

00582

**Termodinámica de la Deposición Orgánica
en Mezclas de Petróleo**

Por

CARLOS LIRA GALEANA
I. Q.P., M. en C. (Ingeniería Química), I. P. N., México, D.F. (1986,1990)

DISERTACION

Propuesta como trabajo parcial en los requerimientos del grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(Ingeniería Química)**

de la

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUIMICA**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

México, D.F., Octubre de 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

***Thermodynamics of Organic Deposition
in Petroleum Mixtures***

By

CARLOS LIRA-GALEANA
B.S., M.S. (Chem. Eng.), I.P.N., Mexico City, 1986, 1990

DISSERTATION

Submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of

**DOCTOR OF PHILOSOPHY
In
Chemical Engineering**

in the

**GRADUATE DIVISION
OF THE**

FACULTY OF CHEMISTRY

NATIONAL UNIVERSITY OF MEXICO

Mexico City, October, 1996

Certifico que he leído esta tesis, y que en mi opinión, ésta se encuentra totalmente apta tanto en calidad como en contenido, como documento para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Luis Ponce Ramírez
(Director de Tesis)

Certifico que he leído esta tesis, y que en mi opinión, ésta se encuentra totalmente apta tanto en calidad como en contenido, como documento para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Enrique Bazúa Rueda

Certifico que he leído esta tesis, y que en mi opinión, ésta se encuentra totalmente apta tanto en calidad como en contenido, como documento para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Reynaldo Sandoval Martínez

I certify that I have read this thesis and that in my opinion it is fully adequate, in scope and in quality, as a dissertation the degree of Doctor of Philosophy.

Dr. Luis Ponce-Ramírez
(Principal Adviser)

I certify that I have read this thesis and that in my opinion it is fully adequate, in scope and in quality, as a dissertation for the degree of Doctor of Philosophy.

Dr. Enrique Bazúa Rueda

I certify that I have read this thesis and that in my opinion it is fully adequate, in scope and in quality, as a dissertation for the degree of Doctor of Philosophy.

Dr. Reynaldo Sandoval Martínez

CONTENIDO / TABLE OF CONTENTS

	Página/Page
RESUMEN / ABSTRACT	8 / 10
AGRADECIMIENTOS / ACKNOWLEDGMENTS	12/14
LISTA DE FIGURAS / LIST OF FIGURES	16
LISTA DE TABLAS / LIST OF TABLES	19
CAPITULO 1	
Introducción	21
CHAPTER 1	
Introduction	24
CAPITULO 2	
Cálculo de Gradientes de Composición por Efectos Gravitacionales en Yacimientos de Petróleo. Aplicación de Termodinámica Continua	27
Resumen	
Introducción	
Gradientes Composicionales con una EDE	
Algoritmo de Cálculo	
Comparación con el Formalismo Discreto-Multicomponente	
Comparación con Datos de Campo. Yacimiento <i>East Painter</i> .	
Conclusiones	
Agradecimientos	
Lista de Símbolos	
Apéndice 1	
Apéndice 2	
Literatura Citada	
CHAPTER 2	
Computation of Compositional Grading in Hydrocarbon Reservoirs. Application of Continuous Thermodynamics	58
Abstract	
Introduction	

Compositional Grading with an EOS
Computational Algorithm
Comparison with Discrete Multicomponent
Formalism
Comparison with Field Data
Conclusions
Acknowledgments
List of Symbols
Appendix 1
Appendix 2
Literature Cited

CAPITULO 3 **Termodinámica de la Deposición de Ceras en Mezclas de Petróleo.** 87

Resumen
 Introducción
 Modelo de Múltiples Fases Sólidas
 Uso de la Ecuación de Estado
 Correlaciones para calcular las Fugacidades
 de los Sólidos Puros
 Resultados. Sistemas Binarios
 Sistemas de Petróleo Crudo
 Conclusiones
 Agradecimientos
 Notación
 Literatura Citada
 Apéndice

CHAPTER 3 ***Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum*** 128

Mixtures.
Abstract
Introduction
Multisolid-Phase Model
EOS-Modeling

*Correlations for Calculating Fugacities
of Pure Solids*

Results. Binary Systems

Crude-Oil Systems

Conclusions

Acknowledgments

Notation

Literature Cited

Appendix

RESUMEN

El diseño de procesos de producción y transporte de petróleo requiere de la estimación del comportamiento de fases de mezclas de hidrocarburos en intervalos amplios de presión, temperatura y composición. Estas mezclas, llamadas *fluidos de yacimiento*, se clasifican en la práctica petrolera en base a su contenido relativo en hidrocarburos ligeros y pesados. Como las fracciones pesadas del petróleo tienden a precipitar en forma de una masa sólida bajo cambios bruscos de temperatura o presión, resulta particularmente importante desarrollar procedimientos robustos de cálculo para los complejos fenómenos de fase sólido-fluido que se pueden presentar a las condiciones de proceso. La depositación de los compuestos orgánicos pesados del petróleo constituye un problema operacional y económico, ya que ésta reduce el flujo de fluidos y causa taponamientos en las líneas de producción y en el equipo de proceso. En este trabajo, se desarrollan y aplican nuevos métodos de cálculo para representar el comportamiento de fases de fluidos de petróleo cuyas fracciones pesadas sedimentan y se depositan. La bondad de los desarrollos se prueba reproduciendo información experimental de diversas mezclas de hidrocarburos.

Los modelos propuestos son aplicables a dos problemas comunes en la industria petrolera. El primer caso se centra en la modelación de los gradientes de composición por efectos gravitacionales y su influencia en el comportamiento de fases de columnas estáticas de hidrocarburos. Este problema se conoce como *compositional grading*. La existencia de las regiones de aceite, gas y bitúmen con la profundidad en yacimientos de hidrocarburos es una clara manifestación del gradiente composicional.

El segundo caso estudiado, corresponde al desarrollo de un modelo para describir la precipitación de ceras (*waxes*) en mezclas de petróleo, como función de la temperatura, presión y composición. Se presenta un modelo predictivo nuevo,

basado en un concepto del equilibrio entre fases de ceras el cual permite obtener estimaciones de la cantidad de material solidificado que coexiste en equilibrio con la(s) fase(s) fluida(s). La representación de la precipitación de asfaltenos no se considera en este trabajo.

Para modelar la segregación gravitacional, se escriben las ecuaciones de segregación en términos de la termodinámica de *mezclas continuas*. Por el uso del método de momentos y la incorporación de una ecuación de estado, se obtienen expresiones analíticas que conectan la extensión de la segregación de una fracción pesada (continua) de aceite con la profundidad del yacimiento. Usando el mismo procedimiento, se derivan las ecuaciones para describir la variación de polidispersidad (ó caracterización) de la fracción pesada de aceite con la profundidad. Esto permite eliminar procedimientos de regresión de las constantes físicas para una o varias fracciones pesadas (i.e. "plus"). El método se prueba reproduciendo datos experimentales de segregación gravitacional del yacimiento petrolero *East Painter* de los Estados Unidos de América.

Para representar la depositación de ceras, se propone un modelo termodinámico que considera al material precipitado como constituido por varias fases sólidas, las cuales *no* intercambian masa entre sí. Cada fase sólida se representa por un (pseudo) componente, cuya existencia o no existencia como entidad precipitable se determina por consideraciones de estabilidad termodinámica. El modelo propuesto utiliza una ecuación de estado cúbica, y conceptualiza a la precipitación como un proceso de depositación consecutiva de fases sólidas inmiscibles. La eficacia de éste modelo se prueba reproduciendo datos experimentales de solubilidad de hidrocarburos sólidos en mezclas binarias asimétricas, así como información experimental sobre puntos de solidificación (*cloud points*) y cantidades de cera precipitada en diversas mezclas de petróleo.

Aprobó: _____, Fecha: _____

Dr. Luis Ponce Ramírez

ABSTRACT

The design of production and transportation processes in the oil industry requires phase-behavior calculations for hydrocarbon mixtures in wide pressure, temperature or composition intervals. These mixtures, called reservoir fluids, are often classified by their relative amount of light and heavy hydrocarbon components. Since heavy hydrocarbons are a common part of most petroleum reservoir fluids, and since such large molecules can easily segregate and precipitate in response to abrupt changes in temperature or pressure, it is particularly important to develop accurate computer methods for the estimation of the equilibrium phase properties of solid-forming petroleum fluids. Organic deposition is highly undesirable from both operational and economic points of view, since reduction of the flow rate and plugging of the pipeline and processing facilities may occur. In this work, we develop new calculation methods of phase equilibria for mixtures in which the heavy hydrocarbon fractions may lead to solids sedimentation and precipitation at reservoir, production or transportation conditions.

Two problems are addressed in this work. The first case concerns the modeling of gravitational concentration gradients in static columns of reservoir fluids, and their influence on the global phase-behavior along the column. This problem is known as compositional grading. The oil, gas and tar-mat regions of true reservoir-fluid columns are clear manifestations of compositional grading. The second case studied here concerns the modeling of wax precipitation as a function of temperature, pressure and petroleum composition. We present a novel predictive method that employs a new approach for the phase relationships among waxes. The treatment shows good results in reproducing experimental data on wax precipitation and wax-appearance-points in liquid-solid systems at atmospheric pressure.

For compositional grading, we write the segregation equilibrium equations in terms of continuous thermodynamics. Using the method of moments and an equation-of-state (EOS), expressions that describe the segregation-extent of a (continuous) heavy-fraction of an oil with the reservoir's vertical distance are derived. By such a treatment, equations are obtained to monitor the polydispersity change (or characterization variation) of a heavy fraction with depth. The proposed method is tested by reproducing field data for the East Painter reservoir.

For wax deposition, we propose a new thermodynamic framework which considers that precipitated wax is multisolid-phase in nature; the solids do not exchange mass each other. A single pseudocomponent is used for representing each solid phase. Existence or non-existence of all solid species is established by phase-stability considerations. The proposed model uses a cubic equation-of-state. The method is tested by reproducing experimental solid solubilities in highly-asymmetric binary systems, and by reproducing experimental cloud-point and wax deposition data for several crude-oil mixtures.

Approved: _____, Date: _____

Dr. Luis Ponce-Ramírez

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de investigación doctoral descrito en esta disertación se llevó a cabo en forma conjunta en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M, así como en la División de Graduados, Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de California en Berkeley. Este periodo de estudios ha traído una serie de gratas y satisfactorias experiencias a mi vida personal, debido a la excelente atmósfera intelectual y al inigualable ambiente cultural adquirido de diversas personas e instituciones. En particular, agradezco al Dr. Luis Ponce por haber hecho toda esta experiencia posible. Trabajando con el Profesor Ponce he tenido la oportunidad de conocer mucha gente, de interactuar con científicos de clase mundial, y de hacer de mis estudios de doctorado una invaluable fuente de conocimiento. Contar con su dirección, ha fortalecido mi confianza propia, con la cual puedo proponer y concretar nuevos y variados objetivos. *Merci Luis !*

Agradezco ampliamente a los miembros de mi Comité Tutorial por la revisión de esta disertación. En particular, agradezco al Dr. Enrique Bazúa, por motivarme a visitar Berkeley, y por ser un entusiasta e incansable impulsor de la Termodinámica en México. Agradezco a la Dra. Sara Meza y al Dr. Sergio Trejo, de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., por su apoyo para la realización de este trabajo. Mi amplio agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por proporcionar el apoyo financiero para para mis estudios doctorales.

Numerosas personas y compañeros en Berkeley hicieron de mi estancia en aquel lugar una experiencia inolvidable. Entre todas ellas, agradezco en forma especial al Profesor John M. Prausnitz, quien fue, además de un excelente anfitrión, una fuente de continua inspiración. Agradezco a los Profesores Clayton J. Radke y Herbert Strauss, del Colegio de Química, por sus finos comentarios, y por compartir conmigo información previa a publicación. Agradezco a todos mis

compañeros del *Molecular Thermodynamics Seminar* en Berkeley, en especial a Chris Cohen y a Dan Kuehner, por sus múltiples comentarios e ideas. Agradezco el apoyo del *Lawrence Berkeley Laboratory* así como a la Chemical Sciences Division del U.S. Department of Energy, por proporcionar financiamiento para esta investigación.

Agradezco al Dr. Abbas Firoozabadi, Director en el Reservoir Engineering Research Institute de Palo Alto, CA, por su hospitalidad y conducción durante mi estancia en Palo Alto. Mi agradecimiento a Birol Dindoruk, James Tan, Ross Hackworth y Andy Aronson, investigadores del mismo Instituto, con quienes compartí muchas experiencias en Palo Alto. En especial, agradezco a Tore Markeset y a Alexey Victorov, por brindarme su amistad, apoyo e ideas en todo momento.

El Dr. Andrzej Anderko, de Simulation Sciences Inc y el Dr. Fawzi Guehira, de Unocal Corporation, ambos en Brea, CA, me dieron su apoyo y generosa discusión de ideas para este trabajo. Agradezco a Ole P. Byørlykke y Per Fotland de Norsk Hydro, A/S en Bergen, Noruega, por el intercambio de información experimental. Estoy agradecido también con el Dr. Frank Chung, de la oficina del U.S. D.O.E., en Bartlesville, OK., por su generosa discusión sobre el modelado de la precipitación de sólidos orgánicos en el D.O.E. Doy gracias al grupo de Modelos Físicos del I.M.P. por el apoyo logístico brindado durante mi estancia en el extranjero. Agradezco al Dr. Ali Shinta, del Physics Research Inc. en Davis, CA, por su apoyo y sesiones de discusión durante las etapas preliminares de esta investigación. Estoy muy agradecido por el apoyo financiero otorgado por Philips Petroleum Co., Texaco Inc., Marathon Oil Co., Saudi Aramco y Norsk Hydro, A/S durante mi estancia en Palo Alto. Quiero agradecer también la amistad y el apoyo que me brindaron muchas familias *latinas* del área de la Bahía de San Francisco. Por su compañía, comprensión, amor, y sacrificios, doy gracias a mi querida esposa, Irina y a mi entrañable hijita Carlita. Dedico esta tesis a la memoria del Sr. Alfredo Rcsales.

ACKNOWLEDGMENTS

The doctoral research work described in this thesis has been carried out both at the National University of Mexico and at the University of California at Berkeley. Working at both universities has given me a series of rewarding experiences due to the academic and cultural environments from which I have been greatly benefited. Most of all, I am grateful to Professor Luis Ponce for making this whole deal happen. Working with Professor Ponce has given me the opportunity to meet people, to collaborate with world-class scientists, and to strengthen my self-confidence to pursue new and challenging objectives. Merci Luis !

I owe great appreciation to the members of my Doctoral Committee for their review of this thesis. Special thanks are given to Professor Enrique Bazúa for being an enthusiast and full-time promoter of chemical engineering thermodynamics in Mexico, and for persuading me to visit Berkeley. I am also grateful to Professors Sara Meza and Sergio Trejo of UNAM, for their support to this work. I would like to thank the Mexican Institute of Petroleum (I.M.P.) and the National Council for Science and Technology of Mexico (CONACyT), for granting graduate fellowships throughout my doctoral studies.

A key element in my visit to Berkeley was the friendship and support from numerous colleagues; we all shared encouragement, advice and friendship. Special thanks go to Professor John M. Prausnitz for his hospitality and superb guidance throughout my stay therein. His wisdom and instinct in science, life and business still amaze me. He was the source of constant inspiration. Thanks are also given to Professors Clayton J. Radke and Herbert Strauss of the College of Chemistry, for their useful ideas, and for sharing with me some experimental results prior to publication. My appreciation to all Ph.D. students and postdoctoral fellows of the Molecular Thermodynamics Seminar, for their valuable input. Special thanks are given to Chris Cohen and Dan Kuehner for giving me several technical hints. Thanks are also given to the Lawrence Berkeley Laboratory of the University of

California, and to the Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy, for providing financial support.

I am grateful to Dr. Abbas Firoozabadi, Director at the Reservoir Engineering Research Institute, for his hospitality and guidance during my stay in Palo Alto. My sincere appreciation is also given to Birol Dindoruk, James Tan, Ross Hackworth and Andy Aronson of the reserch staff of that Institution. Special thanks are given to Tore Markeset and Alexey Victorov, for their thoughts, friendship and ideas.

I thank Dr. Andrzej Anderko of Simulation Sciences Inc., and Dr. Fawzi Guehira of Unocal Corporation, in Brea, CA, for their support and generous discussion. I also thank Ole P. Byørlikke and Per Fotland of Norsk Hydro A/S, in Bergen, Norway, for providing me with experimental data. My appreciation is given to Dr. Frank Chung of the U.S. D.O.E., in Bartlesville, OK., for his discussion on the modelling efforts at D.O.E. for the organic solids deposition problem. I owe special thanks to the group of Physical Models at I.M.P., for their help on the paper work during my stay abroad. I thank Dr. Ali Shinta of Physics Research Inc. in Davis, CA, for his support and useful discussion during the early stages of this work. I owe great appreciation to the financial support provided by Philips Petroleum Co., Texaco Inc., Marathon Oil Co., Saudi Aramco and Norsk Hydro, A/S during my stay in Palo Alto. Thanks also go to many hispanic families of the Bay Area, for their encouragement, friendship and companionship.

For their unending support, patience and companionship, I thank my lovely wife Irina, and my dear daughter Carlita, they made the work and accomplishments worthwhile. I dedicate this thesis to the memory of Mr. Alfredo Rosales.

LISTA DE FIGURAS / LIST OF FIGURES

Capítulo/Chapter	Figura No./Figure No.	Título / Title
2	1	Representación discreta de la composición para una fracción de 13 alcanos normales.
	2	Representación continua de la composición para una fracción de 13 alcanos normales.
	3	Distribución molar de la fracción C7+ para el fluido de yacimiento <i>East Painter</i> a dos profundidades.
	4	Variación con la profundidad para los pesos moleculares medidos y calculados de la fracción C7+ del fluido de Yacimiento <i>East Painter</i> .
	5	Variación con la profundidad para la presión estática y de saturación del fluido de yacimiento <i>East Painter</i> .
2	1	<i>Discrete composition representation for a fraction of 13 n-alkanes</i>
	2	<i>Continuous composition representation for a fraction of 13 n-alkanes.</i>
	3	<i>Molar distributions of the C7+ fraction of the East Painter reservoir fluid at two depths</i>
	4	<i>Variation of measured and calculated molecular weight with depth for the C7+ fraction of the East Painter Reservoir Fluid.</i>
	5	<i>Variation of calculated and measured saturation and hydrostatic pressures with depth for the East Painter reservoir fluid.</i>
3	1	Modelo típico vapor-líquido-sólido para la precipitación de ceras empleado por investigadores previos.
	2	Comparación de resultados experimentales y calculados para la precipitación de ceras en dos mezclas de petróleo a 1 Bar.

-
- 3 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras propuesto en este trabajo.
 - 4 Concepto de precipitación de múltiples fases sólidas para una mezcla de petróleo bajo su punto de cristalización (cloud point).
 - 5 Temperaturas de punto de fusión de hidrocarburos.
 - 6 Entropías de fusión de hidrocarburos.
 - 7 Solubilidades de sólido medidas y predichas de cuatro mezclas binarias de n-alcenos a 1 Bar.
 - 8 Efecto de la diferencia en capacidades caloríficas, ΔC_p sobre las solubilidades de sólido calculadas de dos mezclas de alcanos a 1 Bar.
 - 9 Distribuciones molares estimadas para las fracciones plus de mezclas de petróleo.
 - 10 Resultados experimentales y predichos de precipitación de cera para los aceites 1,2,5 y 8.
 - 11 Resultados experimentales y predichos de precipitación de cera para los aceites 10,11,12 y 15.
 - 12 Temperaturas predichas de aparición de sólido para el aceite 1 conforme procede el proceso de enfriamiento.
- 3**
- 1 *Typical vapor-liquid-solid-solution model for wax precipitation used by previous authors.*
 - 2 *Comparison of measured and calculated wax-precipitation results for two petroleum mixtures at 1 Bar.*
 - 3 *Proposed multisolid-phase model for wax precipitation.*

- 4 *Multisolid-phase precipitation concept for a petroleum mixture below its cloud-point temperature.*
- 5 *Melting-point temperatures of hydrocarbons.*
- 6 *Melting entropies of hydrocarbons.*
- 7 *Measured and predicted solid solubilities for four binary alkane mixtures at 1 Bar.*
- 8 *Effect of heat-capacity difference, ΔC_p on calculated solid solubilities for two alkane mixtures at 1 Bar.*
- 9 *Estimated molar distribution for plus fractions of oil mixtures.*
- 10 *Experimental and predicted wax-precipitation results for oils 1,2,5, and 8.*
- 11 *Experimental and predicted wax-precipitation results for oils 10,11,12 and 15.*
- 12 *Predicted solid-phase appearance temperatures for Oil 1 as cooling proceeds.*

LISTA DE TABLAS / LIST OF TABLES

Capítulo / Chapter	Tabla No./Table No.	Título/Title
2	1	Comparación del método propuesto contra el formalismo discreto multicomponente para la segregación de una mezcla equimolar de metano y 13 n-alcenos normales.
	2	Composición (fracción mol) y propiedades del fluido de yacimiento East Painter a la profundidad de referencia ($h^0 = -1297m$).
	3	Propiedades de segregación del yacimiento East Painter (Creek y Schrader, 1985) y cálculos con el método aquí desarrollado: fracciones mol de C ₇₊ y C ₁ y cambio en las propiedades de caracterización de la fracción C ₇₊ .
2	1	<i>Comparison of the proposed method with the discrete multicomponent formalism for the segregation of a mixture of methane and 13 n-alkanes at 394.4 K at depths 0 m and 500 m.</i>
	2	<i>Reservoir-fluid composition for the East Painter reservoir at the reference depth ($h^0 = -1297m$).</i>
	3	<i>Measured (Creek and Schrader, 1985) and calculated segregation characteristics for the East Painter reservoir-fluid column: C₇₊ and C₁ mole fraction, and C₇₊ properties.</i>
3	1	Composición y propiedades de las mezclas de petróleo.
	2	Propiedades estadísticas de las distribuciones molares de las mezclas de petróleo.
	3	Caracterización de la EDE para la fracción C ₇₊ del aceite 1.
	4	Puntos de cristalización (cloud points) experimentales y calculados.
3	1	<i>Composition and properties of oil mixtures.</i>

- 2 *Statistical properties for molar distributions of oil mixtures.*
- 3 *EOS-characterization for the heptanes-plus fraction of Oil 1.*
- 4 *Experimental and calculated cloud points.*

Capítulo 1.

