnitz y Firoozabadi (1996 y 2000)^[35] han propuesto un modelo de formación de micelas para la precipitación de asfaltenos a partir de aceites crudos. De acuerdo con este modelo, los asfaltenos se auto-asocian para formar un núcleo micelar esférico. Las moléculas de resina son adsorbidas sobre la superficie del núcleo micelar de

asfaltenos formando una capa alrededor de ella. La precipitación es el resultado de minimizar la energía libre de Gibbs, cuando los asfaltenos en una fase infinitamente diluida se transfieren a una fase de asfaltenos puro con una carcasa de resina. Para utilizar el concepto de este modelo, es necesario contar con modelos de fugacidad de asfaltenos, resinas y micelas resina-asfaltenos en solución, y un modelo para el cambio en la energía libre de Gibbs, como resultado de la formación de micelas. Debido a su complejidad, el modelo tiene un potencial limitado como modelo predictivo.

4.3 SELECCIÓN DE LOS MODELOS PARA EL SOFTWARE “SMAP”

Algunos factores que causan precipitación de asfalteno fueron mencionados anteriormente, no obstante existen teorías y modelos basados en distintas teorías microscópicas que tratan de explicar este fenómeno y que a la vez sirven para predecir los distintos mecanismos de precipitación de asfaltenos. En esta investigación se ha realizado una exhaustiva clasificación de modelos existentes en la actualidad, como conclusión se han clasificado 6 tipos de modelos (mencionados anteriormente) los cuales tienen como objetivo modelar la precipitación de asfaltenos cuando las condiciones iniciales cambian.

Un modelado correcto de la precipitación de asfaltenos requiere un modelo capaz de representar con precisión el volumen molar de los asfaltenos en el petróleo y las condiciones en las que los asfaltenos son propensos a precipitarse, esto significa, a altas presiones y temperaturas, y crudos muy pesados. Si se trata de un requisito adicional que el modelo trabaje variación composicional el que más se ajusta es el **modelo de sólidos de ecuación de estado** el cual es trabajado muy a fondo en esta investigación, aunque un modelo muy prometedor es el de PC-SAFT, éste no es trabajado en esta investigación ya que es algo nuevo y aun se busca una adecuada manera de emplearse en la precipitación de asfaltenos.

El modelo de sólidos que se trabajó fue postulado inicialmente por Gupta^[36] en 1986, Thomas et. Al^[37] en 1992 y que retomó Long Nghiem^[31] en 1993. En esta investigación se realizaron unas modificaciones al modelo, una de las modificaciones es hallar un adecuado volumen molar del asfalteno, método para resolver ecuaciones no lineales en el cálculo flash trifásico. También se evalúa la diferencia de trabajar con un modelo trifásico (Vapor-Líquido-Sólido) y un modelo bifásico (Vapor-Líquido, Líquido-Sólido). El procedimiento anterior se muestra en el numeral 4.4.1.

También se trabajó un modelo más elemental por su facilidad y menos complejidad a la hora de realizar los cálculos. Este modelo de **solución polimérica**^[22] es adecuado para realizar una predicción cuando no se dispone de datos experimentales para ajustar el modelo anterior. El procedimiento de este modelo se encuentra en el numeral 4.4.2.

4.4 MODELAMIENTO DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

4.4.1 Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.

Nghiem et al^[31] en 1993, propusieron un modelo termodinámico que es capaz de describir el comportamiento de la precipitación de asfaltenos en un amplio intervalo de presión, temperatura, composición y condiciones.

El procedimiento realizado en esta investigación requiere las siguientes etapas para desarrollar el modelo de precipitación;

1. Caracterización del fluido
2. Ajuste de coeficientes de interacción binaria
3. Regresión del fluido sobre la datos PVT
4. Especificación sobre algunos parámetros del modelo
5. Predicción del comportamiento de la precipitación
6. Prueba de estabilidad.

4.4.1.1 La Caracterización Del Fluido.

La caracterización de los fluidos es muy importante ya que con base en ésta se trabaja el modelo de sólidospropuesto por Nghiem^[29] en 1993.

Cuando se cuenta con n componentes de una mezcla de hidrocarburos y no se tienen componentes hasta C31+, es necesario entonces fraccionar la fracción plus (por ejemplo C7+) hasta C31+.

Este procedimiento es realizado en el numeral 1 donde se explica cómo se realiza la caracterización de la fracción plus (Fraccionamiento y Agrupamiento)

Una vez se halla fraccionado y caracterizado hasta C31+, la fracción es dividida en dos pseudocomponentes, los cuales tienen propiedades críticas iguales;

- Fracción no precipitante C31A+
- Fracción precipitante de asfaltenos C31B+

Para hallar la composición molar, Z_{C31B+} , se usa la siguiente ecuación

$$Z_{C31B+} = \frac{W_{C31B+} * M_{oil}}{M_{C31B+}} \quad (4.1)$$

Donde,

Z_{C31B+} : Fracción molar del componente precipitante

$M_{W_{oil}}$: Peso molecular del aceite

$M_{W_{C31B+}}$: Peso molecular de la fracción pesada.

W_{C31B+} : Porcentaje en peso total de la fracción precipitada en solución, ésta se puede obtener mediante un análisis SARA o mediante el promedio de una prueba estática de precipitación en función de la presión a una temperatura constante.

4.4.1.2 Ajustes De Coeficientes De Interacción Binaria.

Este parámetro es muy importante ya que según la investigación de Nghiem si no se realiza no se obtiene el comportamiento adecuado de las fugacidades para permitir el modelamiento de la precipitación.

Donde este coeficiente se halla con la siguiente ecuación de Chueh y Prausnitz^[12]:

$$K_{ij} = 1 - \left(\frac{2(V_{ci} * V_{cj})^{\frac{1}{6}}}{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right)^{\theta} \quad (4.2)$$

Al dividir las dos fracciones del componente más pesado $C31A+$ y $C31B+$, sus propiedades críticas y factor acéntrico son idénticos, pero se diferencian en sus coeficientes de interacción binario ya que en este modelo se propone lo siguiente:

- Los coeficientes de interacción entre $C31B+$ y los componentes de $C1$ a $C5$, tienen un valor que oscila entre 0,20 a 0,24.
- Los coeficientes binarios entre $C31B+$ y los componentes $C6$ a $C31A+$ no interaccionan entre sí por tanto este valor es cero.
- Los coeficientes binarios entre $C31B+$ y los componentes no hidrocarburos presentes en la mezcla tienen un valor igual al coeficiente de interacción del $C31A+$.

4.4.1.3 Regresión Del Fluido Sobre Los Datos PVT.

La regresión se realiza para ajustar los parámetros de predicción con base en los datos experimentales con que se cuenta. Si se cuenta con una presión de saturación a una temperatura determinada y ésta no coincide con la calculada, basta con modificar al parámetro θ de la ecuación anterior de coeficientes de interacción binaria hasta ajustar los cálculos con los datos PVT, para esto se propone el uso de métodos numéricos como se muestra a continuación.

✓ Método Numérico Para El Cálculo De Parámetro Ajustable.

El parámetro ajustable, θ , en la ecuación de coeficiente de interacción binaria K_{ij} de Chueh y Prausnitz^[12] cuando se conoce la presión de saturación a una temperatura determinada es necesario ajustar el parámetro θ de la ecuación de Chueh y Prausnitz^[12] para que al realizar los cálculos flash del equilibrio líquido vapor los resultados coincidan con los datos experimentales.

En esta investigación se proponen una serie de métodos numéricos que aprovechando el cálculo flash de capítulo 2, el cual permite que éste converja a un valor adecuado, el procedimiento se muestra en la figura 3.

4.4.1.4 Especificación Sobre Algunos Parámetros Del Modelo.

La base del modelo es encontrar las fugacidades del sólido, f_s . Esto es posible aplicando la siguiente ecuación:

$$\ln(f_s) = \ln(f_s^*) + \frac{V_s}{R} \left[\frac{P}{T} - \frac{P^*}{T} \right] - \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right] - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \left(\frac{T^*}{T} \right) - T_f \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (4.3)$$

Para los componentes definidos hasta C6, la temperatura del punto de fusión (fusión) y entalpía de fusión se pueden encontrar en tablas en muchos libros de texto. Para la formación de ceras, las siguientes expresiones, propuestas por Won^[38, 39] y Pedersen^[40], pueden ser usadas:

$$Tf_i = 374.5 + 0.02617 * Mw_i - \frac{20.172}{Mw_i}$$

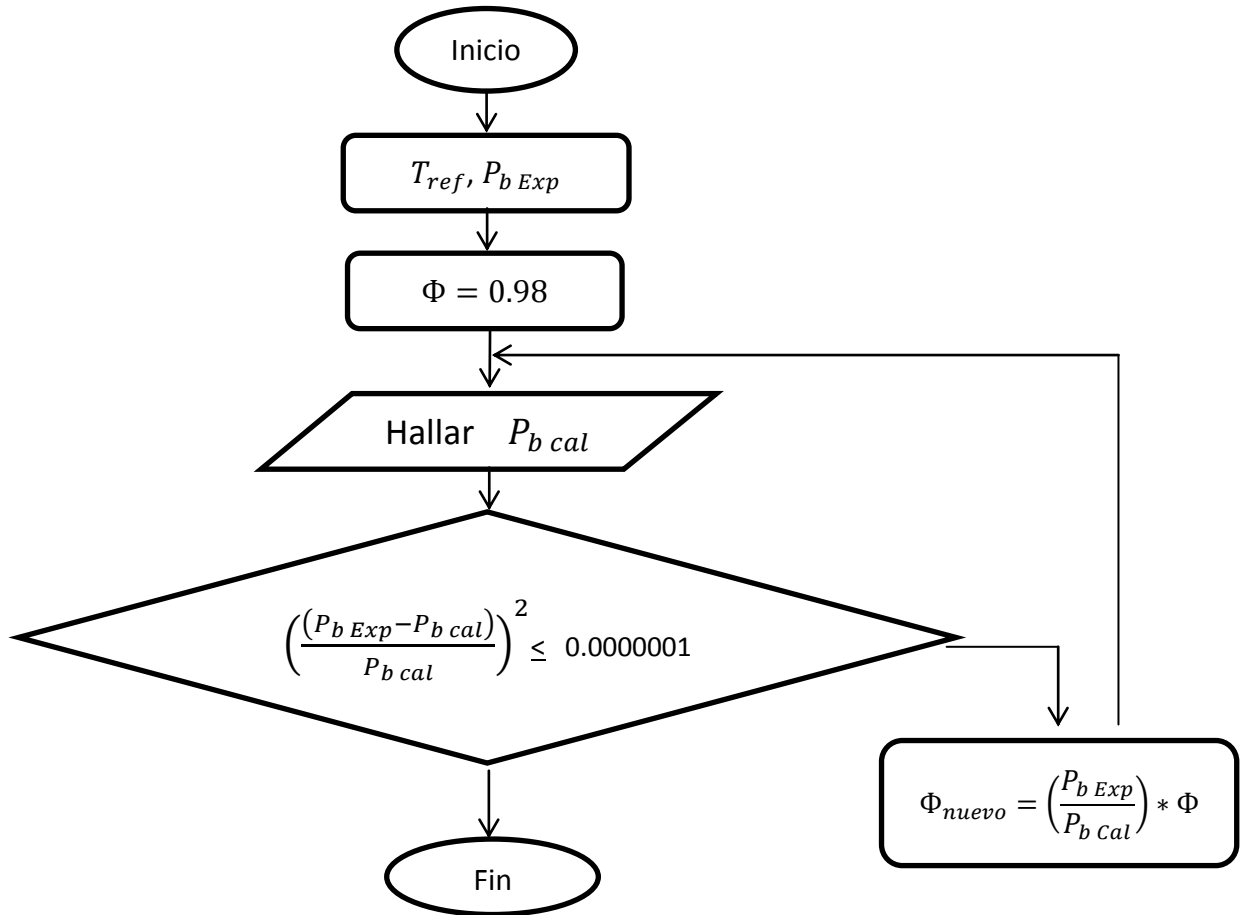
$$\Delta H_f = 0.1426 * Mw_i * Tf_i$$

$$\Delta C_{pi} = 0.3033 * Mw_i - 0.0004635 * Mw_i * T$$

Sin embargo, para la predicción isotérmica, la expresión anterior puede ser reducida a la forma simplificada siguiente:

$$\ln(f_s) = \ln(f_s^*) + \frac{Vm^{s*}(P-P^*)}{R*T} \quad (4.4)$$

Figura 3. Diagrama de flujo del parámetro ajustable.



✓ Cálculo de fugacidad de referencia f_s^* .

Para hallar la f_s^* es necesario partir de algunos datos experimentales: Una presión de referencia, P^* , Una temperatura de referencia, T^* y un porcentaje en peso de precipitado a esas condiciones.

Se aplica la ecuación 4.1 para hallar la fracción molar que precipitó y luego retirarla de la fracción de asfalteno en solución C31B+. Ésto dará

como resultado una nueva fracción del componente precipitante, posteriormente se normaliza la mezcla y con esto se aplican los cálculos flash de equilibrio líquido - vapor a P^* y T^* como se ve en el numeral 2.

✓ Cálculo de Volumen Molar del Sólido V_m^s

En esta investigación se propone la siguiente metodología para hallar el volumen molar.

- Realizar el cálculo flash bifásico con la composición inicial para un número n de presiones dentro de un determinado rango (por ejemplo 14.7 – 10000 Psia) a la temperatura del sistema.
- Tomar el valor $\ln(f_{CnB+}^L)$ para cada cálculo a una presión dentro del rango.
- Graficar $\ln(f_{CnB+}^L)$ vs Presión. Ver figura 4
- Aparentemente la gráfica tiene la tendencia de una línea recta. Pero en realidad tiene unas ligeras variaciones que son las que al fin de cuentas, van a trazar la predicción del modelo de sólidos.
- Se realiza el cálculo de la mejor línea de tendencia y se representa con una ecuación de tendencia completamente lineal.
- Al partir de la siguiente ecuación, la cual representa un comportamiento lineal, se determinó que ésta debe tener la misma tendencia que la ecuación de la línea de tendencia tomada con los datos de $\ln(f_{CnB+}^L)$ vs Presión, como se ve a continuación.

$$Y = b + mX$$

$$\ln(f_s) = \ln(f_s^*) + \underbrace{\left(\frac{V_s}{RT}\right)}_m (P - P^*)$$

De lo anterior se concluye que al obtenerse la pendiente, el volumen molar del asfalto es igual a:

$$V_m^s = m * (R * T)$$

Donde m es la pendiente de la línea recta

Para la relación de equilibrio vapor / líquido, K_i^V , el enfoque tradicional de cálculo de la relación de equilibrio, K_i^V , usando una ecuación de estado está dada por:

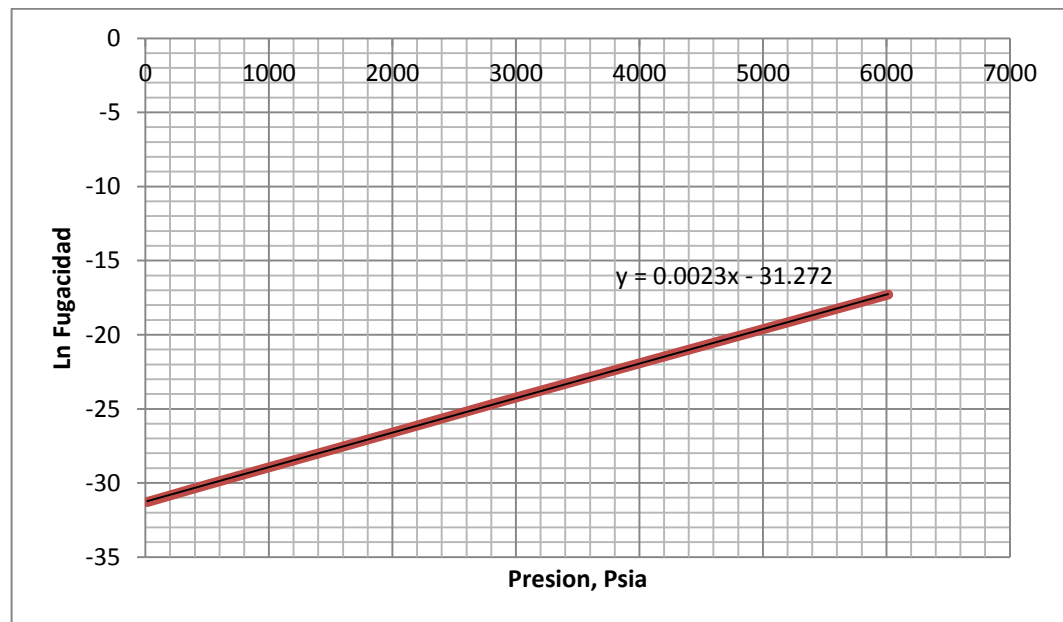
$$K_i^{LV} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} = \frac{f_i^L/(X_i*P)}{f_i^V/(Y_i*P)} = \frac{Y_i}{X_i} \quad (4.5)$$

Del mismo modo, para la relación de equilibrio líquido-sólido, K_i^S . La hipótesis principal, los componentes no tienen ninguna fracción de sólido, excepto la parte del componente de precipitación de asfaltenos C_{nB+} , puede expresarse matemáticamente como:

$$K_i^S = 0, \quad i = 1, \dots, n_{A+}$$

$$K_{nB+}^{SL} = \frac{\phi_{nB+}^L}{\phi_{nB+}^S} = \frac{f_{nB+}^L/(X_{nB+}*P)}{f_{nB+}^S/(S_{nB+}*P)} = \frac{S_{nB+}}{X_{nB+}} = \frac{1}{X_{nB+}} \quad (4.6)$$

Figura 4. Ecuación y línea de tendencia de $\ln f$ vs Presión



4.4.1.5 Cálculos Flash Para Predicción De Precipitados De Asfaltenos.

Hay dos maneras que conducen a un mismo resultado al realizar cálculos flash, la primera es mediante el cálculo trifásico de las fases (Equilibrio Líquido-Vapor-Sólido), y la segunda mediante 2 cálculos bifásicos (Equilibrio Líquido-Vapor,

Equilibrio Líquido-Sólido). En la investigación se realizan los cálculos con ambos métodos donde el único fin es verificar que con ambos se puede llegar al mismo resultado y de esta manera escoger con cual se quiere trabajar.

✓ Cálculos Flash Líquido-Vapor-Sólido.

Para una composición dada de una mezcla de componentes el balance de materiales, puede ser distribuido en tres fases:

- Fase vapor con la composición y_i y n_V moles.
- Fase líquida con la composición X_i y n_L moles.
- Fase sólida con la composición S_i y n_S moles.

El balance de materia a continuación, se puede escribir como:

$$n_V + n_L + n_S = 1 \quad (4.7)$$

$$Y_i n_V + X_i n_L + S_i n_S = Z_i \quad (4.8)$$

Donde,

$$\sum Y_i = \sum X_i = \sum S_i = \sum Z_i = 1 \quad (4.9)$$

Combinando las ecuaciones 4.5 a 4.9 y aplicando las ecuaciones de Rachford-Rice como se ve en el capítulo de equilibrio líquido – vapor, se obtiene las siguientes ecuaciones no lineales:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{z_i (K_i^{LV} - 1)}{n_V (K_i^{LV} - 1) + (K_i^{SL} - 1) + 1} \right] = 0 \quad (4.10)$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{n_V (K_i^{LV} - 1) + n_S (K_i^{SL} - 1)} \right] = 0 \quad (4.11)$$

En la solución de estas dos expresiones para n_V y n_S , hay que hacer notar que:

$$K_i^{SL} = 0, \quad i \neq n_{B+}$$

Para resolver las ecuaciones anteriores es necesario utilizar la técnica de Quasi-Newton Successive Substitution (QNSS) propuesta por Nghiem^[10] en 1984.

Estas dos relaciones se pueden resolver provisionalmente para el número de moles de la fase de vapor de n_V y n_S fase sólida. La composición de la fase se puede determinar entonces a partir de:

$$X_i = \frac{Z_i}{1 + n_V(K_i^{LV} - 1) + n_S(K_i^{SL} - 1)} \quad (4.12)$$

$$Y_i = X_i * K_i^{LV} \quad (4.13)$$

$$S_{nB+} = X_{nB+} * K_{nB+}^{SL} = 1 \quad (4.14)$$

✓ Cálculo Flash Líquido – Vapor. Líquido – Sólido.

Cálculo Flash Líquido-Vapor: Estos cálculos son realizados como se muestran en el numeral 2, pero utilizando la composición ya caracterizada y con los coeficientes de interacción binaria ya mencionados para el componente precipitante.

Cálculos Flash Líquido-Sólido:

Al realizar cálculos de equilibrio líquido – vapor, se obtienen datos de n_V , n_L , donde el porcentaje molar del líquido, n_L , realmente contienen moles de líquido y las moles del sólido disueltas como líquido, por tanto se cumple lo siguiente:

$$n_V + n_L = 1 \quad (4.15)$$

$$n_L = n_L^{remanente} + n_S \quad (4.16)$$

$$n_V + n_L^{remanente} + n_S = 1 \quad (4.17)$$

Combinando las ecuaciones 4.5, 4.6 y de 4.15 a 4.17 y aplicando las ecuaciones de Rachford-Rice como se ve en el capítulo de equilibrio líquido – vapor, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i(K_i^{SL} - 1)}{n_S(K_i^{SL} - 1) + n_L} \right] = 0 \quad (4.18)$$

Donde,

$$n_L^{remanente} = 1 - n_V - n_S$$

La composición de las fases (líquido y sólido) se puede determinar entonces a partir de:

Donde

$$X_i = Z_i - \frac{n_V * Y_i}{n_L^{remanente}}, \quad i = 1 \dots CnA+ \quad (4.19)$$

$$X_{CnB+} = 1 - \sum_{i=1}^{CnA+} X_i \quad (4.20)$$

$$S_{nB+} = X_{nB+} * K_{nB+}^{SL} = 1 \quad (4.21)$$

La anterior ecuación se alimenta de los datos del cálculo de equilibrio líquido-vapor, y se puede resolver de una manera más simple que el método propuesto por Nghiem. El procedimiento para desarrollar esta ecuación se describe a continuación.

1. Asumir inicialmente $K_{CnB+}^{SL} = 1/X_{CnB+}$ partiendo de la composición inicial.
2. Hallar n_s de la ecuación 4.18 mediante el método de Newton-Rapson
3. Hallar el nuevo valor de X_i
4. Con la nueva composición hallar f_{CnB+}^L y compararla con la hallada anteriormente.
5. Hallar $K_{i-Nuevo}^S$ nuevo mediante la siguiente expresión:

$$K_{i-Nuevo}^{SL} = K_i^{SL} * \left(\frac{f_{CnB+}^L}{f_s} \right)$$

6. El procedimiento termina cuando las fugacidades sean iguales.

4.4.1.6 Prueba De Estabilidad.

- La fase sólida existe si $\ln(f_{nB+}^L) \geq \ln(f_s)$
- La fase sólida no existe si $\ln(f_{nB+}^L) < \ln(f_s)$

4.4.2 Modelo Solución Polimérica.

Un modelo basado en la teoría mencionada anteriormente es desarrollado en esta investigación, teniendo en cuenta los trabajos presentados por Hirschberg et al, 1984^[22]. A continuación se hace un paso a paso del modelo presentado en esta investigación.

