

# ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MODELOS DE PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

Emiliano Ariza León<sup>1</sup> , Fernando Calvete Gonzalez<sup>2</sup> , Jose Francisco Zapata Arango<sup>3</sup>

## RESUMEN

La precipitación de parafinas es un problema que se puede presentar en operaciones de producción, transporte o almacenamiento de hidrocarburos, causando grandes problemas técnicos y económicos. Por eso, es importante contar con herramientas mediante las cuales se pueda predecir las condiciones a las cuales ocurre el fenómeno de precipitación, para implementar métodos preventivos y/o correctivos que ayuden en la solución del problema.

Un modelo termodinámico que se ajuste a las condiciones de un campo determinado, puede ser de gran utilidad para determinar la envolvente de depositación de parafinas (EDP), que es una serie de puntos de cristalización en las que se demarcan las zonas en donde se puede o no presentar la precipitación. En este estudio comparativo se evaluaron cuatro modelos desarrollados por grupos de investigación en esta área que existen en el mundo y se seleccionó el que representa el mejor comportamiento para las condiciones del crudo del Campo Escuela Colorado que históricamente ha presentado este severo problema.

**Palabras claves:** Precipitación de parafinas, modelos termodinámicos, modelo de solución sólida, modelo de fase multisólida, estudio comparativo.

## ABSTRACT

The wax precipitation is a problem that can be present in production operations, transport or storage of hydrocarbons, causing big technical and economic problems. For that reason, it is important to have tools by means of which you can predict the conditions to which happens the precipitation phenomenon, to implement preventive methods and/or correctives that help our in the solution of the problem.

A thermodynamic model that is adjusted to the conditions of particular field can be useful to determine the wax deposition envelope (WDE) that is a serie of crystallization points in those that the areas are demarcated where one can or not to present the precipitation. In this comparative study four representative models of the investigation schools were evaluated of this area that it exist in the world and that was selected that represents the best behavior for the conditions of the oil Field School Colorado that historically has presented this severe problem.

---

<sup>1</sup> Ingeniero de Petróleos, Candidato a MSc. en Ingeniería de Hidrocarburos. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga-Colombia.

<sup>2</sup> Ingeniero de Petróleos, MSc. en Informática. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga-Colombia.

<sup>3</sup> Ingeniero Químico, MSc. Pet. Eng. Texas AM. University. Bucaramanga-Colombia.

**Keywords:** wax precipitation, thermodynamic models, solid- solution model, multisolid phase model, comparative study.

## INTRODUCCION

A lo largo de los años se han presentado problemas de precipitación de parafinas en muchos campos productores de hidrocarburos.

Las parafinas son materias primas valiosas a las que el hombre le ha dado diversos usos tales como en: fabricación de velas, recubrimientos para piscinas, cosméticos, productos farmacéuticos y muchos otros subproductos, es decir es importante asegurar la entrega en la refinería del crudo con su contenido de parafinas; sin embargo la precipitación de las parafinas en los procesos de producción, tratamiento, almacenamiento y transporte de hidrocarburos causan altas pérdidas por la disminución en la producción del crudo así como altos costos de mantenimiento preventivo y correctivo de oleoductos y otros sistemas de la cadena del crudo.

El Campo Escuela Colorado que la Universidad Industrial de Santander actualmente opera en convenio con ECOPETROL S.A, a través de su vida productiva ha presentado el problema de precipitación de parafinas y por tanto es necesario conocer las condiciones bajo las cuales presenta éste fenómeno, para implementar métodos preventivos y/o correctivos eficientes. Esto se puede lograr mediante pruebas experimentales y con modelos termodinámicos que ayuden a la predicción del fenómeno.

Un buen modelo de precipitación de parafinas puede ayudar a anticipar el problema permitiendo acciones preventivas óptimas, evitando pérdidas de producción por el cierre de pozos, el derrame de crudo y la contaminación ambiental durante el tratamiento y transporte.

Con el presente estudio comparativo se pretende analizar varios modelos que difieren en algunos aspectos, lo cual permite observar fortalezas, debilidades o complementos entre los modelos, para seleccionar el que cumpla las mejores condiciones para su aplicación bajo las condiciones de operación del Campo Colorado.

Inicialmente se describen las principales características de los modelos, posteriormente para visualizar y analizar mejor se han establecido tablas de comparación en la que se consignan indicadores cualitativos y cuantitativos, los cuales finalmente se tienen en cuenta para evaluar y seleccionar el modelo óptimo.

## PARAFINAS

Las ceras parafínicas son más difíciles de entender que los sólidos puros, debido a que son mezclas complejas de hidrocarburos sólidos que alcanzan el punto de solidificación cuando la temperatura se baja suficientemente. Las ceras parafínicas están compuestas de parafinas normales, isoparafinas, cicloparafinas (naftenos) y a veces están presentes los aromáticos. La precipitación de parafinas puede ocurrir de crudos pesados, crudos intermedios, livianos y de gas y condensados.

El punto de cristalización, es definido teóricamente como la temperatura donde se forma la primera cantidad infinitesimal de parafina a una presión dada. Para hacer un buen análisis de las condiciones de presión, temperatura y composición bajo las cuales se precipita este sólido orgánico es necesario construir la envolvente de precipitación de parafinas (EDP), que consiste en una serie de puntos de cristalización; esta envolvente se puede obtener mediante métodos experimentales,

a partir de una muestra tomada en fondo que sea representativa del yacimiento. Esta muestra no siempre es fácil de tomar, porque se requiere hacer la selección y adecuación de un pozo siguiendo las normas estándares, causando pérdidas en producción mientras se hace la operación, lo que muchas compañías productoras no están dispuestas a asumir.