Introducción

El petróleo es un material constituido por una gran cantidad de *hidrocarburos* y *no-hidrocarburos*, cuyos pesos moleculares y puntos de ebullición se distribuyen en forma *semi-infinita* (cf. Bowman, 1938; Taylor y Edmister, 1952; Khelen y Ratzch, 1981; Whitson, 1983; Whilhelm y Teja, 1987). El término *hidrocarburo* se usa para describir a las moléculas que sólo contienen átomos de carbono (C) e hidrógeno (H) (e.g., parafinas, nafténos y aromáticos). Los compuestos *no-hidrocarburos* son aquellos que, además de poseer átomos de C e H, también contienen uno o más *heteroelementos* (S, N, O, V, Ni, Fe). Los gases asociados al petróleo, como el H_2S , el N_2 , y el CO_2 , poseen algunos de estos heteroátomos. Los heteroelementos también son evidentes en el caso de la fracción residual, *no-volátil* del aceite (Speight, 1980).

Mientras que la estructura molecular y el comportamiento fisico-químico de las fracciones *volátiles* del petróleo se conoce casi con precisión, éste no es el caso para las fracciones *no-volátiles* o *pesadas* del aceite, quienes debido al conocimiento limitado sobre sus propiedades y estructura molecular, no sólo han frenado el desarrollo y optimización de nuevos y mejores procesos industriales, sino que generan una serie de contingencias operativas relacionadas con su condensación, segregación y depositación, particularmente en aceites capaces de coexistir en estados de equilibrio de fases fluidas y condensadas. A escala industrial, este efecto se evidencia, por ejemplo, en procesos de transporte de *gas natural*, en donde la presencia de fracciones pesadas del petróleo puede fomentar la condensación retrógrada, lo que afecta la capacidad de transporte del ducto del centro productor al consumidor (Bergman et al., 1958). Un problema similar se presenta en las tuberías de transporte de petróleo costa afuera, en las que un enfriamiento súbito puede cristalizar a los hidrocarburos de alto peso molecular y así formar depósitos de material orgánico que llegan a obstruir total o

parcialmente el área de flujo del petróleo producido. La remoción de los depósitos es muy costosa e involucra procedimientos muy elaborados.

El avance en el entendimiento del comportamiento de fases de mezclas de petróleo conteniendo fracciones pesadas contribuye al establecimiento de mejores tecnologías para la industria petrolera. En esta tesis, se desarrollan procedimientos de cálculo para representar el comportamiento de fases de mezclas de petróleo cuyas fracciones pesadas sedimentan ó se depositan a las condiciones de proceso. Los métodos se aplican a la predicción de los gradientes composicionales generados por la acción del tirante gravitacional natural de una columna estática de aceite, y a la predicción de depositación de ceras de petróleo (petroleum waxes) en sistemas a bajas presiones. Aplicaciones del modelo de precipitación de ceras en sistemas a alta presión no se reportan aquí, pero estas se han presentado y recientemente publicado en la literatura especializada (Lira-Galeana et al. 1994a,b; Lira-Galeana 1995 ; Lira-Galeana et al. 1995 ; Lira-Galeana y Firoozabadi, 1995; Pan et al. 1996).

Las técnicas desarrolladas se validan por la reproducción de información experimental. Los algoritmos aquí presentados han sido desarrollados bajo la filosofía de satisfacer las necesidades de cálculo del ingeniero no-especialista.

Referencias

Bergman, D., Katz, D.L. and A. Tek 1958 *Retrograde Condensation in Natural Gas Pipelines*, ACS, Washington, D.C., 1st Ed.

Bowman, C.F. 1938 "Distillation of an Undefined Number of Components", *Ind. & Eng. Chem.*, 73, 17 p. 1234.

Khelen, J. and J.M. Ratzch 1981 "Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, 32, 5, p. 17.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A. and J.M. Prausnitz 1994a "High Pressure Paraffin/Wax Precipitation Modeling Using an Equation of State," presented at the V Annual Workshop of the Reservoir Engineering Research Institute, Palo Alto, CA., April 24.

Lira Galeana, C., Firoozabadi, A. and J.M. Prausnitz 1994b "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures," presented at the Molecular Thermodynamics Seminar of the Dept. of Chemical Engineering, U. of California at Berkeley, Berkeley, CA., June 7.

Lira-Galeana, C. 1995 "Testing of the Multisolid-Phase Deposition Model at Reservoir Conditions," presented at the VI Annual Workshop of the Reservoir Engineering Research Institute, Palo Alto, CA., May 5-6.

Lira-Galeana, C., Ponce-Ramirez, L. and E. Bazua-Rueda 1995 "Pressure and Composition Effects in Wax Precipitation. A Multisolid-Phase Treatment," presented at the 1995 Annual AIChE Meeting, Miami, FL., Nov. 26-29.

Lira-Galeana, C. and A. Firoozabadi 1995 "Measurement and Modeling of Wax Precipitation," presented at the 1st IS COP-*International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production. Asphaltenes and Wax Deposition*," Rio de Janeiro, Nov. 21-23.

Pan, H., Firoozabadi, A. and P. Fotland 1996 "Pressure and Composition Effects in Wax Precipitation," paper presented at the 1996 Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Denver, CO., Oct. 6-9.

Speight, J.G. 1980 *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc., New York.

Taylor, P. and W.C. Edmister 1952 "Flash Distillation of a Natural Gasoline," *Pet Ref.* 58, 1, p. 35.

Whilhelm, A. and A. S. Teja 1987 "Continuous Thermodynamics using a Bivariate Distribution Function and an EOS," *AIChE J.*, 65, 4 p. 1235.

Whitson, C.H. 1983 "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions," *JPT* (April) p. 53.

Chapter 1.

Introduction

Petroleum reservoir fluids are mixtures of hydrocarbons and non-hydrocarbons whose boiling points and molecular weights have a semi-infinite distribution function (cf. Bowman, 1938; Taylor and Edmister, 1952; Khelen and Ratzch, 1981; Whitson, 1983; Whilhelm and Teja, 1987). The term hydrocarbon is used here in order to distinguish all molecules having carbon (C) and hydrogen (H) as their only atomic constituents (i.e. paraffins, naphthenes, aromatics, etc.). The non-hydrocarbons found in petroleum are molecules that contain heteroatomic species such like S, N, O, V, Ni and Fe. In fact, some of the gaseous components found in petroleum (H₂S, N₂ and CO₂) have heteroatoms. Evidence of heteroatomic behavior has often been conferred to the heaviest, non-volatile fraction of crude oil (Speight, 1980).

While the current molecular state and the phase relationships of the volatile-fraction of the crude are known in detail, an opposite trend does occur for the case of the heavy, non-volatile fraction of crude oil which, due to the lack of theoretical and experimental findings as to its molecular nature, it not only threathens the development of more efficient processes, but also provides a source of serious operational problems, particularly for systems capable of showing solid-fluid phase-behavior. For instance, the retrograde condensation phenomana that occur in most natural-gas pipelines is a clear manifestation of what the heavy fractions of a crude can easily lead in (Bergman et al., 1958). A similar problem does occur in many deep-water facilities of oil production, in which a sudden cooling of the pipeline may crystallize most of the higher-molecular-weight hydrocarbons. Such freezing can lead to severe plugging due to wax (often called paraffin-) precipitation. Disolution and pigging of the plugs is costly and difficult.

In this thesis, new calculation methods are presented for dealing with the problem of phase equilibria in petroleum fluids capable of showing solid-fluid phase behavior. In particular, methods are presented for calculating the extent in which the heavy fractions of an oil can affect the formation of the oil, gas and tar-mat regions in a reservoir-fluid column, and for calculating wax precipitation upon cooling of the oil at constant pressure and petroleum composition. Application of the wax model to systems at elevated pressures has been the subject of recent work (Lira-Galeana et al. 1994a,b ; Lira Galeana, 1995 ; Lira-Galeana et al. 1995 ; Lira Galeana and Firoozabadi, 1995 ; Pan et al. 1996). In all cases, the validity of the proposed approaches is tested by reproducing experimental data.

The techniques described in this thesis are specially designed to provide a bridge between current molecular views of solid-fluid phase behavior and the current practical needs of the non-specialized engineer.

References

- Bergman, D., Katz, D.L. and A. Tek 1958 *Retrograde Condensation in Natural Gas Pipelines*, ACS, Washington, D.C., 1st Ed.
- Bowman, C.F. 1938 "Distillation of an Undefined Number of Components", *Ind. & Eng. Chem.*, 73, 17 p. 1234.
- Khelen, J. and J.M. Ratzch 1981 "Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, 32, 5, p. 17.
- Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A. and J.M. Prausnitz 1994a "High Pressure Paraffin/Wax Precipitation Modeling Using an Equation of State," presented at the V Annual Workshop of the Reservoir Engineering Research Institute, Palo Alto, CA., April 24.
- Lira Galeana, C., Firoozabadi, A. and J.M. Prausnitz 1994b "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures," presented at the Molecular Thermodynamics Seminar of the Dept. of Chemical Engineering, U. of California at Berkeley, Berkeley, CA., June 7.
- Lira-Galeana, C. 1995 "Testing of the Multisolid-Phase Deposition Model at Reservoir Conditions," presented at the VI Annual Workshop of the Reservoir Engineering Research Institute, Palo Alto, CA., May 5-6.
- Lira-Galeana, C., Ponce-Ramirez, L. and E. Bazua-Rueda 1995 "Pressure and Composition Effects in Wax Precipitation. A Multisolid-Phase Treatment," presented at the 1995 Annual AIChE Meeting, Miami, FL., Nov. 26-29.
- Lira-Galeana, C. and A. Firoozabadi 1995 "Measurement and Modeling of Wax Precipitation," presented at the 1st IS COP-*International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production. Asphaltenes and Wax Deposition*," Rio de Janeiro, Nov. 21-23.
- Pan, H., Firoozabadi, A. and P. Fotland 1996 "Pressure and Composition Effects in Wax Precipitation," paper presented at the 1996 Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Denver, CO., Oct. 6-9.
- Speight, J.G. 1980 *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Taylor, P. and W.C. Edmister 1952 "Flash Distillation of a Natural Gasoline," *Pet Ref.* 58, 1, p. 35.
- Whilhelm, A. and A. S. Teja 1987 "Continuous Thermodynamics using a Bivariate Distribution Function and an EOS," *AIChE J.*, 65, 4 p. 1235.
- Whitson, C.H. 1983 "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions," *JPT (April)* p. 53.

Capítulo 2.

Cálculo de Gradientes de Composición por Efectos Gravitacionales en Yacimientos de Petróleo. Aplicación de Termodinámica Continua.

Carlos Lira-Galeana, Abbas Firoozabadi y John M. Prausnitz

Resumen

La composición de una columna estática de aceite varía con la profundidad debido a fuerzas gravitacionales. Este problema se conoce como de *gradiente composicional*. En el caso de la fracción pesada del aceite, el campo gravitacional hace que no solo varíe su composición, sino que sus parámetros de caracterización promedio también varían de una profundidad a otra. Se presenta una infraestructura de termodinámica continua para realizar cálculos de gradiente composicional en fluidos de yacimientos de petróleo usando una ecuación de estado. El efecto del campo gravitacional en las propiedades de segregación de las fracciones pesadas (continuas) del aceite se establece en forma analítica usando el método de momentos. Esto permite monitorear la variación en la distribución del peso molecular con la profundidad para las fracciones pesadas, tanto en la región líquida como en la región gaseosa de la columna. Tal monitoreo resulta importante para el caso de una segregación extrema de las fracciones pesadas. La validez del método propuesto se demuestra en la reproducción de la información a nivel de campo para un yacimiento real cuyos datos de segregación están disponibles en la literatura.

Introducción

La literatura petrolera reporta una variación con la profundidad considerable para la composición y las propiedades PVT de diversos campos petroleros de *aceite y gas y condensado* en el mundo entero (Metcalfe et al., 1988; Neveux y Sathikumar, 1988; Bath et al., 1980; Espach y Fry, 1951). Por ejemplo, la presión de saturación puede cambiar de 0.07 a 0.11 MPa/m en yacimientos de aceite, mientras que la gravedad API puede disminuir un 50% en 100 m. de profundidad en yacimientos de aceite pesado. Estos gradientes (conocidos como *gradientes composicionales*) afectan la estimación de reservas y el diseño de instalaciones de producción. Una manifestación extrema de los gradientes de composición puede generar la formación de material extremadamente viscoso (asfáltico) cerca del *contacto agua-aceite* de un yacimiento dado (Hirschberg, 1988).

Si bien otros efectos como la difusión térmica y la convección natural pueden afectar la extensión de los gradientes composicionales en yacimientos de petróleo (Chabak, 1992), la suposición de equilibrio termodinámico para la segregación gravitacional constituye un punto de partida para el desarrollo de modelos (Sage y Lacey, 1939; Wheaton, 1991). Se han propuesto métodos de cálculo de gradiente composicional usando ecuaciones de estado (EDE) y el concepto de equilibrio termodinámico en los años próximos pasados (Shulte, 1980; Montel y Gouel, 1985; Wheaton, 1991). La aplicación de dichos métodos a columnas estáticas de fluidos de yacimiento conteniendo fracciones pesadas se lleva a cabo típicamente bajo un esquema de regresión (tuning) de diversas constantes físicas de caracterización de las fracciones pesadas del aceite (el punto normal de ebullición, y/o el peso molecular, y/o el factor ω de caracterización de Watson y/o la gravedad API) con el fin de ajustar el comportamiento de campo. Tales ajustes incluyen el uso de las propiedades críticas y factores acéntricos de la fracción C_{7+} como parámetros de regresión, adicionalmente a los parámetros de interacción binaria. Más aún, de acuerdo a nuestra experiencia, así como también se ha

reportado por Shulte (1980), es que el procedimiento convencional subestima el gradiente en la presión de saturación en un factor que va de tres a cinco veces del valor medido en el campo.

El concepto de equilibrio termodinámico para el problema de segregación supone que, en una columna multicomponente de aceite en condiciones isotérmicas, el potencial químico del componente "i" en el sistema, μ_i , es una función de la posición, h , de acuerdo a la siguiente ecuación diferencial (Debenedetti, 1988; Firoozabadi, 1991; Wheaton, 1991):

$$d\mu_i = RT d \ln f_i = -M_i \frac{g}{g_c} dh, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (1)$$

donde M_i y f_i son el peso molecular y la fugacidad del componente "i", respectivamente, y h se considera positiva en dirección ascendente. Integrando la expresión anterior a temperatura y peso molecular constantes desde una altitud de referencia h^0 hasta una altura de análisis dada, h , se puede obtener la siguiente condición de "isofugacidad" para el gradiente composicional:

$$f_i(h) = f_i^0(h^0) \exp \left[-\frac{M_i g}{RT g_c} (h - h^0) \right] \quad (2)$$

en la cual $f_i^0(h^0)$ y $f_i(h)$ son las fugacidades del componente "i" a las profundidades de referencia y de interés, respectivamente.

Los aceites de yacimiento contienen una inmensa cantidad de compuestos. La aplicación de la **Ec. (2)** a la fracción pesada de estas mezclas requiere de una descripción de pseudocomponentes la cual puede resultar en el cálculo de una disminución en la segregación del pseudocomponente más pesado con la

profundidad, lo cual es inconsistente con el concepto de segregación composicional. Una descripción más realista para el problema de gradiente composicional resulta de considerar que la composición de la fracción pesada (C_{7+}) del aceite está constituida por un número infinito de compuestos, por lo que el uso de una representación continua para la **Ec. (2)** para el caso de las fracciones pesadas resulta más eficiente. En este trabajo, se emplea un procedimiento de termodinámica continua para modificar la **Ec. (2)** para fluidos de yacimiento en los que el peso molecular de las fracciones pesadas es considerado como parámetro de caracterización distribuido en forma continua. Para ilustrar el método, se emplea una EDE del tipo Redlich-Kwong. La utilidad del método desarrollado se muestra en la reproducción de datos de campo sobre segregación gravitacional de un yacimiento real.

Gradientes Composicionales con una EDE

Hirschberg (1988) ha dado una ilustración del papel de las fracciones pesadas en el gradiente composicional usando un modelo de soluciones ideales. Él estudió las características de segregación de una columna de aceite conteniendo asfaltenos. Esta sección extiende la idea de Hirschberg sobre la segregación hacia sistemas que contienen fracciones "plus" polidispersas.

Con el fin de establecer un formalismo de gradiente composicional para fluidos polidispersos, se supone que la columna de fluido de yacimiento experimenta la segregación de sus componentes en un estado de líquido comprimido. La composición del aceite se caracteriza por un juego de " k " componentes identificables ligeros (discretos), y una (o más) agrupaciones de hidrocarburos pesados (i.e. la fracción C_{7+}). De esta manera, se utiliza la **Ec. (2)** directa para los componentes ligeros; para la agrupación de hidrocarburos pesados se usa la **Ec. (2)** en el contexto de la termodinámica de mezclas continuas. La termodinámica continua es una extensión de la termodinámica clásica de soluciones (o de número de compuestos finito) para mezclas que contienen un

número muy grande de compuestos (Cotterman et al., 1985; Cotterman y Prausnitz, 1985; Du y Mansoori, 1986). Para contabilizar la naturaleza polidispersa del petróleo, la termodinámica continua reemplaza valores discretos de composición por una función de distribución continua $F(I)$, donde I es una variable de caracterización continua. Una variable apropiada de caracterización puede ser, por ejemplo, el punto normal de ebullición (T_b) o el peso molecular (M). La función de distribución se normaliza en forma tal que

$$\int F(I) dI = 1 \quad (3)$$

lo que muestra que la integral de $F(I)dI$ representa la fracción molar promedio de aquellas especies cuyo peso molecular cae dentro del intervalo I e $I + dI$. Análogo a cálculos de equilibrio entre fases convencionales, el problema general de la termodinámica continua es relacionar la función de distribución de un estado termodinámico original (o fase) del sistema con todos aquellos otros estados termodinámicos (o fases) del sistema.

De manera genérica, existen dos métodos de termodinámica continua para representar el comportamiento de fases de fluidos de yacimientos petroleros. En el primer método, se utiliza una misma función de distribución matemática para todas las fases del sistema, pero los parámetros de la distribución en cada fase son diferentes. Cotterman (1985) y otros autores (Luks et al., 1990; Lira-Galeana et al, 1991) han dado ejemplos del uso de este procedimiento. El segundo método toma ventaja de las propiedades de ortogonalidad de las funciones de distribución, con el fin de obtener una forma discretizada del problema del equilibrio entre fases. Como ejemplo de dicha técnica, Cotterman y Prausnitz (1985) desarrollaron el método de Cuadratura Gaussiana. Detalles sobre la aplicación de la termodinámica continua a una variedad de problemas del equilibrio entre fases, se pueden encontrar en otras publicaciones (Chorn y Mansoori, 1989; Ying et al., 1989; Lira-Galeana et al., 1992).

En este trabajo, se emplea el método de momentos, el cual brinda una representación analítica de los gradientes de distribución de peso molecular con la profundidad para las fracciones pesadas. El método de momentos ha sido objeto de algunas críticas en el caso de cálculos de equilibrio que involucran la separación de fases (Luks et al., 1990; Sandler y Libby, 1991). Para el contexto de la presente aplicación, estas críticas carecen de fundamento, ya que aquí se aplica una variación del método a una columna de aceite en una sola fase, la cual no involucra problemas de balance de materia. Se selecciona a la función de distribución gama de dos parámetros para representar $F(I)$. La selección de esta distribución se basa en su habilidad para representar la forma de la distribución molar (i.e. relación fracción mol/peso molecular) de fluidos de yacimientos reales (Whitson, 1983). La distribución gama tiene la forma

$$F(I) = \frac{(I - \gamma)^{\alpha - 1}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{I - \gamma}{\beta}\right) \quad (4)$$

en donde Γ es la función gama. En la **Ec. (4)**, α y β determinan la forma de la distribución. Para fluidos del tipo gas y condensado, cuando I es igual a M , α asume valores cerca de la unidad; en vista de esto, la **Ec. (4)** puede convertirse en una distribución del tipo exponencial. El parámetro γ fija el origen de la distribución. El primer momento estadístico de $F(I)$, θ , brinda la media de la distribución. Una función del segundo momento estadístico brinda la varianza de la distribución, τ^2 :

$$\theta = \text{Media} = \int_{\gamma}^{\infty} IF(I)dI = \alpha\beta + \gamma \quad (5)$$

$$\tau^2 = \text{Varianza} = \int_{\gamma}^{\infty} (I - \theta)^2 F(I)dI = \alpha\beta^2 \quad (6)$$

En las ecuaciones anteriores, α es adimensional, mientras que β y γ tienen las mismas unidades que l .

Para calcular las fugacidades en la **Ec. (2)**, este trabajo emplea la forma polidispersa de la ecuación de estado cúbica de Soave desarrollada por Cotterman y Prausnitz (1985) (EDE-PSRK). Una descripción detallada de esta ecuación se presenta en el Apéndice "A". Con base en la dependencia lineal de los parámetros $a^{1/2}$ (energía) y b (co-volumen) con el peso molecular en la EDE, y por el uso de reglas de mezclado convencionales para dichos parámetros, la relación de coeficientes de fugacidad para cada especie dentro de la fracción C_{7+} se puede expresar como

$$\frac{\Phi_I(M)}{\Phi_{II}(M)} = \exp(C_G^1 + C_G^2 M) \quad (7)$$

en donde los subíndices I y II se refieren a *distintos* estados termodinámicos. En la **Ec. (7)**, c_G^1 y c_G^2 son parámetros derivados de la EDE que resultan independientes del peso molecular. Las expresiones para evaluar c_G^1 y c_G^2 se encuentran en el Apéndice "B".