1. Se establece la condición para saber si hay asfaltenos, teniendo en cuenta que serán aquellos con peso molecular mayor a 500. Esta condición es propuesta por Chung et al^[29],

2. Determinar la entalpía a temperatura de burbuja, luego, con esta se calcula la entalpía a cualquier otra temperatura como propuso Gambill^[41]:

$$(\Delta H_i)_{Tb} = 1.014[Tb_i(8.75 + 4.751 \ln Tb_i)] \quad (4.22)$$

$$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{Tb} \left(\frac{Tc_i - T}{Tc_i - Tb_i} \right)^{0.38} \quad (4.23)$$

3. Con los cálculos de equilibrio líquido-vapor presentados en el numeral 2, se determina la composición y las propiedades de la fase líquida, incluyendo el volumen molar del líquido.
4. Se utiliza la composición hallada en el paso anterior y se halla la fracción de asfalteno y de solvente:

$$x_a = \sum_{i=(n-n_{A+1})}^n x_i \quad (4.24)$$

$$x_{solucion} = \sum_{i=1}^{n-n_A} x_i \quad (4.25)$$

5. Reemplazaréstas fracciones en las ecuaciones 2.12 y 2.13 para determinar esos parámetros.
6. Hallar el volumen molar de cada componente en la fase líquida por el método propuesto por Ali Danesh^[42] teniendo en cuenta que los parámetros ahí expuestos se calculan con las ecuaciones presentadas anteriormente.

$$V_{m,i}^L = \frac{(RT + b_i P)(V_i^2 + 2Vb_m - b_m^2) + [(2b_i RT) - (2 \sum (x_i^L a_{ij})) - (2b_i P(V_l - b_m)(V_l + b_m))](V_l - b_m) + b_i a}{P(V_i^2 + 2b_m V - b_m^2) + 2P(V_l - b_m)(V_l + b_m) - 2RT(V_l + b_m) + a} \quad (4.26)$$

7. Se determina entonces el volumen de asfalteno teniendo en cuenta la condición del peso molecular:

$$V_{m,a} = \sum x_i V_i^L \quad (4.27)$$

8. Con la ecuación 4.27 se determina la fracción en volumen de asfalteno:

$$FV_{m,a} = \frac{V_{m,a}}{V_{m,a} + V_{solvente}} \quad (4.28)$$

Se puede determinar la fracción en peso de asfalteno modificando las ecuaciones 4.27 y 4.28 mediante el peso molecular.

9. Ahora, se determina el parámetro de solubilidad en i fase líquida. Para ello, primero se determina la fracción en volumen del componente i.

$$\text{Frac}V_{m,i}^L = \frac{x_i V_{m,i}^L}{\sum x_i V_{m,i}^L} \quad (4.29)$$

Se calcula los parámetros de solubilidad de cada componente i en la fase líquida:

$$\delta_i = \left[7.02 + \left(1 - e^{\frac{-4.649422(MW_i - 58.124)^{0.79151}}{1441.376}} \right) \right] * \Phi_i^L \quad (4.30)$$

Los parámetros de solubilidad de asfalteno y solvente del peso molecular:

$$\delta_A = \sum \Phi_i^A \delta_i^A \quad (4.31)$$

$$\delta_{solvente} = \sum \Phi_i^L \delta_i^L \quad (4.32)$$

10. Determinar la fracción en volumen del solvente:

$$\text{Frac}V_{m,i_s}^L = \frac{x_s V_{solvente}}{x_s V_{solvente} + x_A V_A} \quad (4.34)$$

11. Determinar la máxima fracción de asfalteno usando la teoría de solución polímera de Flory-Huggins^[22] a una presión, temperatura y composición dada:

$$(\Phi_A)_{max} = e^{\left[\left(\frac{V_A^L}{V_{solvente}^L} - 1 \right) \Phi_s^L - \frac{(\delta_A - \delta_{solvente})^2}{RT} V_A^L (\Phi_s^L)^2 \right]} \quad (4.36)$$

5. DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS

El estudio de los asfaltenos, las fracciones más pesadas del petróleo, se ha convertido en un área de gran interés, debido a la abundancia de crudo pesado tanto en Colombia como en América Latina^[43]. Debido a esto, es de suma importancia estudiar los cambios en sus características durante la etapa de producción de crudo cuando las características iniciales del yacimiento se modifican.

La presencia de los asfaltenos en el petróleo no implica la existencia de problemas asociados con los depósitos orgánicos por asfaltenos. Los petróleos pesados que poseen las mayores concentraciones de asfaltenos, por lo general se mantienen estables durante la etapa de producción por lo que representarán un menor daño a la formación y un menor taponamiento de las líneas de flujo. Los problemas de precipitación de asfaltenos se han encontrado con mayor frecuencia en petróleos livianos que contienen menor concentración de asfaltenos y se encuentran en yacimientos a presiones que están por encima del punto de burbuja.

El principal objetivo de este estudio es realizar un estudio del problema de los asfaltenos durante la etapa de producción de un pozo de petróleo, llevando a cabo un análisis de los mecanismos y factores que influyen en la depositación de los compuestos asfalténicos, y además, realizar un compendio de los modelos de daño de formación por depósitos de asfaltenos publicados en la literatura.

La depositación ocurre posterior a la floculación de los asfaltenos en el crudo y la depleción es considerada la principal causa de la floculación de éstos. En la cara del pozo es donde ocurre la mayor depositación de orgánicos debido a que los factores que la producen tienen mayor influencia en esta zona del yacimiento.

El caso más frecuente de daño a la formación por depositación de asfaltenos, es cuando se tiene produciendo un crudo subsaturado sin agua; el mecanismo más dominante de daño es la obstrucción de las gargantas por partículas de asfaltenos que causan una reducción en la permeabilidad de la roca.

Para la realización de este trabajo se retoma el modelo de depositación planteado por Leontaritis^[44], ya que plantea una manera sencilla pero realista de modelar el daño de formación causado por la obstrucción de las gargantas de los poros por partículas de asfaltenos. Éste modelo utiliza conceptos macroscópicos y microscópicos para representar los bloqueos de la garganta de poro. La combinación de este modelo y el planteado en la sección anterior de precipitación

de asfaltenos, permite realizar una predicción bastante amplia del daño que puede ocasionar la depositación de las partículas de asfaltenos a lo largo del radio del yacimiento y a diferentes intervalos de tiempo.

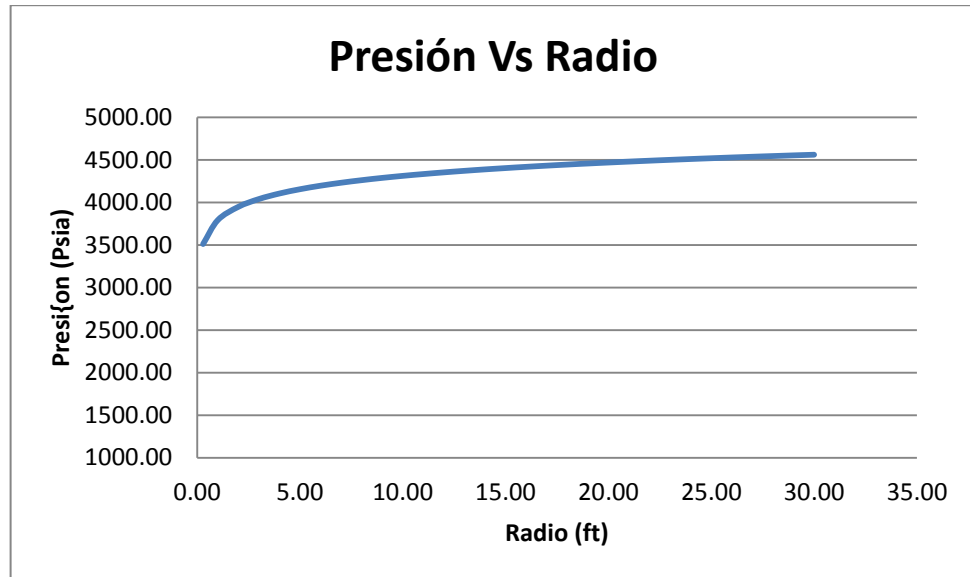
5.1 DAÑO DE FORMACIÓN POR DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS

El daño más común encontrado cerca a la cara del pozo se debe a la depositación de asfaltenos^[45], que a diferencia de otros tipos de daños ocurridos en la cara del pozo, éste puede ocurrir a mayores distancias dentro del yacimiento y en función de las caídas de presión. El modelo desarrollado por Leontaritis^[44] para predecir el daño de formación y la productividad por depositación de asfaltenos en un yacimiento subsaturado, asume que el yacimiento solo produce crudo, por lo que el mecanismo de daño más importante es por taponamiento de la garganta de los poros disminuyendo así la permeabilidad de la roca.

El modelo se basa en el hecho de que es el crudo subsaturado el que exhibe procesos de precipitación y depositación de asfaltenos^[46]. Pese a esta limitante en esta investigación se ha llevado a cabo un proceso en el cual se puede trabajar inclusive a presiones por debajo de la presión de saturación, esto se logra gracias al modelo desarrollado anteriormente de precipitación de asfaltenos con ecuación de estado o también llamado modelo de sólidos. El fenómeno de floculación puede ocurrir cuando se produce a altas tasas de flujo. La presión en fondo de pozo (P_w) es menor que la presión de inicio de floculación de asfaltenos (P_{AF}), si el fluido no flocula ni deposita asfaltenos se considera un estado estable y, como se observa en la figura 5, el perfil de presión no cambia. Asumiendo que la presión del yacimiento (P_e) no varía en un intervalo de tiempo estudiado, el caudal (q) puede permanecer constante. Así entonces, P_e y P_{AF} a r_e y r_{AF} respectivamente, permanecerán constantes si el caudal permanece constante, pero P_w disminuye continuamente para que el caudal q permanezca constante.

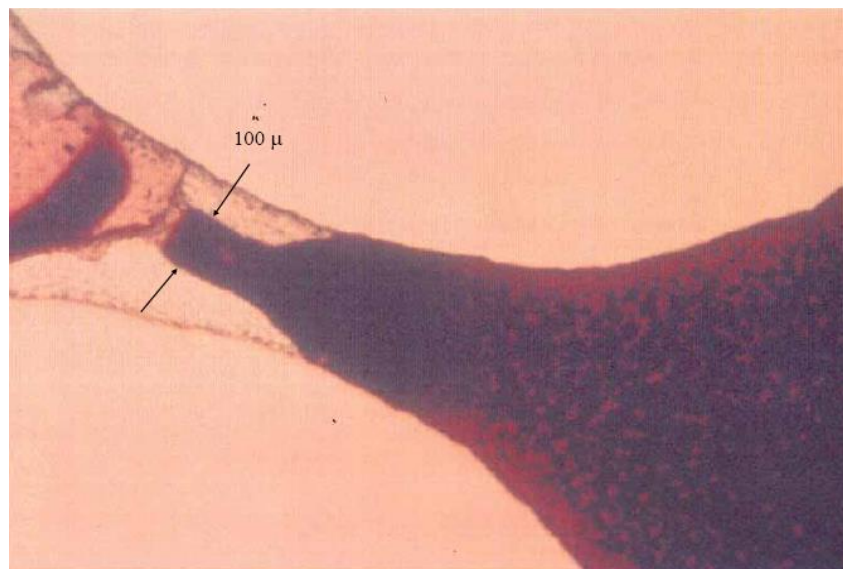
Para formular el modelo es necesario conocer primero la cantidad y la distribución del tamaño de partículas o, como denomina Leontaritis, función $f(x)$ de asfalteno floculado que el fluido está moviendo hacia la cara del pozo para determinar la fracción de partículas de asfaltenos que son atrapadas en la garganta del poro (f_{trap}).

Figura 5. Perfil de Presión.



Cuando las partículas de asfaltenos taponan la formación a una distancia r del centro del pozo, el área de flujo se reduce (Figura 6). Para calcular el área afectada por las partículas de asfaltenos (A_t), es necesario conocer el número de moles de asfaltenos atrapadas (m_t) a una distancia r y un tiempo t .

Figura 6. Disminución del área de flujo por depositación de asfaltenos.



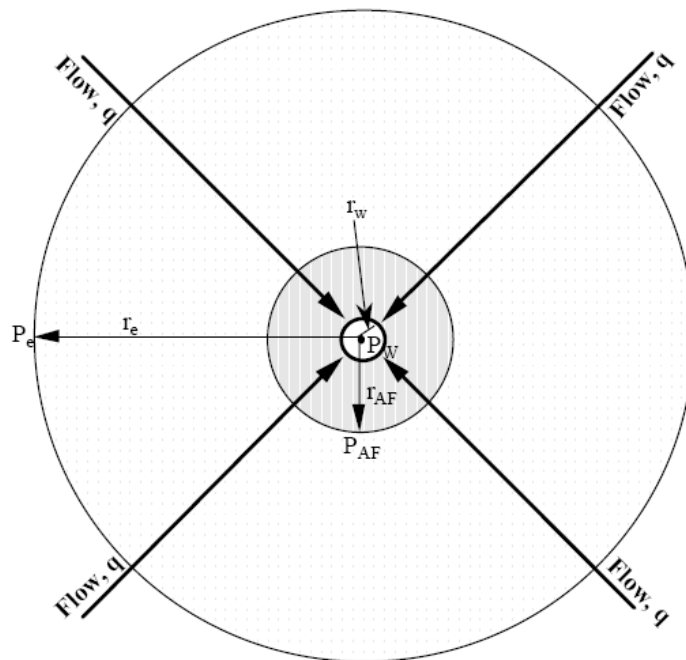
Fuente: “Asphaltene Near – Wellbore Formation Damage Modeling” Kosta J. Leontaritis. AspWax, Inc. 2004.

A un tiempo inicial de precipitación $t = 0$, el perfil radial de la presión se puede determinar mediante el índice de productividad:

$$J = \frac{q}{P_r - P_{wf}} = \frac{2\pi kh}{\mu \ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)} \quad (5.1)$$

El modelo asume que la depositación de asfaltenos ocurre cerca a la cara del pozo, por lo que a $r > r_{AF}$ no se halla influencia de los inorgánicos como lo muestra la figura 7.

Figura 7. Zona afectada por la depositación de asfaltenos.



Fuente: “Asphaltene Near – Wellbore Formation Damage Modeling” Kosta J. Leontaritis. AspWax, Inc. 2004.

El radio r_{AF} , que representa el radio afectado por la floculación de asfaltenos, se puede determinar de la ecuación 5.1 haciendo $P = P_{AF}$.

La distribución del diámetro de la garganta de poro^[44] o diámetro hidráulico (d_H), es la relación entre el volumen vacío del canal de flujo y el área superficial del canal de flujo. El radio hidráulico en función de las propiedades del grano del medio poroso se define como:

$$r_H = \frac{V_p \phi}{A_p (1 - \phi)} \quad (5.2)$$

Donde ϕ es la porosidad y A_p y V_p representan el área superficial y el volumen de una partícula del medio poroso respectivamente. Cuando se tiene el diámetro promedio del grano, la ecuación 5.2 queda entonces definida de la siguiente manera:

$$r_H = \frac{\phi}{(1-\phi)} \frac{d_g}{6} \quad (5.3)$$

Donde d_g es el diámetro de grano, que se puede determinar de manera aproximada conociendo la formación del yacimiento y basados en una tabla de clasificación granulométrica como la mostrada a continuación:

Tabla 1. Clasificación Granulométrica de Partículas.

Dimensión de la partícula elemental (mm)	Attemberg – (Sistema Internacional)	U.S. Dep. De Agricultura	Ex – U.R.S.S.
<0,001	Arcilla	Arcilla	Arcilla
<0,002			Limo fino
0,005	Limo	Limo	Limo medio
0,01			Limo grueso
0,02			Arena muy fina
0,05	Arena fina	Arena muy fina	Arena fina
0,1		Arena fina	Arena media
0,25		Arena fina	Arena media
0,2		Arena gruesa	Arena gruesa
0,5	Arena gruesa	Arena gruesa	Arena gruesa
1,0		Arena muy gruesa	Arena gruesa
2,0		Arena muy gruesa	Arena gruesa
3,0	Grava fina	Grava fina	Grava
5,0		Grava	Grava
10,0	Grava gruesa y piedras	Grava	Grava
20,0		Grava gruesa y piedras	Grava gruesa y piedras
>20,0		Grava gruesa y piedras	Grava gruesa y piedras

Cuando se desconoce el tipo de roca de la formación, la siguiente correlación se usa para determinar el radio hidráulico:

$$r_H = 0.314 \left(\frac{k(md)}{\phi} \right)^{0.5} \quad (5.4)$$

Sabiendo que $2r_H = d_H$, se puede utilizar el valor del diámetro hidráulico para determinar el diámetro del tamaño promedio de la partícula de asfalto retenida en la formación mediante la siguiente ecuación:

$$d_{AP} = \alpha d_H \quad (5.5)$$

Donde α es una constante que tiene en cuenta la variación del tamaño de la partícula más pequeña de asfalto filtrada y que puede usarse como parámetro de ajuste cuando se tiene la historia de producción del yacimiento con daño por depositación de asfaltos. d_H Es el diámetro hidráulico. Una manera más simple de expresar la ecuación 5.5 es mediante la regla general de la teoría de filtración en la que el filtro retiene partículas de 1/3 del valor nominal del filtro. Se puede decir que:

$$d_{AP} = \frac{1}{3} d_H \quad (5.6)$$

Para determinar el número total de moles que fluyen en el yacimiento para cada intervalo de tiempo es necesario conocer la tasa de flujo y el volumen molar del fluido del yacimiento. El volumen molar de la mezcla, Vm_{mezcla} , puede obtenerse de la ecuación de estado (PR-M) como se desarrolló en el capítulo 2 de la siguiente manera:

$$Vm_{mezcla} = ZRT/P_i \quad (5.7)$$

Tenga en cuenta que a medida que se acerca a la cara del pozo las presiones son diferentes por eso se realiza el cálculo del volumen molar de líquido a cada presión y es utilizado para los cálculos.

Relacionando el volumen molar de la mezcla y la tasa de flujo se determina el número de moles del fluido de yacimiento (M_{RF}) a un tiempo determinado:

$$M_{RF} = \frac{q}{Vm_{mezcla}} * t \quad (5.8)$$

Donde t es el tiempo al cual se desea calcular las moles del fluido de yacimiento. Debido a que el modelo plantea que la depositación se da en la zona en la que el radio r es menor al radio donde inicia la floculación de asfaltos r_{AF} y que el mayor daño se presenta en la zona más cercana a la cara del pozo, se utiliza la siguiente

distribución de mallas radial cilíndrica que permite analizar mejor la depositación en esa zona.

$$r_i = r_{(i-1)} \left(\frac{r_{AF}}{r_w} \right)^{1/N} \quad (5.9)$$

Donde N es el número de celdas en la dirección radial.

Con la ecuación de Darcy, se obtienen las presiones a cada uno de los radios determinados con la ecuación 5.9. Para un tiempo $t = 0$, como se mencionó anteriormente, se obtiene el perfil de presiones sin daño por depositación de asfaltenos (Figura 5).

Para un primer intervalo de tiempo, se recurre al modelo de precipitación de asfaltenos planteado en el capítulo anterior para determinar la fracción molar de asfalteno precipitado a cada una de las presiones a una distancia r del pozo (S_i). También es necesario conocer la fracción de partículas de asfaltenos que son atrapadas por mol de fluido de yacimiento a una distancia r y un tiempo establecido (f_{trap}); mas adelante se detalla la manera de determinar f_{trap} . El número total de moles de partículas de asfalteno que han sido atrapadas a una distancia r y tiempo t es:

$$\Delta m_{t(r,j)} = M_{RF} S_i f_{trap} \quad (5.10)$$

La relación entre el área y el volumen de las partículas de asfaltenos retenidas en el medio poroso, permite calcular la superficie específica de estas partículas retenidas, así:

$$\alpha_A = \frac{4\pi \left(\frac{d_{AP}}{2} \right)^2}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{AP}}{2} \right)^3} = \frac{6}{d_{AP}} \quad (5.11)$$

A medida que se acerca a la cara del pozo, la presión disminuye. Debido a que la presión no se mantiene constante a diferentes distancias radiales, el volumen molar del asfalteno también varía y se calcula con la ecuación de estado (tomándose como si fuera un componente puro):

$$V_{A(r,j)} = \frac{ZRT}{P} \quad (5.12)$$

Donde el factor de compresibilidad se determina utilizando la ecuación de Rachford-Rice para cada una de las presiones a cada intervalo radial.

El área taponada por las partículas de asfaltenos a una distancia r y un tiempo t , se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta A_{t(r,j)} = \Delta m_{t(r,j)} V_{A(r,j)} \alpha_A \beta \quad (5.13)$$

$$A_{t(r,j)} = \sum \Delta A_{t(r,t)} \quad (5.14)$$

Donde el parámetro β es un factor empírico que me representa la eficiencia de taponamiento y se usa como un parámetro de ajuste si la historia de producción es conocida. El área abierta al flujo o área neta, después de la depositación es:

$$A_{neta} = A_{inicial} - A_{t(r,j)} \quad (5.15)$$

El área inicial es el área total disponible al flujo a tiempo inicial cuando no hay taponamiento por depositación de asfaltenos:

$$A_{inicial} = 2\pi r h \phi_{inicial} \quad (5.16)$$

Cuando se presenta daño por depositación, el efecto del mismo se puede apreciar en un aumento de las caídas de presión ($P_e - P$), así entonces, el grado de daño (DOD) por depositación de asfaltenos a una distancia r y un tiempo t , se determina con una relación entre el delta de presión con daño y el delta de presión inicial:

$$DOD_{(r,t)} = \frac{\Delta P_{daño(r,t)}}{\Delta P_{inicial(r)}} = \frac{1}{1 - \frac{A_{t(r,t)}}{A_{inicial(r)}}} \quad (5.17)$$

Calculando con las áreas (taponada e inicial) el DOD, se calcula la caída de presión cuando se presenta daño despejándola de la ecuación 5.17:

$$\Delta P_{daño(r,t)} = DOD_{(r,t)} * \Delta P_{inicial(r)} \quad (5.18)$$

Y mediante la siguiente ecuación se determina la nueva presión a una distancia r y un tiempo t :

$$P_{(r,t)} = P_e - \Delta P_{daño(r,t)} \quad (5.19)$$

El grado de daño permite cuantificar y analizar la variación de la porosidad y la permeabilidad para cada distancia r y tiempo t mediante las siguientes relaciones:

$$\phi_{(r,j)} = \frac{\phi_{(r,j-1)}}{DOD_{(r,j)}} \quad (5.20)$$

$$k_{(r,j)} = \frac{k_{(r,j-1)}}{DOD_{(r,j)}} \quad (5.21)$$

El factor de daño se determina con la ecuación de Everdingen-Hurst^[27, 28] que lo define así:

$$S_{(t)} = \Delta P_{s(t)} \frac{7.08k_{inicial}h}{q\mu} \quad (5.22)$$

El taponamiento por asfalteno, se comporta como un choque para las gargantas de los poros. La velocidad intersticial aumenta cuando el taponamiento ocurre dentro de la formación afectada para una tasa de producción constante. Si la velocidad intersticial sobrepasa una velocidad crítica, los asfaltenos depositados empiezan a moverse y desplazarse junto con el flujo, en ese momento, la tasa de erosión es igual a la tasa de depositación a condición de estado estable. El área disponible para flujo en esas condiciones corresponde a una fracción del área inicial; se dice entonces que después de algún tiempo no se deposita más asfalteno y la garganta del poro llegará al área mínima disponible al flujo a esas condiciones y que es definida como:

$$A_{min} = \lambda * A_{inicial} \quad (5.23)$$

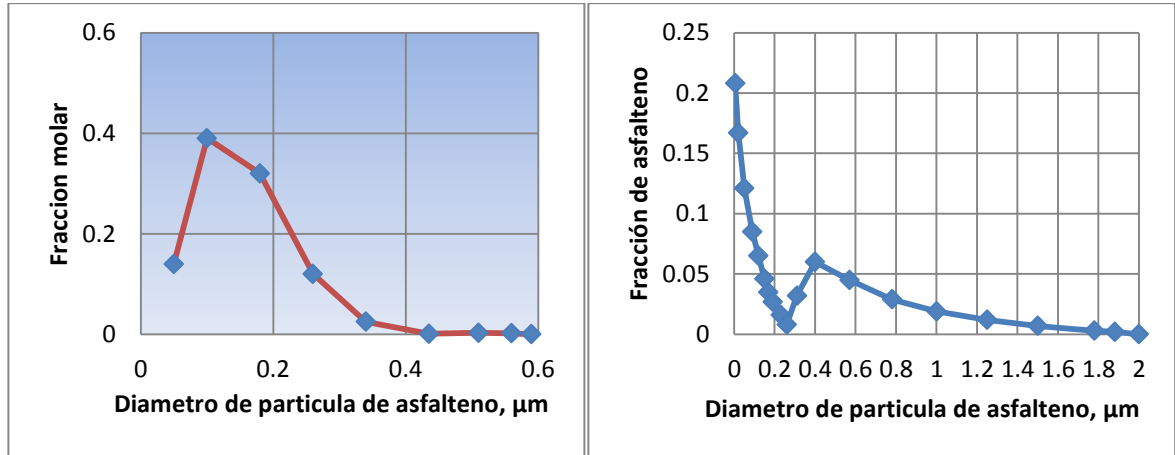
Donde λ es un parámetro ajustable que está entre 0 y 1 y es planteado por Leontaritis a falta de una teoría acerca de la erosión. Cuando el área neta disponible a flujo, Ecuación 5.15, es menor o igual al área mínima en un intervalo de tiempo, durante los siguientes intervalos de tiempo, el área será entonces el área mínima, esto con el fin de garantizar el estado estable supuesto por el modelo.