Otro inconveniente es el que mediante métodos experimentales modernos solo se puede detectar una cantidad finita de parafinas y la incertidumbre puede ser de  $\pm 5^\circ\text{F}$ , por eso se requiere acudir a los modelos para hacer una predicción más exacta. En síntesis, el método experimental es muy valioso para el conocimiento inicial del problema, pero se debe contar con modelos termodinámicos que ayuden a facilitar las predicciones y toma de decisiones oportunas.

## MODELOS TERMODINÁMICOS

Un modelo termodinámico para la predicción de precipitación de parafinas, es una forma sistemática de evaluar el comportamiento del equilibrio entre las fases líquida, sólida y gaseosa presentes en los hidrocarburos. La mayoría de los modelos se basan en la descripción termodinámica de cada componente presente en el equilibrio, realizada mediante la ecuación general de equilibrio sólido-líquido que involucra la composición de las fases, las propiedades térmicas y físicas de los componentes puros y tiene en cuenta la no idealidad de las fases, Prausnitz et al., (1999). Las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los componentes o pseudo componentes que forman parte de los modelos son entre otras: La temperatura de fusión, la entalpía de fusión, peso molecular, coeficientes de actividad, fugacidad, Energía libre de Gibbs, composición, capacidad calorífica de fusión, volumen molar y densidad.

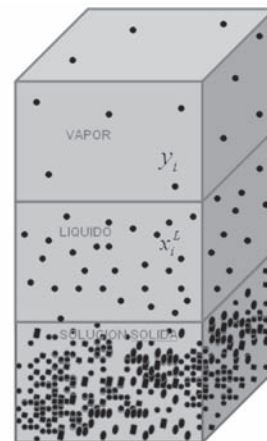
La mayor diferencia entre los modelos está en la descripción de la no idealidad de las fases; así para

sistemas a baja presión (crudos muertos) la fase líquida se puede considerar ideal, mientras que para sistemas a presión (crudos con gas en solución) la fase líquida es generalmente descrita usando una ecuación de estado. Mientras la fase sólida es comúnmente descrita usando dos enfoques diferentes, algunos autores asumen que la fase sólida es la suma de componentes puros independientes o de pseudo-componentes y otros argumentan que se forma una solución sólida ideal; muchos autores asumen el modelo de energía libre para describir la no idealidad de la fase sólida (Coutinho et al, 2003).

Con un modelo de precipitación de parafinas, se puede predecir bajo que condiciones se precipitarán las parafinas y se determinará la tasa de depositación de las mismas.

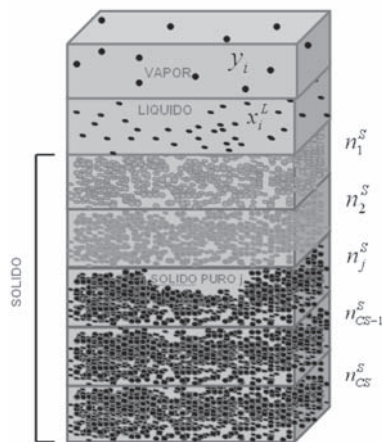
Básicamente existen dos tipos de modelos: El modelo de solución sólida (SS) y el modelo de fase multisólida (MS).

En el modelo SS, ver figura 1, se asume que la precipitación es una solución sólida ideal (coeficiente de actividad es 1; no ocurre cambio en el volumen del soluto y del solvente cuando sucede la mezcla, si no que los volúmenes son aditivos) dentro de un número de distintas fases cristalinas. Las fugacidades en la fase vapor y líquido pueden obtenerse de una ecuación de estado.



**Figura1.** Modelo de Solución sólida  
Modificado de: FIROOZABADI Abbas.  
Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. 1999.

En el modelo MS (Figura 2.) cada fase sólida está descrita como un componente puro que no se mezcla con otro. Se ha encontrado que cuando las mezclas binarias normales de alcanos son enfriadas, la precipitación es inestable y segrega en dos fases sólidas. Dorset (1990) describe que las fases segregadas del sólido desde alcanos normales binarios constan de componentes puros. Snyder et al. (1992, 1993, 1994), también han estudiado la cinética de segregación de mezclas binarias de normal-alcanos, observando que es muy sensible a la diferencia en la longitud de la cadena entre los componentes.



**Figura 2.** Modelo de fase multisólida  
Modificado de: FIROOZABADI Abbas.

Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. 1999.

En la literatura existen muchos modelos termodinámicos de interés académico y comercial de diferentes escuelas de investigación, hechos para cierto tipo de aplicaciones y a partir de consideraciones y enfoques específicos. En este estudio se han seleccionado cuatro modelos, de los cuales uno es de una Escuela Europea (el de Coutinho) y los otros tres corresponden a escuelas de investigación americanas. Estos modelos han sido discutidos ampliamente por la comunidad académica, así como por la industria de los hidrocarburos y han tenido aplicación práctica en la predicción de precipitación de parafinas.

## ESTUDIO COMPARATIVO

En las tablas 1, 2, 3 y 4 se muestran de manera detallada las características de los cuatro modelos mencionados para la predicción de precipitación de parafinas; en la tabla 5 se ilustra la escala descriptiva de evaluación y en las Tablas 6 y 7 se presenta la comparación en forma cualitativa y cuantitativa de los modelos. Con esta comparación se pretende resaltar las semejanzas, diferencias, aplicaciones, debilidades y fortalezas entre ellos, con el fin de seleccionar el modelo que represente las mejores condiciones para la predicción de precipitación de parafinas del Campo Colorado.