Usando la EDE-PSRK, la definición de fugacidad para un compuesto infinitesimal dentro de la fracción C_{7+} , cuya variable de caracterización es M , se da por

$$f(M) = \Phi(M)\eta F(M)P \quad (8)$$

en donde $\Phi(M)$ es el coeficiente de fugacidad de una especie con peso molecular M , y η es la fracción mol global de la fracción continua. En la **Ec. (8)**, P es la presión hidrostática, mientras que el producto $\eta F(M)$ representa una fracción mol promedio para un componente con peso molecular igual a M .

Para la fracción continua (i.e. la fracción C_{7+}), se reemplazan las fugacidades f_i y f_i^0 de la **Ec. (2)** por $f(M)$ y $f^0(M)$ (de la **Ec.(8)**), respectivamente. De esta forma, la condición de isofugacidad para el gradiente composicional dada para componentes identificables (discretos) por la **Ec. (2)**, se expresa para un componente infinitesimal dentro de la fracción C_{7+} del aceite como

$$\eta_h F_h(M) \Phi_h(M) P_h = \eta_h^0 F_h^0(M) \Phi_h^0(M) P_h^0 \exp\left[-\frac{Mg}{RTg_c}(h - h^0)\right] \quad (9)$$

Para relacionar el primer momento estadístico de la función de distribución en la profundidad h con la profundidad h^0 , se multiplica la **Ec. (9)** por M . Como la termodinámica continua considera un número infinito de compuestos, la **Ec. (9)** es representativa de una multitud de ecuaciones, una para cada M . Para determinar la variación de la distribución de peso molecular y composición con la profundidad, es necesario extender la **Ec. (9)** al dominio de M (desde y hasta el ∞), usando el método de momentos. El r^{vo} momento estadístico de $F(M)$, m^r , se define por $m^r = \int_{\gamma}^{\infty} M^r F(M) dM$. Multiplicando ambos lados de la **Ec. (9)** por M y después de reorganizar, se obtiene la expresión

$$\int_{\gamma}^{\infty} M F_h(M) dM = \theta_h = \left(\frac{\eta_h^0 P_h^0}{\eta_h P_h} \right) \int_{\gamma}^{\infty} M F_h^0(M) \exp(C_G^1 + C_G^2 M) \exp(-Mb) dM \quad (10)$$

en la cual $b = (g / RTg_c)(h - h^0)$. La elección del valor para γ es un tanto arbitraria, y más bien se da mediante análisis químicos. Para el presente problema, no hay motivo para cambiar γ con la profundidad. Por lo tanto, se fija $\gamma_h = \gamma_h^0$. Para evitar el uso de momentos estadísticos mayores, también se

asume que $\alpha_h = \alpha_h^0$. Llevando a cabo el proceso de integración, se puede demostrar que $F_h(M)$ se relaciona con $F_h^0(M)$ por medio de las siguientes expresiones derivadas de la **Ec. (10)**:

$$\beta_h = \frac{\beta_h^0}{1 - \beta_h^0 (C_G^2 - b)} \quad (11)$$

$$\frac{\eta_h}{\eta_h^0} = \frac{p_h^0}{p_h} \exp \left[C_G^1 + \gamma(C_G^2 - b) \right] \left[\frac{1}{1 - \beta_h^0 (C_G^2 - b)} \right]^{\alpha_h^0} \quad (12)$$

Las **Ecs. (11)** y **(12)** son las analogías de termodinámica continua para la **Ec. (4)** del artículo de Hirschberg (1988). Sin embargo, las **Ecs. (11)** y **(12)**, a diferencia de formulaciones previas, relacionan los parámetros de la función de distribución a cualquier profundidad con aquellos a una profundidad de referencia por medio de una EDE.

Algoritmo de Cálculo

El algoritmo de cómputo aquí descrito requiere de la solución simultánea de k relaciones de isofugacidad descritas por la **Ec. (2)** para los componentes discretos y la **Ec. (12)**, la cual fue derivada por la imposición del método de momentos a la condición de isofugacidad de la fracción continua. Es necesario resolver un total de $k+1$ ecuaciones simultáneas no-lineales cuyas incógnitas son la presión y k composiciones. Para tal fin, se puede emplear un algoritmo de Newton-Raphson multidimensional. La **Ec. (11)** es una restricción de la solución.

Una vez que el algoritmo de Newton converge, el peso molecular promedio de la fracción C_{7+} a la profundidad de interés (i.e. $\Theta_h = \alpha\beta + \gamma$), se utiliza para discretizar la composición de la fracción C_{7+} . El procedimiento de discretización se puede llevar a cabo mediante el método de cuadratura (Cotterman et al., 1986), o por el uso de reagrupación sugerida por Whitson (1983). La segunda fase del método de solución es el cálculo de la presión de saturación a la profundidad en cuestión, basándose en los resultados del proceso de discretización.

El desempeño de la EDE en ajustar los datos de segregación depende de la habilidad de la EDE en representar el comportamiento volumétrico de la columna de aceite. Las Ecs. (11) y (12) proveen la conexión entre el comportamiento volumétrico y la extensión de la segregación para una fracción dada de hidrocarburos. Estas dos ecuaciones indican que tanto la fracción molar segregada así como los parámetros de la función de distribución son funciones importantes de los coeficientes volumétricos c_G^1 y c_G^2 . La EDE-PSRK usada en este trabajo fue desarrollada a partir de datos de presión de vapor de hidrocarburos. Aquí se observó que la incorporación de un único parámetro de interacción binaria entre el metano y la fracción pesada del aceite, mejoró la calidad de los estimados volumétricos substancialmente. Un método práctico es el ajustar el coeficiente de interacción a datos de segregación y presión hidrostática a una sola profundidad. Si bien aquí se utilizó el parámetro de interacción binaria, un método alternativo podría utilizarse para incorporar la técnica desarrollada por Peneloux et al., (1982) sobre la traslación de volumen, adaptada a una forma adecuada para sistemas continuos y semicontínuos.

En la segunda parte del algoritmo de cómputo, con base en los parámetros de la fracción continua, se realiza la discretización de componentes y la EDE se usa para estimar la variación de la presión de saturación con la profundidad. Como la caracterización de la fracción pesada en h es diferente que la de en h^0 , el cálculo de la presión de saturación requiere de parámetros e interacción binaria entre el

metano y los pseudocomponentes resultantes del proceso de discretización. Tales coeficientes binarios, como es de esperarse, son similares a los que se derivan de datos de equilibrio líquido-vapor.

Comparación contra el Formalismo Discreto Multicomponente

Antes de su aplicación a la reproducción de datos de campo, es útil comparar el método propuesto con los resultados "rigurosos" dados por el método convencional (multicomponente), el cual sólo emplea la **Ec. (2)**. Considérese una columna líquida de hidrocarburos a 394.4 K. La presión en la profundidad de referencia es de 30 MPa. El líquido se compone de una mezcla equimolar de metano y una fracción pesada de 13 hidrocarburos parafínicos cuyos pesos moleculares oscilan entre los del n-octano y n-eicosano ($n-C_{20}$). Las composiciones de la fracción de n-alcenos usada en esta comparación son: a) usando valores discretos mostrados en la **Fig. 1**, y b) usando una representación continua dada por una distribución gama mostrada en la **Fig. 2**. Los detalles de la equivalencia entre ambas caracterizaciones se encuentran en otra publicación (Lira-Galeana et al., 1991).

Se efectuaron cálculos de gradiente composicional usando ambos procedimientos para una distancia vertical de 500 m. Para esta aplicación particular, todos los parámetros de interacción binaria entre el metano y cada parafina se calcularon como función del peso molecular de la parafina usando la siguiente correlación (Cotterman, 1985):

$$k_{C_1 - M} = -0.100 + 0.309 \exp(-0.00688 M)$$

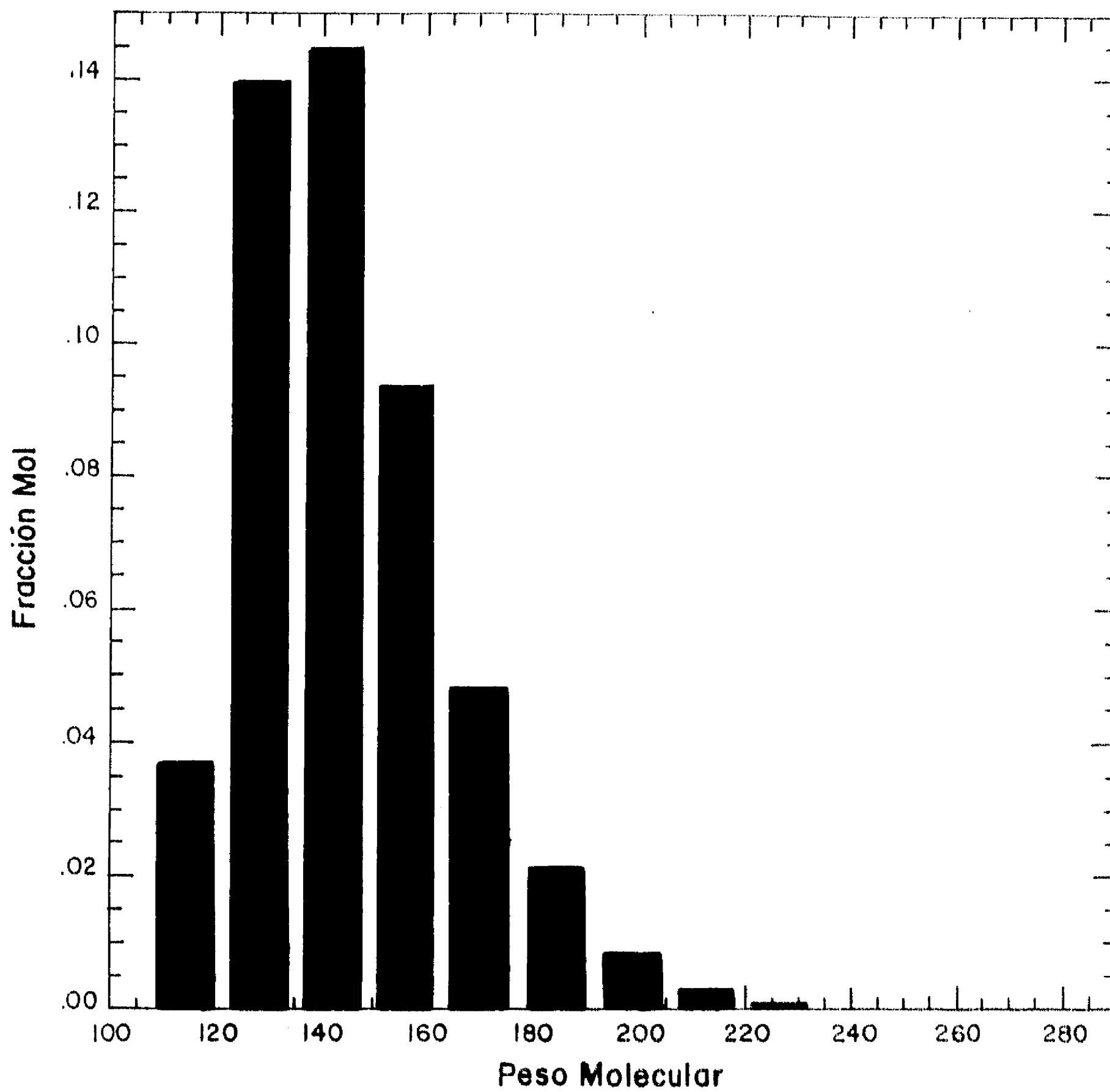


Fig. 1. Representación discreta de la composición para una fracción de 13 alcanos normales.

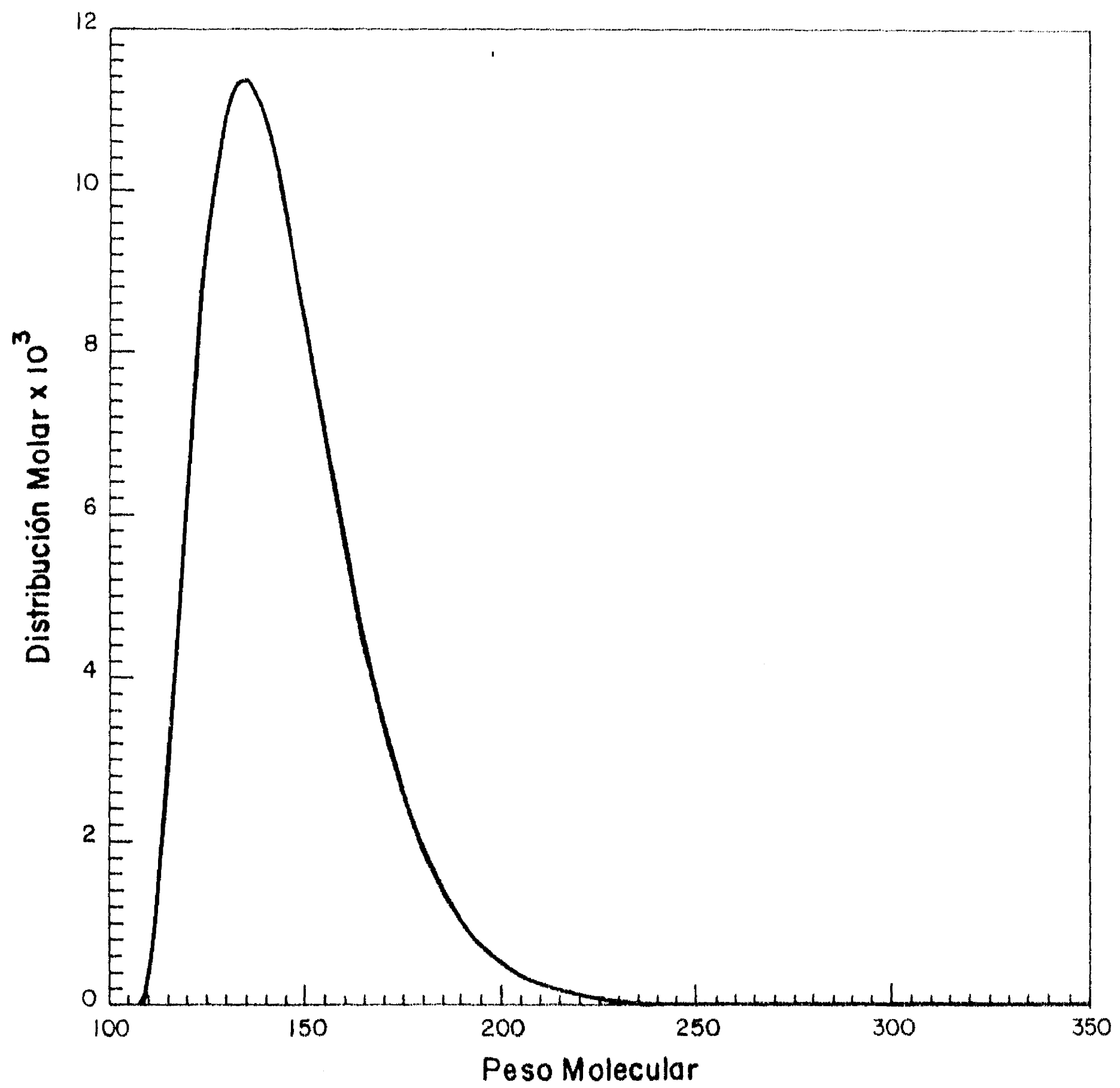


Fig. 2. Representación continua de la composición para una fracción de 13 alcanos normales.

Las propiedades críticas y los factores acéntricos para todos los componentes discretos fueron tomados de Magoulas y Tassios (1990). La **Tabla 1** muestra las presiones hidrostáticas y de saturación calculadas por ambos procedimientos, así como los correspondientes gradientes calculados de composición para el metano. En el método propuesto, se empleó la correlación anterior para estimar el valor de k_{C_1-M} , empleando el valor de correspondiente a la profundidad de interés.

La **Tabla 1** muestra que las presiones hidrostáticas son virtualmente las mismas para los dos procedimientos. Las presiones de saturación (en este caso de *burbuja*) y las segregaciones de metano de los dos procedimientos también presentan una muy buena concordancia.

Comparación con Datos de Campo: Yacimiento *East Painter*

Creek y Schrader (1985) han reportado datos de segregación del campo petrolero *East Painter*, localizado en la franja *Overthrust*. La composición del fluido de yacimiento correlaciona con la profundidad en forma tal que la fracción mol de la porción C_{7+} aumenta de 5.7 a 8.6% en una distancia vertical de 230 m. El peso molecular promedio de dicha fracción en el mismo intervalo cambia substancialmente.

La **Tabla 2** muestra la composición medida del fluido de yacimiento (pozo 42-7A) a la profundidad de referencia. Los parámetros de caracterización para la fracción C_{7+} son: peso molecular 158 y gravedad específica 0.796. El porcentaje mol de la fracción C_{7+} y la presión de rocío del fluido de yacimiento a la profundidad de referencia (-1297 bajo el nivel del mar), son 8.6% y 30.7 MPa, respectivamente.

Propiedad Calculada	Método de Cálculo			
	Multicomponente		Método Propuesto	
	0(m)	500(m)	0(m)	500(m)
Presión Hidrostática (MPa)	30.0	27.56	30.0	27.53
Presión de Burbuja (MPa)	18.36	19.22	18.07	19.28
% mol de Metano	50.00	52.30	50.00	52.07

Tabla 1. Comparación del método propuesto contra el formalismo discreto multicomponente para la segregación de una mezcla equimolar de metano y 13 n-alcanos a 394.4 K.

Metano	0.6570
Etano	0.1120
Propano	0.0620
i-Butano	0.0162
n-Butano	0.0215
i-Pentano	0.0091
n-Pentano	0.0083
Hexanos	0.0108
C ₇₊	0.0859
Dióxido de Carbono	0.0014
Nitrógeno	0.0145
Presión de Rocío	30.7 (MPa)
Fracción C ₇₊ : Peso Molecular	158 g mol ⁻¹
Fracción C ₇₊ : Gravedad Específica	0.796
Temperatura de Yacimiento	361.1 (K)

Tabla 2. Composición (fracción mol) y propiedades del fluido del yacimiento *East Painter* a la profundidad de referencia ($h^0 = -1297m.$).

Usando la gravedad específica y el peso molecular reportados para la fracción pesada, se obtuvieron los parámetros de la distribución gama que reproducen dicha información. Whitson (1983) ha mostrado procedimientos para tal fin. La media y varianza calculada de la distribución son $\Theta = 158$ y $\tau^2 = 12,138$, respectivamente. La forma de la distribución molar resultante se muestra en la **Fig. 3**. Con base a datos de destilación y a la naturaleza relativamente "ligera" de la fracción C_{7+} , la forma de la distribución es exponencial.

Creek y Schrader (1985) emplearon una forma "regresionada" de la EDE de Peng-Robinson (1976) para correlacionar las propiedades medidas de segregación del yacimiento. No se detalló el tipo de regresión utilizada ni el número y tipo de parámetros de regresión empleados. Usando la ecuación de estado regresionada, los autores reprodujeron los datos de segregación con un buen grado aproximación.

Aplicando el procedimiento de este trabajo, se predijeron las características de segregación del yacimiento *East Painter* a lo largo de una distancia vertical de 230 m. por arriba de la profundidad de referencia. En el cálculo, se emplearon correlaciones parafínicas (Cotterman et al., 1985) para determinar los parámetros de la EDE-PSRK para la fracción continua. La **Tabla 3** muestra la distribución de composiciones calculadas con la profundidad para el metano y la fracción C_{7+} con el nuevo procedimiento, comparado con las mediciones a nivel campo. Para calcular dichas variaciones, se empleó un parámetro de interacción binaria igual a 0.15 entre el metano y la fracción continua C_{7+} .

La **Tabla 3** muestra que las características de segregación calculadas para la columna de aceite concuerdan con los datos de campo tanto para el metano como para la fracción C_{7+} . La variación calculada para el peso molecular, calculada con las **Ecs. (5) y (11)** concuerda satisfactoriamente con la variación reportada a escala de campo. La **Fig. 4** muestra la comparación.