5.1.1 Determinación De La Fraccion De Partículas De Asfaltenos Atrapadas (Ftrap).

Para poder determinar la fracción de partículas atrapadas en la garganta de los poros, primero se estudió la distribución del tamaño de partículas de asfaltenos $f(\mathbf{x})$, donde \mathbf{X} representa el diámetro de la partícula de asfalteno. La distribución planteada por Leontaritis relaciona la fracción molar del asfalteno con el diámetro de la partícula e indica la cantidad de moles de asfaltenos que se tienen de acuerdo al tamaño de los mismos. En la figura 4 se observan dos distribuciones generadas por el software AsphWax de Leontaritis en las que se observa como a medida que el diámetro de las partículas aumentan, la fracción molar de las mismas es menor debido a que para tiempos cortos, las partículas de asfalteno se precipitan sin alcanzar la agregación entre ellas. Para tiempos mayores, éstas se agregan formando partículas con diámetros más grandes, pero

son muy pocas. La distribución del tamaño de partículas de asfalteno para diferentes intervalos de tiempo, se puede determinar en un laboratorio especializado y de manera estadística se puede determinar la fracción de partículas de asfalteno (f_{trap}) que son atrapadas por mol de fluido de yacimiento a una distancia r y un tiempo t .

Figura 8 Comportamiento de la función de distribución de partículas de asfaltenos $f(x)$ generadas por el AsphWax de Leontaritis.



Cuando se tienen datos experimentales de varias muestras, la función $f(x)$ se puede representar de la siguiente manera:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_d X} e^{-0.5 \left[\frac{\ln(x/d_H)}{S_d} \right]^2} \quad (5.24)$$

Donde, S_d es la desviación estándar de las muestras, d_H es el diámetro hidráulico que se puede obtener a partir de ecuación 5.3 y X es el diámetro de la partícula.

La fracción de asfaltenos (F_{trap}) que es atrapada en la garganta de los poros se determina resolviendo la integral de $f(x)$:

$$f_{trap} = \int_{d_{AP,cr}}^{\infty} f(d_{AP}) d(d_{AP}) \quad (5.25)$$

Donde $d_{AP,cr}$ es el diámetro crítico de la partícula de asfalteno y me representa el diámetro que debe tener la partícula para quedar atrapada en la garganta del poro y se determina con la ecuación 5.5 o 5.6.

Generalmente se busca que los modelos sean más prácticos y dependan menos de datos experimentales para operar de manera más eficaz. Cuando no se cuentan con ningún tipo de muestras, el siguiente método propuesto permite determinar el valor de la fracción de moles de asfalteno (f_{trap}) que quedan atapados en la garganta de los poros.

Al observar los estudios ^[43, 47] realizados y publicados por Leontaritis se puede observar como la función $f(x)$ tiene un comportamiento de J invertida (Figura 9), características de una ecuación logarítmica, la cual se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$f(x) = \psi - B * \ln(x) \quad (5.26)$$

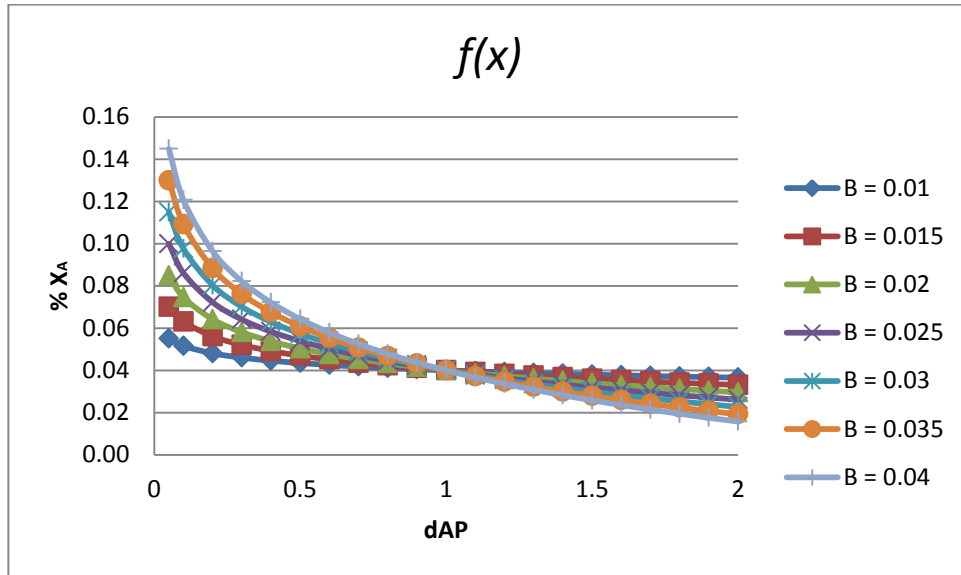
Donde X es el diámetro de la partícula de asfalteno. Al observar la figura 9, en la cual se graficó la función $f(x)$ para un rango de diámetros de partículas de 0.05 a 2 micrones, dejando el parámetro ψ constante y variando únicamente B , se puede concluir que ψ me indica la fracción de asfalteno precipitado cuando el diámetro de la partícula es 1.

El parámetro B en cambio, representa que tan homogénea o heterogénea puede ser esta distribución. Entre mayor sea el valor de B , mayor va a ser la distribución de partículas de diferentes diámetros que se encuentran precipitadas; cuando B es menor, se puede apreciar como la distribución tiende a estabilizarse y a tener una misma fracción de asfalteno precipitado para cada uno de los diámetros de partícula.

De la gráfica también se puede concluir que a medida que B se hace mayor, la probabilidad de encontrar partículas de gran tamaño disminuye. Se observa también que hay un diámetro de partícula mínimo ya que la gráfica nunca es cero en el eje de las accisas puesto que el logaritmo en este caso arrojaría un resultado erróneo; partiendo de esta última premisa se puede entonces suponer un diámetro mínimo de partícula igual a 0.005 micrones, que sería el representativo para las primeras partículas de asfaltenos floculadas donde la fracción máxima de asfalteno sería la relación entre el peso molecular del asfalteno y el peso molecular de toda la mezcla:

$$X_{max} = \frac{Mw_A}{Mw_{mezcla}} \quad (5.27)$$

Figura 9. Comportamiento de la función $f(x)$ para un rango de valores de diámetro de partícula entre 0.05 y 2 micrones. ψ es igual a 0.04 y B varía entre 0.01 y 0.04.



Mediante espectrometría de barrido se puede determinar la fracción de asfalteno precipitado con diámetro de partícula igual a 1 micrón o el parámetro ψ de la ecuación 5.26. Idealmente se espera contar con un dato experimental de ψ . Autores como Nielsen^[48] o Leontaritis^[44] coinciden en los resultados de sus investigaciones en que la fracción de asfalteno precipitado aproximado es de 0.03 cuando se tiene un diámetro medio de partícula de 1 micrón. La ecuación 5.26 queda así:

$$\begin{aligned} 0.03 &= \psi - B * \ln(1) \\ \psi &= 0.03 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Con este valor, y tomando como referencia el diámetro mínimo de partícula de 0.005 micrones se puede calcular B despejando de la ecuación 5.26 donde $f(x)$ representa entonces la fracción máxima de asfalteno, X_{max} , precipitado (Ecuación 5.26).

$$B = -\frac{(0.03 - X_{max})}{5.3} \quad (5.29)$$

La tendencia de la precipitación con relación al diámetro de partícula que se muestra en la figura 9 indica que para partículas de diámetros grandes no hay

precipitación, esto indica, que dependiendo del tipo de crudo, se puede encontrar un diámetro máximo de partículas precipitadas. Con ψ y B se determina el valor del diámetro de partícula máximo que se halla entre los asfaltenos depositados.

$$d_{APmax} = e^{(\psi/\delta)} \quad (5.30)$$

Utilizando las ecuaciones desde la 5.27 a 5.30 se determinan los parámetros necesarios para calcular la fracción de asfaltenos que se depositan ***f_{trap}***:

$$f_{trap} = \int_{d_{AP,cr}}^{d_{APmax}} f(x) dx$$

Donde x es el diámetro de la partícula de asfalto. Resolviendo la ecuación anterior, usando los parámetros anteriormente mencionados, se obtiene que:

$$f_{trap} = [d_{APmax}(\psi - B \ln(d_{APmax}) - 1)] - [d_{AP,cr}(\psi - B \ln(d_{AP,cr}) - 1)] \quad (5.31)$$

Que como se observa, está evaluado entre el diámetro de partícula crítico y el diámetro de partícula máximo.

6. DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DE SMAP

6.1 ACERCA DEL PROGRAMA

El desarrollo del programa fue escrito en Microsoft Visual Basic .Net, lenguaje de programación perteneciente a Microsoft Visual Studio 2012 (VS2012). Este proporciona las últimas herramientas que permiten construir programas con suficiente calidad, eficiencia y profesionalismo capaz de competir con muchos programas o paquetes comerciales. El programa es diseñado en ambiente Windows y tiene como características el desarrollo completo e íntegro en el estilo Modern UI de Windows 8, además soporte para antiguas versiones de Windows al estilo clásico. El programa está diseñado de forma amigable y permite al usuario manejarlo sin necesidad de manipular mucha entrada de datos.

Se está trabajando en el manejo del control DataGridView 4.5 (Microsoft Corporation) para un manejo más profesional y eficiente del programa. Esto permite una selección más estética y ordenada de los grupos y mejora no solamente el código de programación, sino la ejecución del programa. La salida de los datos que genere el programa se hará también utilizando ésta malla.

DataGridView 4.5 es un controlador que se encuentra dentro del paquete de Microsoft Visual Studio 2012 que consta de una malla estructurada. Este controlador le permite al usuario buscar, editar, añadir, y borrar datos presentados en forma tabular, usando la última tecnología de enlace de datos incluidos en el Visual Studio entre los que se menciona Dataset 4.5 (bases de datos orientadas a objetos) mediante la cual se puede enlazar a una base de datos como Oracle, Microsoft Access, SQL server y ODBC.

Se está implementando el diseño de gráficos mediante el uso de Chart Director de .Net, el cual contiene WebChartViewer que es un control gráfico de ASP.NET para visualización de gráficos, ofreciendo imagen de mapa de soporte (para información sobre herramientas y otros eventos de ratón). Ésto implica, mejoramiento en la velocidad de ejecución, toda vez que el programa mismo graficará datos y permitirá una futura interacción usuario-gráfico en caso en que se desee leer información de la gráfica. Este componente permite crear todo tipo de gráficos de datos en dos o tres dimensiones en una forma eficiente y sencilla.

6.2 INFORMACION GENERAL

Software para el Modelamiento de asfaltenos y Parafinas, “SMAP”, es un programa de computador que modela de una manera eficiente el comportamiento de sólidos como asfaltenos y parafinas, recopilando los modelos más robustos, con mayor eficiencia y aplicabilidad que hay en la actualidad. Es importante resaltar que este programa no solo maneja modelos de precipitación de asfaltenos, temperaturas de aparición de ceras, cálculos bifásicos y trifásicos, también emplea un modelo de depositación de daño causado por los modelos anteriores donde se puede visualizar de manera gráfica el comportamiento del daño de formación con respecto al tiempo.

“SMAP”, caracteriza (fracciona y determina propiedades) el componente pesado (Cn+), agrupa componentes puros y pseudocomponentes, genera diagramas de fases (P-T, WDE, ADE, APE) y modela la precipitación de asfaltenos y parafinas para una muestra de fluido con una composición conocida a una presión y temperatura dada.

6.3 EJECUCION DEL PROGRAMA

6.3.1 Iniciando “SMAP”.

Al ejecutarse el programa se despliega la pantalla de presentación Figura 10, donde el usuario puede conocer la aplicación del programa.

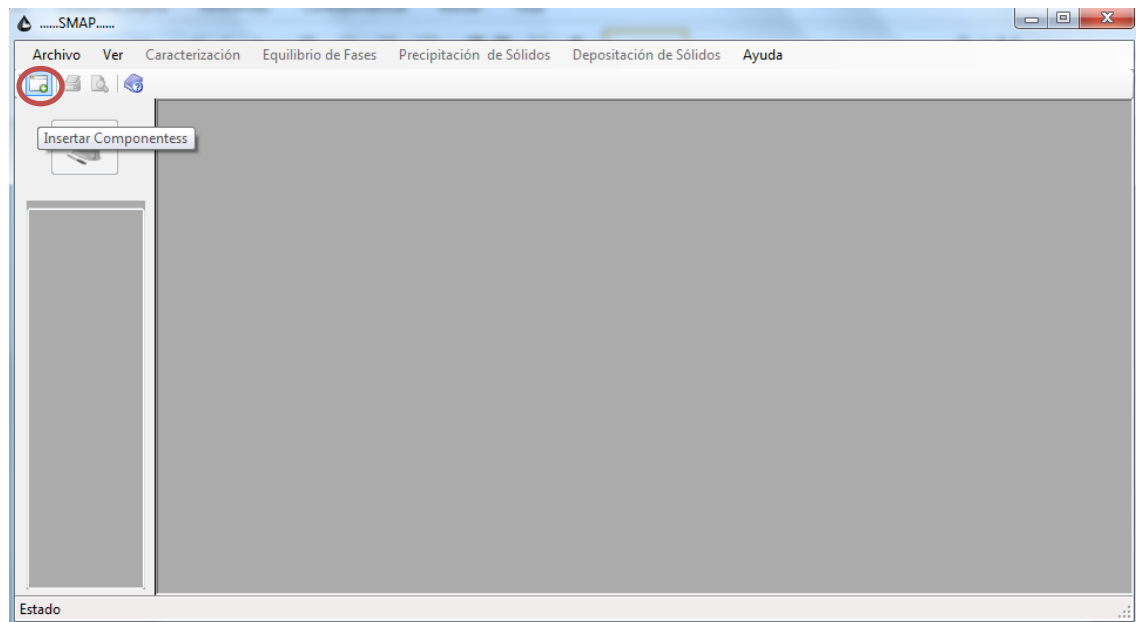
Figura 10. *Presentación de SMAP.*



6.3.2 Definición De Los Componentes.

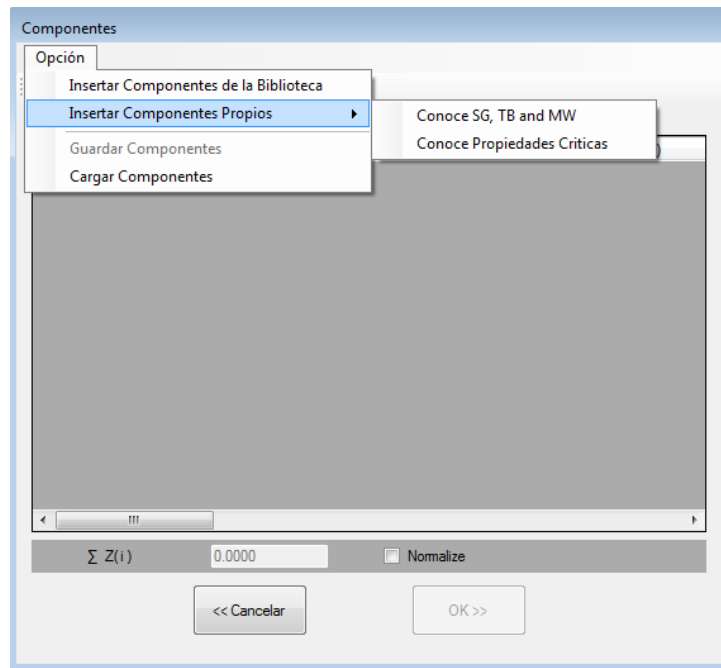
Antes de empezar a realizar cualquier tipo de cálculos es necesario definir componentes para la mezcla de hidrocarburos que se desea trabajar (excepto cuando se va a realizar únicamente un fraccionamiento). Para esto hay que ir a la opción Archivo, Insertar Componentes o haciendo click en el icono de insertar componentes como se ve en la Figura 11

Figura 11. *Ventana principal.*



Aparecerá un formulario llamado “Componentes”, en el cual se puede ingresar, cargar, guardar o eliminar componentes de la mezcla de hidrocarburos. Este a su vez cuenta con varias opciones como se muestra en la siguiente figura.

Figura 12. Ventana de definición de componentes.



Este menú “Opción” contiene opciones que se relacionan a continuación:

Insertar componentes de la Biblioteca: Al seleccionar esta opción se mostrara el formulario “Biblioteca de Componentes”, en donde se pueden insertar los componentes.

Insertar componentes propios: Esta opción contiene un submenú que permite insertar componentes personalizados de dos formas si se conocen las siguientes propiedades:

SG, Tb y MW: En las fracciones pesadas de hidrocarburos, las propiedades medidas son gravedad específica (SG), punto de ebullición normal (Tb) y peso molecular (MW).

Propiedades Críticas: Si se tiene un componente con propiedades críticas conocidas, también se puede insertar seleccionando esta opción.

6.3.2.1 Caracterización.

Una vez ingresado los componentes de la librería, se habilita la opción de “Caracterización” del formulario principal que permite caracterizar la fracción pesada Cn+ (el componente más pesado), realizar agrupamiento de componentes puros y si fuere necesario también se puede agrupar y fraccionar simultáneamente.

Al dar Click en “Caracterización” se despliega un menú que incluye “*Dividir Fracción Plus*”, “*Agrupar componentes*” y “*Dividir y Agrupar*”

6.3.2.2 Dividir Fracción Plus.

Aparecerá un formulario con el nombre de “Fraccionamiento”, el cual inicialmente permite seleccionar el tipo de Método de distribución (Gamma, Exponencial).

Nombre: Se debe entrar el nombre del componente (fracción pesada- Cn+) a fraccionar.

Mw+: Se debe entrar peso molecular del componente (fracción pesada- Cn+) a fraccionar.

SG+: Se debe entrar la gravedad específica del componente (fracción pesada- Cn+) a fraccionar.

Z+: Se debe entrar la composición en fracción del componente (fracción pesada- Cn+) a fraccionar.

1er SCN en la Fracción Plus: Se debe entrar el número de carbono del pseudocomponente más liviano presente en la fracción pesada. (Por ejemplo entrar “6” para caracterizar una fracción C6+).

No de Pseudocomponentes: Se debe entrar el número de pseudocomponentes en que se desea fraccionar la fracción Pesada.

Figura 13. Ventanas de fraccionamiento. a) Gamma y b) Exponencial.

The figure shows two side-by-side software windows titled "Fraccionamiento".

Window a) Gamma: The "Método de distribución" dropdown is set to "Gamma". The "Caracterización de la Fracción C+" section includes fields for "Nombre:", "Mw+", "SG+", "Z+", "1er SCN en la Fracción Plus", "No de Pseudocomponentes", "Mw del SCN más pesado" (with a value of 2000), "Parámetro Alfa" (a dropdown menu), and "Parámetro Eta (Minimo MW en Distribución):" (a dropdown menu). Buttons at the bottom are "<< Cancelar" and "Dividir".

Window b) Exponencial: The "Método de distribución" dropdown is set to "Exponencial". It shares the same "Caracterización de la Fracción C+" section as window a). Additionally, it has a field for "Intervalo de Mw" (with a value of 14.026) and a field for "C (Parámetro estructura molecular)" (with a value of -1.55). Buttons at the bottom are "<< Cancelar" and "Dividir".

Mw del SCN más Pesado: Se debe entrar el peso molecular del pseudocomponente más pesado de los pseudocomponentes.

Parámetro Alfa: especifica la forma de la distribución de la composición en la mezcla. Se puede introducir cualquier valor entre 1 y 2 o elegir la opción "Determined Internally" en la cual el parámetro Alfa será igual a uno (1), que es para el caso de una función continua exponencial.

Parámetro Eta: Especifica el mínimo peso molecular en la distribución Gamma, se puede introducir cualquier valor o elegir la opción "determinar internamente" en la cual el parámetro Etha será igual al peso molecular del Pseudocomponente más liviano presente en la fracción pesada Cn+.

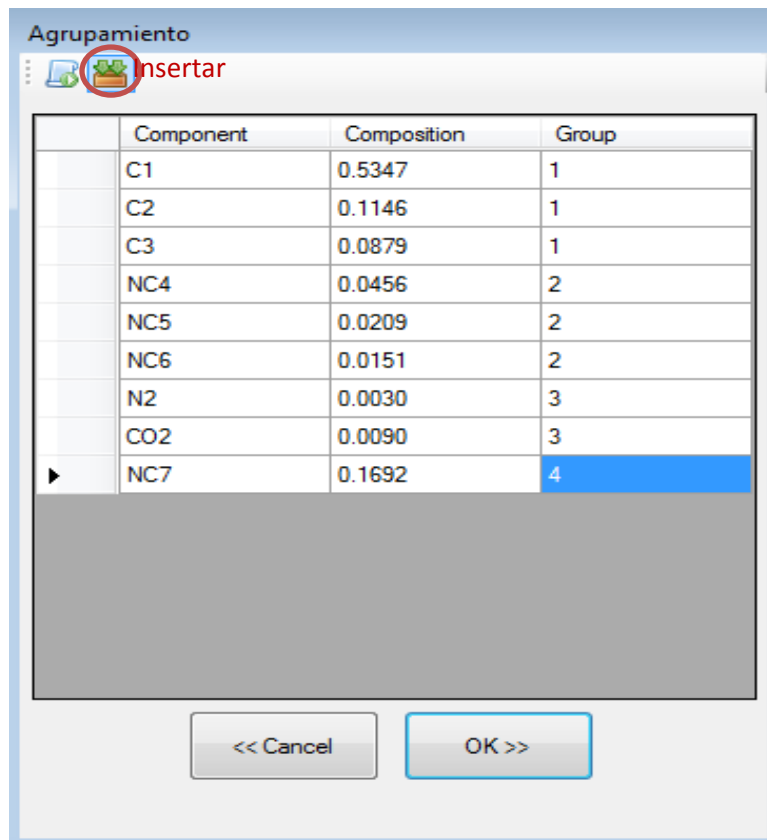
Intervalo de Mw: este valor esta por defecto e indica que es una función exponencial (1) que aumenta su Mw de acuerdo a este intervalo.

C: es un parámetro de estructura molecular implementado en la distribución exponencial. Su valor estándar -1.55.

6.3.2.3 Agrupar Componentes.

Esta opción permite agrupar componentes puros en pseudocomponentes. Al hacer click en esta opción se muestra el formulario “Agrupamiento” en donde en la primera columna se presentan los componentes seleccionados para dicho agrupamiento. En la segunda columna se deberá establecer la composición (Z_i) para cada componente, en caso de que no se hubiere introducido anteriormente. En la tercera y última columna se especifica el esquema de agrupamiento. En esta columna se debe establecer para cada componente (mediante números enteros consecutivos) el grupo al que pertenecerá al momento de agruparlo. (Ver ejemplo en la figura 14). Al dar Click en Ok y ejecutar el agrupamiento se habilitara la opción “Insertar” para añadir la nueva composición agrupada al formulario “Componentes” como se ve en la figura 14 y permite escoger si esta aparecerá como Grupo1,2,3... o se le puede dar nuevos nombres de agrupamiento como C1-C3, C4-C6...para visualizarse mejor.