**Tabla 1. MODELO DE CONOCO INC.**

Tabla 1. MODELO DE CONOCO INC.	
ORIGEN DEL MODELO	ERICSON D.D ; NIESEN V. G and BROWN T.S. 1993. Estados Unidos.
ANTECEDENTES	Tradicionalmente para determinar el punto de cristalización de parafinas se utilizaron técnicas experimentales pero con resultados no muy confiables, con lo cual era difícil identificar el potencial de precipitación. Este modelo es una modificación del modelo de WON (1986), quien planteó un modelo para predecir el equilibrio vapor-liquido-sólido en mezclas de hidrocarburos parafínicos; asumió que todos los componentes con el mismo número de carbonos tenían la misma temperatura de fusión.
CAUSAS QUE LO ORIGINARON	No se contaba con un modelo que representara con exactitud la formación y precipitación de parafinas, las tasas de depositación y la localización del problema que se presentaba en el oleoducto de Conoco en el golfo de México.
OBJETIVO	Desarrollar un modelo que proporciona un excelente método de predicción del punto de cristalización de parafinas y el comportamiento de las fases sólido-liquido y vapor exclusivamente mediante análisis composicional.
SENTIDO	Predecir con exactitud las condiciones de precipitación de parafinas para poder implementar los métodos preventivos y/o correctivos como solución al problema. Para un mismo número de carbonos las parafinas normales comparados con otros componentes (no normales) tienen diferentes propiedades termodinámicas y por tanto diferentes condiciones de precipitación.
PRINCIPIOS Y GENERALIZACIONES	* Equilibrio de fases sólido-liquido * Conservación de la materia

## ESTRUCTURA DEL MODELO

### Suposiciones:

- ❖ Se presenta una solución sólida
- ❖ Las propiedades de temperatura y entalpía de fusión para un mismo número de carbonos es diferente para parafinas normales y otros componentes no normales (isoparafinas, aromáticos y nafténicos).
- ❖ Los coeficientes de actividad (fuerzas de atracción entre el solvente y las moléculas de cera) son despreciables comparados con el efecto de la temperatura y la entalpía de fusión.
- ❖ El punto de cristalización es determinado por el número de carbón mayor de las parafinas normales, teniendo en cuenta que la solubilidad de las parafinas decrece exponencialmente con el número de carbonos presentes.

Relaciones matemáticas: Constante de equilibrio líquido-sólido (modelo propuesto por WON)

$$Ki = \frac{S_i}{X_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[ \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right]$$

Donde:

$X_i$  : Concentración molar del componente i en la fase líquida.       $S_i$  : Concentración molar del componente i en la fase sólida

$\gamma_i^L$  : Coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida       $\gamma_i^S$  : Coeficiente de actividad del componente i en la fase sólida

$\Delta H_i^f$  : Calor de fusión del componente puro i (Cal/mol)       $R$  : Constante de los gases (J/Kmol.°K)

$T$  : Temperatura de cristalización (°K)       $T_i^f$  : Temperatura de fusión/solidificación del componente i (°K)

Entalpía de fusión :  $\Delta H_i^f = 1.14 * 0.1426 * M_i * T_i^f$       donde  $M_i$  es el peso molecular de componente i (Kg/Kmol)

Temperatura de fusión/solidificación de parafinas normales :  $T_i^f = 374.5 + 0.02617 * M_i - \frac{20172}{M_i}$

La temperatura de fusión de no-parafinas normales(isoparafinas, aromáticos y nafténicos) se determina por:

$T_{i,no-normal}^f = T_{i,normal}^f - \left( 90 - \frac{80 * C_i}{100 + C_i} \right)$  ;       $C_i$  : número de carbonos del componente i.

	Variables independientes	Variables dependientes
<b>COMPONENTES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peso molecular</li> <li>- Entalpía de fusión</li> <li>- Concentración de las fases sólida y líquida.</li> <li>- Temperatura de fusión</li> <li>- Coeficientes de actividad de los componentes de las fases sólida y líquida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura de cristalización (T)</li> </ul>
<b>UTILIDAD</b>	Determinar el punto de cristalización de las parafinas.	
<b>POSIBLES USOS</b>	Hacer estimaciones en Ingeniería de las tasas de precipitación, de la cantidad y localización de deposición de parafinas.	
<b>CONTEXTO</b>	Este trabajo fue desarrollado por Ingenieros de la empresa Conoco Inc. en Estados Unidos buscando solución al problema deposición de parafinas en el Golfo de México.	
<b>IMPORTANCIA</b>	Modelar el fenómeno de precipitación de parafinas teniendo en cuenta las características de los componentes (normales y no normales) de las parafinas, lo cual puede predecir con mayor exactitud el fenómeno de precipitación.	