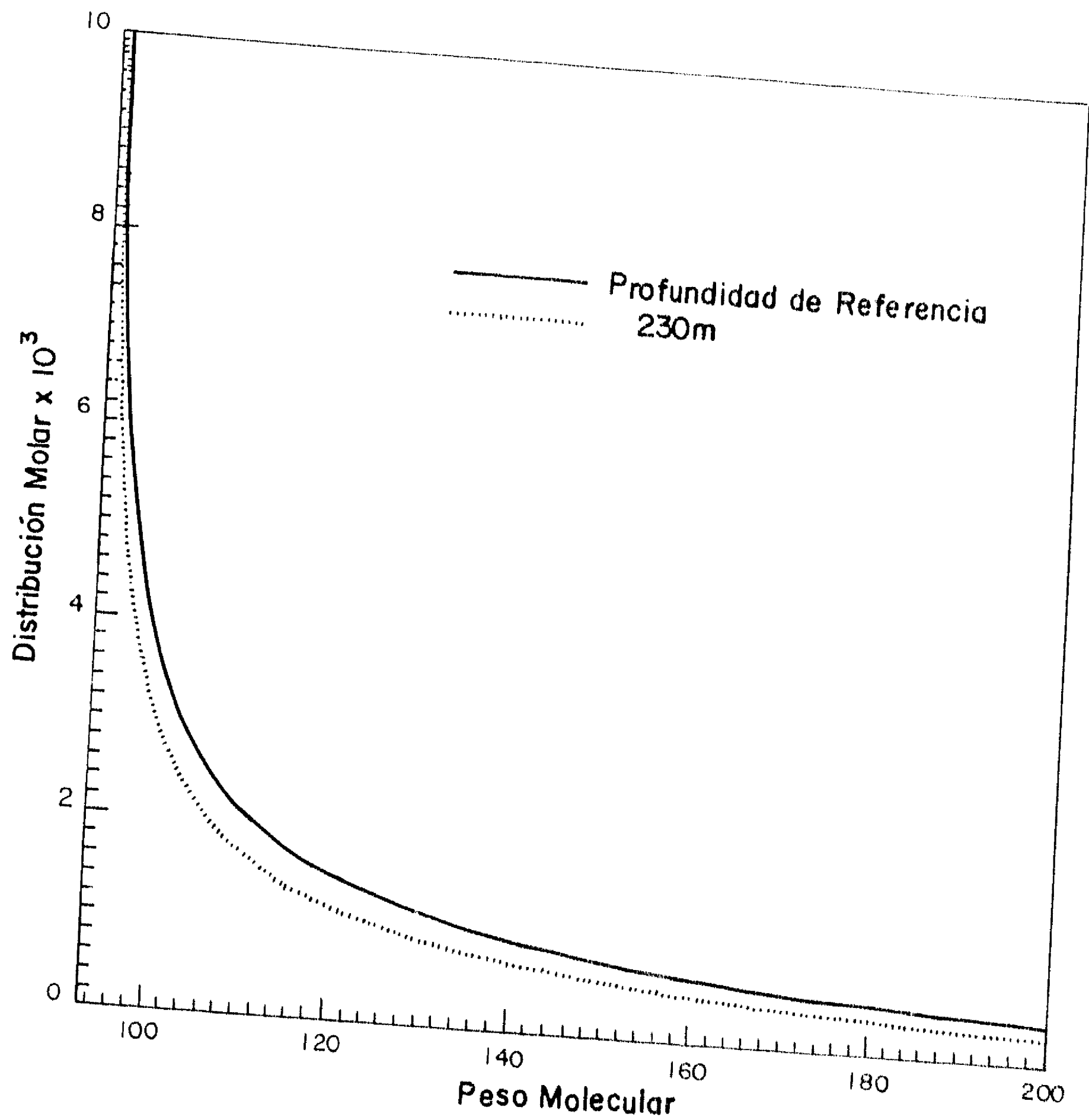


Fig. 3. Distribución molar de la fracción C_7+ para el fluido de yacimientos East Painter a dos profundidades.

Propiedad		Profundidades (nivel de referencia = 0)			
		0 (m)	77 (m)	154 (m)	230 (m)
	Peso Molecular (gmol ⁻¹)	158(exp)	152.38	145.18	139.51
	Tc (K)	638.24	628.78	619.75	610.79
	Pc (MPa)	2.3351	2.4051	2.473	2.538
C₇₊	ω	0.6556	0.6291	0.6035	0.5796
	Fracc. mol, medida	0.0859	0.0765	0.0691	0.0575
	Fracción mol, calculada	0.0859	0.0787	0.0712	0.0634
C₁	Fracción mol, medida	0.6576	0.6750	0.6802	0.6912
	Fracción mol, calculada	0.6576	0.6684	0.6782	0.6896

Tabla 3. Propiedades de segregación del yacimiento *East Painter* (Creek y Schrader, 1985) y calculos con el método aquí desarrollado: fracciones mol de C₇₊ y C₁, y cambio en las propiedades de caracterización de la fracción C₇₊.

Una vez que se completa la primera parte del cálculo, la segunda parte del procedimiento, -como se mencionó anteriormente-, requiere de una discretización para el cálculo de la presión de saturación. Para este caso, se utilizó un sólo pseudocomponente para representar a la anterior fracción continua. La **Tabla 3** muestra la variación de las propiedades de caracterización provenientes de la primera parte del algoritmo. La tabla muestra que las propiedades críticas y el factor acéntrico del pseudocomponente utilizado cambian automáticamente, como resultado de la variación del peso molecular. Con los parámetros de caracterización de la **Tabla 3**, la EDE-PSRK se cambia a su forma discreta y se calcula la variación de la presión de saturación con la profundidad. Los resultados se muestran en la **Fig. 5**. La buena representación de la presión de saturación se logra introduciendo un solo valor para el parámetro de interacción binaria entre el metano y la fracción C_{7+} . La **Fig. 5** indica que la columna no presenta contacto *gas-aceite*.

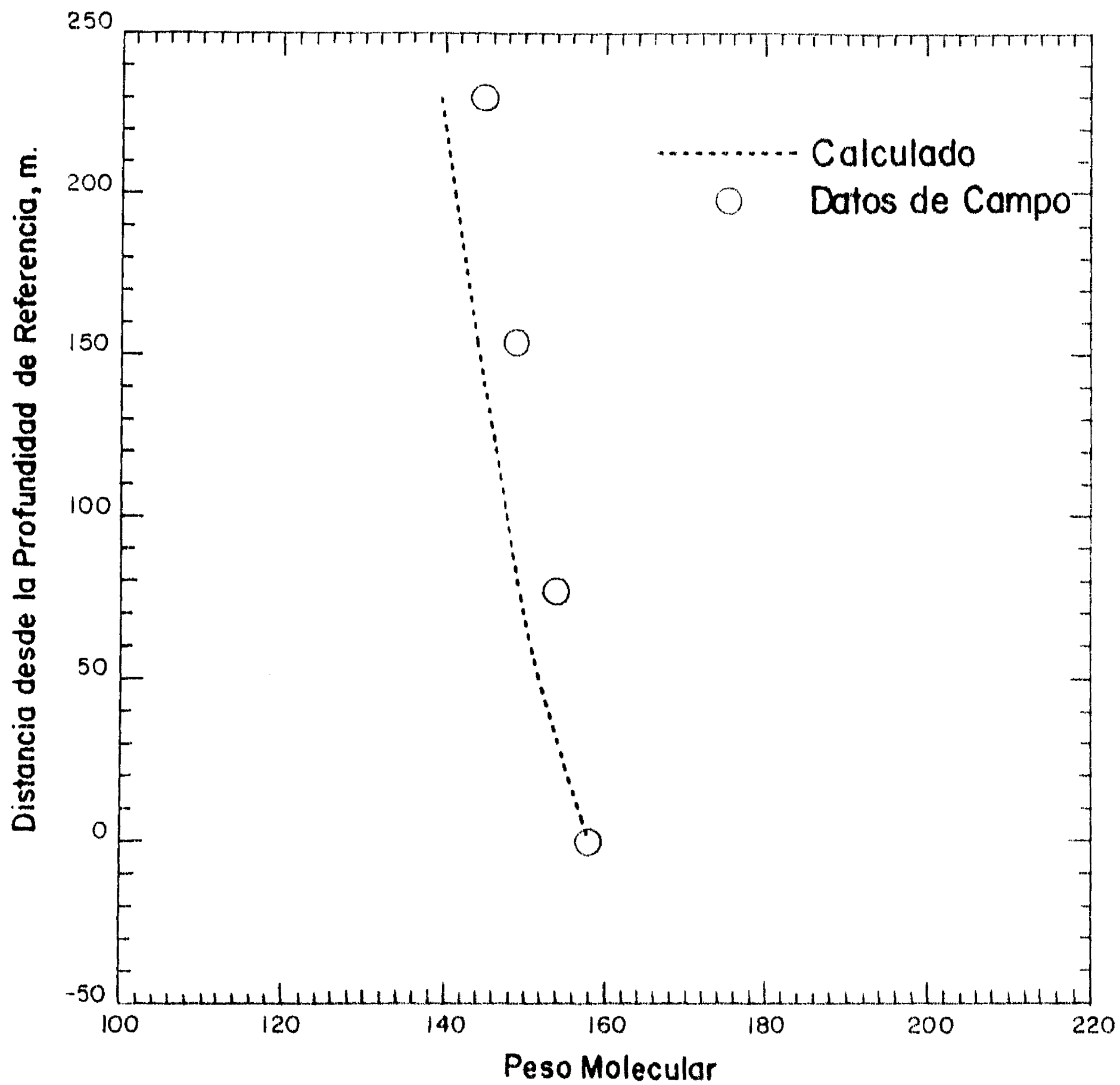


Fig. 4. Variación con la profundidad para los pesos moleculares medidos y calculados de la fracción C_7+ del fluido del yacimiento East Painter

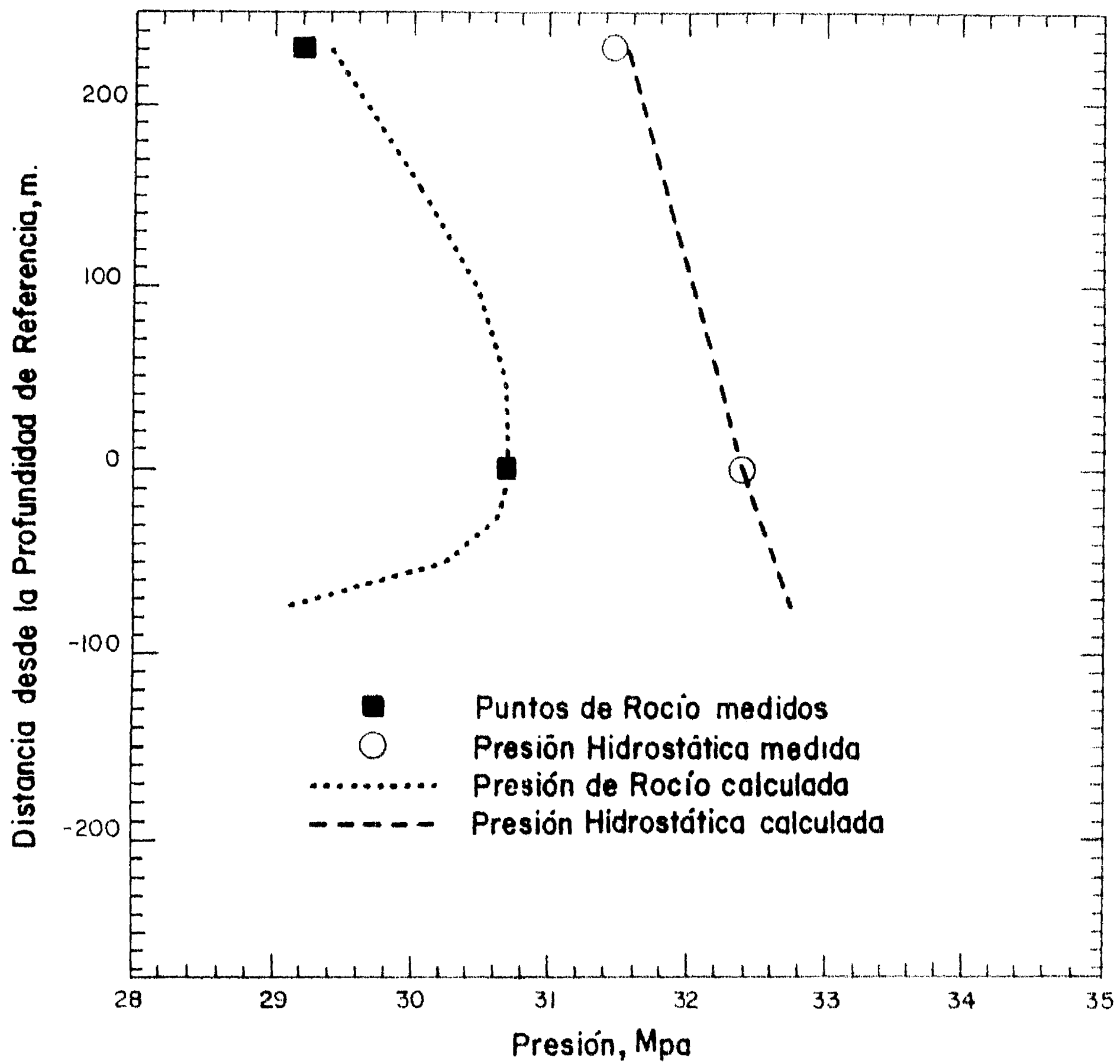


Fig. 5. Variación con la profundidad para la presión estática y de saturación del fluido de yacimiento East Painter

Conclusiones

El procedimiento aquí desarrollado toma en cuenta la caracterización variable de las fracciones pesadas con la profundidad en cálculos de gradiente composicional. La aplicación del método de momentos no involucra errores en el balance de materia cuando este método se aplica a un fluido en fase homogénea. Se seleccionó a la distribución gama para representar la distribución de peso molecular de la fracción pesada de un fluido de yacimiento. Por simplicidad, solo uno de los dos parámetros de la distribución (β) se varió con la profundidad. Por lo tanto se debe de satisfacer un sólo momento estadístico en la formulación. En virtud de los resultados presentados en este artículo, puede no haber necesidad de variar tanto α como β con la profundidad. El método presentado fue también utilizado para calcular las características de segregación de otras dos columnas de aceite con buenos resultados (los resultados se omiten). La buena concordancia entre los datos de campo y los calculados sugiere la utilidad del modelo propuesto.

Agradecimientos

Este trabajo fue auspiciado por el Director en Investigación Energética, Oficina de Ciencias Básicas de la Energía, División de Ciencias Químicas del Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica, bajo el contrato No. DE-AC03-76SF00098. C.L.G. agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT), a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (DEPFQ-UNAM), y al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca otorgada a su persona. Se agradece también el financiamiento para esta investigación otorgado por las compañías petroleras Norsk Hydro a/s, Saudi Aramco y Texaco Inc. El Dr. B. Dindoruk del Instituto de Investigación en Ingeniería de Yacimientos de Palo Alto, CA, colaboró en algunos de los cálculos de presión de saturación.

Lista de Símbolos

a	parámetro de la EDE ($l \text{ MPa mol}^{-2}$)
$b_i, b(M)$	módulo gravitacional parámetro de <i>covolumen</i> de la EDE para compuestos discretos y continuos ($l \text{ mol}^{-1}$)
$C^{1,2}$	funciones derivadas a partir de la EDE en el Apéndice B
f_i	fugacidad de un compuesto discreto "i" (MPa)
$f(M)$	fugacidad de un componente continuo (MPa)
$F(M)$	función de distribución, aquí se utilizó la distribución gama
g	aceleración de la gravedad
g_c	constante de proporcionalidad
h, h^0	profundidades de interés y de referencia, respectivamente (m)
l	índice para componentes discretos
k	número total de componentes discretos (identificables)
k_{c1-M}	coeficiente de interacción binaria para el metano en la EDE
M	peso molecular (gr mol^{-1})
N	número total de componentes
P	presión (MPa)
P_c	presión crítica (MPa)
R	constante de los gases
T	temperatura (K)
T_c	temperatura crítica (K)

Letras Griegas

α, β, γ	parámetros de la función de distribución
Γ	función gama
Δ	Operador diferencial
η	fracción mol global de una fracción continua
θ	coeficiente dependiente de la temperatura en el Apéndice A
Θ	1 ^{er} momento estadístico de F(M)
$\Phi (M)$	coeficiente de fugacidad de las especies continuas
ω	factor acéntrico

Apéndice A: La EDE-PSRK

El coeficiente de fugacidad de una especie dentro de la fracción C_7+ usando la EDE-PSRK se calcula mediante la expresión

$$RT \ln \Phi(M) = RT \ln \frac{v}{v-b} + RT \frac{b(M)}{v-b} + \frac{ab(M)}{b^2} \left(\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right) - \frac{2 \left[\sum_j^k x_j a(M, j) + \sum_j^l \eta_j \int_{\gamma}^{\infty} F_j(M^+) a(M, M^+) dM^+ \right]}{b} \ln \frac{v+b}{v} - RT \ln Z \quad (\text{A-1})$$

en la cual v y Z son el volumen molar y el factor de compresibilidad de la mezcla, respectivamente, y $b(M)$, $a(M, j)$ y $a(M, M^+)$ son funciones de temperatura y peso molecular de acuerdo a las relaciones:

$$b(M) = b_0 + b_1 M$$

$$a(M, M)^{1/2} = a_0(T) + a_1(T) M$$

$$a(M, j) = a^{1/2}(M, M) a^{1/2}(j, j) (1 - k_{Mj})$$

$$a(M, M^+) = a^{1/2}(M, M) a^{1/2}(M^+, M^+) (1 - k_{MM^+})$$

La dependencia con la temperatura para las constantes $a_0(T)$ y $a_1(T)$ está dada por

$$a_0(T) = \theta_1 + \theta_2 T + \theta_3 T^2$$

$$a_1(T) = \theta_4 + \theta_5 T + \theta_6 T^2$$

Los valores para $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_6; b_0, b_1$ fueron reportados por Cotterman y Prausnitz (1985) para familias de hidrocarburos pesados parafínicos, nafténicos y aromáticos.

Las reglas de mezclado usadas en la EDE-SRK para los parámetros a y b son:

$$a = \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j (i, j) + 2 \sum_i^k \sum_j^l x_i \eta_j \int_{\gamma_i}^{\infty} F_j(M) a(i, M) dM \\ + \sum_i^l \sum_j^l \eta_i \eta_j \int_{\gamma_i}^{\infty} \int_{\gamma_j}^{\infty} F_i(M) F_j(M^+) a(M, M^+) dM dM^+$$

$$b = \sum_i^k x_i b_i + \sum_i^l \eta_i \int_{\gamma_i}^{\infty} F_i(M) b(M) dM$$

Con las anteriores reglas de mezclado, la **EDE-PSRK** se escribe finalmente para "k" compuestos discretos y "l" fracciones continuas como

$$P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k, \eta_1 F_1(M), \eta_2 F_2(M), \dots, \eta_l F_l(M)) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

Apéndice B:

Expresiones para evaluar los parámetros de la Eq. (7)

Cotterman et al. (1985), establecieron que la Ec. (A-1) se puede escribir en la siguiente forma lineal con el peso molecular

$$\ln \Phi(M) = C^1 + C^2 M$$

Las expresiones explícitas para evaluar los parámetros C^1 y C^2 a partir de la EDE, no se reportaron por Cotterman et al. (1985) pero éstas se presentan aquí.

Las expresiones son:

$$C^1 = b_0 \left(\frac{fb}{b} \right) - fc \left(\frac{fe}{fg} \right) a_0(T) - fd$$

$$C^2 = b_1 \left(\frac{fb}{b} \right) - fc \left(\frac{fe}{fg} \right) a_1(T)$$

en donde fb , fc , fd y fg vienen dadas por

$$fd = \ln(Z - B)$$

$$fg = a(M, M)^{1/2} a$$

$$fe = 2 \left[\sum_j^k x_j a(M, j) + \sum_j^l \eta_j \int_1^+ F_j(M^+) a(M, M^+) dM^+ \right]$$

$$fb = \frac{A}{B} \left(\ln \frac{Z+B}{Z} - \frac{B}{Z+B} \right) + \frac{B}{Z-B}$$

$$fc = \frac{A}{B} \ln \frac{Z+B}{Z}$$

$$A = aP / (RT)^2$$

$$B = bP / RT$$

Por lo tanto, los parámetros C_G^1 y C_G^2 quedan definidos finalmente por la siguientes relaciones

$$C_G^1 = C_h^1 - C_h^1_0$$

$$C_G^2 = C_h^2 - C_h^2_0$$

Literatura Citada

Bath, P.G., Fowler, W. and Russel, M.P., 1980. The Brent field. A Reservoir Engineering Review. Paper EUR-164 presented at the *European Offshore Petroleum Conference and Exhibition* of the Society of Petroleum Engineers of AIME, London, Oct. 21-24.

Chabak, J., 1992. Discussion of Treatment of Variations in Compositions with Depth in Gas-Condensate Reservoirs. *SPE Reservoir Engineering*, (Feb.): 157.

Chorn, L.G. and Mansoori, A., 1989. Multicomponent Fractions Characterization: Principles and Theories. In: L.G. Chorn and A. Mansoori (Eds.), *C₇₊ Fraction Characterization. Advances in Thermodynamics*, Vol. 1. Taylor & Francis, New York, pp. 1-10.

Cotterman, R.L., 1985. Phase Equilibria for Complex Fluid Mixtures at High Pressures. Development and Application of Continuous Thermodynamics. Ph.D. dissertation, U. of California, Berkeley, Chapters 1-4.

Cotterman, R.L. and Prausnitz, J.M., 1985. Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures using an Equation of State. *Ind. & Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 24: 434-439.

Cotterman, R.L., Bender, R., and Prausnitz, J.M., 1985. Phase Equilibria for Systems Containing very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design. *Ind. & Eng. Chem., Proc. Des. and Dev.*, 124: 194-201.

Cotterman, R.L., Chou, G.F. and Prausnitz, J.M. 1986. Comments on Flash Calculations for Continuous and Semicontinuous Mixtures using an Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 25: 840-841.

Creek, J.L. and Schrader, M.L., 1985. East Painter Reservoir. An Example of a Compositional Gradient from a Gravitational Field. Paper 14411 presented at the *Annual Technical Conference and Exhibition* of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Sept. 22-25.

Debenedetti, P.G., 1988. Thermodynamic Stability of Single Phase Fluids and Fluid Mixtures under the Influence of Gravity. *J. Chem. Phys.*, 89(11): 16881-16888.

Du, P.C. and Mansoori, A., 1986. A Continuous Mixture Computational Algorithm for Reservoirs Fluid Phase Behavior. Paper 15082 presented at the *Annual California Regional Meeting* of the Society of Petroleum Engineers of AIME, La Habra, CA, Aug. 15-19.