Figura 14. Agrupamiento.



The screenshot shows a dialog box titled "Agrupamiento" with a toolbar containing an "Insertar" button circled in red. Below the toolbar is a table with the following data:

	Component	Composition	Group
	C1	0.5347	1
	C2	0.1146	1
	C3	0.0879	1
	NC4	0.0456	2
	NC5	0.0209	2
	NC6	0.0151	2
	N2	0.0030	3
	CO2	0.0090	3
▶	NC7	0.1692	4

At the bottom of the dialog are two buttons: "<< Cancel" and "OK >>".

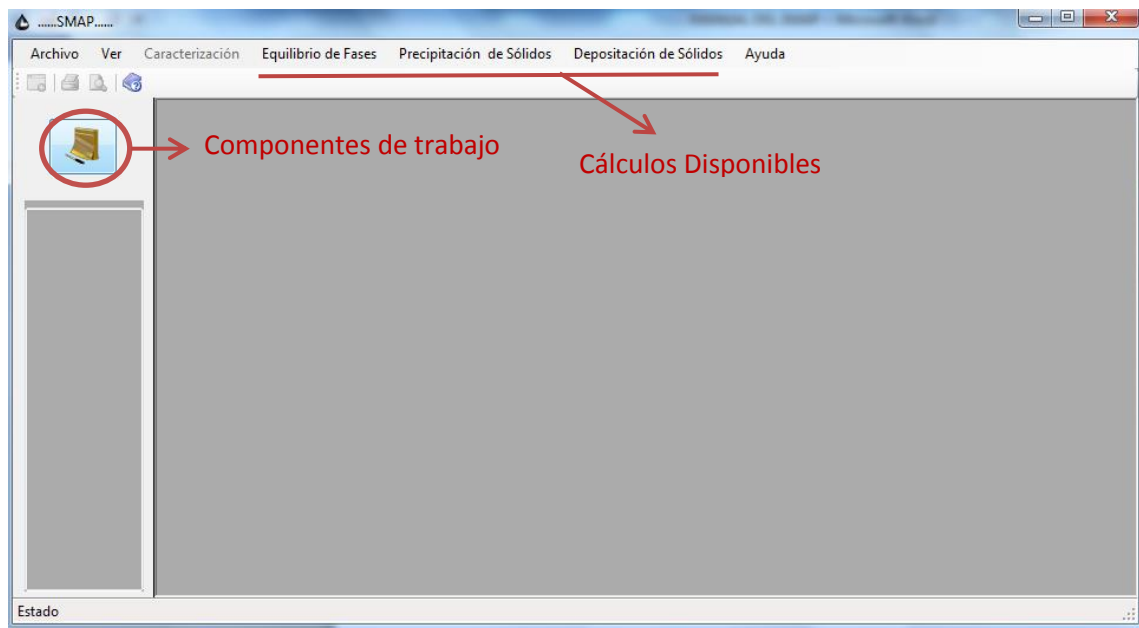
6.3.2.4 Dividir y Agrupar.

Esta opción permite realizar simultáneamente un agrupamiento y un fraccionamiento.

Culminada la definición de los componentes se pueden guardar mediante la opción “Guardar Componentes” o en el icono “Guardar” para futuros trabajos y no volver a ingresarlos manualmente ya que ésto puede ser algo tedioso. Una vez guardada la composición se procede a darle Ok en el formulario “Componentes” este va a mantener oculto este formulario en una pestaña como se muestra en la figura 15 con todos los componentes definidos. Al darle Click nuevamente en la pestaña este formulario re aparecerá para verificar nuevamente los componentes.

Al ocultarse este formulario se habilitaran todos los cálculos que se pueden realizar con el “SMAP” como se observa en la siguiente figura.

Figura 15. Componentes ocultos en ventana principal.



6.3.3 Equilibrio De Fases (Líquido –Vapor).

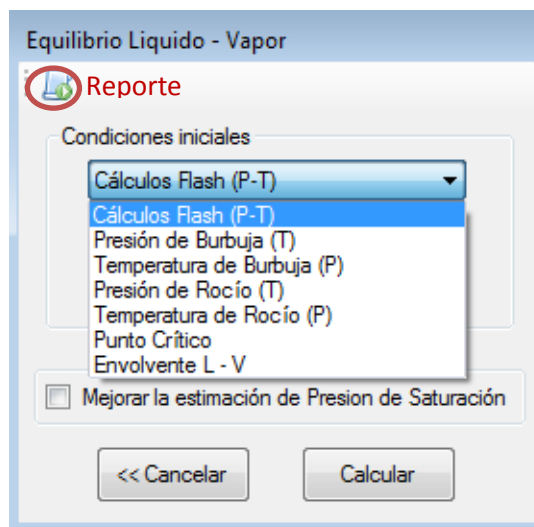
Cálculos como el número de fases y las propiedades de cada una, presiones de saturación, temperatura de rocío, punto crítico y construcción de diagramas de fases para un sistema a una presión, temperatura y composición dada son

desarrollados mediante varios tipos de cálculos flash modelados con la ecuación de estado de Peng-Robinson modificada.

Mediante esta opción aparecerá un formulario llamado “Equilibrio líquido-vapor”, en el cual se puede realizar;

- Cálculos flash líquido-vapor.
- Presión y temperatura de Burbuja.
- Presión y temperatura de rocío.
- Puntos crítico
- Gráfico de envolvente líquido -vapor.

Figura 16. *Equilibrio Líquido-Vapor.*

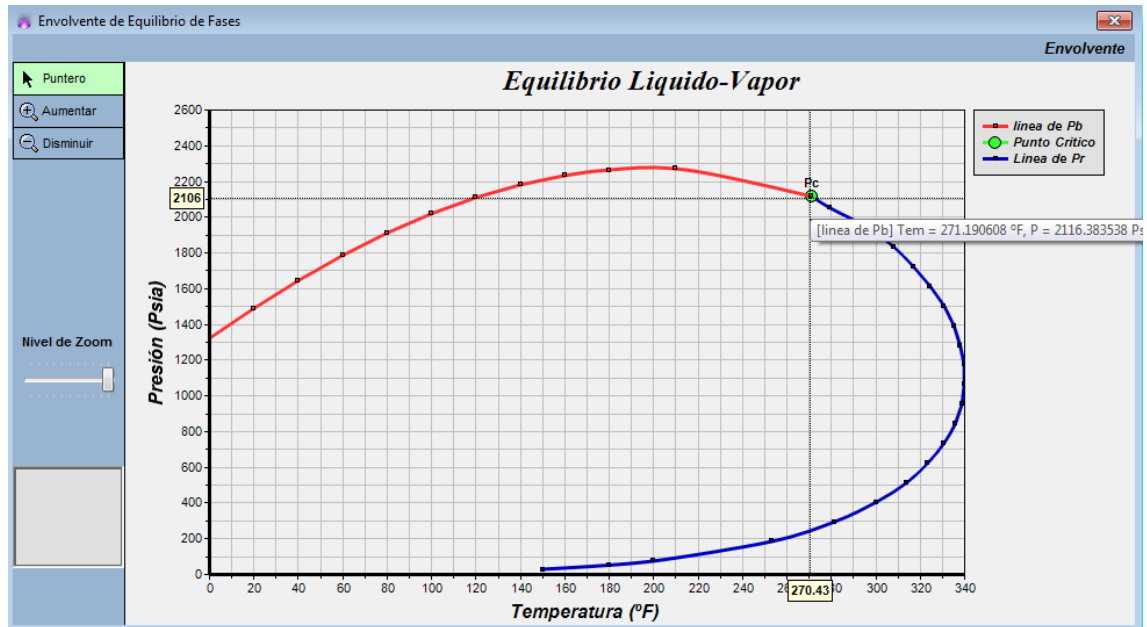


Cálculos Flash (P-T):Mediante esta opción al ingresar una presión (psia) y temperatura (°F), se obtiene un reporte como se ve en la figura 16 sobre el número de fases presentes, composición y propiedades de cada una de las fases.

Para el resto de cálculos dependiendo de la opción que se desea hallar. Se ingresa la presión si se desea hallar temperatura (burbuja/rocío), o se ingresa temperatura si se desea hallar la presión (burbuja/rocío).

Envolvente L-V: esta opción permite obtener un gráfico de presión versus temperatura y una envolvente de fases como se muestra la siguiente figura:

Figura 17. Envolvente realizada por SMAP.



La interfaz de la gráfica permite tener una interacción entre el usuario y el programa, logrando hacer zoom en cualquier parte de ésta, también se puede visualizar mejor los datos al mover el mouse y ubicarlo en algún punto para saber información respecto a este.

Regresión de la presión de saturación: "SMAP" permite realizar una regresión antes y después de cada cálculo. Ésta se hace con el fin de ajustar las predicciones del software a un dato real de presión de saturación.

En la figura 18 se muestra la ventana desplegable si se desea realizar dicha regresión y basta solo con ingresar una presión de saturación (de los datos PVT) con su respectiva temperatura.

6.3.4 Precipitación De Asfaltenos.

Para realizar cálculos mediante los modelos de precipitación de asfaltenos, el "SMAP" permite desplegar inicialmente una ventana donde se puede escoger el tipo de modelo a trabajar. Según las necesidades del usuario se presentan dos modelos:

El primero es el modelo de sólidos o también llamado de ecuación de estado, el cual es el más robusto y se obtienen mejores resultados pero necesita de algunos parámetros experimentales para su ajuste.

Figura 18. Regresión para ajuste de presión de saturación.

Equilibrio Líquido - Vapor

Condiciones iniciales

Presión de Burbuja (T)

Temperatura 200 °F

Mejorar la estimación de Presión de Saturación

Presión de saturación (Psia) 2280

Temperatura (°F) 200

Empezar Regresión θ 0.98

<< Cancelar Calcular

Pb de datos PVT

El segundo modelo es el de solución polimérica, que es más simple e impreciso. Este se puede usar cuando no se cuentan muchos datos para su modelamiento más que la composición de la mezcla.

Un tercer modelo basado en los modelos de ecuación de estado es desarrollado por “SMAP” y trabaja específicamente con yacimientos de alto contenido de CO₂ o simplemente en procesos de recuperación terciaria mediante inyección de CO₂, mediante este modelo se predice la precipitación de asfaltenos con el cambio de composición inicial debido al CO₂.

6.3.4.1 Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.

Para utilizar este modelo, “SMAP” permite al usuario el ingreso ordenado de datos requeridos por el programa, como se puede observar en la figura19 consta de cinco secciones importantes que se deben realizar paso a paso. Tenga en cuenta que según lo descrito para el modelo desarrollado anteriormente, se necesita tener la mezcla debidamente caracterizada hasta valores de C31+.

Figura 19. Precipitación de Sólidos.

Paso 1: en esta sección se debe entrar la cantidad de asfaltenos presentes en la mezcla, ya sea de datos SARA o de pruebas estáticas de precipitación. Se ingresa el valor en porcentaje en peso (%wt). Este dividirá la mezcla en dos nuevos componentes CnA+ y CnB+.

Paso 2: para que el modelo sea más exacto, y si se cuenta con los datos de una presión de burbuja a una temperatura dada, se realiza la regresión para ajustar valores. De lo contrario simplemente se selecciona y se pasa al siguiente paso.

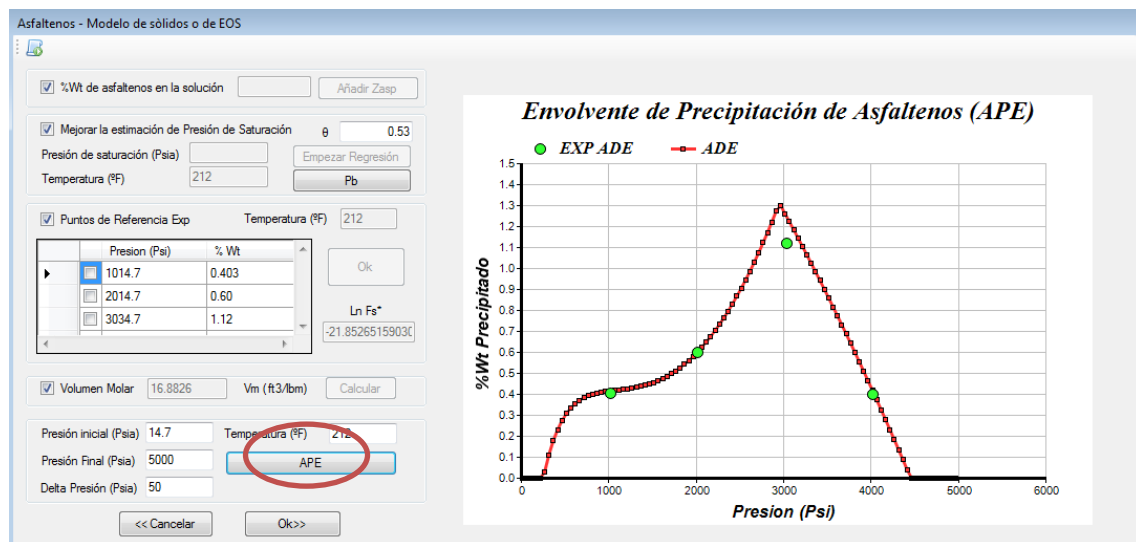
Paso 3: Ingresar valores experimentales de cantidad de precipitados (wt%) con su respectiva presión en las celdas, se pueden añadir los valores que se deseen. Ésto se hace con el fin de validar y ajustar el modelo, pero solo se seleccionará un solo valor para poder hallar la fugacidad del sólido de referencia.

Paso 4: en esta sección se puede hallar el volumen molar de la fase sólida (Asfalteno) o se puede ingresar manualmente. El ingreso manual se hace para

modificar la gráfica y ajustar mejor los datos predichos a los reales. El volumen molar se ingresa en $ft^3/lbmol$.

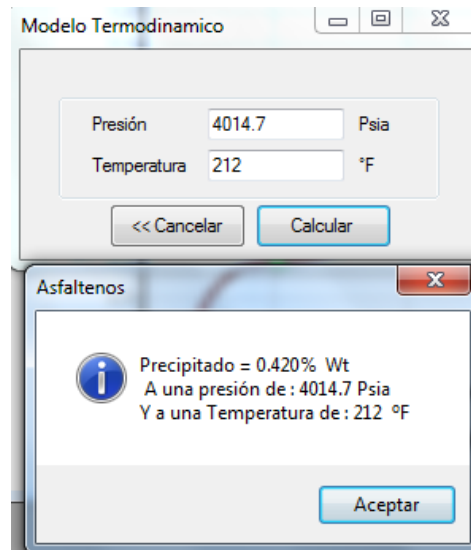
Paso 5: para validar el modelo y permitir conocer qué tan ajustado están las predicciones respecto a los datos experimentales entrados en el paso 3, es necesaria la construcción del APE (Envolvente de Precipitación de Asfaltenos). “SMAP” permite construir esta envolvente de una manera muy rápida a un costado del formulario (ver figura 20), esto se hace para poder modificar algunas variables dentro del formulario como volumen molar, presión y cantidad de precipitado de referencia, coeficientes de interacción binaria y hasta el punto de burbuja. El programa también permite escoger el rango de presiones con el cual se va a construir el APE y variar la temperatura.

Figura 20. Envlovente de precipitación de asfaltenos.



Una vez ajustado el modelo, y si el comportamiento del APE coincide con los datos experimentales con que se cuentan, se puede hallar la cantidad de precipitado a cualquier otra presión y temperatura, dando Click en “OK” como se observa en la figura 21, se desplegará una ventana como la que se muestra a continuación y se ingresan los datos.

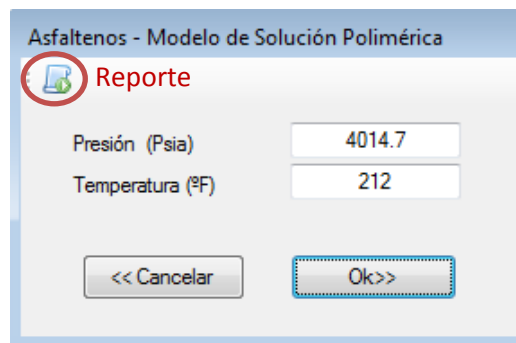
Figura 21. Predicción de la precipitación de asfalteno.



6.3.4.2 Modelo De Solución Polimérica.

El segundo modelo es muy sencillo y no requiere de más información que haber definido la composición. Se desplegará un formulario con el nombre del modelo "Asfaltenos-Modelo de Solución Polimérica" y en éste se ingresan valores de presión y temperatura. Al dar Click en el reporte se obtienen los resultados del modelo.

Figura 22. Modelo de solución polimérica



6.3.5 Precipitación De Parafinas.

En el modelamiento de ceras, básicamente existen dos tipos de modelos: el modelo de solución sólida y el modelo de fase multisólida. Al dar Click en la opción

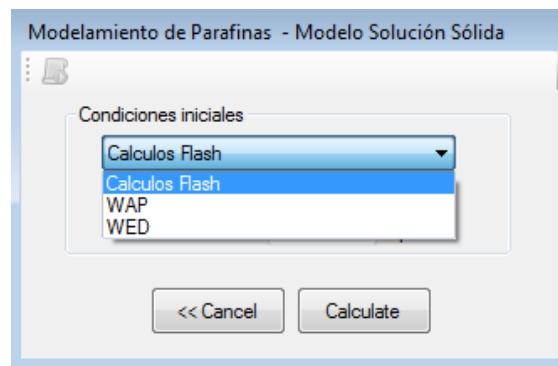
de “Precipitación de Parafinas” aparecerá un formulario de selección del modelo, “SMAP” cuenta con ambos modelos incorporados y en éste formulario se selecciona el que se va a trabajar.

6.3.5.1 Modelo de Solución Sólida.

El primero modelo “Modelo de solución sólida” es el más completo ya que realiza cálculos flash trifásico (equilibrio líquido-vapor-sólido), halla la temperatura de aparición de parafinas (WAP) y realiza gráficos de la envolvente de depositación de ceras (WED).

Al dar Click aparecerá un formulario como se muestra a continuación:

Figura 23. Modelo de solución sólida.

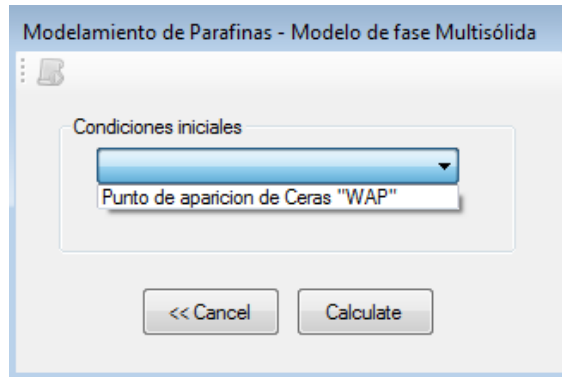


6.3.5.1 Modelo de Fase Multisólida.

Este modelo es más preciso al momento de calcular la temperatura de aparición de ceras (WAP), pero no cuenta con cálculos flash donde se pueda ver que tanta cantidad de ceras hay presentes, ni se puede realizar una envolvente de depositación de ceras.

Al seleccionarse este modelo aparecerá un formulario como se muestra a continuación:

Figura 24. Modelo de fase multisólida.



6.3.6 Depositación De Sólidos.

Se desarrolló un programa para ver el comportamiento de la deposición de asfaltenos, causada por la floculación y precipitación de asfaltenos. Por ello antes de ir al modelo es necesario seleccionar un modelo de precipitación de asfaltenos de los ya vistos. Ya que el modelo de mejor ajuste y mayor aplicabilidad es el modelo de sólidos, este se selecciona y se realiza el paso a paso como ya se vio anteriormente.

Una vez culminado el modelo de precipitación aparecerá una ventana como se ve en la figura 25.

En el costado izquierdo del formulario se entran los datos de la formación, del pozo y del fluido.

-En la sección de *Información adicional requerida* se relacionan los siguientes parámetros;

Parámetro alfa: es un parámetro que depende el historial del pozo pero cuando no se tiene este se supone como $1/3 \approx 0.3333$

Eficiencia de taponamiento: de igual manera depende del historial del pozo para ajustar el modelo, entre mayor eficiencia se tenga mayor será el daño.

Pwf real: este parámetro permite ajustar el modelo a un valor de presión de fondo fluyente que se tenga experimentalmente a un tiempo determinado, con la finalidad de ajustar el punto máximo de daño donde afecta la erosión.

Figura 25. Modelo de depositación de sólidos.

Modelo de depositación de Asfatenos - Modelo de sólidos o EOS

Presión y Temperatura

Presión de Yacimiento (Psia) 6000

Pwf (Psia) 3510

Temperatura de Yacimiento (°F) 212

Información Adicional Requerida

Parametro alfa (α): 0.3333

Eficiencia de taponamiento (β): 0.1

Pwf real (Psia) 1500

Radio

Radio de drene (ft) 30

Radio del Pozo (ft) 0.29

Numero de radios "Rw -Raf" 18

Caudal

Q (Bbl/Día) 2500

Propiedades de Fluido y Yacimiento

Espesor neto (ft) 12

Viscosidad (cp) 1

Permeabilidad (mD) 130

Porosidad 0.29

Diametro de grano

Diametro de grano (μm)

Limo

F trap

Dma (μm) 0.005

Dxa (μm) 0.03

Tiempo

t (Hrs)
24
48
72
120

Calcular

-En la sección de *diámetro de grano*, si se conoce el valor, se introduce éste, pero de no ser así, se puede seleccionar un tipo de formación ya que este dato es más fácil de obtener. Si no se cuenta con esta información "SMAP" tiene incorporadas correlaciones que permiten continuar con los cálculos.

-En la sección de *ftrap* se adicionan datos experimentales si se conocen, los cuales son propuestos en la teoría del modelo visto anteriormente, de lo contrario se dejan los que están por defecto.

-En la sección de tiempo se añaden de forma ordenada los tiempos a los cuales se desean ver los perfiles de presión, porosidad y permeabilidad.

7. VALIDACIÓN DEL PROGRAMA “SMAP”

7.1 CARACTERIZACIÓN

Para poder realizar la validación a la caracterización del software es necesario compararla con un programa convencional que ofrezca mucha confiabilidad en sus datos, además, que use los mismos modelos para caracterizar descritos en este trabajo, por estos motivos el CMG-WinProp es el indicado para validar los datos.

El aceite utilizado para realizar la comparación en los datos es obtenido de Burke et al^[23].

Tabla 2. Composición del aceite 1.

Componente	Zi	MW
N2	0.57	28.013
CO2	2.46	44.01
C1	36.37	16.043
C2	3.47	30.07
C3	4.05	44.097
i-C4	0.59	58.124
n-C4	1.34	58.124
i-C5	0.74	72.151
n-C5	0.83	72.151
C6	1.62	86
C7+	47.96	329

Datos PVT	
Mw C7+ (lb/lbmol)	329
SG C7+	0.9594
Mw oil (lb/lbmol)	171.4

A continuación se presenta el resultado final de la caracterización de ambos programas.