**Tabla 2. MODELO DE SADEGHAZAD Y COLABORADORES**

<b>ORIGEN DEL MODELO</b>	SADEGHAZAD, Ayoub; CHRISTIANSEN, Richard and et al. Año 2000. Estados Unidos e Irán. Presentado en SPE Asia Pacific Oil and Gas conferencia. Australia
<b>ANTECEDENTES</b>	Las investigaciones que se han realizado concluyen que el único factor que influye en la precipitación de parafinas es la temperatura de la solución (temperatura de operación) y su disminución con el tiempo. Sin embargo estudios experimentales mostraron que hay otros factores inherentes a la naturaleza de la solución que también tienen influencia.
<b>CAUSAS QUE LO ORIGINARON</b>	Los modelos que se han desarrollado con anterioridad (al año 2000) se han basado en el equilibrio termodinámico de fases, los cuales requieren de grandes tiempos de cómputo; además estos modelos han realizado ajustes en los parámetros de fugacidad y coeficientes de fugacidad para hacer las predicciones. Por otra parte, no han tenido en cuenta factores que tienen gran incidencia sobre la precipitación de parafinas.
<b>OBJETIVO</b>	Desarrollar una correlación analítica simple que permita obtener resultados en menor tiempo, precisos y de mayor exactitud que otros modelos.
<b>SENTIDO</b>	Predecir la precipitación de parafinas teniendo en cuenta diversos factores que puedan influir y obtener resultados más ajustados a los reales en menor tiempo de cómputo.
<b>PRINCIPIOS Y GENERALIZACIONES</b>	Teoría de la solución para la mezcla binaria sólida y líquida.
<b>ESTRUCTURA DEL MODELO</b>	
<p><b>Suposiciones:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se presenta una solución (solvente-soluto)</li> <li>❖ La fracción en peso del soluto (parafina) y su peso molecular están directamente relacionados con el punto de cristalización.</li> <li>❖ El peso molecular aparente de la solución tiene una relación indirecta con el punto de cristalización.</li> <li>❖ A mayor cantidad de solvente (componentes del crudo que no precipitan) presente en la solución, el punto de cristalización disminuye.</li> <li>❖ La temperatura de cristalización de las parafinas depende de la temperatura de fusión del soluto.</li> </ul> <p><b>Relaciones matemáticas:</b> Correlación a partir de datos experimentales :</p> $T_c = T_m \left[ A_1 \left( X - \frac{MW_s}{MW_{sup}} \right)^{1/3} + A_2 \left( X - \frac{MW_s}{MW_{sup}} \right)^{1/2} + A_3 \left( X - \frac{MW_s}{MW_{sup}} \right) + 1 \right]$ <p><math>T_c</math> : Temperatura del punto de cristalización de la solución (° F)                      <math>T_m</math> : Temperatura del punto de fusión del soluto (° F)</p> <p><math>X</math> : Fracción en peso del soluto    <math>MW_s</math> : Peso molecular del soluto, lb/lb-mol</p> <p><math>MW_{sup}</math> : Peso molecular aparente de la solución, lb/lb-mol . El peso molecular del soluto, el peso molecular aparente de la solución, la temperatura del punto de nube del soluto y la fracción en peso del soluto fueron obtenidas aplicando la regla de mezclas de Kay . <math>A_1, A_2</math> y <math>A_3</math> son constantes que dependen del peso molecular del soluto (adimensional):</p> $A_1 = 9.3397023 - 4.7564109 \times 10^{-2} MW_D + 5.6230875 \times 10^{-5} MW_D^2$ $A_2 = 15.907254 - 8.2817718 \times 10^{-2} MW_D + 1.0057189 \times 10^{-4} MW_D^2$ $A_3 = 8.6299664 - 4.4745951 \times 10^{-2} MW_D + 5.5663438 \times 10^{-5} MW_D^2$ <p><b>Temperatura de fusión :</b></p> <p>- Para crudos aromáticos: <math>T_m(^{\circ}K) = 333.5 - 419 \times \text{EXP}(-0.0095 MW_i)</math></p> <p>- Para crudos nafténicos: <math>T_m(^{\circ}K) = 370.0 - 0.049 MW_i - \frac{18605}{MW_i}</math></p> <p>- Para crudos parafínicos: <math>T_m(^{\circ}K) = 402.4 - 0.01896 MW_i - \frac{27109}{MW_i}</math></p> <p>- Para crudos parafínicos livianos o condensados: <math>T_m(^{\circ}K) = 366.225 - 0.049 MW_i - \frac{18603.615}{MW_i}</math></p> <p><math>MW_i</math> : Peso molecular del componente i, lb/lb-mol</p>	

COMPONENTES	Variables independientes	Variables dependientes
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peso molecular del soluto.</li> <li>- Peso molecular de la solución.</li> <li>- Porcentaje en peso del soluto.</li> <li>- Temperatura de fusión.</li> </ul>	- Temperatura de cristalización (Tc)
UTILIDAD	Determinar el punto de cristalización de las parafinas mediante una correlación fácil de alimentar y de analizar.	
POSIBLES USOS	Conocer si bajo las condiciones de operación para la producción de hidrocarburos de un determinado yacimiento se puede presentar la precipitación de parafinas y evaluar los factores que más inciden en este fenómeno.	
CONTEXTO	Este trabajo fue desarrollado por investigadores de varios institutos y universidades tales como: Research Institute of Petroleum Industry, Colorado School of mines y Chemical eng. Dep, University of Tehran. Trabajaron con crudos del mar del norte del tipo parafínico liviano y condensado, nafténicos pesados y aromáticos.	

Tabla 3. MODELO DE NICHITA Y COLABORADORES	
ORIGEN DEL MODELO	Dan Vladimir Nichita, Lamia Gomal Y Abbas Firoozabadi. Estados Unidos 1999. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston
ANTECEDENTES	Se requiere evaluar la precipitación de parafinas en gas condensado y el efecto que pueda tener la presión.
CAUSAS QUE LO ORIGINARON	Se ha evaluado la precipitación de parafinas de crudos muertos, pero muy poco se ha investigado sobre crudos vivos y gas condensado. La cantidad de parafina precipitada y el punto de cristalización calculado con el modelo de solución sólida (SS) son sobreestimados comparados con los resultados experimentales.
OBJETIVO	Desarrollar un modelo para evaluar el efecto de la presión sobre la precipitación de parafinas de crudos, gas y condensado y mezclas sintéticas de hidrocarburos.
SENTIDO	Predecir la precipitación de parafinas de diversos hidrocarburos líquidos o gases que son sometidos a presión. No hay una precipitación única de sólidos, si no que se precipita en múltiples fases sólidas de componentes puros.
PRINCIPIOS Y GENERALIZACIONES	- Formación de fases multisólidas (modelo multisólido – MS) - Ecuación de estado de Peng Robinson.
<b>ESTRUCTURA DEL MODELO</b>	
<p><b>Suposiciones:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Se presenta precipitación de múltiples fases sólidas en componentes puros.</li> <li>❖ El efecto de la presión en la precipitación de parafinas desde hidrocarburos líquidos aumenta la temperatura de cristalización de parafinas, pero en gas y condensado puede ocurrir el efecto opuesto.</li> <li>❖ La fase sólida es incompresible.</li> <li>❖ El volumen molar de la fase líquida es evaluada a presión promedio.</li> <li>❖ Se desprecian las capacidades caloríficas de las transiciones de estado sólido.</li> </ul> <p><b>Relaciones matemáticas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la fugacidad de un componente puro sólido <math>f_{Si}^o</math> se relaciona con la fugacidad de líquido subenfriado <math>f_{Li}^o</math> (bar), y con diversas fases de transición del estado sólido.</li> </ul> $\ln \left( \frac{f_{Si}^o}{f_{Li}^o} \right) = \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \sum_{j=1}^{ns} \frac{\Delta H_{ij}^{tr}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{ij}^{tr}} \right) + \frac{\Delta c_{pi}}{R} \left[ 1 - \frac{T}{T_i^f} - \ln \left( \frac{T}{T_i^f} \right) \right]$ $+ \sum_{j=1}^{ns} \frac{\Delta c_{pij}}{R} \left[ 1 - \frac{T}{T_{ij}^{tr}} - \ln \left( \frac{T}{T_{ij}^{tr}} \right) \right] + \int_{p_i^f}^p \Delta v_i dp$ <p>o: Estado estándar. <span style="margin-left: 200px;"><math>\Delta H_i^f</math> : Entalpía de fusión (diferencia de entalpía entre primera fase sólida y la fase líquida). Cal/Mol.</span></p> <p>R : Constante de los gases en J/Kmol<sup>o</sup>K <span style="margin-left: 200px;"><math>\Delta H_{ij}^{tr}</math> : Entalpía de fusión de la transición del estado sólido j. Cal/Mol.</span></p> <p><math>\Delta c_{pi}</math> : Capacidad calorífica de fusión. Cal/Kmol <span style="margin-left: 200px;"><math>T_i^f</math> : Temperatura del punto de fusión. °K</span></p> <p><math>T_{ij}^{tr}</math> : Temperatura de transición del estado sólido. °K <span style="margin-left: 200px;"><math>V_i</math> : Volumen molar. m<sup>3</sup>/Kmol</span></p> <p><math>\Delta v_i = v_i^L - v_{ins}^S</math> <span style="margin-left: 200px;"><math>v_{ins}^S</math> : Volumen molar final del estado sólido</span></p>	