- Espach, R.H., and Fry, J., **1951**. Variable Characteristics of the Oil in the Tensleep Sandstone Reservoir, Elk Basin field, Wyoming and Montana. *Trans. AIME*, 192: 75-82.
- Firoozabadi, A., **1990**. General Theory of Phase Equilibria with Applications in Hydrocarbon Reservoirs. In: A. Firoozabadi, J.M. Prausnitz and R.A. Heidemann (Eds.), *Notes on Thermodynamics of Reservoir Fluids*. Reservoir Eng. Res. Inst., Palo Alto, CA, Ch. 1.
- Hirschberg, A., **1988**. Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column. *J. Pet. Technol.*, (Jan.): 89-94.
- Lira-Galeana, C., Najera-Blanco, A. and Ponce-Ramirez, L., **1991**. Comments on Asymptotic Effects using Semicontinuous vis-à-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2360-2362.
- Lira-Galeana, C., Ponce-Ramirez, L. and Garcia-Sanchez, F., **1992**. A Molecular Thermodynamic Approach to the Prediction of Phase Equilibria in Reservoir Simulation. *Can. J. Chem. Eng.*, 51: 157-164.
- Luks, K.D., Kragas, T. and Turek, E.A., **1990**. Asymptotic Effects using Semicontinuous vis-à-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 2101-2106.
- Magoulas, K. and Tassios, D., **1990**. Thermophysical Properties of n-alkanes from C₁ to C₂₀ and their Prediction to Higher Ones. *Fluid Phase Equilibria*, 56: 119-140.
- Metcalf, R.S., Vogel, J.L. and Morris, R.W., **1988**. Compositional Gradients in the Anschutz Ranch Est Field. *SPE Reservoir Engineering*, (Aug.): 1025-1032.
- Montel, F. and Gouel, P.L., **1985**. Prediction of Compositional Grading in a Reservoir Fluid Column. paper 14410 presented at the *Annual Technical Conference and Exhibition* of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Sept. 22-25.
- Neveux, A.R., and Sathikumar, S., **1988**. Delineation and Evaluation of a North Sea Reservoir containing Near-Critical Fluids. *SPE Res. Eng.*, (Aug.): 842-848.
- Peneloux, A., Rauzy, E. and Freeze, R., 1982. Consistent Correction to the Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8: 7-23.
- Peng, D.Y. and Robinson, D.B. **1976**. A Simple Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1): 59-64.

Sage, B.H. and Lacey, W.N. **1939**. Gravitational Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids. *Trans. AIME*, 132: 120-131.

Sandler, S.I. and Libby, M.C., **1991**. A Note on the Method of Moments in the Thermodynamics of Continuous Mixtures. In: G. Astarita and S.I. Sandler (Eds.), *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier, Amsterdam, pp. 341-450.

Shulte, A.M. **1980**. Compositional Variations within a Hydrocarbon Column due to Gravity. Paper 9235 presented at the *Annual Technical Conference and Exhibition* of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, TX, Sept. 21-24.

Wheaton, R. **1991**. Treatment of Variations of Compositions with Depth in Gas-Condensate Reservoirs. *SPE Res. Eng.*, (May): 239-244.

Whitson, C.H. **1983**. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *SPEJ* (Aug.): 683-689.

Ying, X., Ruqiang, Y. and Hu, Y., **1989**. Phase Equilibria for Complex Mixtures: Continuous Thermodynamics Method Based on Spline Fit. *Fluid Phase Equilibria*, 53: 407-414.

Chapter 2

Computation of Compositional Grading in Hydrocarbon Reservoirs Application of Continuous Thermodynamics

Abstract

In a reservoir fluid column, the composition of the reservoir fluid varies from one depth to another owing to gravity forces. This problem is known as compositional grading. In the case of the plus fractions, the gravity field promotes a change in their overall composition and also their average characterization parameters will differ from one depth to another. We present a continuous-thermodynamic framework for compositional grading calculations in hydrocarbon reservoirs using an equation-of-state. The effect of the gravity field on the segregation characteristics of the (continuous) heavy fractions of the oil is established analytically using the method of moments. This allows the molecular-weight distributions of the heavy fractions to be described as a function of depth for both the oil and gas regions of a reservoir-fluid column. Such monitoring is important for the case of an extreme segregation of the heavy fractions. The validity of the proposed method is demonstrated for a reservoir-fluid column where measured data is available.

Introduction

Considerable variation in composition and PVT properties with depth has been observed in various oil and gas-condensate fields around the world (Metcalf et al., 1988; Neveux and Sathikumar, 1988; Bath et al., 1980; Espach and Fry, 1951). For instance, bubblepoint pressure may change as much as 0.07-0.11 Mpa m⁻¹ in an oil reservoir, while the API gravity may decrease 50% when the depth increases some 100 m in a heavy oil reservoir. These compositional changes (known as compositional grading) affect reserves estimation and production facility design. An extreme manifestation of compositional grading may also lead to the formation of extremely-viscous oil near the water-oil contact of a given reservoir (Hirschberg, 1988).

While thermal diffusion and natural convection may affect the extent of compositional grading in hydrocarbon reservoirs (Chabak, 1992), the thermodynamic equilibrium assumption of gravity segregation provides a starting point for model development (Sage and Lacey, 1939; Wheaton, 1991). Methods for calculating compositional grading based on the use of equations of state and the thermodynamic equilibrium concept have been proposed in the past few years (Shulte, 1980; Montel and Gouel, 1985; Wheaton, 1991). Application of these methods to reservoir-fluid columns containing heavy fractions is typically accomplished by considerable tuning of the EOS to match field data. Such tuning includes the use of C₇₊ critical properties and acentric factors as regression parameters in addition to binary interaction coefficients. Furthermore, our experience, as well as Shulte's (1980), is that the bubblepoint pressure gradient is often underestimated by a factor of three to five.

The thermodynamic-equilibrium concept of gravity segregation assumes that in a multicomponent fluid column under isothermal conditions the chemical potential of the -ith component in the system, μ_i , is a function of position, h , according to the

following differential equation (Debenedetti, 1988; Firoozabadi, 1991; Wheaton, 1991):

$$d\mu_i = RT d \ln f_i = -M_i \frac{g}{g_c} dh, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (1)$$

where M_i and f_i are the molecular weight and fugacity of component "i", respectively, and h is positive in the upward direction. Integrating the above expression at constant temperature and molecular weight from the reference depth h^0 , to a desired depth of analysis, h , the following "isofugacity" condition of compositional grading is obtained:

$$f_i(h) = f_i^0(h^0) \exp \left[-\frac{M_i g}{RT g_c} (h - h^0) \right] \quad (2)$$

in which $f_i^0(h^0)$ and $f_i(h)$ are the fugacities of the i^{th} component at the reference depth and the depth of interest, respectively.

Reservoir-fluid mixtures contain a large number of components. Application of **Eq. (2)** to the heavy fraction in these mixtures requires a pseudocomponent description which may result in a decrease in the amount of the heaviest pseudocomponent with depth, which is inconsistent with the concept of compositional segregation. A more realistic description of compositional grading in hydrocarbon-fluid columns is to consider the composition of the heavy fraction represented by an infinite number of components, from which the use of a continuous description in **Eq. (2)** is more efficient. In this work, a continuous-thermodynamics approach based on the method of moments is used to modify **Eq. (2)** for mixtures in which the molecular weight of the heavy species is the continuous characterization variable. To illustrate our method, we use an EOS of the Redlich-Kwong type. The usefulness of our approach is tested with field data for a true reservoir-fluid.

Compositional Grading with an EOS

Hirschberg (1988) has given an illustration of the role of the plus fractions in compositional grading using the ideal-solution concept. He studied the segregation characteristics of an oil column containing asphaltenes. This section extends Hirschberg's idea of segregation to systems containing polydisperse-plus fractions.

To establish a formalism of compositional grading for polydisperse fluids, it is assumed that the reservoir-fluid column experiences segregation of components in an undersaturated-liquid state. The oil composition is characterized by a set of "k" discrete (i.e. identifiable) light components and one (or more) heavy hydrocarbon ensembles (i.e. the C₇₊ fraction). Then **Eq. (2)** is used directly for the light components; for the heavy-hydrocarbon fraction, **Eq. (2)** is used within the framework of continuous thermodynamics. Continuous thermodynamics is an extension of classical (i.e. finite-component) solution thermodynamics to mixtures containing very many components (Cotterman et al., 1985; Cotterman and Prausnitz, 1985; Du and Mansoori, 1986). To account for the polydisperse nature of petroleum, continuous thermodynamics replaces discrete values of composition by a continuous distribution function $F(I)$, where I is a continuous characterization variable. A suitable choice for I may be, for example, the normal boiling-point (T_b), or the molecular weight (M). The distribution function is normalized such that

$$\int F(I) dI = 1 \quad (3)$$

which shows that the integral of $F(I)dI$ represents the average mole fraction for species whose molecular weight falls in the range between I and $I+dI$. Analogous to conventional phase-behavior calculations, the general problem of continuous thermodynamics is to relate the distribution function of one thermodynamic state (or phase) of the fluid to those of all other thermodynamic states (or phases) of the system.

Broadly speaking, there are two classes of continuous-thermodynamic models that represent the phase behavior of a reservoir fluid. In the first class, the same mathematical distribution is used for all phases but the distribution-function parameters are different for each phase. One example for performing calculations is the method of moments developed by Cotterman et al. (1985); other related examples have been proposed in the literature (Lira-Galeana et al. 1991; Luks et al. 1990). The second class for performing calculations takes advantage of the orthogonal properties of the distribution functions to obtain a discretized (i.e. pseudoized) form of the phase-equilibrium problem. One example of this second class is the gaussian quadrature method developed by Cotterman and Prausnitz (1985). Details on applications of continuous thermodynamics can be found elsewhere (Chorn and Mansoori, 1989; Ying et al., 1989; Lira-Galeana et al. 1992).

In this work, we use the method of moments which gives an analytical description of the gradients of molecular weight distributions with depth for heavy hydrocarbons. The method of moments has been subjected to some criticism for the case of equilibrium calculations involving phase separation (Luks et al., 1990; Sandler and Libby, 1991). These criticisms are not relevant here. Since the method of moments is here applied to a single-phase reservoir-fluid column, material-balance problems are avoided. We select the two-parameter gamma distribution function to represent $F(l)$. The choice of this distribution is based on its ability to represent the form of the molar distribution (i.e. mole fraction/molecular weight relationship) of true reservoir-fluids. The gamma distribution has the form

$$F(l) = \frac{(l - \gamma)^{\alpha - 1}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{l - \gamma}{\beta}\right) \quad (4)$$

where Γ is the gamma function. In **Eq. (4)**, α and β determine the shape of the distribution. For gas-condensate fluids, when l is chosen equal to M , α is close to 1; in that event, **Eq. (4)** is an exp-type distribution. Parameter γ fixes the origin of

the distribution. The first statistical moment gives the mean, θ . A function of the second statistical moment gives the variance, τ^2 :

$$\theta = \text{Mean} = \int_{\gamma}^{\infty} lF(l)dl = \alpha\beta + \gamma \quad (5)$$

$$\tau^2 = \text{Variance} = \int_{\gamma}^{\infty} (l-\theta)^2 F(l)dl = \alpha\beta^2 \quad (6)$$

In **Eqs. (5) and (6)**, α is dimensionless, while β and γ have the same units as l .

To calculate the fugacities in **Eq. (2)**, a suitable, yet simple EOS of the SRK form developed by Cotterman and Prausnitz (1985)(PSRK-EOS) is employed. **Appendix A** gives a detailed description. Based on the linear dependence of the PSRK-EOS parameters $a^{1/2}$ (energy) and b (co-volume) on hydrocarbon molecular weight, and by the use of conventional mixing rules for these two parameters, the ratio of fugacity coefficients for each species within the C_{7+} fraction can be expressed as

$$\frac{\Phi_I(M)}{\Phi_{II}(M)} = \exp(C_G^1 + C_G^2 M) \quad (7)$$

where subscripts I and II refer to thermodynamic states. In **Eq. (7)**, C_G^1 and C_G^2 are EOS-derived parameters that are independent of M . The expressions for C_G^1 and C_G^2 can be found in **Appendix B**.

Using the PSRK-EOS the definition of fugacity for a species within the C_{7+} fraction whose continuous characterization variable is M is given by

$$f(M) = \Phi(M)\eta F(M)P \quad (8)$$

where $\Phi(M)$ is the fugacity coefficient of a species with molecular weight M and η is the (overall) mole fraction of the continuous fraction. In **Eq. (8)**, P is the

hydrostatic pressure, while the quantity $\eta F(M)$ represents an average mole fraction.

For the continuous fraction (i.e. the C_{7+} fraction), we replace f_i and f_i^0 in **Eq. (2)** by $f(M)$ and $f^0(M)$ (from **Eq. 8**), respectively. In this way, the isofugacity condition for a species within the C_{7+} fraction is given by

$$\eta_h F_h(M) \Phi_h(M) P_h = \eta_{h^0} F_{h^0}(M) \Phi_{h^0}(M) P_{h^0} \exp \left[-\frac{Mg}{RTg_c} (h - h^0) \right] \quad (9)$$

To relate the first statistical moment of the distribution functions at depth h to that at depth h^0 , we multiply **Eq. (9)** by M . Because continuous thermodynamics is for a solution containing an infinite number of components, **Eq. (9)** is representative of a multitude of equations, one for each M . To determine the variation of molecular weight distribution and composition with depth, it is necessary to extend **Eq. (9)** to the entire M -domain (from γ to ∞), using the method of moments. The r^{th} moment of $F(M)$, m^r , is defined by $m^r = \int_{\gamma}^{\infty} M^r F(M) dM$. Multiplying both sides of **Eq. (9)** by M and rearranging gives

$$\int_{\gamma}^{\infty} M F_h(M) dM = \theta_h = \left(\frac{\eta_{h^0} P_{h^0}}{\eta_h P_h} \right) \int_{\gamma}^{\infty} M F_{h^0}(M) \exp(C_G^1 + C_G^2 M) \exp(-Mb) dM \quad (10)$$

where $b = (g/RTg_c)(h-h^0)$. The choice of γ is somewhat arbitrary and directed by chemical analysis. There is no reason to change γ with depth. Therefore, we set $\gamma_h = \gamma_{h^0}$. To avoid higher order moments, we also set $\alpha_h = \alpha_{h^0}$. Carrying out the integration, we relate $F_h(M)$ to $F_{h^0}(M)$ through the following expressions derived from **Eq. (10)**

$$\beta_h = \frac{\beta_h^0}{1 - \beta_h^0 (C_G^2 - b)} \quad (11)$$

$$\frac{\eta_h}{\eta_h^0} = \frac{P_h^0}{P_h} \exp \left[C_G^1 + \gamma (C_G^2 - b) \right] \left[\frac{1}{1 - \beta_h^0 (C_G^2 - b)} \right]^{\alpha_h^0} \quad (12)$$

Eqs. (11) and (12) are the continuous-thermodynamic equations analogous to **Eq. (4)** in the Hirschberg paper (Hirschberg, 1988). However, unlike previous formulations, **Eqs. (11) and (12)** relate the parameters of the distribution function at any depth to those at the reference depth by means of an EOS.

Computational Algorithm

The calculation method described here requires simultaneous solution of k isofugacity equations described by **Eq. (2)** for the discrete components and **Eq. (12)**, which was derived by imposing the method of moments to the isofugacity condition for the continuous fraction. It is necessary to solve a total number of $k+1$ simultaneous non-linear equations whose independent variables are pressure and k compositions. A multidimensional Newton-Raphson algorithm can be used to solve these equations. **Eq. (11)** is a constraint.

Once the total algorithm has converged, the mean molecular weight of the C_{7+} fraction at the depth of interest (i.e. $\Theta = \alpha\beta + \gamma$) is used to pseudoize the composition of the C_{7+} fraction. The pseudoization process can be performed by either the quadrature method (Cotterman et al., 1986) or the properties-of groups method proposed by Whitson (1983). The second stage of the solution algorithm is the saturation pressure computation based on results from the pseudoization process.

The performance of the EOS in matching the field segregation data depends upon the ability of the EOS to represent the volumetric behavior of the reservoir fluid column. **Eqs. (11) and (12)** provide the connection of volumetric behavior and the extent of segregation for a given hydrocarbon fraction. These two equations indicate that both the segregated mole fraction and the distribution-function parameters of the plus fraction are strong functions of the "volumetric" parameters C_G^1 and C_G^2 . The PSRK-EOS used in this work was developed from vapor-pressure data of heavy hydrocarbons. We observed that incorporation of a single binary interaction coefficient between methane and the plus continuous-fraction improved the volumetric accuracy of the EOS. A practical method is to adjust the binary interaction coefficient to hydrostatic pressure and composition data at a single depth. While we have used the binary interaction coefficient, an alternative method may be used to incorporate the volume-translation concept (Peneloux et al., 1982), in a way suited to continuous or semicontinuous systems.

In the second part of the solution algorithm, based on the parameters of the continuous fraction, the pseudoization process is performed and the EOS is used to compute the variation of saturation pressure. Since the characterization of the heavy fraction at h is different from that at h^0 , calculation of the saturation pressure by the EOS requires methane interaction coefficients with the pseudocomponents determined from the pseudoization process. Such coefficients, as expected, are similar to those obtained from VLE-based correlations.

Comparison with Discrete Multicomponent Formalism

Prior to application to field data, it is useful to consider a comparison of the proposed method with the discrete multicomponent formalism which uses only **Eq. (2)**. Consider a hydrocarbon liquid column at 394.4 K. The pressure at the reference depth is 30 Mpa. The liquid is composed of an equimolar mixture of methane and 13 n-alkanes whose molecular weights fall between octane and n-

eicosane (n-C20). The compositions for the 13 n-alkanes used in this comparison are: (a) discrete values shown in **Fig. 1**, and (b) gamma distribution function shown in **Fig. 2**. Details of the two equivalent characterizations are given elsewhere (Lira-Galeana et al., 1991).

Compositional grading calculations were performed using the two procedures for a vertical distance of 500 m. For this particular application, all binary interaction coefficients between methane and each paraffin were computed as a function of the paraffin molecular weight, according to Cotterman (1985):

$$k_{c_1 - M} = -0.100 + 0.309 \exp(-0.00688 M)$$

The critical properties and acentric factors for all discrete components were taken from Magoulas and Tassios (1990). **Table 1** shows the calculated hydrostatic and bubblepoint pressures at the desired depth for the two methods, as well as the calculated compositional changes for methane. For the proposed method, the mean molecular weight of the continuous fraction at the reference level was used to estimate the value of $k_{c_1 - M}$.

Table 1 shows that the calculated hydrostatic pressures are virtually the same for the two methods. Bubblepoint pressures and corresponding methane segregations from the two procedures are also in very good agreement.

Comparison with Field Data: East Painter Reservoir

Creek and Schrader (1985) have reported segregation data for the East Painter field in the Overthrust Belt. The composition of the reservoir fluid correlates with depth such that the mole fraction of the C₇₊ fraction increases from 5.7% to 8.6% over a vertical distance of 230 m. The mean molecular weight of this fraction