Figura 26. Reporte de las propiedades de caracterización del SMAP

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES								
Pseudocom	Zi	MW (lb-mol)	SG	TB (°R)	TC (°R)	PC (psi)	VC (ft ³ /Lb)	w
CO2	0.02460	44.010	0.82	350.41	547.56	1069.87	0.0342	0.225
N2	0.00570	28.013	0.81	139.22	227.16	492.31	0.0512	0.040
C1	0.36370	16.043	0.30	200.97	343.08	667.20	0.0988	0.008
C2	0.03470	30.070	0.36	332.17	549.72	708.34	0.0788	0.098
C3	0.04050	44.097	0.51	415.97	665.64	615.76	0.0737	0.152
IC4	0.00590	58.124	0.56	470.45	734.58	529.05	0.0725	0.176
NC4	0.01340	58.124	0.58	490.75	765.36	551.10	0.0703	0.193
IC5	0.00740	72.151	0.63	541.79	828.72	490.84	0.0679	0.227
NC5	0.00830	72.151	0.63	556.59	845.28	489.38	0.0675	0.251
FC6	0.01620	86.000	0.69	607.00	913.50	477.03	0.0641	0.275
C7-C15	0.19593	155.663	0.84	834.63	1198.93	397.34	0.0004	0.390
C16-C25	0.12540	284.542	0.92	1111.32	1470.59	261.28	0.0002	0.653
C26-C30	0.04005	390.100	0.96	1262.13	1612.62	219.09	0.0001	0.810
C31+	0.11822	663.745	1.03	1498.32	1839.06	180.77	0.0000	1.054

Figura 27. Reporte de las propiedades de caracterización del CMG

	C07-C15	C16-C25	C26-C30	C31+
Identifier	HC-10	HC-10	HC-10	HC-10
Sg	0.82764	0.91395	0.95979	1.04413
Tb, deg K	466.489	628.178	727.525	936.642
PC, atm	25.9018	16.0051	12.0780	6.8086
vc, m ³ /kmol	0.52122	0.92776	1.24851	2.19791
Tc, deg K	652.577	809.880	899.708	1075.737
Zc	0.252109	0.223431	0.204247	0.169523
Acentric Factor	0.45166	0.78905	1.01474	1.42326
Molecular weight	147.272	279.231	389.527	665.624
Omega A	0.4572355	0.4572355	0.4572355	0.4572355
Omega B	0.0777961	0.0777961	0.0777961	0.0777961
vc for viscosity	0.52122	0.92776	1.24851	2.19791
Parachor	416.5736	718.9826	912.9640	1163.8438
Rackett Const, Zra	0.265039	0.250012	0.239198	0.207435
Vol shift/b	-0.0062893	0.1066293	0.1840474	0.3897403
Vol shift, m ³ /kmol	-0.0010116	0.0344451	0.0875233	0.3931102
EOS bc, m ³ /kmol	0.16084	0.32304	0.47555	1.00865
EOS Cappa Term	1.01616	1.45722	1.73467	2.20821
H-ideal parameter A	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H-ideal parameter B	-6.191E-02	-4.604E-02	-3.761E-02	-2.210E-02
H-ideal parameter C	4.260E-04	4.055E-04	3.947E-04	3.747E-04
H-ideal parameter D	-6.676E-08	-6.215E-08	-5.970E-08	-5.519E-08
H-ideal parameter E	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
H-ideal parameter F	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Primary Composition	0.196589	0.125513	0.040005	0.117493

De los anteriores resultados se concluye que las caracterizaciones realizadas por el “SMAP” son muy similares a las reportadas por el CMG ya que ambos usan funciones de distribución gamma o exponencial y parten de las mismas bases. Según lo observado algunos resultados de propiedades críticas pueden variar significativamente pero esto es debido a las diversas correlaciones que se manejan.

7.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR:

Se realizaron varios cálculos a distintos aceites que se presentan a continuación, se observa la gráfica de cálculos bifásicos (Presión vs Temperatura) para cada prueba, al final se comparan con las presentadas por un software comercial y muy confiable como el CMG – WnProp.

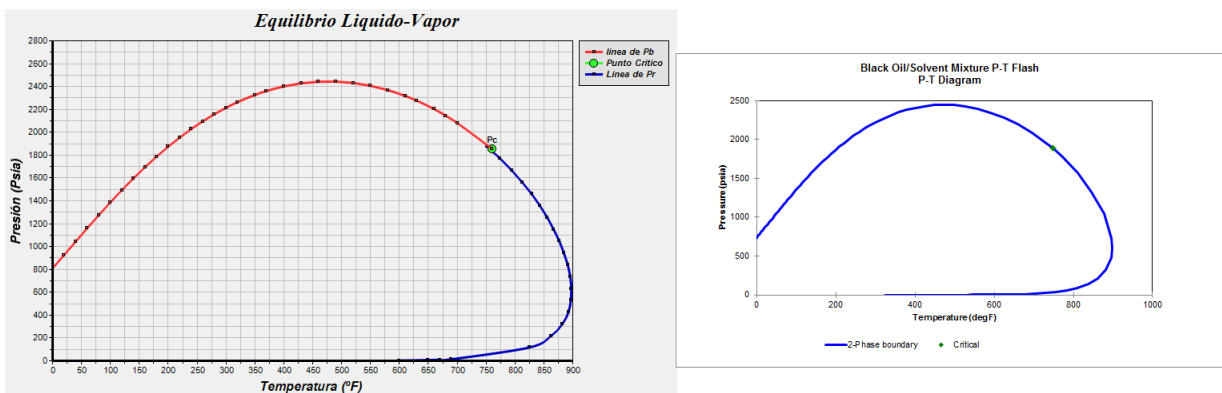
- **Aceite 2** (Long Nghiem et al^[31])

Tabla 3. Composición del aceite 2

Componente	Zi %	Componente	Zi %
N2	0.22	C12	12.5544
CO2	2.55	C18	7.3119
C1	33.24	C25	3.1731
C2	6.78	C40	3.0122
C3	6.43		

i-C4	1.62		
n-C4	4.12		
i-C5	1.89		
n-C5	2.41		
C6	4.53		
C8	10.0484		

Figura 28. Gráficas generadas por SMAP y CMG respectivamente (aceite 2).



En la gráfica anterior se obtiene una aproximación inicial de la envolvente sin datos PVT, pero si se dispone de datos como una presión de saturación a una temperatura dada, mediante la regresión es posible ajustar los valores y hacer que coincidan con los experimentales. El SMAP inicialmente genera mejores predicciones sin necesidad de realizar el ajuste, debido a lo explicado en capítulo de equilibrio líquido-vapor.

Experimentalmente se tiene un valor de presión de saturación de 1890 psia a una temperatura de 200 °F, donde se presentan los siguientes cálculos de presión de saturación.

Tabla 4. Presión de saturación sin regresión a 200°F

Pb(psia) a 200°F	Pb a 200°F		% error	
	SMAP	CMG	SMAP	CMG
1890	1873.231	2294.197	0.84	21.38

Al realizar la regresión con base en el dato experimental de 1870 psia a 200 °F los nuevos valores de presión de saturación son:

Tabla 5. Presión de saturación con regresión a 200°F

Pb(psia) a 200°F	Pb a 200°F		% error	
	SMAP	CMG	SMAP	CMG
1890	1890.190	1890.184	0.01	0.009

Posteriormente para verificar el resultado del reporte y hacer una comparación entre ambos programas se presentan los cálculos flash para una presión de 3014.7 y una temperatura de 256 °F.

Tabla 6. Propiedades de las fases a 3014.7 psia y 256°F para el aceite 2

Propiedades de las fases	SMAP		CMG	
	Líquido	Vapor	Líquido	vapor
Frac. de la fase	69.91%	30.08%	68.70%	31.29%
Z	0.40584	0.9171	0.4349	0.8503
Mw (lb/lbmol)	127.67	24.88	128.88	26.04
Densidad (lb/ft3)	41.5436	3.5836	39.1554	4.0377
Vol Molar (ft3/lbm)	3.073	6.944	3.290	6.446
% Volumen	52.864	46.966	53.032	46.968
Viscosidad (cp)	0.2108	0.0147	0.1440	0.0143

De los datos anteriores, es posible verificar que las propiedades en ambas fases (líquido y vapor) para los dos programas son muy similares una vez realizada la regresión hacia la presión de saturación obtenida de los datos PVT.

- **Aceite 3** (Lira galeana et al^[17])

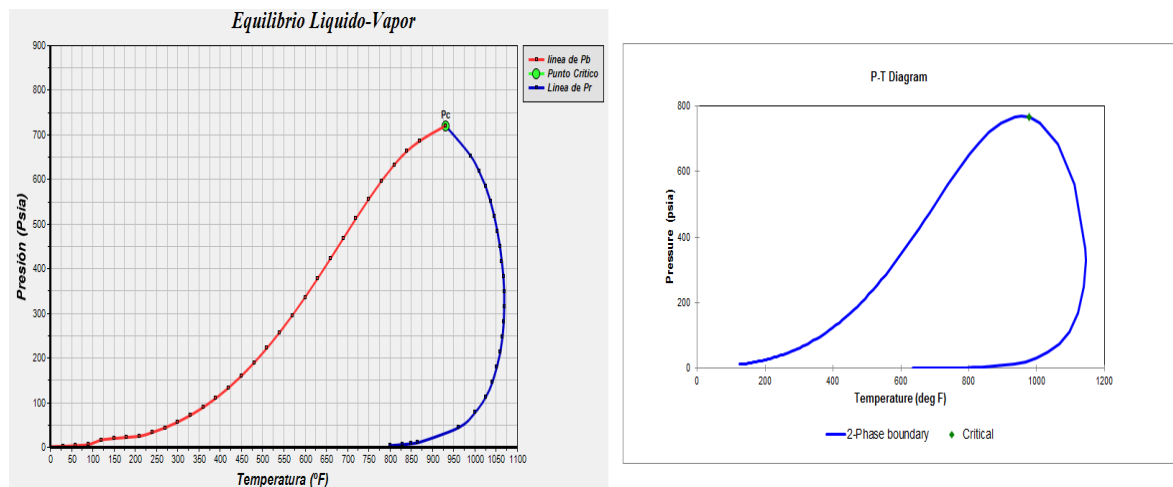
Tabla 7. Composición de aceite 3

Componente	Zi	MW	Componente	Zi	MW
C2	0.00113	30.07	C11	0.05494	148
C3	0.01224	44.097	C12	0.04547	161
i-C4	0.00645	58.124	C13	0.04837	175
n-C4	0.02832	58.124	C14	0.037	189
i-C5	0.01959	72.151	C15	0.0352	203
n-C5	0.03335	72.151	C16	0.02922	216
C6	0.05633	86	C17	0.03072	233
C7	0.09933	92.8	C18	0.02214	248
C8	0.1075	106.3	C19	0.02493	260

C9	0.07179	120	C20+	0.17	544
C10	0.06561	134			

*SG C20+ es igual a 0.934

Figura 29. Gráficas generadas por SMAP y CMG respectivamente (aceite 3).



En las gráficas anteriores se puede ver el resultado del equilibrio líquido-vapor para el aceite 3, donde tienen el mismo comportamiento, tanto la gráfica reportada por el programa SMAP como la reportada por el CMG.

7.3 PARAFINAS

7.3.1 Modelo De Solución Sólida.

Para la validación del modelo de solución sólida se trabajó con varias muestras de aceite. La primera muestra de aceite es tomada de una tesis de la Universidad Industrial de Santander (UIS), ésta muestra es del pozo Col-25 del Campo Escuela Colorado.

Tabla 8. Composición del pozo Col-25; Campo Escuela Colorado.

Componente	Zi	Mw	Componente	Zi	Mw
N2	0.009	28.01	C15	2.3133	206
CO2	0.0043	44.01	C16	1.9069	222
C1	17.2441	16.04	C17	1.6633	237
C2	6.0508	30.07	C18	1.6061	251

C3	6.1511	44.1	C19	1.5004	263
iC4	1.5189	58.12	C20	1.2829	275
nC4	3.4715	58.12	C21	1.1002	291
iC5	1.7685	71.15	C22	1.0367	305
nC5	2.1439	72.15	C23	0.9408	318
C6	3.3914	84	C24	0.8113	331
C7	4.8778	96	C25	0.7488	345
C8	5.5615	107	C26	0.6934	359
C9	5.0538	121	C27	0.6639	374
C10	4.2784	134	C28	0.6236	388
C11	3.4341	147	C29	0.5105	402
C12	2.8646	161	C30+	8.3885	580
C13	2.9372	175	Benceno	0.2884	78.1
C14	2.4372	190	Tolueno	0.716	92.2

Fuente. “Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado”. Emiliano Ariza León. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2008.

Para la anterior composición, se determinó el WAP a diferentes presiones mediante la técnica del cambio de viscosidad y con el equipo NIR (Near Infra Red) del Instituto Colombiano del Petróleo. Se determinó como punto de referencia o valor experimental los generados por el NIR, luego se realizó la predicción usando diferentes programas (CMG, Wax Calculator y Software Corporativo Ecopetrol) y los resultados son tabulados a continuación y comparados con el modelo de solución sólida del SMAP.

Tabla 9. Valores experimentales de WAP para el crudo del pozo Col-25.

Presión	WAP experimental (°F)
814	130
700	105
80	90
14.7	90

Tabla 10. Resultados de los diferentes programas para determinación de WAP y la comparación con el SMAP.

Presión (psi)	Software	WAP (°F)	Error %
814	Wax Calculator	149.67	15
	WimProp	159	22
	Ecopetrol	86.28	33

	SMAP	113.5	13
700	Wax Calculator	149.3	42
	WimProp	158	50
	Ecopetrol	---	---
	SMAP	111	5.7
80	Wax Calculator	147.58	63.9
	WimProp	158	75
	Ecopetrol	---	---
	SMAP	114.5	27.2
14.7	Wax Calculator	147.58	63.9
	WimProp	158	75
	Ecopetrol	103.68	15.2
	SMAP	113.5	26.1

En las siguientes tablas 11 y 12 se encuentra la composición de la segunda muestra de aceite que se trabajó. La primera es la composición del aceite y la segunda son los datos del componente C10+.

Tabla 11. Composición del crudo y el C10+ 3 de North Sea.

Componente	Zi
N2	0.266
CO2	0.028
C1	26.517
C2	4.254
C3	5.208
iC4	1.240
nC4	3.792
iC5	1.581
nC5	2.531
C6	3.577
C7	5.133
C8	5.682
C9	4.178
C10+	35.977

*SG C10+ es igual 0.8997

*Mw de C10+ es igual 346 lb/lbmol

Tabla 12. Composición del C10+ de la tabla 11.

Componente	Zi
CP1	3.4053
CP2	2.9271
CP3	6.8023
CP4	5.9962
CP5	2.1881
CP6	3.7005
CP7	2.6465
CP8	2.6111
CP9	1.6962
CP10	2.3105
CP11	2.0907
CP12	1.2991
CP13	1.8528
CP14	3.2358
CP15	8.0726
CP16	2.7177
CP17	7.1790

Para este crudo se determinó el punto de aparición de ceras (WAP) a diferentes presiones. En la tabla de resultados se puede observar como a diferentes presiones, los datos experimentales tienden a mantenerse constantes.

Tabla 13. Resultados del WAP para North Sea.

Presión	WAP experimental (°F)	WAP "SMAP" (°F)	% Error
217.545	113.9	113.5	0.35
580.12	108.6	113.5	4.50
1015.21	105.6	113.5	7.48
1450.3	105.2	113.5	7.89
1885.39	105	113.5	8.01

El modelo utilizado en el programa, es más eficiente a bajas presiones, lo que demuestra por qué a presiones mayores el porcentaje de error se hace mayor respecto a los valores experimentales.

7.3.2 Modelo De Fase Multisólida.

Para la validación del programa se contó con cuatro composiciones diferentes de crudo tomados del trabajo de Lira Galena et al^[17]. Cada muestra contiene la composición de cada componente y su respectivo peso molecular. También los datos presentan la gravedad específica de la fracción pesada de cada mezcla y como punto principal se muestra la temperatura de aparición de parafinas (WAP).

Utilizando diversos programas como “CMG, WAP-SIM y WAX-SYM”, se determinó la temperatura de aparición de parafinas (WAP) para cada uno y luego estos resultados fueron comparados con los arrojados por el “SMAP”. Hay que tener en cuenta que dos de estos programas (CMG y WAX-YM) son comerciales y de alta confiabilidad.

Por último, teniendo en cuenta los puntos de aparición de parafina (WAP) para cada mezcla, se determina el porcentaje de error con base en el dato experimental que muestra cada ejemplo.

Aceite 3.

Tabla 14. *Composición Aceite 3.*

Componente	Zi	MW	Componente	Zi	MW
C2	0.00113	30.07	C11	0.05494	148
C3	0.01224	44.097	C12	0.04547	161
i-C4	0.00645	58.124	C13	0.04837	175
n-C4	0.02832	58.124	C14	0.037	189
i-C5	0.01959	72.151	C15	0.0352	203
n-C5	0.03335	72.151	C16	0.02922	216
C6	0.05633	86	C17	0.03072	233
C7	0.09933	92.8	C18	0.02214	248
C8	0.1075	106.3	C19	0.02493	260
C9	0.07179	120	C20+	0.17	544
C10	0.06561	134			

*SG C20+ es igual a 0.934

Tabla 15. Puntos de aparición de parafinas (WAP) para el aceite 3.

Software utilizado	WAP (R)	% error
CMG	601.2	8.37
WAX-SYM	558.67	0.70
WAP-SIM	554.923	0.029
SMAP	556.7	0.34

Valor experimental WAP: 554.76 R

El valor del WAP obtenido por el programa es de 556.76 R (97.06°F) y como se observa en la tabla representa un valor con menor índice de error que el CMG y el WAX-SYM los cuales son comerciales y de alta confiabilidad, pero es mayor al reportado por el WAP-SIM, pese a esto es una muy buena predicción con base en el dato experimental.

Aceite 4

Tabla 16. Composición Aceite 4.

Componente	Zi	MW	Componente	Zi	MW
C2	0.001	30,07	C11	0.04874	149
C3	0.00118	44,097	C12	0.0566	162
i-C4	0.00106	58,124	C13	0.06607	176
n-C4	0.00099	58,124	C14	0.06149	189
i-C5	0.00162	72,151	C15	0.05551	202
n-C5	0.00038	72,151	C16	0.05321	213
C6	0.00458	86	C17	0.05022	230
C7	0.02194	90.8	C18	0.04016	244
C8	0.02847	106.5	C19	0.04176	256
C9	0.01932	122.3	C20+	0.388	473
C10	0.0575	135			

*SG C20+ es igual a 0.963

Tabla 17. Puntos de aparición de parafinas (WAP) para el aceite 4.

Software utilizado	WAP (R)	% error
CMG	564.048	4.69
WAX-SYM	579.672	7.6
WAP-SIM	562.5	4.41
SMAP	561.79	4.27

Valor experimental WAP: 538.74 R

El valor de WAP obtenido mediante el programa “SMAP” para el aceite 4 presenta un porcentaje de error del 4.21% aunque el porcentaje de error es un poco alto, se puede observar que es el más cercano al valor experimental con respecto a los otros dos programas.

7.4 ASFALTENOS

7.4.1 Modelo De Sólidos O De Ecuación De Estado.

Para la validación del modelo de precipitación de asfaltenos, el software se corrió para varias composiciones a las cuales se le había determinado el asfaltano precipitado a diferentes presiones. Estos datos están reportados en el trabajo de Bruke et al^[23].

En la tabla 7 y 8 se encuentra la composición y algunos datos adicionales respectivamente de un aceite 1 al que se le ha determinado el asfaltano precipitado.

Tabla 18. *Composición aceite 1*

Componente	Zi	MW
N2	0.57	28.013
CO2	2.46	44.01
C1	36.37	16.043
C2	3.47	30.07
C3	4.05	44.097
i-C4	0.59	58.124
n-C4	1.34	58.124
i-C5	0.74	72.151
n-C5	0.83	72.151
C6	1.62	86
C7+	47.96	329

Tabla 19. *Datos PVT del aceite 4.*

Datos PVT	
Mw C7+ (lb/lbmol)	329
SG C7+	0.9594
Mw oil (lb/lbmol)	171.4
Contenido de Asfaltenos (wt%)	16.8

Temperatura (°F)	212
Presión de saturación (Psia)	2950

La tabla 3 muestra los resultados del “SMAP” y otro software para diferentes presiones, y el porcentaje de error respecto a los datos experimentales.

Tabla 20. Precipitación de asfaltenos a dos presiones y a una temperatura de 212°F

Presiones	Porcentaje de Asfalteno precipitado (%wt)			% error	
	Experimental	SMAP	CMG	SMAP	CMG
1014.7	0.403	0.417	0.12220	3.47	69.67
4014.7	0.402	0.420	0.40208	4.47	0.019

Diferentes investigadores coinciden en afirmar que el punto de mayor precipitación de asfaltenos corresponde a la presión de saturación, lo que resulta coherente con la gráfica generada (Figura 5) por el software “SMAP” la cual puede mejorar la predicción a falta de más datos experimentales que generen un real comportamiento de la precipitación.

La figura 6 compara la predicción hecha por el CMG y SMAP respecto a los datos experimentales, en la cual se puede ver como se ajusta más el software aquí presentado, manteniendo el punto de máxima precipitación en la presión de saturación, mientras que la predicción realizada por el CMG muestra un punto máximo de precipitación a una presión de 3014.7 Psia cuando la presión de saturación es en realidad de 2950 Psia como lo muestra la Tabla 8.

Pese a las comparaciones hechas anteriormente es necesario adicionar que el “SMAP” presenta diversas opciones para lograr mejores ajustes cuando se cuentan con más datos experimentales, como por ejemplo, cambio de coeficientes de interacción binaria, K_{ij} , cambio de volumen molar del asfalteno V_s , la toma de un punto de referencia de mayor ajuste y el cambio de presión de saturación si se desea, aunque si ya está especificado con un dato PVT no se aconseja variarlo.

Figura 30. Datos experimental vs Modelo de Sólidos del SMAP para el aceite 1 a una temperatura de 212°F

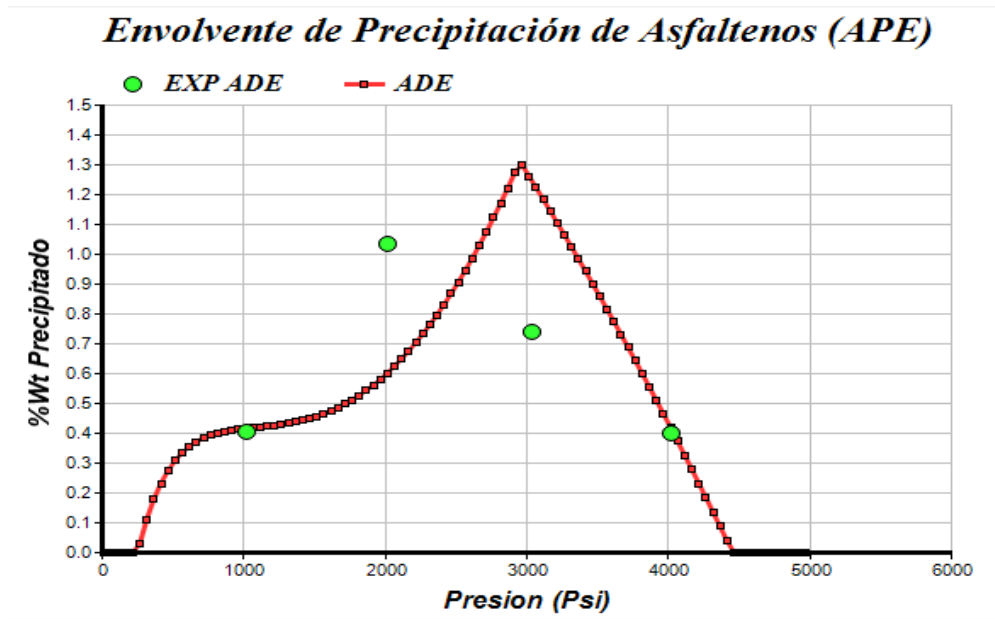
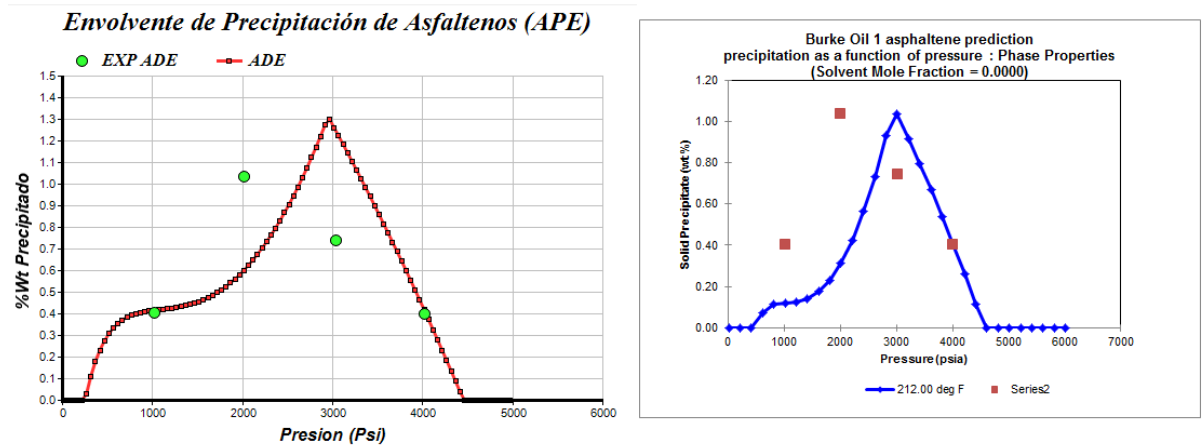


Figura 31. Gráficas generadas por el SMAP y el CMG respectivamente para una temperatura de 212°F



Para demostrar la veracidad de la predicción y ajuste de este modelo el cual es el más robusto propuesto por “SMAP”, se presentan 2 composiciones de aceites diferentes tomados de Burke et al^[23] con sus respectivos datos PVT. Adicionalmente para cada aceite se muestran presiones a las cuales se les ha determinado una cierta cantidad de precipitado de asfaltenos junto con su presión de inicio de precipitación (AOP), la cual sirve como punto de partida para ajustar

cada corrida y así mismo determinar con mayor exactitud la precipitación a dicha presión y temperatura.