Término de corrección por volumen molar de Poynting:  $\int_{P_i^f}^P \Delta v_i dp \approx \Delta v_i (P - P_i^f)$ . Se asume que la fase sólida es incompresible y el volumen molar de la fase líquida se calcula a la presión promedio entre  $P$  y  $P_i^f$  (bar).

El término  $\sum_{j=1}^{ns} \frac{\Delta H_{ij}^{tr}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ij}^{tr}}\right)$  se puede aproximar a:  $\frac{\sum_{j=1}^{ns} \Delta H_{ij}^{tr}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{i1}^{tr}}\right)$

Si se desprecia la capacidad calorífica del estado sólido de transición, entonces:  $\sum_{j=1}^{ns} \frac{\Delta C_{p,i}^{tr}}{R} \left[1 - \frac{T}{T_{ij}^{tr}} - \ln\left(\frac{T}{T_{ij}^{tr}}\right)\right] = 0$

La temperatura del punto de fusión de los alcanos normales es estimada de la correlación de Won.

$$T_i^f = 374.5 + 0.0261M_i - \frac{2.0172 \times 10^4}{M_i}$$

El peso molecular del componente  $M_i$  está dado en Kg/Kmol.

Para la temperatura (°K) del primer estado de transición sólido Proponen la siguiente correlación:

$$T_{i1}^{tr} = 366.39775 + 0.03609M_i - \frac{2.08796 \times 10^4}{M_i}$$

Para determinar la temperatura del punto de fusión las isoparafinas, naftenos y aromáticos se utiliza la correlación de Lira-Galeana et al (AIChE Journal 42 (1996) No. 1, 239.)

Para hallar la entalpía promedio de fusión de los alcanos normales Won proporciona la correlación que asume que la entalpía total (fusión más transición):

$$\Delta H_i^f = \Delta H_i^f + \frac{\Delta H_i^{tr}}{2}$$

$$\Delta H_i^f = 0.1186M_i T_i^f \quad \text{y} \quad \Delta H_i^{tr} = 0.0577M_i T_{i1}^{tr} \quad \text{Para } M_i > 282 \text{ Kg/Kmol:}$$

$$\Delta H_i^f = 0.1777M_i T_i^f \quad \text{Para } M_i < 282 \text{ Kg/Kmol:}$$

Para determinar la entalpías de fusión las isoparafinas, naftenos y aromáticos se utiliza la correlación del Lira-Galeana et al y Pan et al.

**Corrección de Poynting:** El volumen molar de la fase líquida para hidrocarburos pesados es subestimado cuando son usadas las constantes (a y b) de la EOS PR.

$$v_i^L = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} Z_{RAi} \left[1 + (1 - T_{ri})^{2/7}\right] \quad \text{la correlación de Rackett y modificada por Spencer y Danner Para alcanos normales}$$

$Z_{RAi}$ : Factor de compresibilidad de Rackett. Da buenos resultados hasta  $C_{29}$ .

Esta compresibilidad se correlaciona con el volumen crítico mediante la correlación propuesta por Rogalski y Neau.

$$Z_{RAi} = 0.309816 - Z_b V_{ci}^{1/3} \quad \text{donde} \quad \begin{aligned} Z_b &= 0.0632518 \text{ para alcanos normales} \\ Z_b &= 0.00605966 \text{ para nafténicos} \\ Z_b &= 0.00658328 \text{ para aromáticos} \end{aligned}$$

$$\text{La densidad del sólido ( Kg/m}^3\text{) se determina por: } \rho_i^s = 836.93317 + 0.01446M_i - \frac{1.56856 \times 10^4}{M_i}$$



Para la mezcla binaria de metano con alcanos normales superiores a C<sub>20</sub> el coeficiente de interacción binaria se determina con la siguiente correlación. Un incremento en el coeficiente causa la disminución de la solubilidad.

$$k_{ij} = 0.000141M_j + 0.040017$$

Para hidrocarburos alcanos más ligeros a C<sub>20</sub> se utiliza la correlación de Pan et al (SPE Production & facilities (nov. 1997), 250)

**Efecto de la presión sobre el punto de cristalización de las parafinas**

El efecto de la presión sobre el punto de cristalización está relacionado con la solubilidad del primer componente que precipita en el fluido, el cual se espera sea la parafina normal más pesada presente en la mezcla. Entonces a temperatura constante si la cantidad de sólido disminuye (se incrementa la solubilidad) con el incremento en la presión, el punto de cristalización también disminuirá con la presión.