Tabla 21. Composición del aceite 5 y 6.

Componente	Aceites	
	Aceite5	Aceite 6
N2	0.51	0.05
CO2	1.42	6.47
C1	6.04	9.58
C2	7.00	12.00
C3	6.86	6.83
i-C4	0.83	0.87
n-C4	3.35	3.78
i-C5	0.70	1.42
n-C5	3.46	2.62
C6	3.16	4.95
C7+	66.68	51.43

Datos PVT	Oil 5	Oil 6
Mw C7+ (lb/lbmol)	281	271
SG C7+	0.9020	0.9151
Mw oil (lb/lbmol)	202.4	151.6
Asfaltenos (wt%)	9.0	2.8
Temperatura (°F)	218	225
Presión sat (Psia)	600	1.120

Aceite 5.

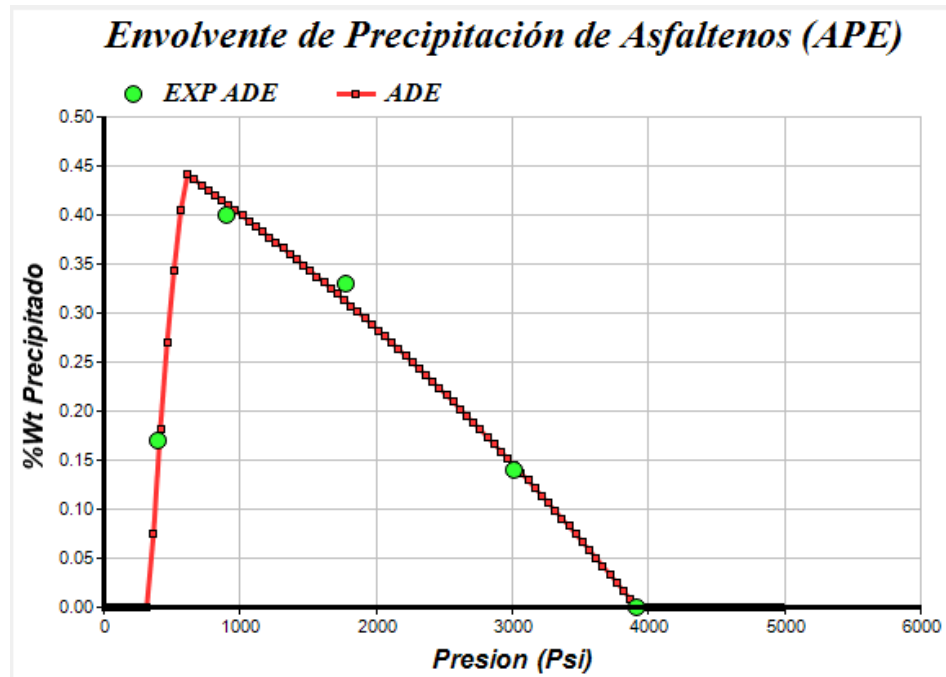
Para este aceite se presentan a continuación una serie de datos experimentales con los cuales se realiza un gráfico comparativo entre el ADE del modelo y el ADE experimental. Tenga en cuenta que es necesario primero hacer una regresión y ajustar la presión de saturación.

Tabla 22 Precipitación de asfaltenos para el aceite 2 a varias presiones y a una temperatura de 218°F

presión (psia)	Asfaltenos (wt%)		%error
	SMAP	Experimental	
400	0.152	0.17	10.588
900	0.411	0.40	10.25
1780	0.311	0.33	5.75
3014.7	0.143	0.14	2.14

Los datos anteriores son ajustados gracias al AOP el cual para este aceite 5 es 3910 psia a una temperatura de 218°F. La presión de saturación del modelo es corregida y el cálculo es 600.126 psia.

Figura 32. Datos experimental vs Modelo de Sólidos del SMAP para el aceite 5.



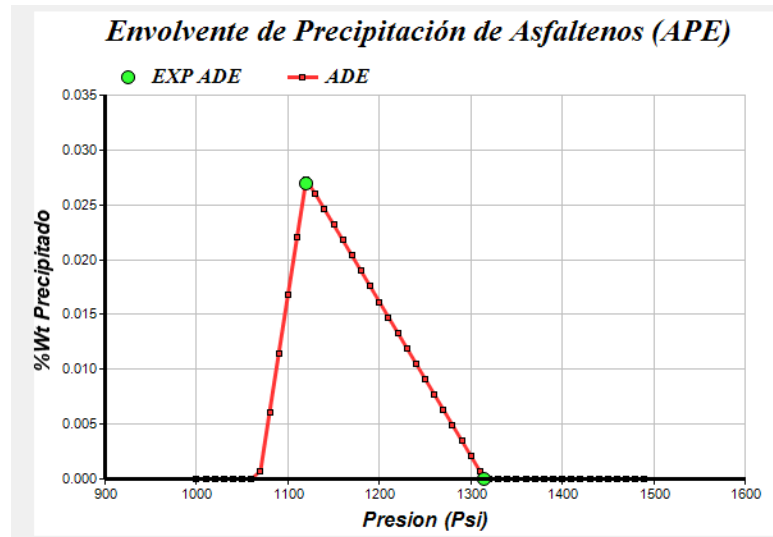
Aceite 6.

Para este aceite se realiza el mismo procedimiento anterior, se ajusta el modelo a la presión de saturación y se toma un valor de ajuste como el APO (1315 psia a 225°F).

Tabla 23. Precipitación de asfaltenos a 1120 psia y a 225°F

presión (psia)	Asfaltenos (wt%)		%error
	SMAP	Experimental	
1120	0.02702	0.027	0.074

Figura 33. *Envolvente de precipitación de asfaltenos a 225°F para el aceite 6.*



7.5 MODELO DE DAÑO DE FORMACION POR DEPOSITACION DE ASFALTENOS

Para validar este modelo, es necesario partir de un aceite del cual se tenga un conocimiento previo de la precipitación de asfaltenos, posterior a esto viene el proceso de depositación de asfaltenos que es el que va a ocasionar finalmente el daño de formación.

El procedimiento de este modelo relaciona los parámetros químicos que tiene que ver con la precipitación de asfaltenos, para esto se incluye uno de los modelos vistos anteriormente, el más aconsejable para trabajar es el *modelo de sólidos o de EOS* ya que como se observó en la validación anterior, éste predice con gran exactitud y se ajusta mejor a los datos experimentales.

Una vez se tiene la precipitación de asfaltenos respecto a la variación de la presión, se incluye un modelo mecánico que hace referencia a la formación, tipo de litología, propiedades de la roca y del fluido.

A continuación se presentan los datos del **aceite 1** trabajado anteriormente en la validación del modelo de sólidos. Su composición y datos PVT se muestra en la Tabla 2.

Tabla 24. Datos del pozo/formación para el Aceite 1

Datos de Pozo/Formación	
Presión promedio de yacimiento (Psia)	5100
Temperatura de yacimiento (°F)	212
Caudal de producción (Bbl/día)	2500
Presión de fondo fluyente (Psia)	3510
Radio del pozo (Ft)	0.29
Radio de drene (Ft)	680
Espesor (Ft)	12
Viscosidad (Cp)	1
Permeabilidad (mD)	130
Porosidad	0.29

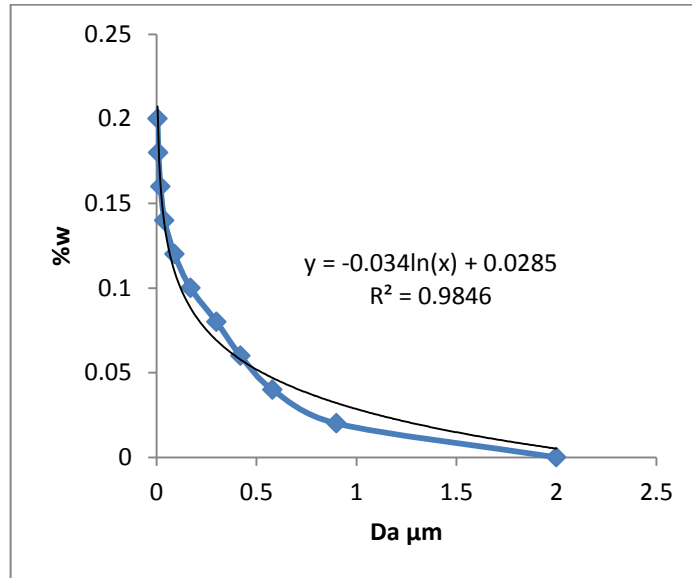
La tabla 12 muestra los datos del pozo y de la formación que son necesario para continuar con el modelo, además de esta información, se solicita opcionalmente los siguientes parámetros:

- Diámetro de grano promedio de la formación, D_g , si no se cuenta con esta información en su defecto suministrar el tipo de formación.
- Eficiencia de taponamiento, β
- Diámetro mínimo de partículas de asfaltenos.
- Medición de cantidad de partículas de asfaltenos con diámetro de $1\mu\text{m}$ (espectrometría).

Los datos mencionados anteriormente son opcionales, pero si se disponen se lograra un mayor ajuste del modelo y un mejor comportamiento. En caso de no contar con ningún parámetro de los anteriores el “SMAP” tiene incorporadas algunas correlaciones y datos por defecto, que permitirán al modelo trabajar adecuadamente y obtener resultados satisfactorios.

7.5.1 Distribución De Tamaño De Partículas (*Ftrap*).

Figura 34. Distribución de tamaño de partícula con base endatos suministrados por TC_model (ASPHWAX)

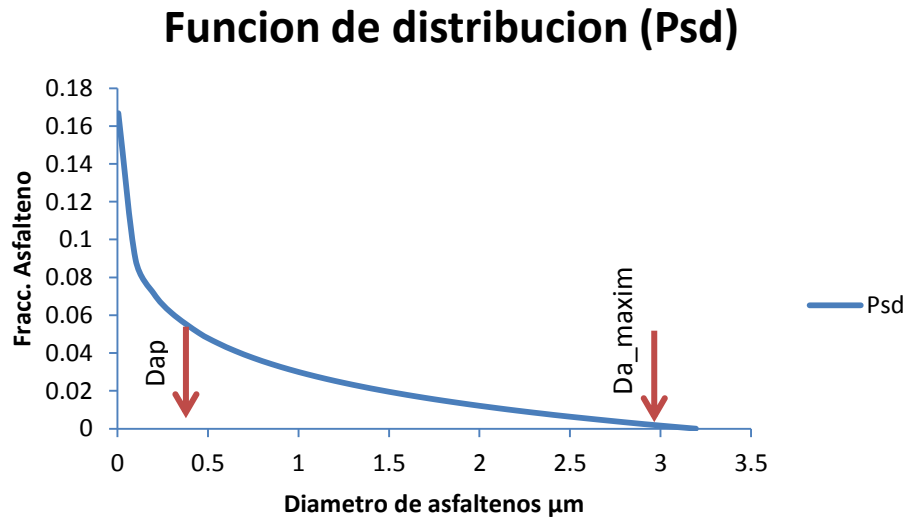


En la descripción del modelo un parámetro importante es hallar la distribución de tamaño de partículas, que indica cómo se distribuyen las partículas en función del tamaño. Según Kosta Leontaritis^[44], al realizar los cálculos con su software comercial ASPHWAX obtiene una gráfica como en la figura 8, pero según estudios de agregación de partículas sólidas (asfaltenos y parafinas) se obtiene una distribución como la que se ve en la figura 34.

En este estudio se pretende demostrar que mediante la teoría presentada con el modelo de depositación de asfaltenos, se puede obtener esta función de distribución si se cuenta con datos experimentales como una medición de cantidad de partículas de asfaltenos a un diámetro de $1\mu\text{m}$ y un diámetro mínimo de partículas de asfaltenos lo cual se realiza por medio de espectrometría.

Para este aceite 1 no se cuenta con esos datos experimentales por lo tanto se utilizan los datos estándar de $D_{ma} = 0.005 \mu\text{m}$ y $D_{xa} = 0.03$, de esta manera se obtiene la siguiente figura.

Figura 35. Distribución de tamaño de partícula propuesta por el modelo.



De la gráfica anterior se halla el $F_{trap} = 0.048$ y al determinar el área bajo la curva de $d_{Ap} = 0.4537 \mu m$ hasta $d_{APmax} = 3.16 \mu m$, éste va a ser constante ya que la distribución de tamaño de poro no varía con respecto a la presión y se está trabajando a temperatura de yacimiento.

7.5.2 Aplicación Del Modelo.

Una vez determinado F_{trap} , "SMAP" utiliza los datos que se observan en la Tabla 12 para modelar la depositación cuyo comportamiento se muestra en las gráficas generadas por el software. A continuación se presentan las gráficas obtenidas de acuerdo a los parámetros estándar propuestos por el programa ya que no se contaba con los datos experimentales para ajustar el modelo. Con base en esto, se procede luego a variar cada uno de estos parámetros y se muestra la influencia de cada uno en la depositación mediante el análisis de las gráficas generadas.

Tenga en cuenta que se seleccionan 6 tiempos diferentes (24, 48, 72, 120, 160 y 240 Horas) para ver el avance del daño de formación respecto al tiempo, el radio y la presión.

Los parámetros opcionales que se seleccionaron fueron los siguientes:

- Diámetro de grano promedio de la formación, d_g . Como no se cuenta con este valor, se halla mediante las correlaciones del "SMAP" o se supone un valor inicial $d_g = 10 \mu m$

- Eficiencia de taponamiento, $\beta = 5\%$

Figura 36. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg = 10 \mu\text{m}$ y $\beta = 5\%$

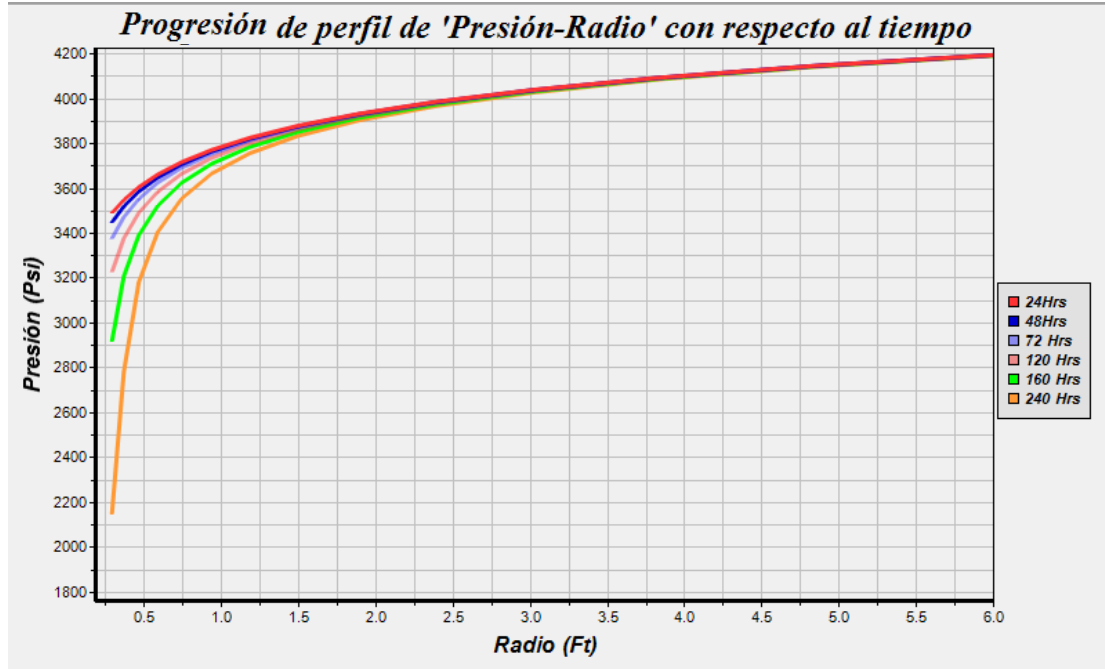


Figura 37. Perfil de porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg = 10 \mu\text{m}$ y $\beta = 5\%$

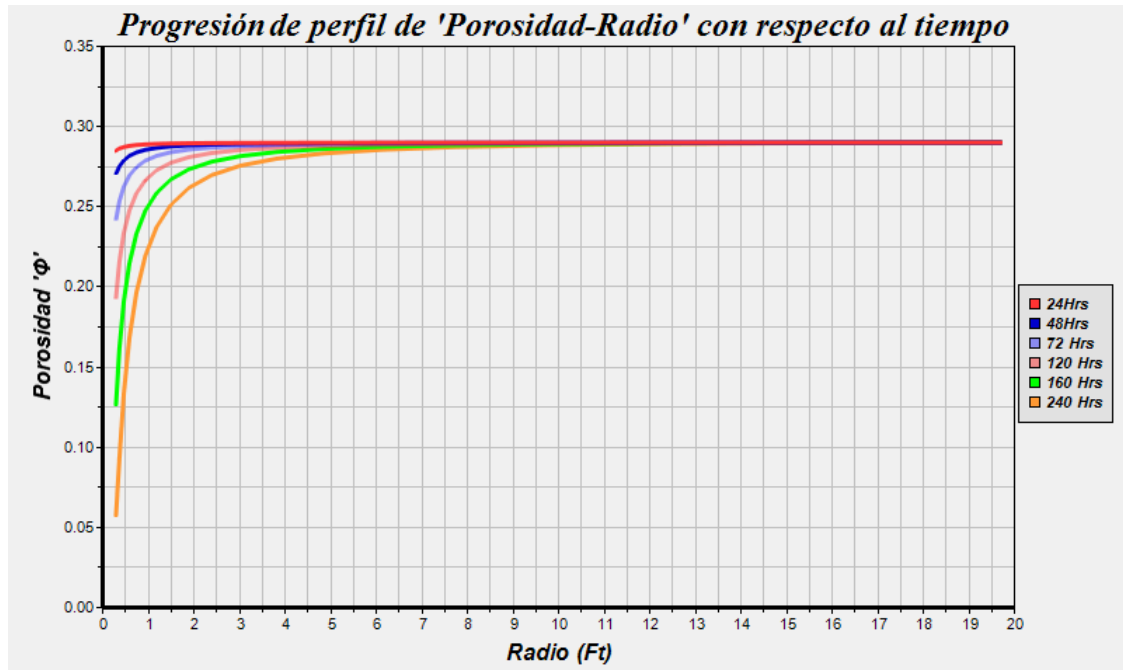


Figura 38. Perfil de Permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=10 \mu\text{m}$ y $\beta=5\%$

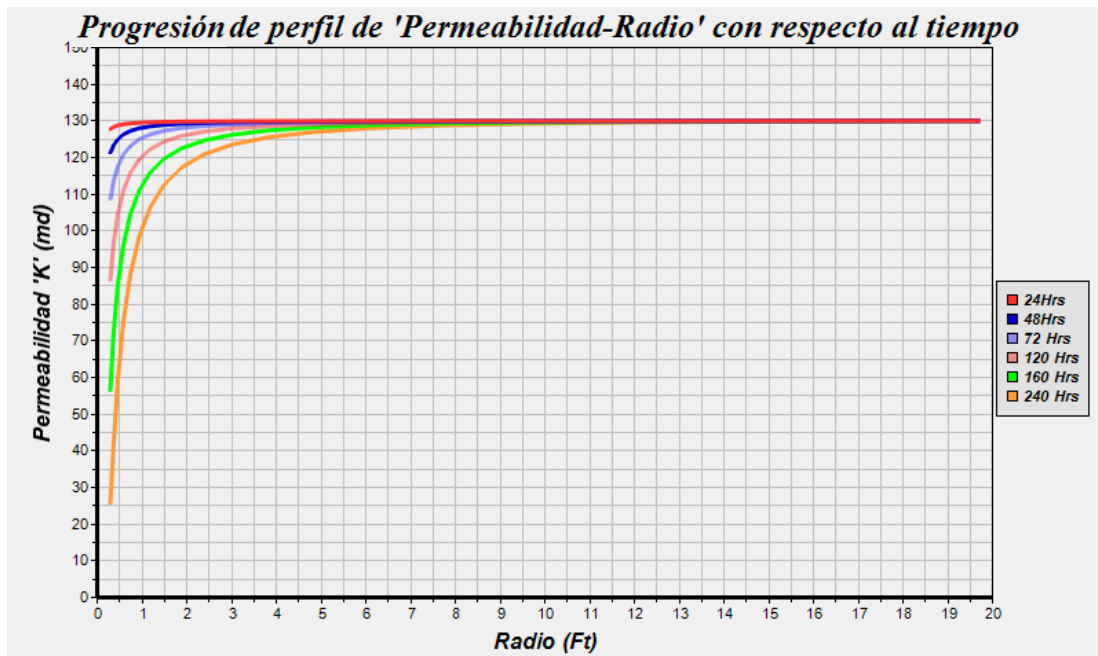
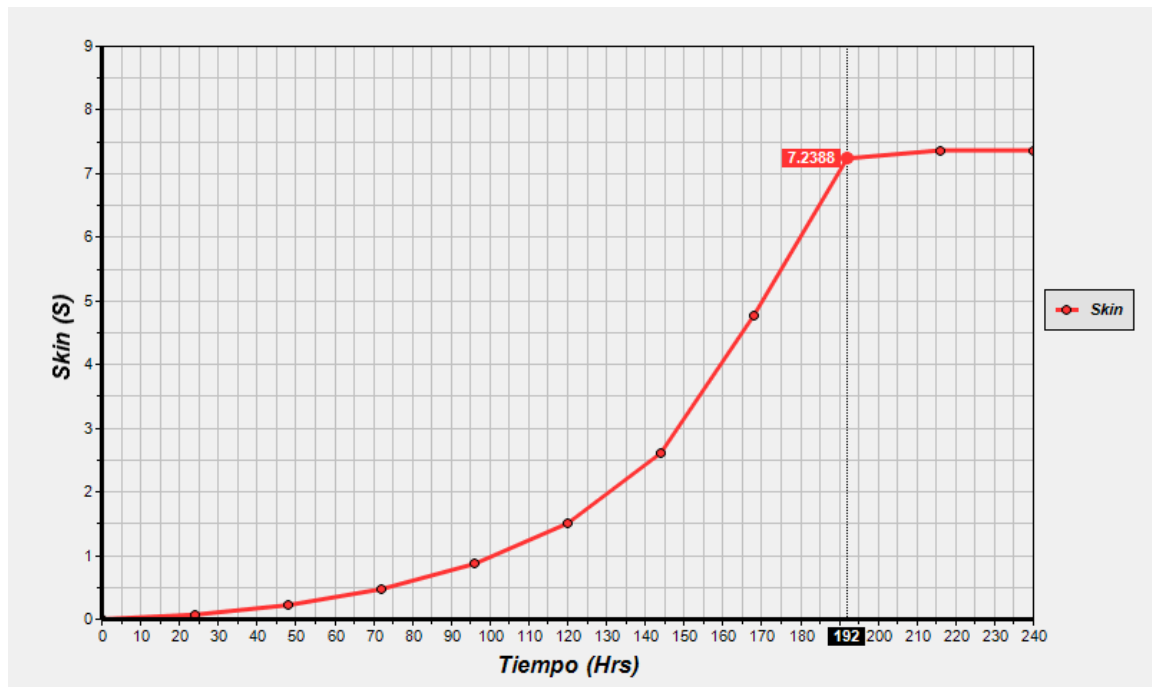


Figura 39. Progresión del Factor de daño respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=10 \mu\text{m}$ y $\beta=5\%$



Variación de $d_g = 20 \mu m$ o tipo de litología Limo grueso y $\beta = 5\%$

Figura 40. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $d_g = 20 \mu m$ y $\beta = 5\%$

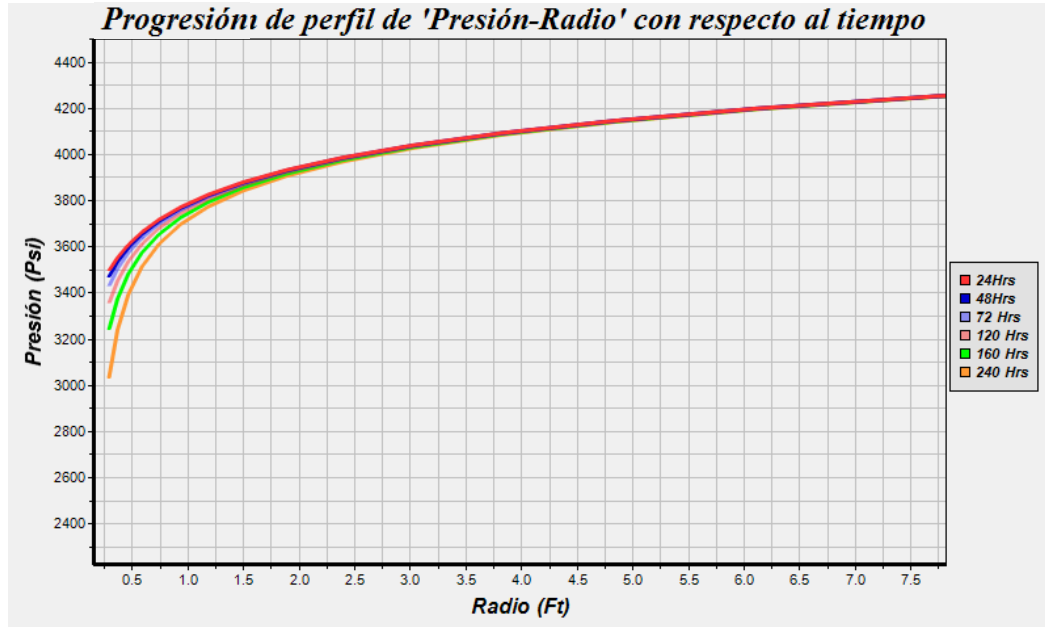


Figura 41. Perfil de porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $d_g = 20 \mu m$ y $\beta = 5\%$

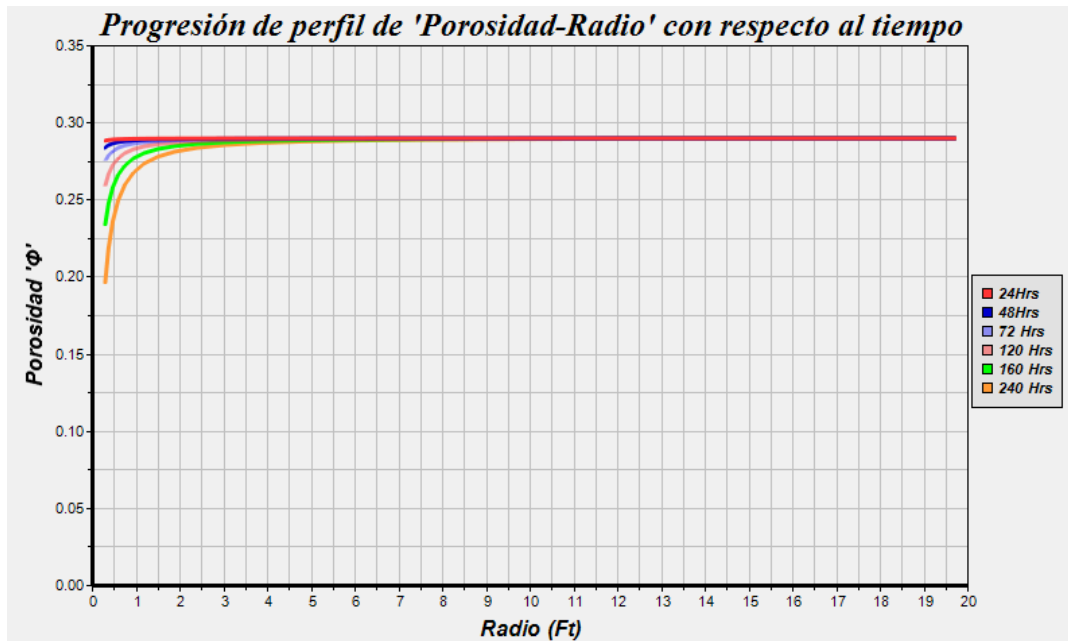


Figura 42. Perfil de permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=20 \mu\text{m}$ y $\beta=5\%$

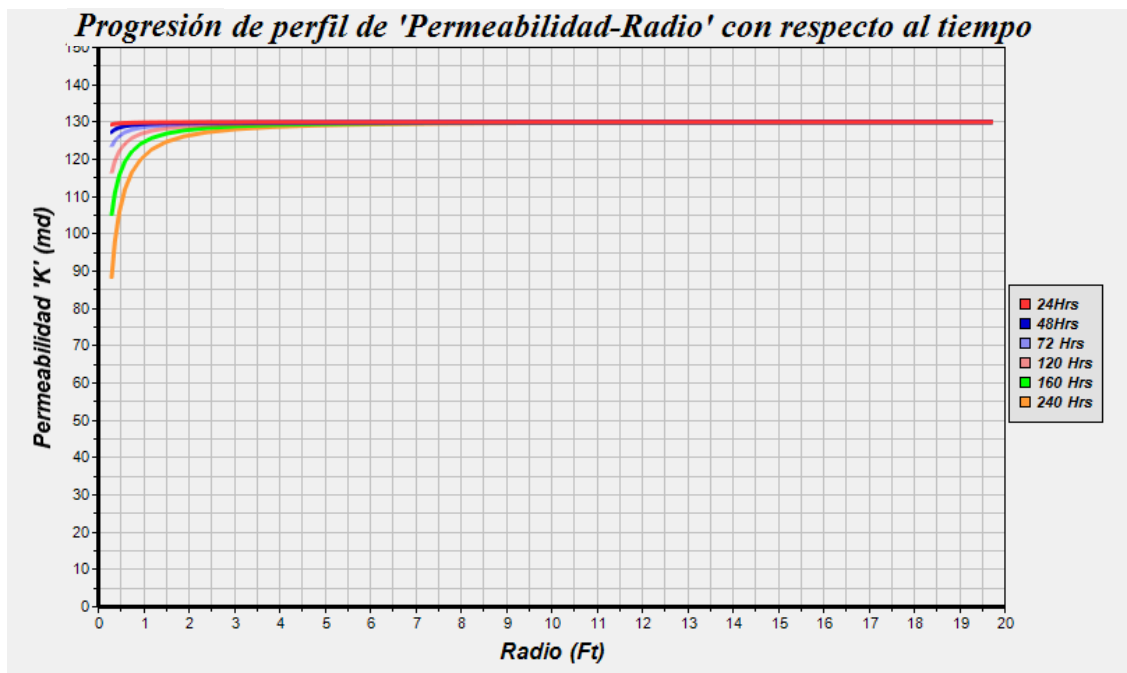
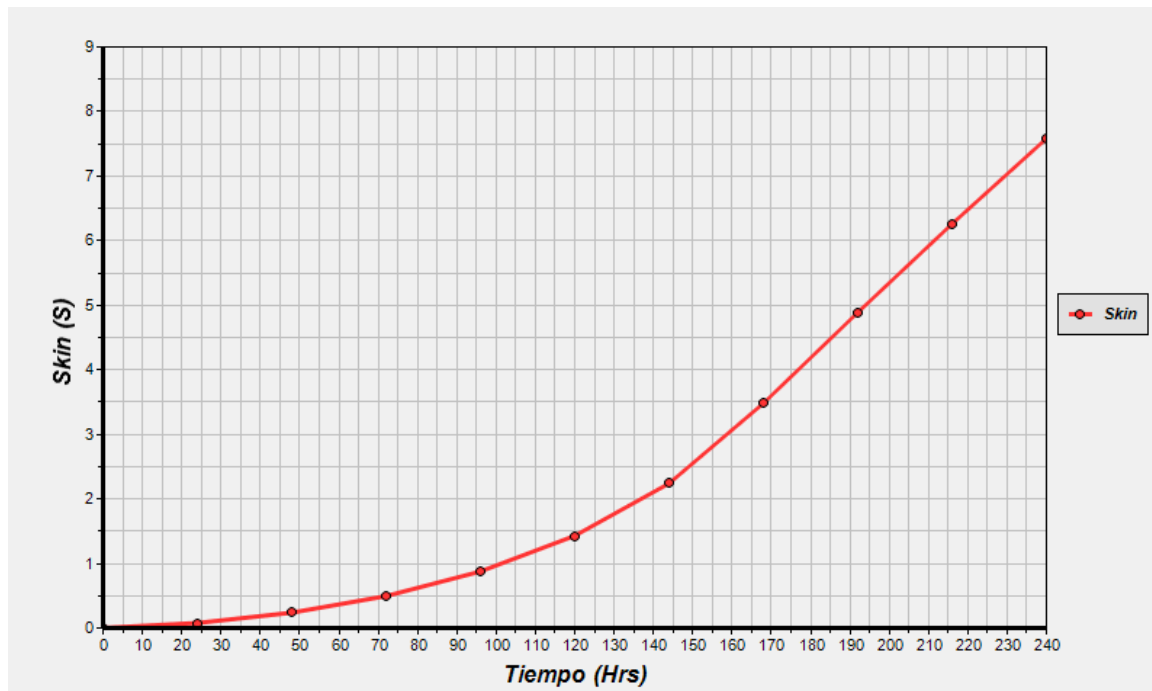


Figura 43. Progresión del Factor de daño, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=20 \mu\text{m}$ y $\beta=5\%$



Variación de eficiencia de taponamiento, $\beta = 10\%$ y $d_g = 10 \mu m$

Figura 44. Perfil de presión – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $d_g=10 \mu m$ y $\beta= 10\%$

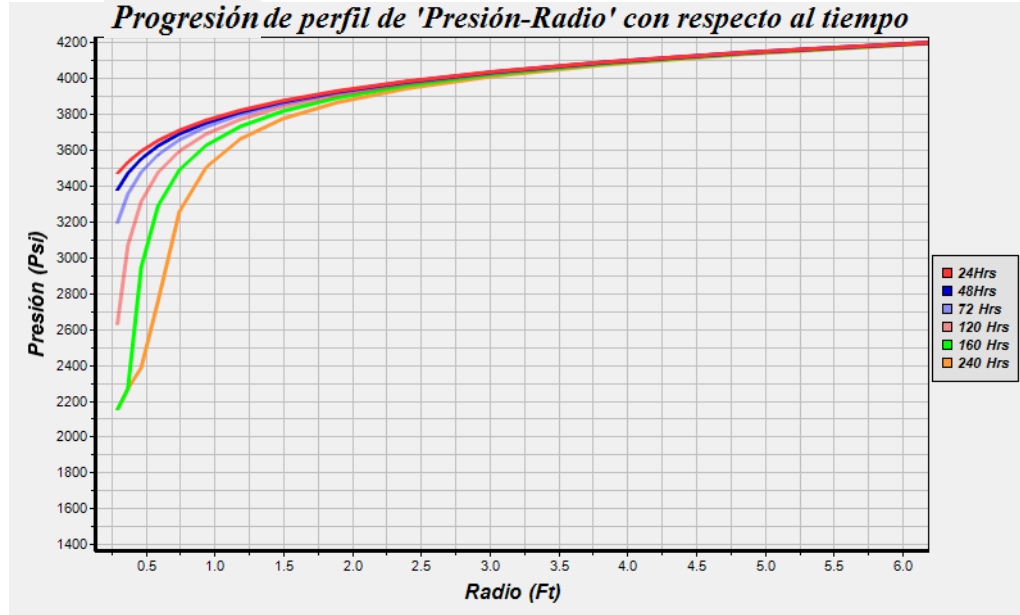


Figura 45. Perfil de Porosidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $d_g=10 \mu m$ y $\beta= 10\%$

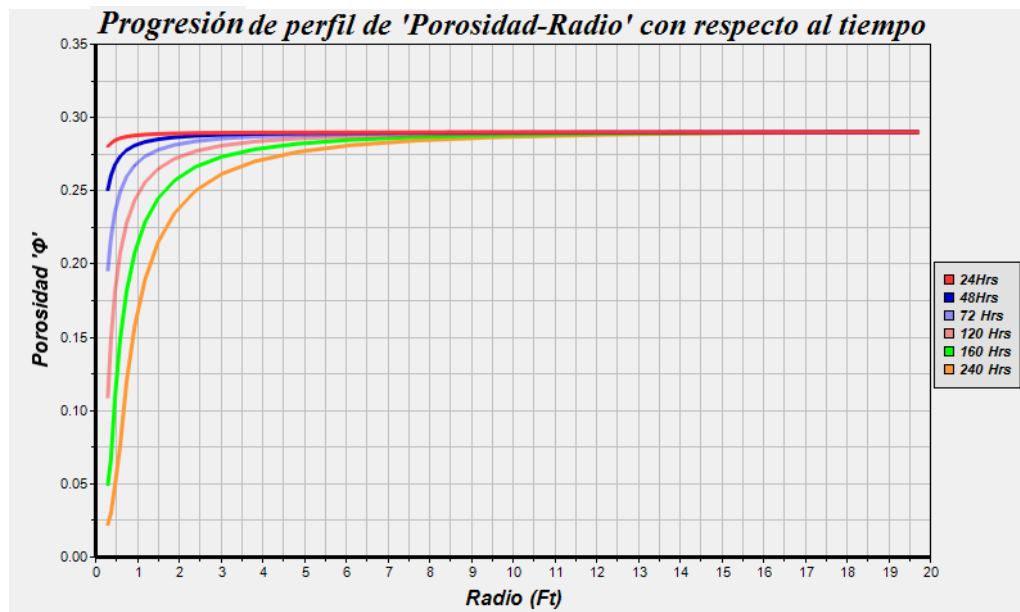


Figura 46. Perfil de Permeabilidad – radio, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=10 \mu\text{m}$ y $\beta= 10\%$

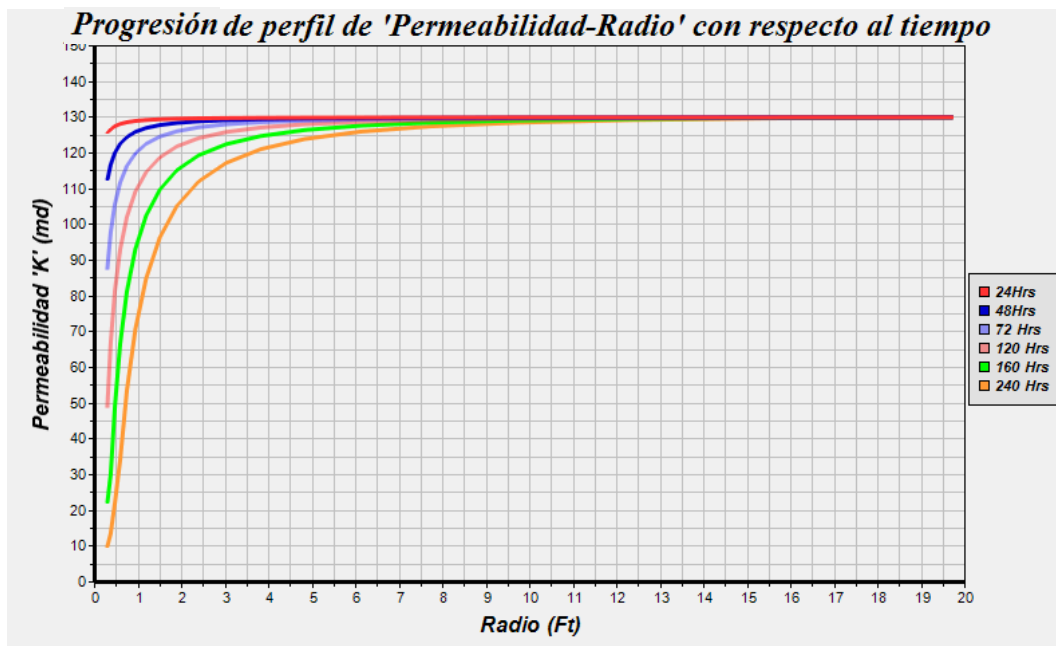
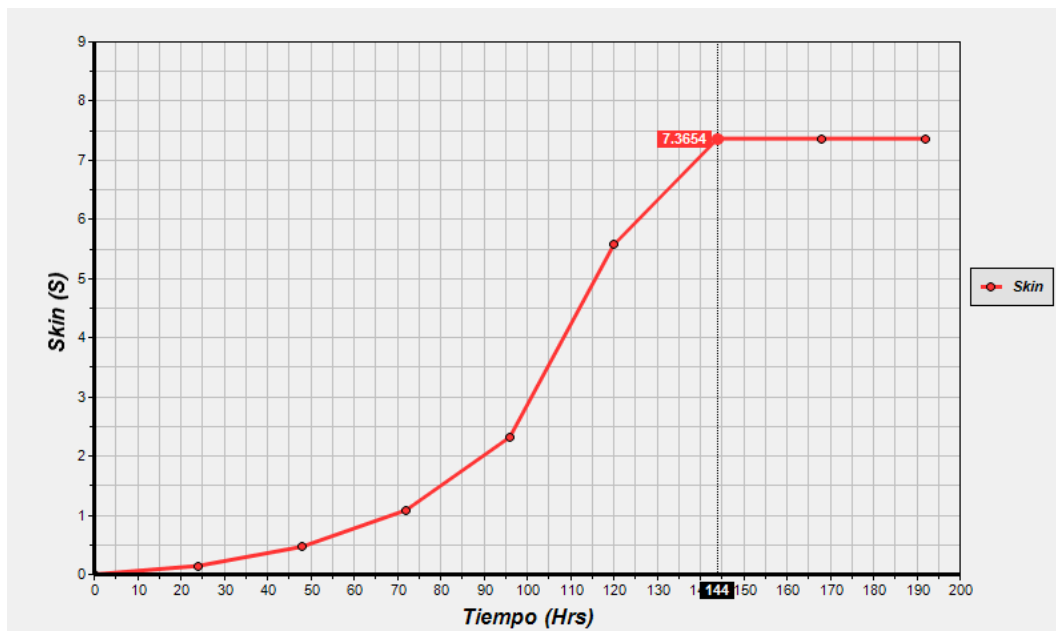


Figura 47. Progresión Factor de daño, respecto al tiempo con el “SMAP”
 $dg=10 \mu\text{m}$ y $\beta= 10\%$



De las anteriores gráficas se puede concluir que al aumentar el tamaño de grano presente en la formación a $d_g = 20 \mu m$, aumenta también el radio hidráulico, r_H y por ende las partículas de asfaltenos que son retenidas, d_{Ap} , son de un diámetro mayor y según la tendencia de la figura 10 muestra que a mayor, d_{Ap} , éste estará en menor cantidad, por ello las moles retenidas de asfaltenos en la garganta de los poros será menor, lo cual se puede ver representado en los perfiles de presión donde se evidencia poco cambio del factor de daño para cada tiempo, y en la figura 18 a 240 horas no se alcanza el punto de inflexión de mayor daño donde la erosión hace presencia para mantener éste constante.

En las gráficas donde se aumentó la eficiencia de taponamiento a $\beta = 10\%$ se evidencia un aumento de daño de formación considerable para cada tiempo. Para la figura 22 el punto de inflexión máximo se logra en menor tiempo (144 horas) que en la figura 14 (192 horas), lo cual indica que la eficiencia de taponamiento afecta considerablemente el daño causado a la formación con respecto al tiempo.

Hay que recordar el papel que desempeña la erosión que, ocasionada por la turbulencia, velocidad crítica del fluido y caudal del mismo, permite llegar a un punto máximo de daño como se evidencia en la (figura 44) donde se observa como en la cara del pozo el máximo daño se alcanza y por tanto la presión no desciende de 2200 psia y se mantiene constante en ese punto. Debido a ésto llegará un momento en que no aumente la deposición respecto al tiempo.

8. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un programa computacional llamado “SMAP”, mediante el lenguaje de programación visual Basic .Net (Visual Studio 2012) el cual permite al usuario caracterizar una mezcla de hidrocarburos, realizar cálculos de Equilibrio Líquido-Vapor y modelar sólidos.
- Se realizó una exhaustiva investigación sobre los modelos existentes en la actualidad que hacen referencia al modelamiento de parafinas, encontrando de esta manera los dos mejores modelos para predecir el comportamiento de parafinas; “Modelo de solución sólida” y “Modelo de fase Multisólida”. Posteriormente se desarrolló el modelamiento termodinámico en el lenguaje de programación para ambas teorías.
- El “Modelo de solución sólida”, a pesar de no determinar de manera exacta el WAP, comparado con los valores experimentales, presenta una mejor aproximación respecto a otros modelos presentados en la literatura lo que representa una mejoría en cuanto a la determinación del WAP de las parafinas. Este modelo adicionalmente presenta la composición y fracción molar del sólido, si se sobrepasa el umbral de aparición de parafinas.
- En esta investigación se ha realizado una exhaustiva clasificación de modelos existentes en la actualidad, como conclusión, se han clasificado 6 tipos de modelos (Modelo termodinámico coloidal, Modelo de solución polimérica, Modelo de solución regular, Modelo de Sólidos o de ecuación de estado, Modelo de PC-SAFT y Modelo de micelización) los cuales tienen como objetivo modelar la precipitación de asfaltenos cuando las condiciones iniciales cambian.
- El modelo que presentó mayor cobertura, precisión y eficiencia fue el “Modelo de Sólidos o de ecuación de estado”; éste requiere varios datos experimentales para permitir un mayor ajuste. Es necesario cambiar algunos parámetros como V_{ma} , K_{ijCO_2} , o punto de referencia para obtener mejores aproximaciones. Este modelo permite trabajar cuando se presentan cambios en su composición (sea por adición de CO₂ o solventes precipitantes); hace que sea ideal para predecir precipitación de asfaltenos cuando hay procesos de inyección de CO₂ o yacimientos con alto contenido de CO₂ in-situ.

- Se desarrolló un modelo de daño de formación por depositación de asfaltenos que combina los trabajos realizados en el “Modelo de sólidos” y el trabajo de Leontaritis^[44], dando como resultado un modelo que predice exitosamente la predicción de precipitación y depositación de asfaltenos en la formación y el daño que esta causa en relación con el tiempo.