La solubilidad de un componente soluto en la fase del gas está dada por: 
$$y_i = \frac{\phi_i^{sat} p_i^{sat}}{\phi_i^G} \exp\left[\frac{v_i^s (p - p_i^{sat})}{RT}\right]$$

*sat* : Saturación

$\phi_i^G$  : Coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla de gas.

	VARIABLES INDEPENDIENTES	VARIABLES DEPENDIENTES
COMPONENTES	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Presión</li> <li>- Coeficiente de fugacidad del líquido subenfriado.</li> <li>- Coeficiente de fugacidad de los componentes puros de la fase sólida</li> <li>- Entalpía de fusión y entalpía de transición.</li> <li>- Temperatura de fusión</li> <li>- Temperatura de transición sólido – sólido.</li> <li>- Volumen molar</li> </ul>	-Temperatura de cristalización (T)
UTILIDAD	Determinar el punto de cristalización de las parafinas de crudos vivos, de gas y condensado y de fluidos sintéticos.	
POSIBLES USOS	Predecir la precipitación de parafinas durante la producción de petróleo teniendo en cuenta el efecto de la presión. Se puede utilizar para predecir la cristalización de parafinas de productos derivados de los hidrocarburos.	
CONTEXTO	Este trabajo fue desarrollado por investigadores miembros de la SPE y del Imperial College. Presentado en la Conferencia Anual de la SPE (Oct de 1999) en Houston, Texas.	
IMPORTANCIA	Se puede predecir la precipitación de parafinas del crudo y sus derivados y para crudos vivos y gas y condensado. Es de gran utilidad para el diseño y operación de líneas de flujo.	

Tabla 4. MODELO DE COUTINHO Y COLABORADORES	
ORIGEN DEL MODELO	Joao A. P. Coutinho, Jean-Marc Sansot, Jérôme Pauly, and Jean -Luc Daridon 2005. Publicado en American Institute of Chemical Engineers.
ANTECEDENTES	Los modelos anteriores para la predicción de precipitación de parafinas solo han tenido en cuenta las fases sólida y líquida y han despreciado la fase de gas que también está presente en los crudos vivos.
CAUSAS QUE LO ORIGINARON	Muchas investigaciones experimentales y con simulación han sido desarrolladas para predecir la precipitación de parafinas a presión atmosférica de crudos muertos; sin embargo no se puede despreciar el efecto de la presión que tienen los gases en los crudos vivos, que pueden disminuir el punto de cristalización hasta en 15 °K entre la presión atmosférica y las condiciones de saturación.
OBJETIVO	Desarrollar un modelo sencillo que haga predicciones que se ajusten a las condiciones reales, fácil de usar y disponible a los usuarios de la industria de hidrocarburos.
SENTIDO	Predecir la precipitación de parafinas en la que se represente la incidencia del gas en solución del crudo y su comportamiento con la presión. Suponen que habrá una disminución en el punto de cristalización para un crudo con gas desde la presión atmosférica hasta la presión de saturación.
PRINCIPIOS Y GENERALIZACIONES	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equilibrio de la solución sólido - fluido (gas y líquido).</li> <li>- Ecuación de estado de Peng Robinson.</li> </ul>

## ESTRUCTURA DEL MODELO

### Suposiciones:

- ❖ Se presenta una solución sólida ortorrómbica (fluido-soluto)
- ❖ Los hidrocarburos livianos son los menores de 11 carbonos y se incluyen dióxido de carbono y nitrógeno; la fracción pesada : C<sub>11+</sub>
- ❖ La forma y tamaño de los n-alcenos de la fracción de parafinas normales en C<sub>11+</sub> es lo que más afecta al punto de cristalización.
- ❖ Todos los componentes no parafínico normales (iso parafinas, aromáticos y nafténicos) se agrupan en un solo pseudo componente, el cual es seleccionado para que coincida con el peso molecular promedio del fluido.
- ❖ La cera precipitada durante la cristalización del crudo se forma de una o varias soluciones sólidas, dependiendo de la diferencia entre la temperatura del sistema y la temperatura de fusión de la parafina. Pero este modelo supone una sola fase sólida con una composición promedio de esas fases.
- ❖ La presión sobre el gas dentro del crudo hasta la saturación, puede tener gran influencia sobre el punto de cristalización causando una disminución comparado con el punto de cristalización del crudo muerto.

### Relaciones matemáticas:

-Variación de la fugacidad de la parafina con la presión a temperatura constante:

$$\ln f_i^w(P) = \ln f_i^w(P_o) + \frac{1}{RT} \int_{P_o}^P \bar{V}_i^w dP$$

$f_i^w$  : Coeficiente de fugacidad de la parafina i en la cera

$\bar{V}_i^w$  : Volumen molar parcial

- La fugacidad de la parafina i a presión atmosférica puede ser evaluada como:

$$f_i^w(P_o) = X_i^w \gamma_i^w f_i^{S_o}$$

$X_i^w$  : Composición promedio de la actual fase sólida de la parafina i

$\gamma_i^w$  : coeficiente de actividad

$f_i^{S_o}$  : Fugacidad del sólido puro a la misma temperatura y presión atmosférica

La presión está dada en MPa.

- Cambio en la energía de Gibbs :

$$\ln \frac{f_i^{S_o}}{f_i^{L_o}} = -\frac{\Delta G^{SLo}}{RT} = -\frac{\Delta H^{SLo}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^{SLo}}\right) - \frac{\Delta H^{Tvo}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^{Tvo}}\right)$$

$f_i^{L_o}$  : Fugacidad del liquido puro subenfriado a T dada y P atmosférica.

$T^{SLo}$  : Temperatura de fusión °K

$\Delta H^{SLo}$  : Entalpía de fusión Kcal/KMol

$T^{Tvo}$  : Temperatura de transición sólido-sólido. °K

$\Delta H^{Tvo}$  : Entalpía de transición . Kcal/KMol

- El coeficiente de actividad a presión atmosférica  $\gamma_i^w$ , representa la desviación del comportamiento ideal y es calculado con la correlación de Wilson:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \quad \text{Con: } \Lambda_{ij} = \exp \left[ -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ij}}{RT} \right]$$

El parámetro de interacción entre dos moléculas idénticas  $\lambda_{ii}$  es estimado como:

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} (\Delta H^{Tvo} - RT) \quad \text{donde} \quad \Delta H^{Tvo} : \text{Entalpía de sublimación. Kcal/KMol}$$

La interacción entre moléculas diferentes se determina:  $\lambda_{ij} = \lambda_{ii} (1 - \xi_{ij})$

$\xi_{ij}$  : parámetro de ajuste promedio para aproximar el modelo al comportamiento experimental a la presión atmosférica

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ii} (1 - \xi_{ij})$$

Para evaluar el volumen molar parcial  $\bar{V}_i^w$ . Esta cantidad puede ser proporcional al volumen molar líquido para componentes puros.

$$\bar{V}_i^S = V_i^{S_o} = \beta V_i^{L_o}$$

$\beta$  : Coeficiente de proporcionalidad. Es 0.86 para componentes puros y 0.90 para mezclas.

Se tiene que: 
$$\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{V}_i^w dP = \frac{\beta}{RT} \int_{P_0}^P V_i^{Lo} = \beta \ln \frac{f_i^{Lo}(P)}{f_i^{Lo}(P_0)}$$

-La fugacidad del sólido en la fase sólida a presión se expresa como:

$$f_i^w(P) = X_i^w \gamma_i^w [f_i^{Lo}(P_0)]^{1-\beta} [f_i^{Lo}(P)]^\beta * \exp \left[ -\frac{\Delta H^{SL_0}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^{SL_0}}\right) - \frac{\Delta H^{tr_0}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^{tr_0}}\right) \right]$$

El mayor valor de esta expresión es separar la no idealidad y la influencia de la presión sobre la fugacidad de las parafinas pesadas en la parte cerosa. La evaluación de esta propiedad requiere solamente las propiedades termo físicas: (  $T^{SL_0}$ ,  $\Delta H^{SL_0}$ ,  $T^{tr_0}$ ,  $\Delta H^{tr_0}$ ,  $\Delta H^{sv_0}$ ,  $\beta$  ), del coeficiente de fugacidad a presión atmosférica, la influencia de la presión ha sido estimada de EOS usada para la fase líquida.

El parámetro  $\xi$  se determina como:

$$\xi = a(N_b - 1)$$

Donde

$$a = 3.537 \times 10^{-3}$$

$N_b$  = Número de compuestos parafínicos en la fracción  $C_{11+}$  que típicamente pueden estar en el rango entre 20 y 50.

Para determinar las propiedades de la parafina de la fracción pesada de la mezcla con un número N de 42 carbonos o más está dada por:

$$T^{SL_0} = 421.63 - 1936112.63 \exp(-7.8945(N-1)^{0.07194})$$

$$\Delta H^{SL_0} = 1000(3.7991N - 12.654)$$

$$\Delta G^{SL_0} = \Delta H^{SL_0} \left( \frac{T^{SL_0}}{T} - 1 \right); \text{ la temperatura es absoluta}$$

Las propiedades de transición se calculan:

$$T^{tr_0} = 420.42 - 134784.42 \exp(-4.344(N+6.592)^{0.14627})$$

$$\Delta H^{tr_0} = 1000(0.00355N^3 - 0.2376N^2 + 7.4N - 34.814)$$

$$\Delta G = \Delta H^{SL_0} \left( \frac{T^{SL_0}}{T} - 1 \right) + \Delta H^{tr_0} \left( \frac{T^{tr_0}}{T} - 1 \right)$$

	Variables independientes	Variables dependientes
COMPONENTES	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Presión</li> <li>- Coeficiente de fugacidad de la fase líquida</li> <li>- Coeficiente de actividad de la fase sólida</li> <li>- Composición promedio de la fase sólida</li> <li>- Entalpía de fusión</li> <li>- Temperatura de fusión</li> <li>- Entalpía y temperatura de transición sólido – sólido.</li> </ul>	- Temperatura de cristalización (T)
UTILIDAD	Determinar el punto de cristalización de las parafinas de crudos vivos teniendo en cuenta el efecto de la presión.	
POSIBLES USOS	Predecir la precipitación de parafinas durante la producción y transporte de petróleo y sus derivados teniendo en cuenta el efecto de la presión.	
CONTEXTO	Este trabajo fue desarrollado por investigadores del laboratorio de fluidos complejos de la Universidad de Pau (Francia) y del Departamento de Química de la Universidad de Aveiro (Portugal).	
IMPORTANCIA	Se puede predecir la precipitación de parafinas del crudo vivo partiendo de la composición del fluido del aceite de tanque (crudo muerto)	

A continuación, la tabla 5 presenta la escala empleada en la evaluación de la tablas 6 y 7.

Tabla 5. ESCALA DESCRIPTIVA				
Evaluación	(MB) Muy Bueno	(B) Bueno	( R ) Regular	(D) Deficiente
Descripción	Cumple totalmente la característica, aportando para que los resultados del modelo sean muy similares a los obtenidos experimentalmente.	Cumple la característica, aporta para que los resultados del modelo se aproximen a los obtenidos experimentalmente.	Cumple parcialmente la característica; medianamente contribuye para que los resultados del modelo sean similares a los obtenidos experimentalmente.	Cumple deficientemente la característica; con lo cual los resultados del modelo se desvían de los obtenidos experimentalmente.
Puntuación	100-91	90-71	70-51	50-0

Tabla 6. COMPARACION DE MODELOS DE PRECIPITACION DE PARAFINAS EVALUACION CUALITATIVA				
CARACTERISTICAS	MODELOS			
	CONOCO INC.	SADEGHZAD Y COLABORADORES	NICHITA Y COLABORADORES	COUTINHO Y COLABORADORES
1. Determinación de la precipitación de parafinas a baja presión.	MB	MB	MB	MB
2. Determinación del punto de cristalización de parafinas a alta presión (gas en solución)	D	D	MB	MB
3. Exactitud de los resultados comparados con los experimentales (efectividad)	R	B	B	B
4. Aplicado especialmente para crudos y menos para fluidos sintéticos y productos de refinación.	B	B	B	R
5. Tiene en cuenta el volumen molar de las fases	D	D	MB	MB
6. Eficacia ( logro del objetivo de hacer una buena determinación del punto de cristalización y predicción de precipitación)	B	B	MB	MB
7. Eficiencia (tiempo de simulación, obtención de datos)	B	B	B	B
8. Cantidad de datos de entrada que se requieren para el modelado	B	B	R	B
9. Basados en datos de experimentales	B	MB	B	R
10. Supone que precipitan sólo los componentes pesados	MB	MB	MB	D
11. Suponen que las normales, iso y ciclo parafinas tienen incidencia sobre el punto de cristalización.	MB	MB	MB	D

Tabla 7. COMPARACION DE MODELOS DE PRECIPITACION DE PARAFINAS EVALUACION CUANTITATIVA				
CARACTERISTICAS	MODELOS			
	CONOCO INC.	SADEGHAZAD Y COLABORADORES	NICHITA Y COLABORADORES	COUTINHO Y COLABORADORES
1. Determinación de la precipitación de parafinas a baja presión.	100	100	100	100
2. Determinación del punto de cristalización de parafinas a alta presión (gas en solución)	0	0	95	95
3. Exactitud de los resultados comparados con los experimentales (efectividad)	70	85	85	85
4. Aplicado especialmente para crudos y menos para fluidos sintéticos y productos de refinación.	75	75	91	70
5. Tiene en cuenta el volumen molar de las fases	0	0	100	100
6. Eficacia ( logro del objetivo de hacer una buena determinación del punto de cristalización y predicción de precipitación)	85	85	95	95
7. Eficiencia (tiempo de simulación, obtención de datos)	80	80	80	80
8. Cantidad de datos de entrada que se requieren para el modelado	90	90	60	90
9. Basados en datos de experimentales	80	95	80	70
10. Supone que precipitan sólo los componentes pesados	95	95	95	40
11. Suponen que las normales, iso y ciclo parafinas tienen incidencia sobre el punto de cristalización.	100	100	100	50
	<b>775</b>	<b>805</b>	<b>981</b>	<b>875</b>

## HALLAZGOS

- Todos los modelos evaluados sirven para determinar la precipitación de parafinas de hidrocarburos a bajas presiones, es decir para crudo muerto y para otros productos líquidos derivados del petróleo. Solo se pueden aplicar a crudo vivo (con gas en solución) y a altas presiones los modelos de Nichita y colaboradores y el de Coutinho y colaboradores.
- El modelo de Nichita se aplica preferencialmente y con buenos resultados para la predicción de precipitación de parafinas en crudos, mientras que los demás modelos, en especial el de Coutinho se enfoca en fluidos sintéticos y productos de refinación.
- El modelo de Sadeghazad y colaboradores ha sido validado solo con datos experimentales propios; los demás se basan también en datos de la literatura.
- El modelo que más requiere datos de entrada es el de Nichita, sin embargo se basa en propiedades termodinámicas de los componentes hidrocarburos puros que se encuentran bien caracterizados y definidos.

- El modelo de Nichita supone que solo precipitan hidrocarburos pesados, mientras el de Coutinho supone que también precipitan los livianos.

- Los modelos tienen en cuenta en la determinación del punto de cristalización las propiedades de las ceras normales parafinas, las isoparafinas y las cicloparafinas, excepto el modelo de Coutinho que se enfoca solamente en las normal parafinas.

## CONCLUSIÓN

El modelo que más se ajusta para comparar con la envolvente de precipitación de parafinas obtenida experimentalmente y que servirá para la predicción bajo las condiciones de producción del Campo Colorado es el de Nichita y colaboradores, por que es un modelo multisólidos que se aplica para crudos vivos a presión, supone propiedades de las parafinas mas ajustadas a la realidad y con buenos resultados.

## REFERENCIAS

1. Ericson D. D.; Niesen V. G. and Brown T. S. Conoco Inc. Thermodynamic Measurement and prediction of paraffin Precipitation in Crude Oil. SPE 26604,USA. (October 1993).
2. Sadeghazad, A.; Christiansen, R. The prediction of cloud point Temperature: In Wax Deposition. SPE 64519. USA, October 2000.
3. Coutinho J., Sansot J-M, Pauly J. and Daridon J.L. Modeling High-Pressure Wax Formation in Petroleum Fluids. Vol. 5,1 No.7 AIChE Journal pag. 2089-2097. 2005.
4. Nichita D. V., Goual L. and Firoozabadi A. Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures. SPE 56488. October 1999.
5. Coutinho J, Hammami A. and Ratulowski J. Cloud points: can we measure or model Them? Departamento de Química da Universidad de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal.
6. Edmons B., Moorwood R., Szczepanski R. and Zhang X. Latest Developments in Integrated Prediction Modelling Hydrates, Waxes and Asphaltenes. Infochem Computer Services Ltd. October 1999.