Conclusión Final: Se desarrolló un software que tiene la capacidad de caracterizar una mezcla de hidrocarburos, realizar cálculos de equilibrio líquido – vapor, realizar cálculos de equilibrio líquido – vapor-sólido, modelar la precipitación de asfaltenos, modelar la precipitación de parafinas, predecir el daño de formación por depositación de sólidos y construir gráficas de envolventes de fases (P – T, APE, WED, ADE) y progresión de perfiles presión-radio, porosidad – radio, permeabilidad – radio, skin – tiempo.

9. RECOMENDACIONES

- Para próximas investigaciones se recomienda trabajar con un modelo muy prometedor el cual trabaja mediante una nueva ecuación de estado “PC-SAFT” y se encaminen a la predicción termodinámica de precipitación de asfaltenos.
- Una de las falencias del software es su lentitud al momento de realizar gráficas de envolventes de fases, llegando a realizar una envolvente de equilibrio líquido-vapor en un tiempo de hasta 3 minutos (dependiendo de la cantidad de componentes y tipo de crudo que se trabaje), por este motivo se recomienda mejorar el tiempo de cálculos con nuevos algoritmos de programación.
- Para la predicción de parafinas se recomienda completar el trabajo para el “Modelo de fase Multisólida” y hacer que éste aparte de predecir el WAP, permita reportar cálculos flash de equilibrio líquido – vapor – sólido y graficar la envolvente de aparición de parafinas (WED).
- Incorporar en el modelo de daño de formación por depositación de sólidos las opciones para que el usuario escoja con qué modelo de precipitación de asfaltenos desea trabajar ya que actualmente el programa trabaja solo el modelo de sólidos o de ecuación de estado.
- No limitar el modelo de daño de formación a la depositación de asfaltenos (aunque realmente éste es el que más ocurre), sino también permitir la opción de trabajar la precipitación de parafinas, haciendo de éste un modelo más universal.
- Si se encuentran nuevos modelos o se modifican los ya propuestos, anexarlos al software para mantenerlo actualizado.

BIBLIOGRAFÍA

1. SOREIDE, I; REFFSTRUP, J. and WHITSON, C. Producers for Reservoir Fluid Characterization Using an Equation of State Model. 1998.
2. WHITSON, Curtis. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. SPE Journal, August, 1983.
3. WHITSON, Curtis. Effect of C7+ Properties on Equation of State Predictions. SPE 11200, December of 1984.
4. WHITSON, Curtis, ANDERSON, Thomas and SOREIDE, Ingolf. C7+ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using Gamma Distribution. 1989
5. RIAZI, D. L. and FIROOZABADI, A. "Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude Oil System Using Methane Interaction Coefficients. JPT, November 1978.
6. EDMISTER, W. C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Gulf Publishing Company. 1961.
7. HONG, K. C. Lumped Component Characterization of Crude Oils for Compositional Simulation. SPE/DOE 10691, 1982.
8. SEPULVEDA. J. A. PINZON, C. BONILLA. L. F. Comportamiento de Fases en Sistemas de Hidrocarburos. Neiva. Noviembre de 2007
9. WILSON, G. "A Modified Redlich-Kwong EOS, Application to General Physical Datos Calculations". Paper 15C, Presented at the AIChE 65th National Meeting, May 1968.
10. NGHIEM, L.X. and AZIZ, K. "A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng Robinson Equation of State". SPE 8285
11. PENG, D.-Y. And ROBINSON, D.B. "A New Two Constant Equation of State". Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1), 59-64. 1976

12. CHUEH, P.L. and PRAUSNITZ, J.M. "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar-Volume in Non-Polar Liquid Mixtures". *AIChE J.* 1967b, 13, 6, 199-1113.
13. BENAVIDES, M; SAINT MARCOUX, J. F and BARRUFET, M. Dilution Strategies for Wax and Control for Deep-water Development from a Flow Assurance Perspective: Part I-Current Practice and Perspective. Exhibition held in Houston, Texas. U.S.A. 26-29 September 2004. SPE 90699.
14. Won, K.W., Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 53, 377–396, 1989.
15. Rønningsen, H.P., Sømme, B.F., and Pedersen, K.S., An Improved Thermodynamic Model for Wax Precipitation: Experimental Foundation and Application. Paper presented at 8th International Conference on Multiphase 97, Cannes, France, June 18–20, 1997.
16. CHUNG, T.H. "Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation" SPE 24851.
17. C. Lira-Galena, A. Firoozabadi and J.M Prausnitz, "Thermodynamic of wax precipitation in petroleum mixtures," *AIChE J.*, vol. 42, pp. 239-248, 1996.
18. D.V. Nichita, L. Goual and A. Firoozabadi, "Wax precipitation in gas condensate mixtures," *SPE Prod. Facil.*, vol. 16, pp. 250-259, 2001.
19. PATEL, N., AND TEJA, A., "A New Equation of State for Fluids and Fluid Mixture," *Chem. Eng. Sci.*, 1982, Vol. 37, No. 3, pag. 463-473.
20. K.W. Won, "Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 30, pp. 265-279, 1986.
21. K.S. Pedersen, P. Skovborg and H.P. Rønningsen, "Wax precipitation from north sea crude oils 4. Thermodynamic modeling," *Energy and Fuels*, vol. 5, pp. 924-932, 1991.

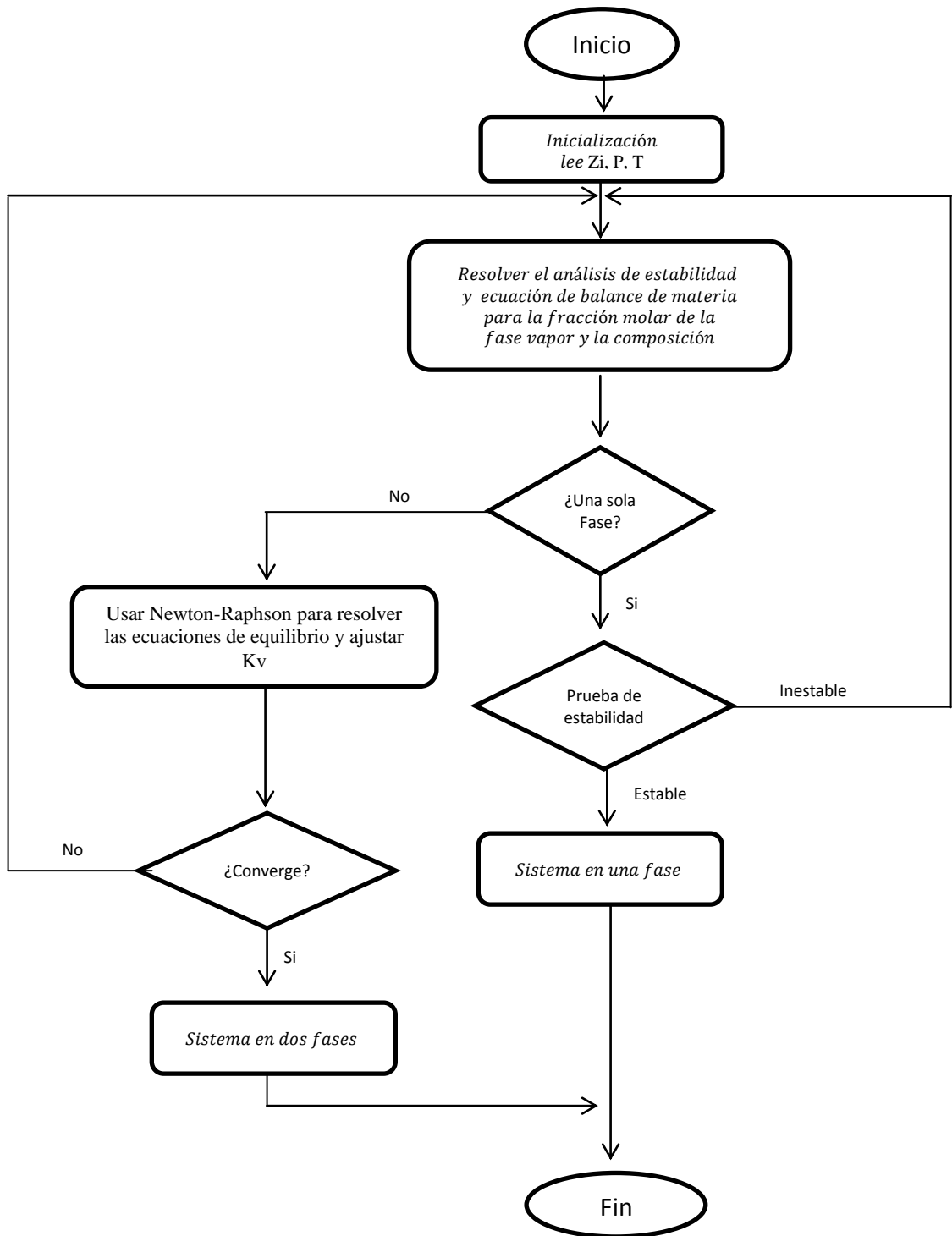
22. Hirschberg, A., De Jong, L. N. J., Schipper, B. A., and Meyers, J. G., "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation", paper SPE 11202 presented at the SPE 57th Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, LA, September 26-29, 1988.
23. Burke, N. E., Hobbs, R. E. and Kashon, S.F., "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation", Journal of Petroleum Technology, November, 1990, 1440-1446.
24. Boer, R. B., Leerlooyer, K., Elgner, M. R. P., and van Bergen, A. R. D., "Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors", SPE Production & Facilities, February 1995, 55-61.
25. Alkafeef, S. F., R. J. Gochin, and A. L. Smith. "The Effect of Double Layer Overlap on Measured Streaming Currents for Toluene Flowing through Sandstone Rock Cores." Colloid and Surfaces, A, Physicochemical and Engineering Aspects 195 (2001): 77-80.
26. Leontaritis, K. J. and Mansoori, G. A., "Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model", paper SPE 16258 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in San, Antonio, TX, U. S. A., February 4-5, 1987.
27. Burke, N. E., Hobbs, R. E. and Kashon, S.F., "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation", Journal of Petroleum Technology, November, 1990, 1440-1446.
28. Kawanaka, S., Park S. J. and Mansoori, G. A., "Organic Deposition From Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique". SPE Reservoir Engineering, May, 1991, 185-192.
29. Chung, T., "Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation", paper SPE 24851 presented at the SPE 67th Annual Technical Conference and Exhibition held in Washington, DC, October 4-7, 1992.
30. Yarranton, H. W., and Masliyah, J. H., "Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes", AIChE Journal, Vol. 42, No. 12, 1996, 3533-3543.

31. Nghiem, L. X., Hassam, M. S., Nutakki, R., and George, A. E. D., "Efficient Modeling of Asphaltene Precipitation", paper SPE 20530 presented at the SPE 68th Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas, October 3-6, 1993.
32. Gross, J. and Sadowski, G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of state based on perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1244–1260, 2001.
33. Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., and Radosz, M., New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1709–1721, 1990.
34. Victorov, A.I. and Firoozabadi, A., Thermodynamics of asphaltene deposition using a micellization model, *AIChE J.* 42, 1753–1764, 1996.
35. Wu, J., Prausnitz, J.M., and Firoozabadi, A., Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria, *AIChE J.* 44, 1188–1199, 1998.
36. Gupta, A.K.: A Model for Asphaltene Flocculation Using an Equation of State, MSc. Thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, The University of Calgary, June 1986.
37. Thomas. F.B., Bennion, D.B. Bennion. D.W. and Hunter, B.E.: "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid "J. Can. Petrol-Technol., Vo 1. 3 1 (January 1 992) 22-31.
38. Won, K. W. "Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures." *Fluid Phase Equilibria* 30 (1986a): 265–279.
39. Won, K. W. "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures." *Fluid Phase Equilibria* 30 (1986b): 265–279.
40. Pedersen, K. "Prediction of Cloud Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation." *SPE Production and Facilities* (February 1995).
41. Gambill, W. R.. Determine heat of Vaporization. *Chem, Eng.*, v.64, No. 12, December (1957): pg 261-266.

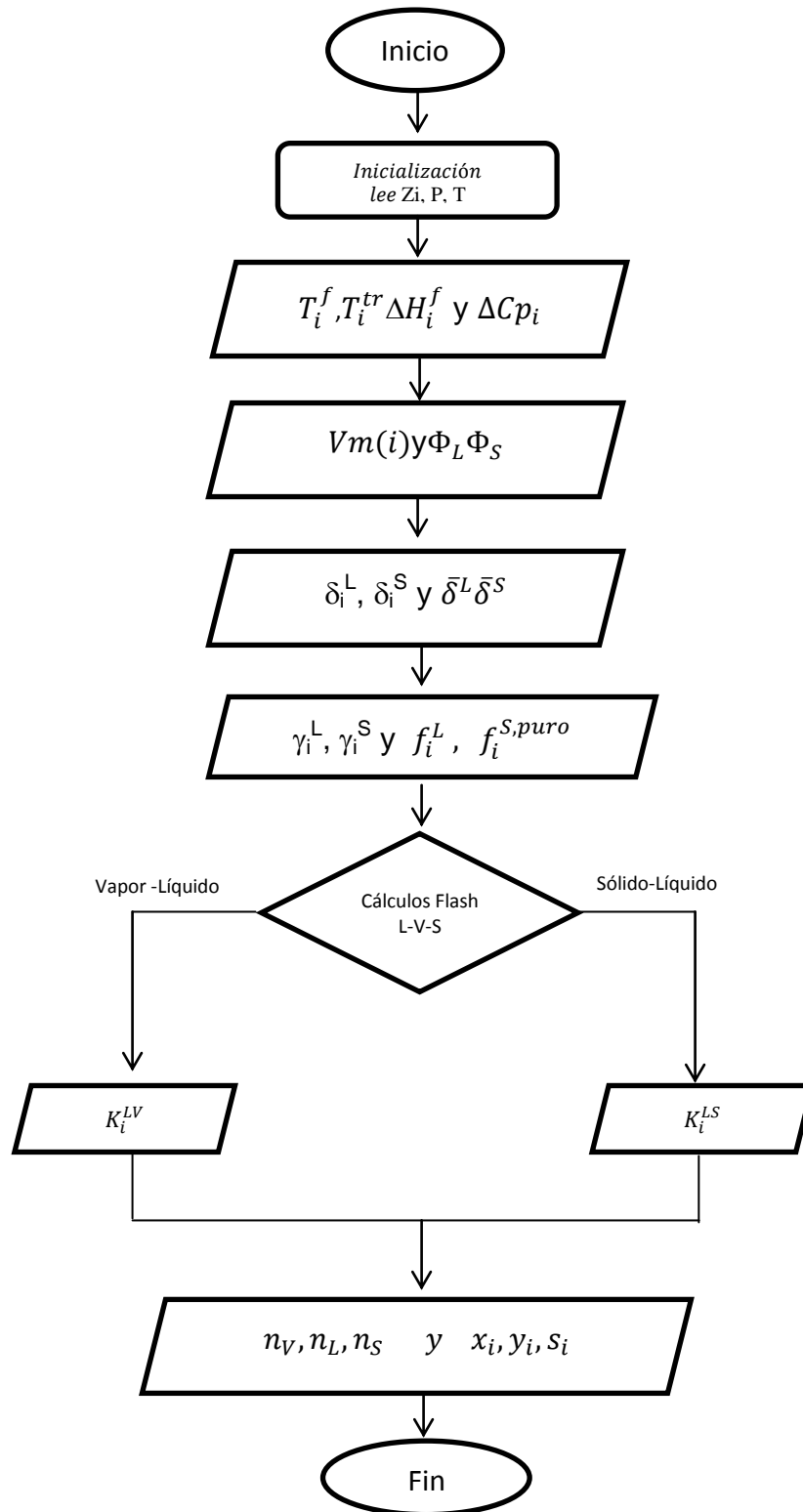
42. Danesh Ali "PVT and Phase behavior of petroleum reservoir fluids" ELSERVIER (1998): pg 371
43. NAVARRO, L; ALVAREZ, M; GROSSO, J. L y NAVARRO, U. Separación Y Caracterización De Resinas Y Asfaltenos Provenientes Del Crudo Castilla. Evaluación De Su Interacción Molecular., ICP, Nov 2 de 2004.
44. LEONTARITIS, K.J. (1996). Asphaltene Near-wellbore Formation Damage Modeling. Society of Petroleum Engineers (SPE) 39446.
45. LEONTARITIS, K.J., ARNAEFULE, J.O. and CHARLES, R.E. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition. SPE Production and Facilities, August 1994, p. 157.
46. MacCABE, W. L. and SMITH, J. C., Unit Operations of Chemical Engineering, 3rd Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York, 1976, p. 105.
47. MANSOORI, G. A. (1994). Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Heavy Organic Deposition in Oil Wells. Society of Petroleum Engineers (SPE) 27070.
48. NIELSEN B. BENT, WILLIAM Y. SVRCEK, AND ANIL K. MEHROTRA. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n-Pentane.

ANEXO 1. ALGORITMOS DE PROGRAMACION

EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

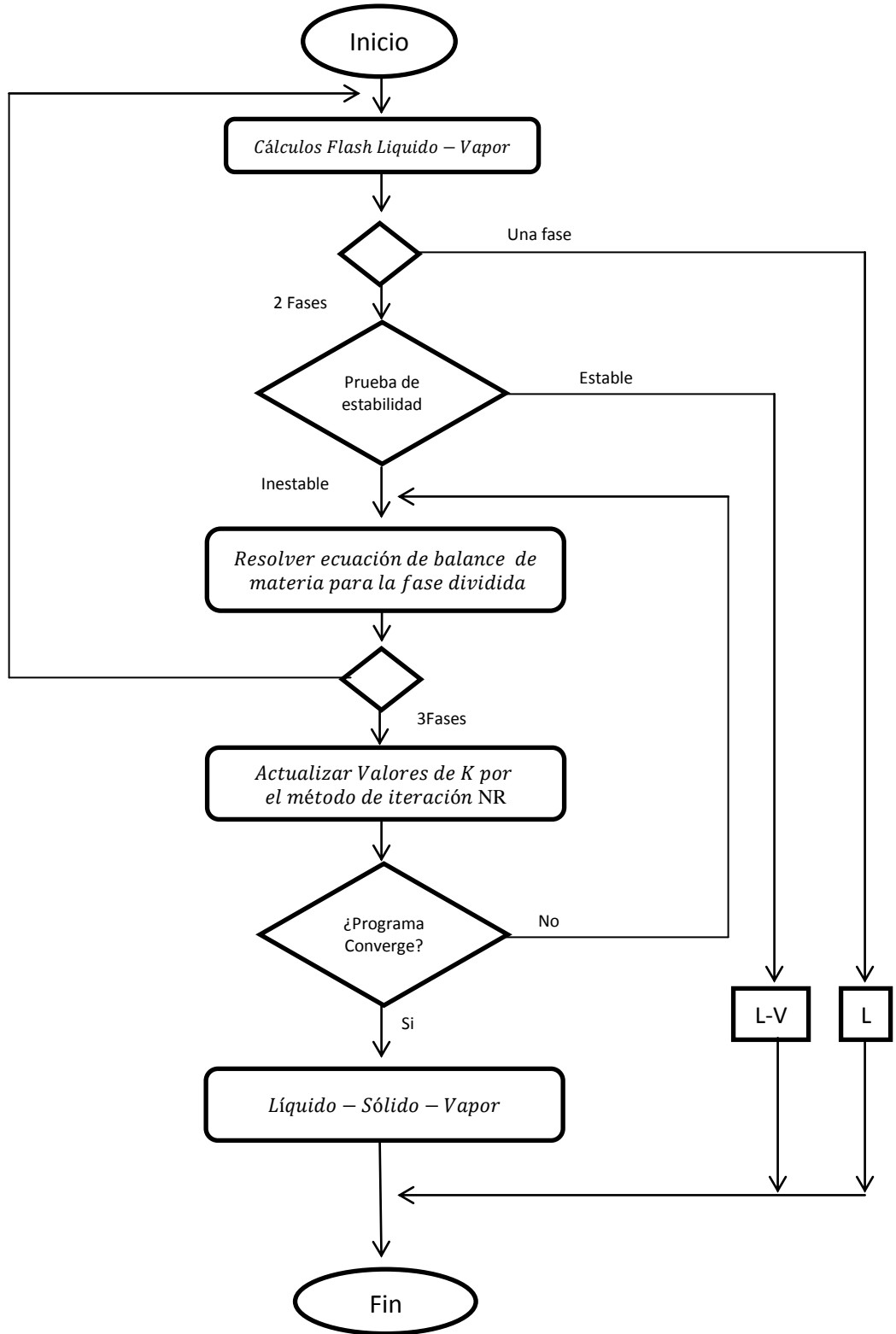


MODELAMIENTO DE PARAFINAS

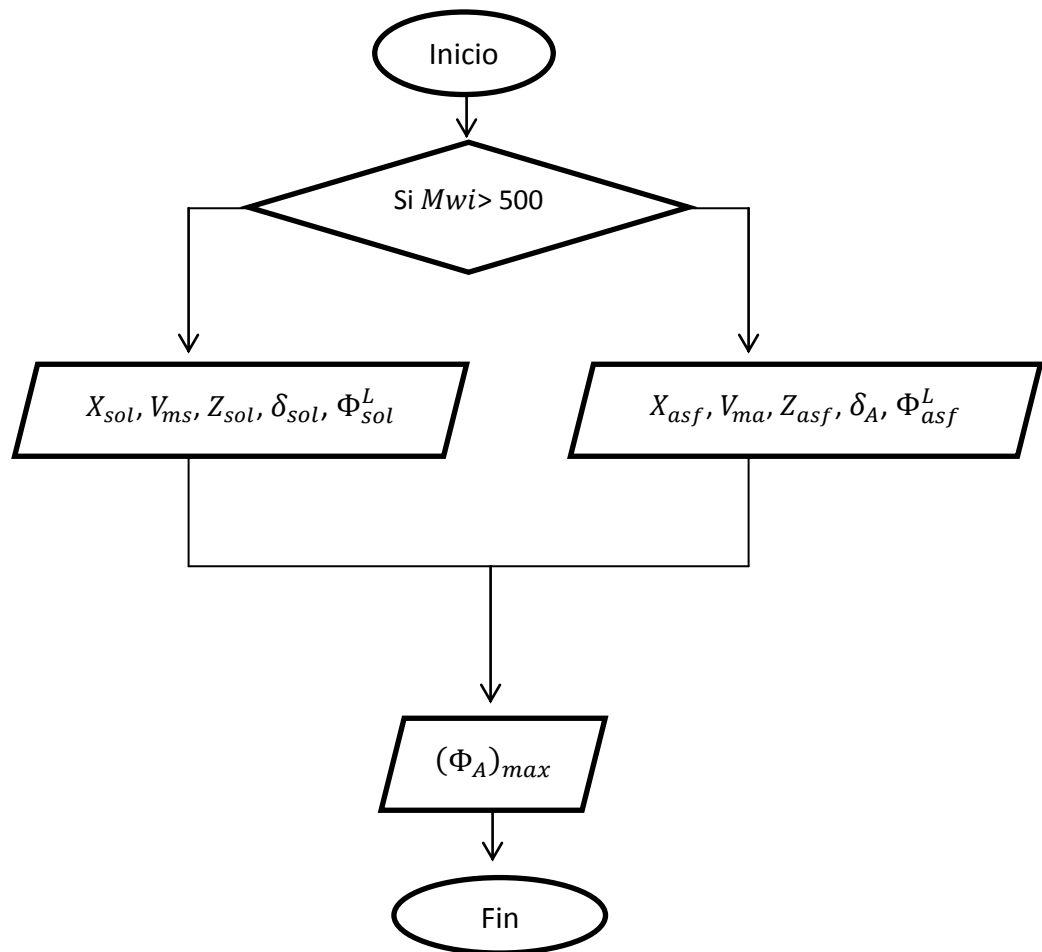


MODELAMIENTO DE ASFALTENOS

Modelo De Sólidos De Ecuación De Estado



Modelo De Solución Polimérica



DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS