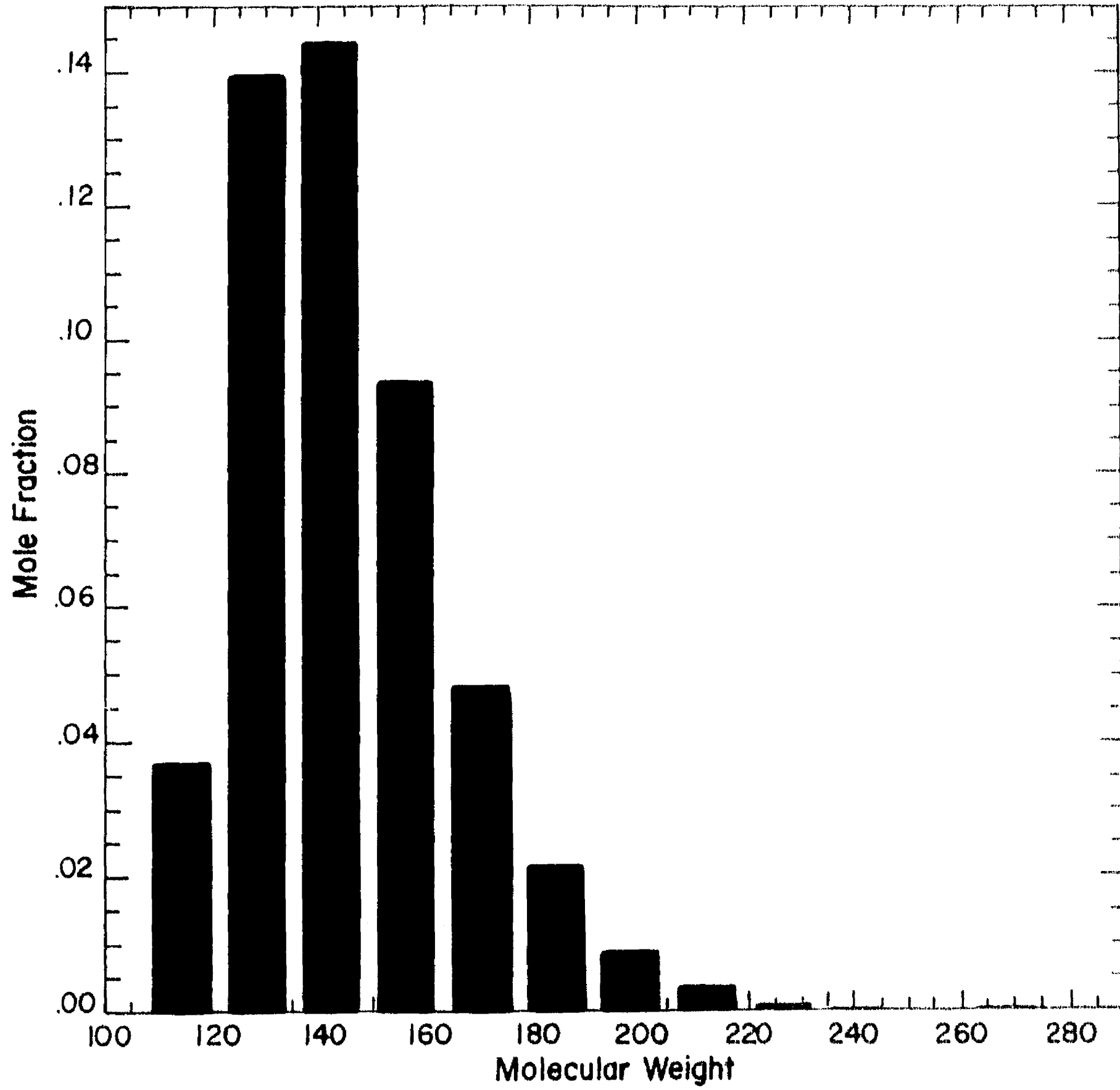


Fig. 1. Discrete Composition Representation for a Fraction of 13 n-Alkanes

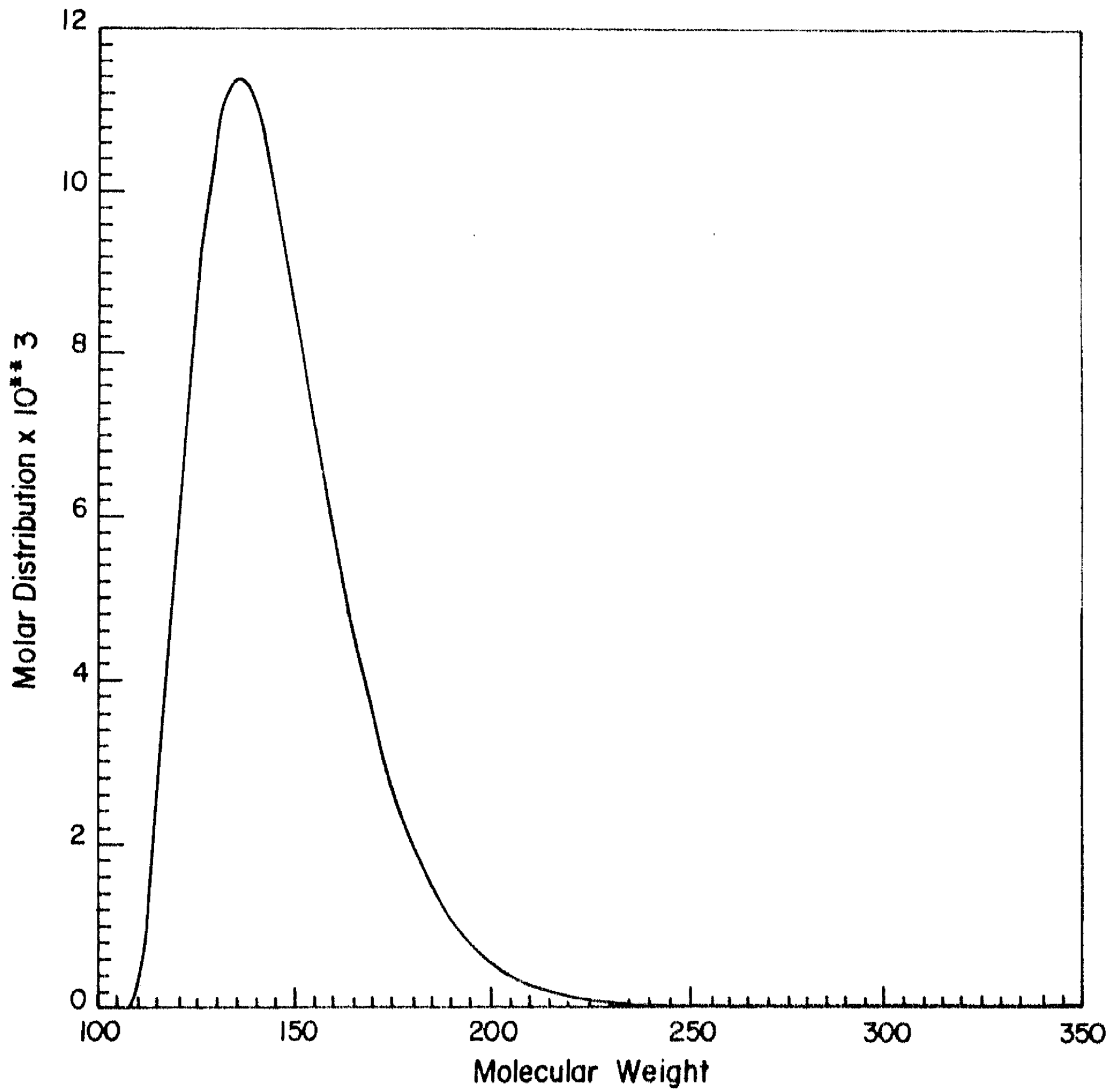


Fig. 2. Continuous Composition Representation for a Fraction of 13 n-Alkanes

Calculated Property	Calculation Method			
	Multicomponent		Proposed Method	
	0(m)	500(m)	0(m)	500(m)
<i>Hydrostatic Pressure (MPa)</i>	30.0	27.56	30.0	27.53
<i>Bubblepoint Pressure (MPa)</i>	18.36	19.22	18.07	19.28
<i>Methane (mol%)</i>	50.00	52.30	50.00	52.07

Table 1. Comparison of the proposed method with the discrete multicomponent formalism for the segregation of a mixture of methane and 13 n-alkanes at 394.4 K at depths 0 m and 500 m

changes substantially. **Table 2** shows the measured composition of the reservoir fluid (well 42-7A) at the reference depth. The measured characterization parameters for the C_{7+} fraction are molecular weight 158, specific gravity 0.796. The mole percent of the C_{7+} fraction and dewpoint pressure of the reservoir fluid at the reference depth (-1297 m subsea) are 8.6% and 30.7 MPa, respectively.

Using the C_{7+} molecular weight and specific gravity, we estimate the parameters of the distribution function that resemble the measured characterization properties of the C_{7+} fraction. Whitson (1983) has shown practical procedures for obtaining these parameters from average characterization properties of the heavy fraction. Whitson (1983) has shown practical procedures for obtaining these parameters from average characterization properties of the heavy fraction. The estimated mean and variance of the gamma distribution are $\theta = 158$, $\tau^2 = 12,138$, respectively. The molar distribution of the plus fraction is shown in **Fig. 3**. Based on distillation data and the relatively "light" nature of the C_{7+} fraction, the shape of the distribution is exponential.

Creek and Schrader (1985) used a regressed Peng-Robinson-EOS (Peng and Robinson, 1976) to correlate the measured segregation properties of the East Painter reservoir. To regress the EOS, they used the measured PVT data for the reservoir fluid. No details were provided on the regression parameters and on specific data employed in the regression. Used the tuned EOS, these authors matched the composition distribution of methane and C_{7+} fraction and the saturation pressure variation.

Applying our procedure, we predicted the segregation characteristics of the East Painter reservoir fluid along a vertical distance of 230 m above the reference point. Paraffinic correlations (Cotterman et al., 1985) for determining the PSRK-EOS parameters for the continuous fraction were employed. **Table 3** shows the computed methane and C_{7+} composition distribution obtained from the new

<i>Methane</i>	<i>0.6570</i>
<i>Ethane</i>	<i>0.1120</i>
<i>Propane</i>	<i>0.0620</i>
<i>i-Butane</i>	<i>0.0162</i>
<i>n-Butane</i>	<i>0.0215</i>
<i>i-Pentane</i>	<i>0.0091</i>
<i>n-Pentane</i>	<i>0.0083</i>
<i>Hexanes</i>	<i>0.0108</i>
<i>C₇₊</i>	<i>0.0859</i>
<i>Carbon Dioxide</i>	<i>0.0014</i>
<i>Nitrogen</i>	<i>0.0145</i>
<i>Dewpoint Pressure</i>	<i>30.7 (MPa)</i>
<i>C₇₊: Mean molecular weight</i>	<i>158 g mol⁻¹</i>
<i>C₇₊: Specific Gravity</i>	<i>0.796</i>
<i>Reservoir temperature</i>	<i>361.1 (K)</i>

Table 2. Reservoir fluid composition for the East Painter reservoir at the reference depth ($h^0 = -1297\text{m.}$).

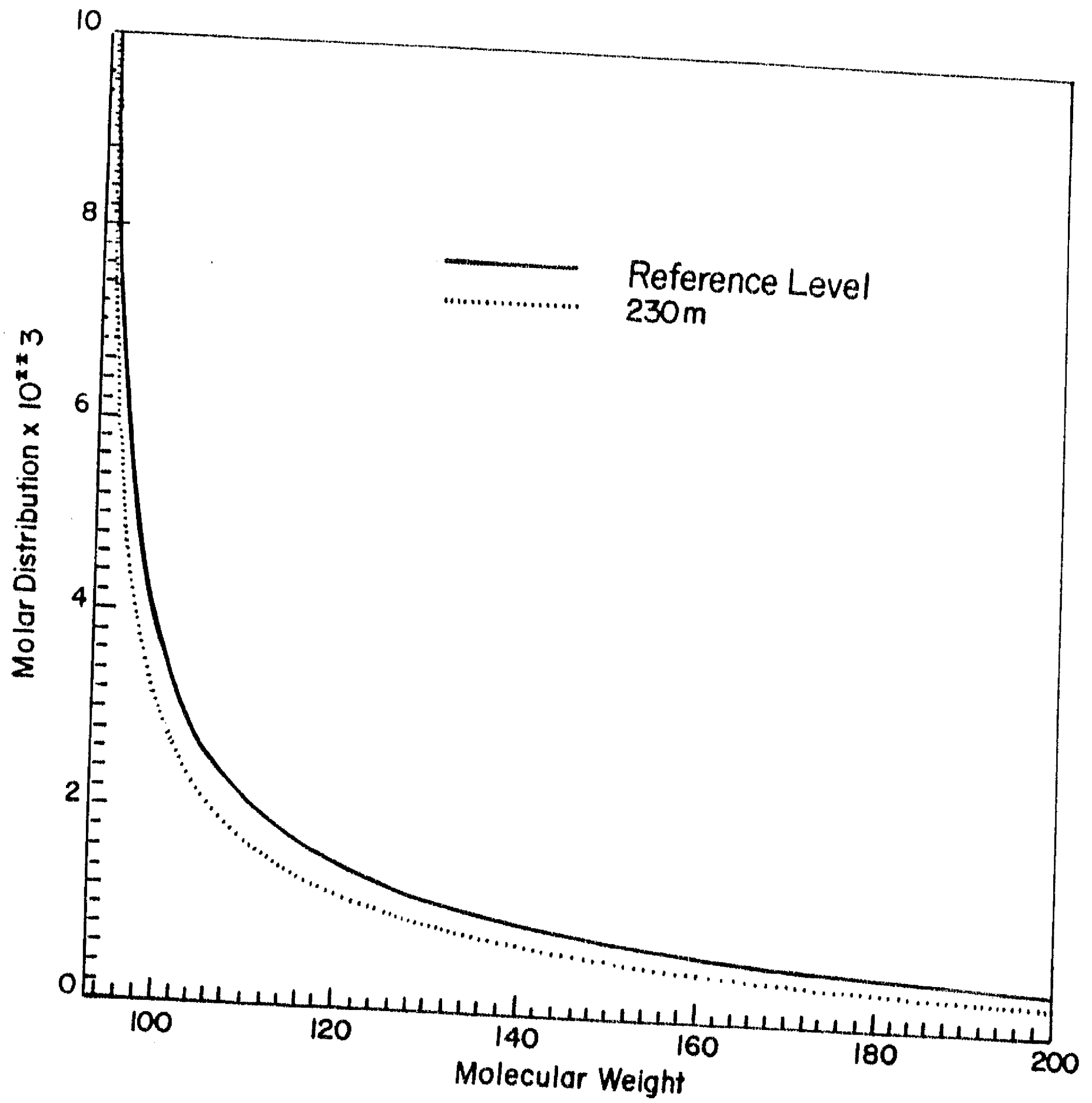


Fig. 3. Molar Distributions of the C7+ Fraction of the East Painter Reservoir Fluid at two Depths.

Property		Reference Depth = 0 (m)			
		0 (m)	77 (m)	154 (m)	230 (m)
C₇₊	Molecular weight (gmol ⁻¹)	158(exp)	152.38	145.18	139.51
	T _c (K)	638.24	628.78	619.75	610.79
	P _c (MPa)	2.3351	2.4051	2.473	2.538
	\bar{v}	0.6556	0.6291	0.6035	0.5796
	Mole fraction, measured	0.0859	0.0765	0.0691	0.0575
	Mole fraction, calculated	0.0859	0.0787	0.0712	0.0634
C₁	Mole fraction, measured	0.6576	0.6750	0.6802	0.6912
	Mole fraction, calculated	0.6576	0.6684	0.6782	0.6896

Table 3. Measured (Creek and Schrader, 1985) and calculated segregation characteristics for the East Painter reservoir-fluid column: C₇₊ and C₁ mole fraction, and C₇₊ properties.

procedure, compared with field measurements. To compute these variations, we used a binary interaction parameter 0.15 between methane and the continuous C_{7+} fraction.

Table 3 shows that the computed segregation characteristics of the oil column agree with field data for both methane and the C_{7+} fraction. The predicted molecular weight variation for the C_{7+} fraction, computed with **Eqs. (5) and (12)** agrees very well with the variation reported at field scale. **Fig. 4** shows the variation.

Once the first part of the calculation has been completed, the second part of the calculation requires the pseudoization for the calculation of the saturation pressure. For this case, we used a single pseudocomponent representing the entire C_{7+} fraction. **Table 3** presents the variation of C_{7+} characterization from the first part of the algorithm. This table shows that the critical properties and acentric factor of the C_{7+} pseudocomponent change substantially as a result of molecular weight variation. With the characterization parameters of **Table 3**, the EOS is switched to its discrete-component form, and the saturation-pressure variation with depth is computed. **Fig. 5** shows the results. A single interaction parameter between methane and the C_{7+} fraction (-0.02) suffices to give a good representation of the saturation pressure. **Fig. 5** implies no gas-oil contact (GOC) for the fluid column.

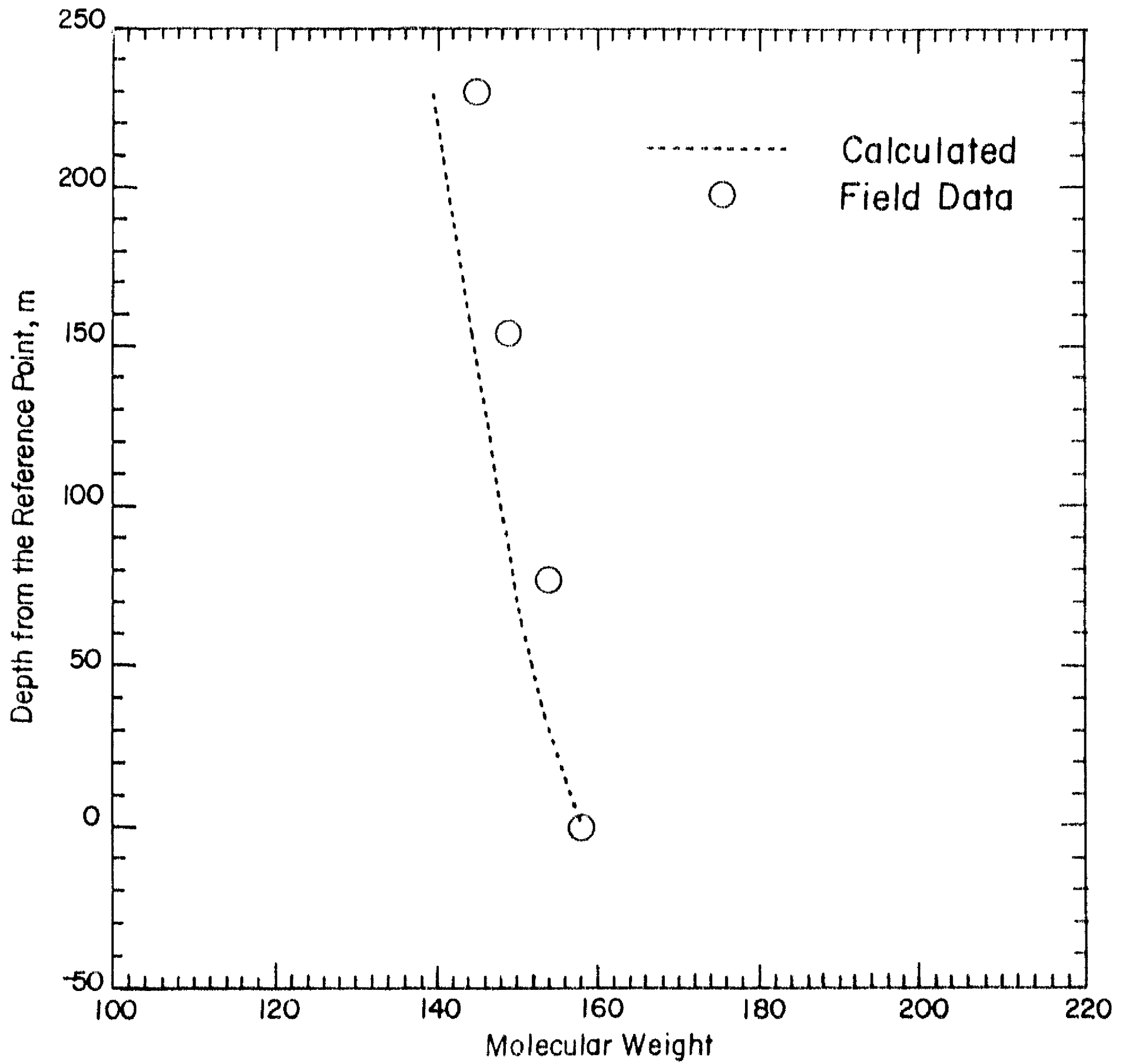


Fig. 4. Variation of Measured and Calculated Molecular Weight with Depth for the C7+ Fraction of the East Paiter Reservoir Fluid.

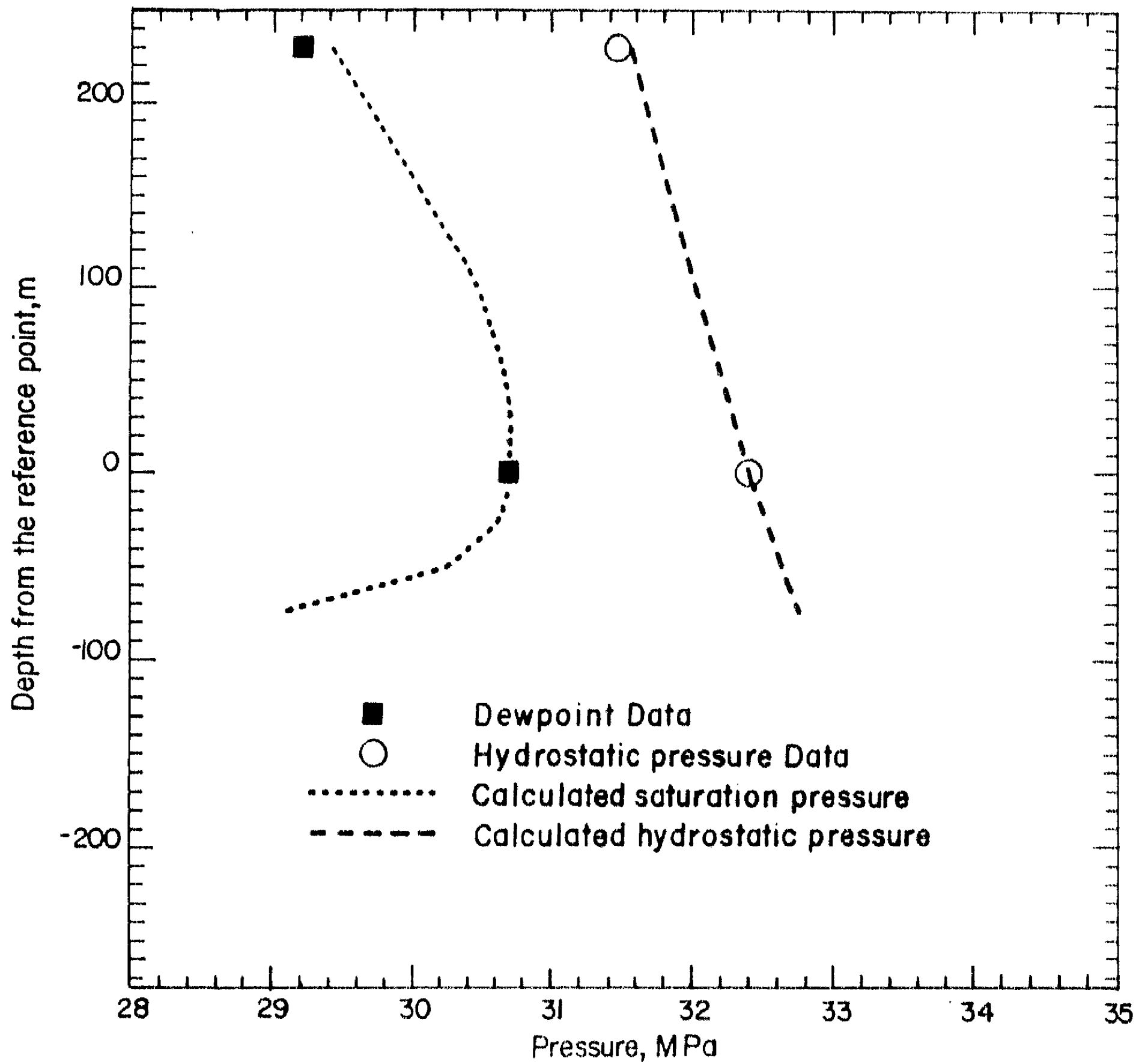


Fig. 5. Variation of Calculated and Measured Saturation and Hydrostatic Pressures with Depth for the East Painter Reservoir Fluid.

Conclusions

The procedure outlined here takes into account the variable characteristics of the plus fractions with depth in compositional grading calculations. Application of the method of moments does not involve the material-balance error when this method is used in a single-phase state. We have selected the gamma distribution function to represent the molecular weight distribution of a plus fraction of a reservoir fluid. For simplicity, only one of the two parameters of the distribution function (β) is allowed to vary with depth. Therefore, only one statistical moment must be satisfied. In view of the results presented in this paper, there may be no need to vary both α and β with depth. The method outlined above was also used to calculate the segregation characteristics of two other reservoir fluid columns. Good agreement between data and calculated results was obtained (the results are not shown). The good agreement between calculated results and field data suggests the usefulness of the proposed model.

Acknowledgments

This work was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098. C.L.-G. acknowledges the Nat'l Council for Science & Technology of Mexico (CONACyT); the Chemistry Faculty of the Nat'l University of Mexico (DEPFQ-UNAM) and the Mexican Petroleum Institute (IMP), Mexico, for a fellowship. Support from Norsk Hydro a/s, Saudi Aramco and Texaco Inc. is greatly appreciated. Dr. B. Dindoruk of the Res. Engng. Res. Inst. assisted with some of the saturation-pressure calculations.

Nomenclature

a	EOS (energy) parameter ($l \text{ Mpa mol}^{-2}$)
b	gravity modulus
$b_i, b(M)$	EOS (covolume) parameter for discrete and continuous components ($l \text{ mol}^{-1}$)
$C^{1,2}$	EOS-derived functions in Appenix B
f_i	fugacity of discrete component i (Mpa)
$f(M)$	fugacity of continuous component (Mpa)
$F(M)$	distribution function, here taken as a gamma distribution
g	acceleration due to gravity
g_c	proportionality constant
h, h^0	depths of interest and reference, respectively (m)
i	discrete component index
k	total number of discrete (i.e identifiable) components
k_{c1-M}	methane interaction coefficient
M	molecular weight ($g \text{ mol}^{-1}$)
N_c	total number of components
P	pressure (Mpa)
P_c	critical pressure (Mpa)
R	gas constant
T	temperature (K)
T_c	critical temperature (K)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Greek Letters

α, β, γ	<i>distribution-function parameters</i>
Γ	<i>gamma function</i>
Δ	<i>finite-difference operator</i>
η	<i>overall mole fraction of a continuous fraction</i>
θ	<i>coefficient for temperature dependence in Appendix A</i>
Θ	<i>first statistical moment of $F(M)$</i>
$\Phi (M)$	<i>fugacity coefficient of continuous species</i>
ω	<i>acentric factor</i>

Appendix A: The PSRK-EOS

The fugacity coefficient of a species within a C_{7+} fraction using the PSRK-EOS is given by

$$RT \ln \Phi(M) = RT \ln \frac{v}{v-b} + RT \frac{b(M)}{v-b} + \frac{ab(M)}{b^2} \left(\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right) - \frac{2 \left[\sum_j^k x_j a(M, j) + \sum_j^l \eta_j \int_{\gamma}^{\infty} F_j(M^+) a(M, M^+) dM^+ \right]}{b} \ln \frac{v+b}{v} - RT \ln Z \quad (\text{A-1})$$

where v y Z are the molar volume and compressibility factor of the mixture, respectively, and $b(M)$, $a(M, j)$ and $a(M, M^+)$ are functions of temperature and molecular weight according to:

$$b(M) = b_0 + b_1 M$$

$$a(M, M)^{1/2} = a_0(T) + a_1(T)M$$

$$a(M, j) = a^{1/2}(M, M) a^{1/2}(j, j)(1 - k_{Mj})$$

$$a(M, M^+) = a^{1/2}(M, M) a^{1/2}(M^+, M^+)(1 - k_{MM^+})$$

The temperature dependence for constants $a_0(T)$ and $a_1(T)$ is given by

$$a_0(T) = \theta_1 + \theta_2 T + \theta_3 T^2$$

$$a_1(T) = \theta_4 + \theta_5 T + \theta_6 T^2$$

where values of $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_6; b_0, b_1$ parameters are given by Cotterman and Prausnitz (1985) for paraffinic, aromatic and naphthenic hydrocarbon ensembles.

The following mixing rules are used for the **PSRK-EOS** parameters a and b :

$$a = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i x_j (i, j) + 2 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i \eta_j \int_{\gamma_i}^{\infty} F_j(M) a(i, M) dM$$

$$+ \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l \eta_i \eta_j \int_{\gamma_i}^{\infty} \int_{\gamma_j}^{\infty} F_i(M) F_j(M^+) a(M, M^+) dM dM^+$$

$$b = \sum_{i=1}^k x_i b_i + \sum_{i=1}^l \eta_i \int_{\gamma_i}^{\infty} F_i(M) b(M) dM$$

With these mixing rules, the PSRK-EOS is finally written for k discrete components and l continuous fractions as

$$P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k, \eta_1 F_1(M), \eta_2 F_2(M), \dots, \eta_l F_l(M)) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

Appendix B:

Expressions for evaluating the parameters in Eq. (7)

Cotterman et al. (1985) stated that Eq. (A1) can be cast as the following linear function of molecular weight:

$$\ln \Phi(M) = C^1 + C^2 M$$

Explicit expressions to compute the parameters C^1 and C^2 were not reported by Cotterman et al. (1985) but they were derived in this work. The expressions are

$$C^1 = b_0 \left(\frac{fb}{b} \right) - fc \left(\frac{fe}{fg} \right) a_0(T) - fd$$

$$C^2 = b_1 \left(\frac{fb}{b} \right) - fc \left(\frac{fe}{fg} \right) a_1(T)$$

where fb , fc , fd and fg are given by

$$fd = \ln(Z - B)$$

$$fg = a(M, M)^{1/2} a$$

$$fe = 2 \left[\sum_j^k x_j a(M, j) + \sum_j^l \eta_j \int_1^+ F_j(M^+) a(M, M^+) dM^+ \right]$$

$$fb = \frac{A}{B} \left(\ln \frac{Z+B}{Z} - \frac{B}{Z+B} \right) + \frac{B}{Z-B}$$

$$fc = \frac{A}{B} \ln \frac{Z+B}{Z}$$

$$A = aP / (RT)^2$$

$$B = bP / RT$$

Thus, parametros C_G^1 and C_G^2 are simply given by

$$C_G^1 = C_h^1 - C_h^1_0$$

$$C_G^2 = C_h^2 - C_h^2_0$$

References

Bath, P.G., Fowler, W. and Russel, M.P., 1980. The Brent field. A Reservoir Engineering Review. Paper EUR-164 presented at the European Offshore Petroleum Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, London, Oct. 21-24.

Chabak, J., 1992. Discussion of Treatment of Variations in Compositions with Depth in Gas-Condensate Reservoirs. SPE Reservoir Engineering, (Feb.): 157.

Chorn, L.G. and Mansoori, A., 1989. Multicomponent Fractions Characterization: Principles and Theories. In: L.G. Chorn and A. Mansoori (Eds.), *C₇₊ Fraction Characterization. Advances in Thermodynamics*, Vol. 1. Taylor & Francis, New York, pp. 1-10.

Cotterman, R.L., 1985. Phase Equilibria for Complex Fluid Mixtures at High Pressures. Development and Application of Continuous Thermodynamics. Ph.D. dissertation, U. of California, Berkeley, Chapters 1-4.

Cotterman, R.L. and Prausnitz, J.M., 1985. Flash Calculations for Continuous or Semicontinuous Mixtures using an Equation of State. *Ind. & Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 24: 434-439.

Cotterman, R.L., Bender, R., and Prausnitz, J.M., 1985. Phase Equilibria for Systems Containing very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design. *Ind. & Eng. Chem., Proc. Des. and Dev.*, 124: 194-201.

Cotterman, R.L., Chou, G.F. and Prausnitz, J.M. 1986. Comments on Flash Calculations for Continuous and Semicontinuous Mixtures using an Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 25: 840-841.

Creek, J.L. and Schrader, M.L., 1985. East Painter Reservoir. An Example of a Compositional Gradient from a Gravitational Field. Paper 14411 presented at the Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Sept. 22-25.

Debenedetti, P.G., 1988. Thermodynamic Stability of Single Phase Fluids and Fluid Mixtures under the Influence of Gravity. *J. Chem. Phys.*, 89(11): 16881-16888.

Du, P.C. and Mansoori, A., 1986. A Continuous Mixture Computational Algorithm for Reservoirs Fluid Phase Behavior. Paper 15082 presented at the Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, La Habra, CA, Aug. 15-19.

Espach, R.H., and Fry, J., 1951. Variable Characteristics of the Oil in the Tensleep Sandstone Reservoir, Elk Basin field, Wyoming and Montana. *Trans. AIME*, 192: 75-82.

Firoozabadi, A., 1990. General Theory of Phase Equilibria with Applications in Hydrocarbon Reservoirs. In: A. Firoozabadi, J.M. Prausnitz and R.A. Heidemann (Eds.), *Notes on Thermodynamics of Reservoir Fluids*. Reservoir Eng. Res. Inst., Palo Alto, CA, Ch. 1.

Hirschberg, A., 1988. Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column. *J. Pet. Technol.*, (Jan.): 89-94.

Lira-Galeana, C., Najera-Blanco, A. and Ponce-Ramirez, L., 1991. Comments on Asymptotic Effects using Semicontinuous vis-à-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2360-2362.

Lira-Galeana, C., Ponce-Ramirez, L. and Garcia-Sanchez, F., 1992. A Molecular Thermodynamic Approach to the Prediction of Phase Equilibria in Reservoir Simulation. *Can. J. Chem. Eng.*, 51: 157-164.

Luks, K.D., Kragas, T. and Turek, E.A., 1990. Asymptotic Effects using Semicontinuous vis-à-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 2101-2106.

Magoulas, K. and Tassios, D., 1990. Thermophysical Properties of n-alkanes from C_1 to C_{20} and their Prediction to Higher Ones. *Fluid Phase Equilibria*, 56: 119-140.

Metcalfe, R.S., Vogel, J.L. and Morris, R.W., 1988. Compositional Gradients in the Anschutz Ranch Est Field. *SPE Reservoir Engineering*, (Aug.): 1025-1032.

Montel, F. and Gouel, P.L., 1985. Prediction of Compositional Grading in a Reservoir Fluid Column. paper 14410 presented at the Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Las Vegas, Sept. 22-25.

Neveux, A.R., and Sathikumar, S., 1988. Delineation and Evaluation of a North Sea Reservoir containing Near-Critical Fluids. *SPE Res. Eng.*, (Aug.): 842-848.

Peneloux, A., Rauzy, E. and Freeze, R., 1982. Consistent Correction to the Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8: 7-23.

Peng, D.Y. and Robinson, D.B. 1976. A Simple Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1): 59-64.

Sage, B.H. and Lacey, W.N. **1939**. Gravitational Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids. *Trans. AIME*, 132: 120-131.

Sandler, S.I. and Libby, M.C., **1991**. A Note on the Method of Moments in the Thermodynamics of Continuous Mixtures. In: G. Astarita and S.I. Sandler (Eds.), *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Elsevier, Amsterdam, pp. 341-450.

Shulte, A.M. **1980**. Compositional Variations within a Hydrocarbon Column due to Gravity. Paper 9235 presented at the Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, TX, Sept. 21-24.

Wheaton, R. **1991**. Treatment of Variations of Compositions with Depth in Gas-Condensate Reservoirs. *SPE Res. Eng.*, (May): 239-244.

Whitson, C.H. **1983**. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *SPEJ* (Aug.): 683-689.

Ying, X., Ruqiang, Y. and Hu, Y., **1989**. Phase Equilibria for Complex Mixtures: Continuous Thermodynamics Method Based on Spline Fit. *Fluid Phase Equilibria*, 53: 407-414.

Capítulo 3.

Termodinámica de la Precipitación de Ceras en Mezclas de Petróleo

Carlos Lira-Galeana, Abbas Firoozabadi y John M. Prausnitz

Resumen

Se desarrolla una infraestructura termodinámica para calcular la precipitación de ceras en mezclas de petróleo en un amplio intervalo de temperatura. La infraestructura utiliza la observación experimental de que la cera precipitada se compone de varias fases sólidas; cada fase sólida se describe como un componente o pseudocomponente puro, el cual no se mezcla con otras fases sólidas. Las propiedades de la fase líquida se calculan mediante una ecuación de estado. Los datos calculados de precipitación concuerdan excelentemente con la información experimental de mezclas de hidrocarburos binarias y multicomponentes, incluyendo al petróleo.

Introducción

El amplio intervalo en los puntos de ebullición y solidificación de los constituyentes de fluidos del petróleo causa la formación de fases líquida, sólida y vapor, en respuesta a cambios en la presión, temperatura o composición. Si se disminuye la temperatura, los hidrocarburos de más alto peso molecular en las fases fluidas pueden precipitar en forma de cristales de cera. En la industria petrolera, la precipitación de ceras es altamente indeseable, ya que puede causar el taponamiento de tuberías y equipo de proceso. La precipitación de ceras es un viejo problema (Fagin, 1945; Goldman y Nathan, 1957; Ford et al., 1965) pero sólo hasta recientemente se han encaminado esfuerzos para desarrollar una descripción termodinámica.

Los métodos publicados para describir la precipitación de ceras frecuentemente muestran una pobre concordancia con los datos experimentales; dichos métodos tienden a sobreestimar la cantidad de cera precipitada en temperaturas inferiores al punto de solidificación (o punto de niebla), el cual define a la temperatura de depositación incipiente. Se han propuesto herramientas computacionales basadas en la teoría de soluciones regulares o ecuaciones de estado (EDE) para modelar la precipitación de ceras (cf. Won, 1986, 1989; Hansen et al., 1988; K.S. Pedersen et al., 1991; Pedersen, 1993; Erickson et al., 1993). Todas estas técnicas suponen que la totalidad de los componentes que precipitan de las fases líquida y vapor forman una *solución sólida*. No obstante, estudios recientes en espectroscopía y calorimetría realizados por Snyder et al. (1992, 1993, 1994) y W.B. Pedersen et al., (1991) sugieren que los hidrocarburos de alto peso molecular son mutuamente insolubles en el estado sólido.

Para ilustrar a los trabajos previos, la **Fig. 1** muestra las ecuaciones termodinámicas esenciales para un cálculo flash trifásico para un aceite ceroso

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P$$

$$f_i^L = y_i^L x_i^L f_{i \text{ puro}}^L$$

$$f_i^L = \phi_i^L x_i^L P$$

$$f_i^S = y_i^S x_i^S f_{i \text{ puro}}^S$$

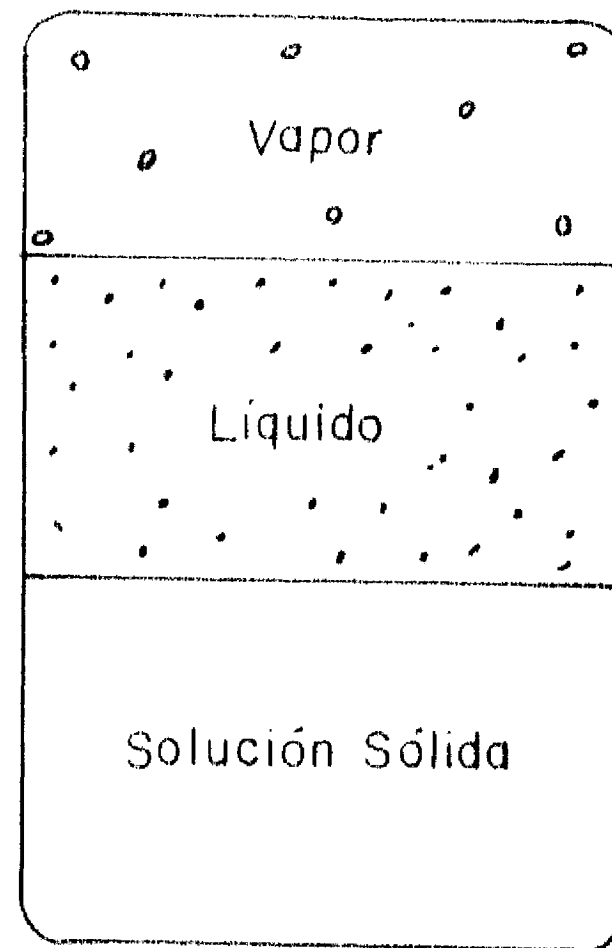


Fig.1. Modelo típico vapor-líquido-solución sólida de precipitación de ceras usado por investigadores previos.

de petróleo, considerando que sólo una fase sólida está presente; dicha fase se asume que es una *solución sólida*. A presión y temperaturas fijas, una fase líquida (l) puede coexistir en equilibrio con una fase vapor (v) y una fase sólida (s). En el equilibrio, resulta necesario que, para cada componente "i":

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

en donde f es la fugacidad y N es el número de componentes. Se puede emplear una EDE para describir a la fase vapor. La fase líquida se puede describir ya sea por un modelo de coeficientes de actividad o por una EDE. La solución sólida se puede describir por un modelo de coeficientes de actividad (Prausnitz et al., 1986).

Para los equilibrios líquido-vapor, es una práctica común utilizar a las constantes de equilibrio "K", definidas como $K_i^{vl} = y_i / x_i^l$; y_i es la fracción mol en la fase vapor y x_i^l es la fracción mol en la fase líquida. Se puede demostrar fácilmente que $K_i^{vl} = \varphi_i^l / \varphi_i^s$, donde φ es el coeficiente de fugacidad, tal y como se obtiene de una EDE.

Para los equilibrios líquido-sólido, existe un factor "K" análogo: $K_i^{sl} = x_i^s / x_i^l$. Se puede demostrar fácilmente que

$$K_i^{sl} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \left(\frac{f^l}{f^s} \right)_{i \text{ puro}} \quad (2)$$

en donde γ es el coeficiente de actividad. A cualquier juego de temperatura y presión, la relación $\left(\frac{f^l}{f^s} \right)_{i \text{ puro}}$ se puede calcular a partir de la temperatura y entalpia de fusión y las capacidades caloríficas y densidades de líquido y sólido puro "i", como se describe en Prausnitz et al., (1986). El efecto de la presión es

normalmente despreciable, a menos que la presión sea muy alta y/o la temperatura sea muy baja (menor a 273 K).

Como se sugiere en la Fig. 1, existe un método alternativo para calcular K_i^{sl} . Si el coeficiente de fugacidad en la fase líquida se calcula con una EDE, y si la fase sólida se describe mediante un coeficiente de actividad, entonces $K_i^{sl} = \phi_i^l P / \gamma_i^s f_{i,puro}^s$ en la cual $f_{i,puro}^s$ y ϕ_i^l se evalúan a la temperatura y presión de la mezcla.

Won (1986) empleó dos modelos termodinámicos para describir las propiedades de la fase líquida. El empleó una EDE para calcular ϕ_i^l para los equilibrios líquido-vapor, y un modelo de soluciones regulares modificado para estimar las no-idealidades de las soluciones líquida y sólida γ_i^l y γ_i^s respectivamente. Se despreció el efecto de la diferencia en capacidad calorífica del sólido y líquido, $\Delta C_{p,i}$ sobre la relación $(f^l / f^s)_{i,puro}$.

En 1989, Won utilizó su método para calcular las solubilidades de los sólidos n-C₂₈ y n-C₃₆ en n-C₅ y n-C₁₂ a presión atmosférica. El modificó su modelo anterior por medio de: (1) la incorporación de una expresión extendida de soluciones regulares para los coeficientes de actividad en la fase líquida, (2) suponer que el hidrocarburo más pesado predomina en la fase sólida (pura) precipitada del sistema, y (3) incluir el efecto de la capacidad calorífica en la relación $(f^l / f^s)_{i,puro}$. La contribución de la capacidad calorífica mejoró las predicciones de solubilidad de los n-alcanos pesados en la fase líquida.

En 1988, Hansen et al., observaron que el modelo de Won (1986) no resultó satisfactorio en el cálculo de la temperatura de solidificación (cloud-point) de 17 mezclas de petróleo. Su razonamiento fue el siguiente, debido a que el modelo de Won calcula coeficientes de actividad cercanos a la unidad para los

compuestos de la cera que se forma, entonces los factores K_i^l de la Eq. 2 esencialmente dependen de la relación $\left(f^l / f^s\right)_{i \text{ puro}}$. Estos autores propusieron el uso de la teoría de soluciones de polimeros de Flory (1953) para describir las no-idealidades en la fase líquida, y supusieron que $\gamma_i^l = 1$. Se estimaron tres parámetros ajustables en el modelo a partir de información experimental de puntos de solidificación (cloud points). Mediante tal ajuste, se logró una buena concordancia entre los puntos de solidificación medidos y los calculados.

Información experimental abundante en temperaturas de solidificación (cloud points) y cantidades de cera precipitada fueron publicados en 1991. K.S. Pedersen et al., (1991) evaluaron el comportamiento de los modelos de Won (1986) y de Hansen (1988) con los datos; estos modelos sobreestimaron sustancialmente la información experimental. Para mejorar los cálculos, K.S. Pedersen et al., (1991) propusieron modificar el modelo Won mediante: (1) el empleo de parámetros de solubilidad δ_i^l y δ_i^s por medio del uso de un parámetro ajustable para cada una de las fases sólida y líquida, (2) incorporaron la subdivisión de cada pseudocomponente del aceite en sus fracciones parafina/nafténica y aromática (**PNA**); (3) modificaron las entalpias de los pseudocomponentes **P,N** y **A** por medio de un parámetro ajustable y (4) incorporaron el efecto de la diferencia en capacidades caloríficas, ΔC_{p_i} dentro del cálculo de la relación $\left(f^l / f^s\right)_{i \text{ puro}}$, mediante dos parámetros ajustables. Los cinco parámetros de regresión se obtuvieron mediante el ajuste de datos experimentales y los resultados del modelo. Este procedimiento reveló que: (1) el material precipitado es altamente no-ideal y (2) las capacidades caloríficas influyen fuertemente en el cálculo de la depositación. Si bien este modelo proporcionó una representación mejorada de la precipitación de cera comparado con los métodos previos, éste requiere de abundante información experimental para la determinación de los varios parámetros del modelo.

Para evitar la sobreestimación del cálculo de la depositación mediante los modelos disponibles, Pedersen (1993) sugirió recientemente la asignación de valores altos de coeficientes de fugacidad a pseudocomponentes selectos del petróleo. Basada en una relación empírica con constantes a determinar a partir de la fracción C_{7+} del aceite, Pedersen sugirió que sólo una fracción de la fracción pesada podría coexistir en equilibrio sólido-líquido. Pedersen empleó la EDE de Soave (1972) para describir a las fases gas y líquido, y supuso que la cera era una *solución sólida ideal*. La **Fig. 2** muestra el comportamiento del modelo Pedersen para dos mezclas de petróleo (cuyas composiciones se muestran posteriormente).

En este trabajo, se presenta un modelo termodinámico para representar la depositación de cera bajo la suposición de que su precipitación es un proceso *multisólido*. Cada fase sólida es un componente (o pseudocomponente) puro, cuya existencia o no existencia como entidad precipitable se determina mediante consideraciones de estabilidad termodinámica de fases. Se utiliza una EDE para calcular las propiedades de las fases gas y líquido. Los resultados calculados se comparan contra datos experimentales de depositación de sistemas binarios modelo y mezclas de petróleo.

Modelo de Múltiples Fases Sólidas

Recientes reportes en la literatura describen la física de solidificación de los constituyentes pesados del petróleo en temperaturas inferiores al punto de

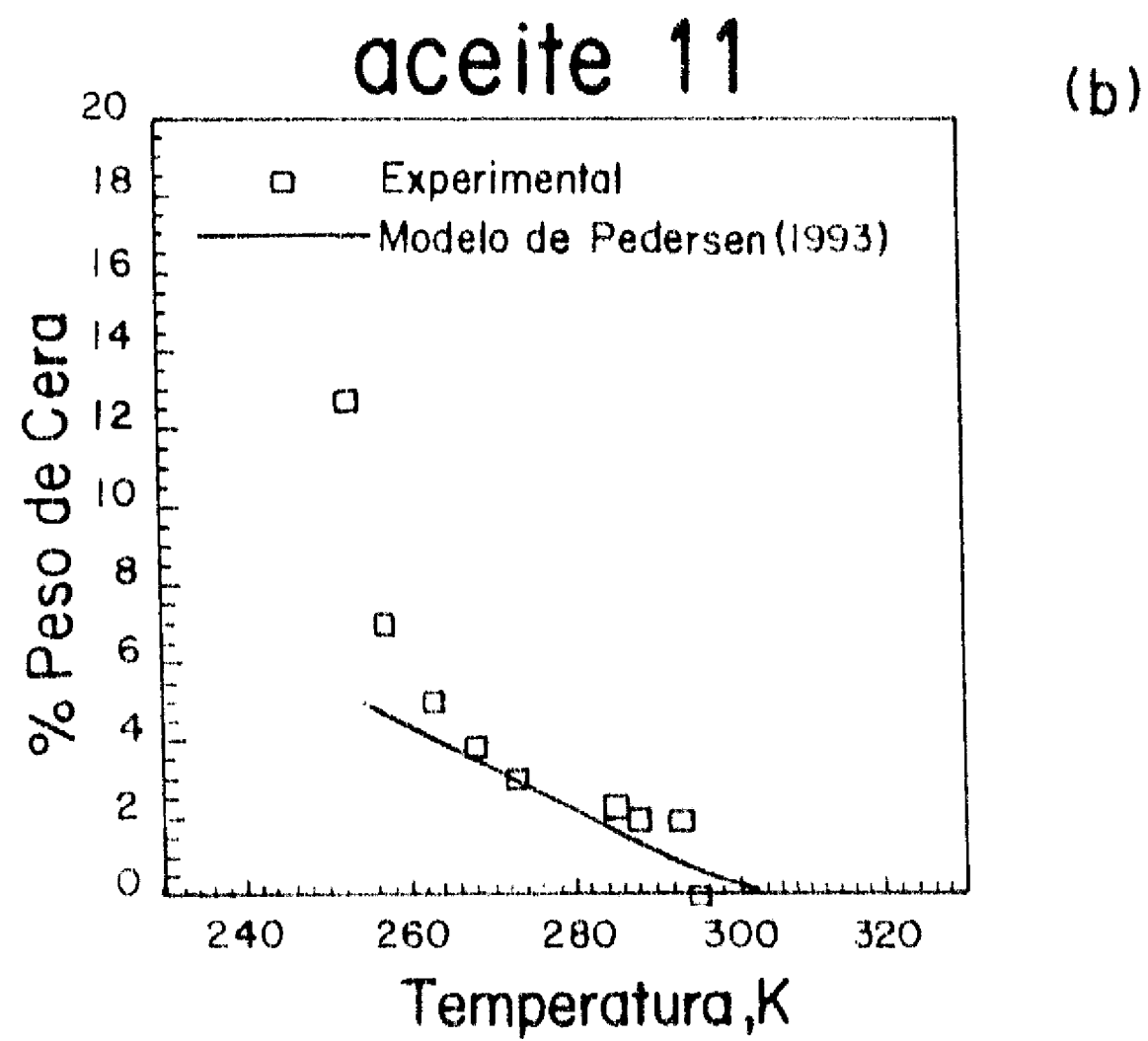
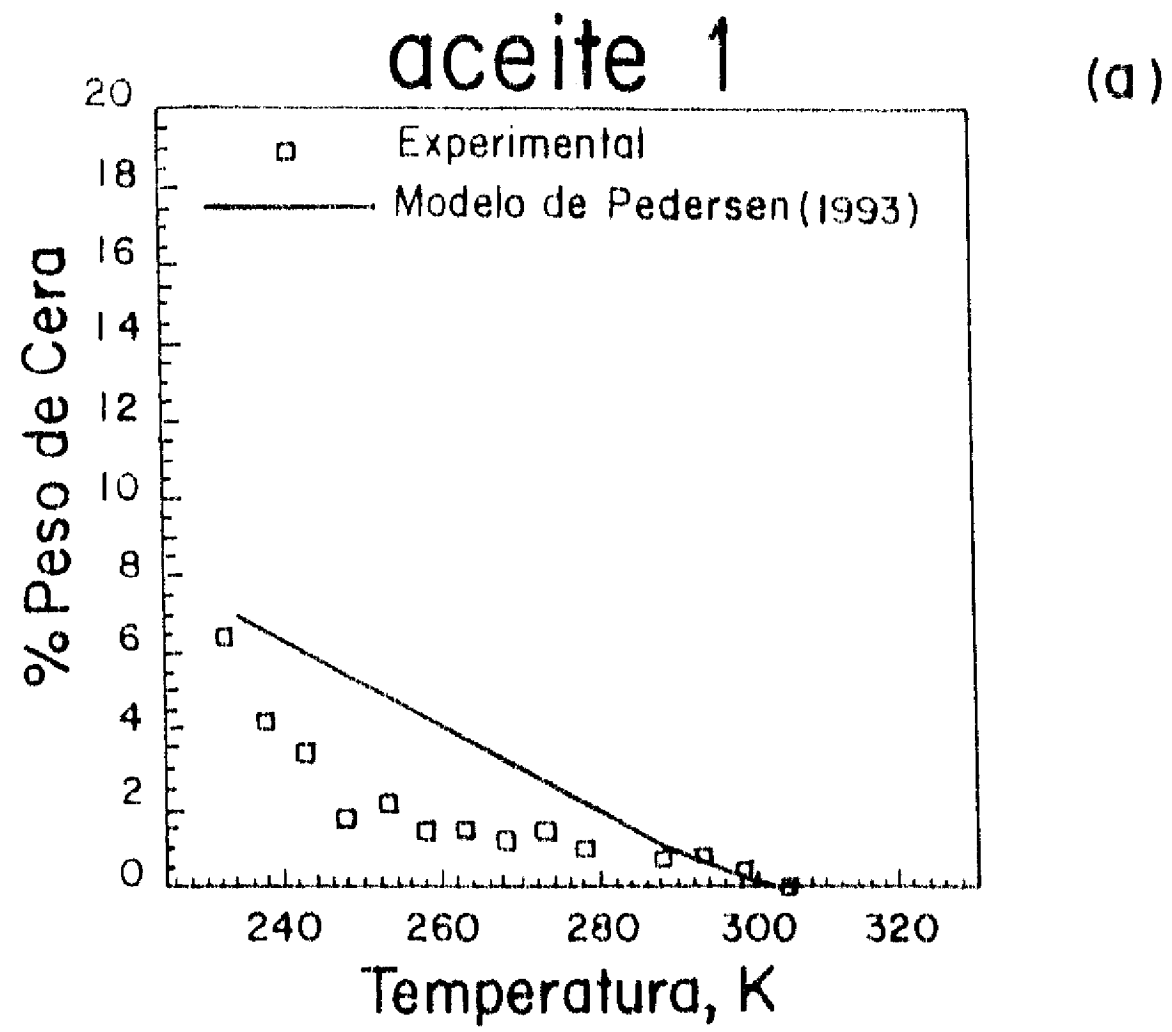


Fig. 2. Comparación de resultados medidos y calculados de precipitación de ceras para dos mezclas de petróleo a 1 Bar.

solidificación de la mezcla (cloud point). Transiciones a fase sólida y un demezclado espontáneo, forman parte del proceso de precipitación de ceras. Estudios experimentales de calorimetría diferencial de barrido en un número de aceites del Mar del Norte, mostraron transiciones de fase abajo del punto de solidificación de varias mezclas de petróleo. En forma similar, estudios recientes en espectroscopía de Snyder et al., (1992, 1993, 1994) sobre la cinética del separación microfásico de mezclas binarias de hidrocarburos, demuestran que el comportamiento microfásico de mezclas binarias de hidrocarburos debajo del punto de solidificación de estos sistemas muestra un estado inestable inicial de la fase sólida, en el cual los componentes son temporalmente miscibles en toda proporción. Sin embargo, después de un tiempo característico, el separación espontáneo de la solución lleva al sistema a su estado estable final. Snyder et al. encontraron que las fases estables finales de este proceso, consisten en componentes predominantemente *puros*.

Estos estudios experimentales sugieren que la precipitación de ceras en sistemas multicomponentes de aceite produce una masa sólida que contiene entidades precipitables mutuamente inmiscibles. Ya que la solubilidad de cada entidad precipitable es una función fuerte de la temperatura, es de esperar que, con la evolución del grado de enfriamiento, sólo existirán un número selecto de componentes precipitables en equilibrio sólido-líquido. Por el contrario, mediante la suposición de que todos los componentes del petróleo pueden coexistir en equilibrio líquido-sólido, el modelo físico de *solución* en fase *sólida* mostrado en la **Fig. 1** sobreestima la cantidad de cera que precipita. Un procedimiento termodinámico más realista para el cálculo de precipitación de cera se debe basar en los siguientes argumentos: (a) las especies precipitadas del petróleo consisten esencialmente de pseudocomponentes puros, los cuales no se mezclan con otras fases sólidas después de su precipitación, y (b) el número e identidad de los pseudocomponentes que depositan como sólidos puros se deben de determinar a través de análisis de estabilidad termodinámica.

La **Fig. 3** muestra esquemáticamente un tanque de separación flash de una mezcla de petróleo que separa en una fase vapor, una fase líquida y varias fases sólidas inmiscibles de componentes *puros*. El modelo de Múltiples Fases Sólidas mostrado en la **Fig. 3** se ilustra mejor mediante una gráfica de cera precipitada contra temperatura mostrada en la **Fig. 4**. Por abajo de la temperatura de solidificación inicial (i.e. cloud point), la precipitación de los constituyentes de la cera constituye un proceso de deposición consecutivo, que precipita varios sólidos *puros*, cada uno *completamente inmiscible* con los otros en fase sólida. A una temperatura dada, el monto total de cera precipitada viene dado por la suma de las contribuciones de todas las fases sólidas que existen en equilibrio con el líquido a esa temperatura.

De consideraciones de estabilidad, se sabe que el pseudocomponente "i" puede existir como sólido puro si

$$f_i(P, T, \underline{z}) - f_i^S_{puro}(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

en donde $f_i(P, T, \underline{z})$ es la fugacidad del componente "i" con composición global \underline{z} . El criterio de estabilidad anterior se deriva fácilmente de la Ec. (5) de Michelsen (1982). Los componentes de la mezcla que satisfagan la expresión anterior precipitarán, mientras aquellos que no la cumplan, únicamente estarán presentes en las fases fluidas. Se utiliza la EDE de Peng y Robinson (1976) en la forma descrita por Robinson et al. (1985) en el cálculo de fugacidades de los componentes en las fases fluidas.

Modelamiento con la EDE

A temperatura y presión fijas, para cada componente "i", el modelo de múltiples fases sólidas debe satisfacer

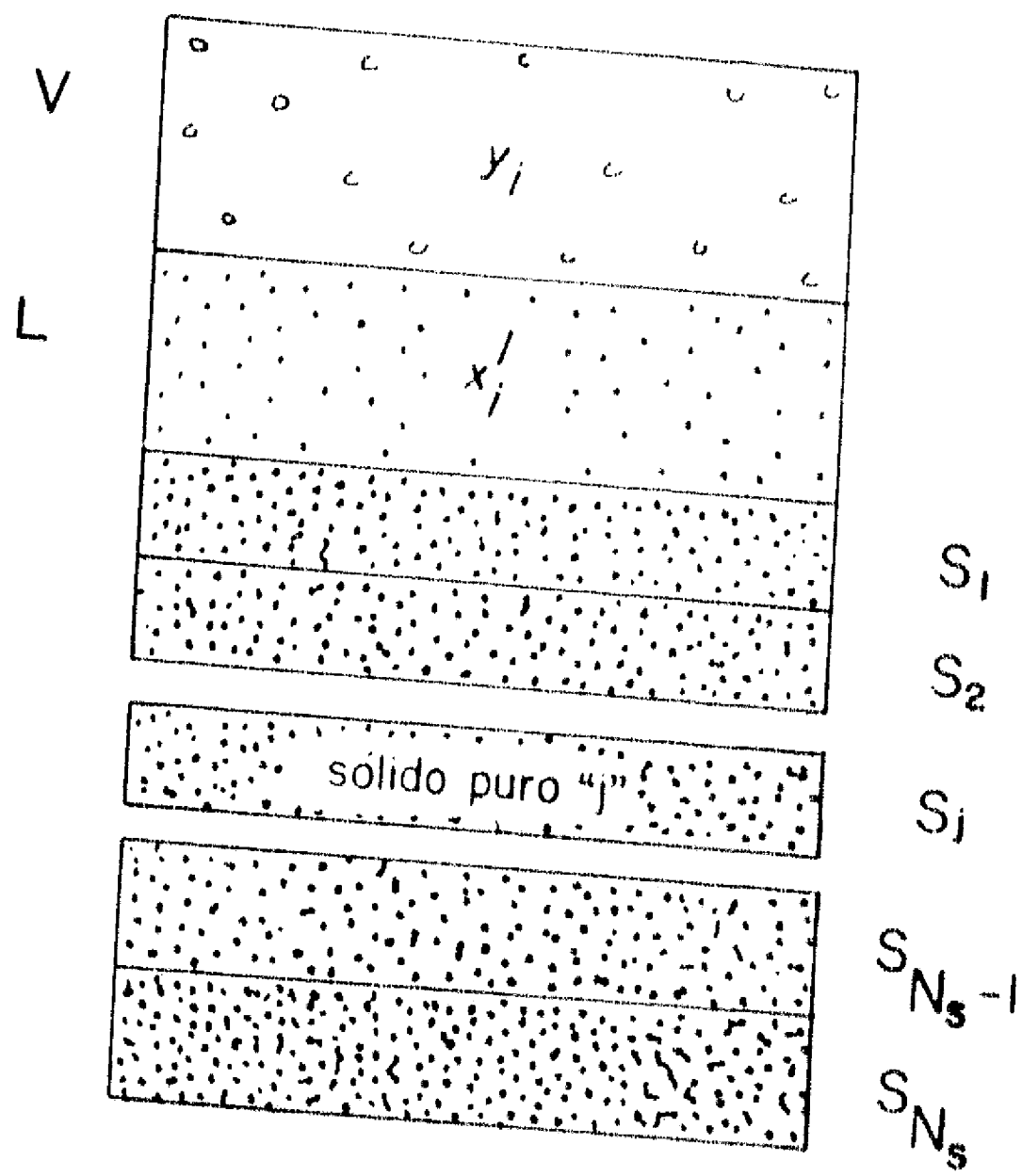


Fig. 3. Modelo propuesto de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras.

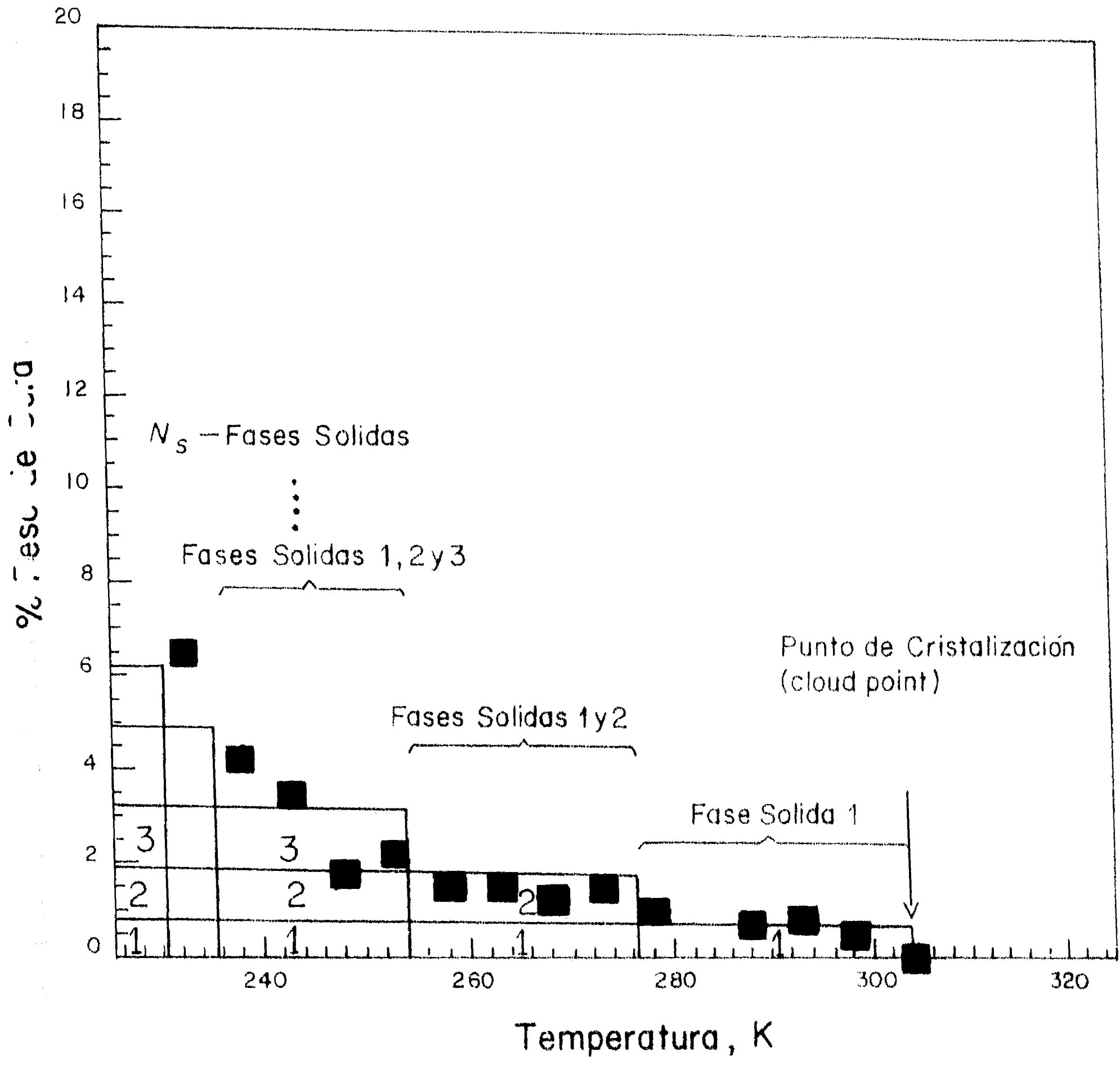


Fig. 4. Concepto de precipitación de fases multisólido para una mezcla de petróleo por abajo de su punto de cristalización (cloud point.)

$$f_i^V = f_i^L = f_{i \text{ puro}}^S \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (4)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, N - N_s) \quad (5)$$

en donde N_s es el número de fases sólidas determinado por la **Ec. 3**. Acoplado balances de materia a las ecuaciones (4) y (5), se tendrá un sistema de $N_s + 2N - 1$ ecuaciones simultáneas con $N_s + 2N - 1$ incógnitas (ver **Apéndice**). De no existir fase vapor, el modelo se reduce a $N_s + 2N - 1$ variables. Este problema flash multifásico se puede resolver por el método de Newton.

Las fugacidades en las fases líquida y vapor se evalúan mediante la EDE en las Ecs. (4) y (5). Las fugacidades de la fase sólida de los componentes puros, $f_{i \text{ puro}}^S$ se pueden evaluar a partir de la relación $\left(\frac{f^S}{f^L}\right)_{i \text{ puro}}$. Despreciando el efecto de la presión, esta relación se puede obtener a partir de datos de componente puro para el componente "i", tal y como lo demuestra Prausnitz et al. (1986):

$$\ln\left(\frac{f^S}{f^L}\right)_{i \text{ puro}} = -\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT \quad (6)$$

en donde el superíndice f se refiere a una propiedad de fusión. La fugacidad en fase líquida se obtiene a partir de $f_{i \text{ puro}}^L = \varphi_{i \text{ puro}}^L(P, T) P$, en donde el coeficiente de fugacidad, $\varphi_{i \text{ puro}}^L$, se obtiene con la EDE. En la Ec. 6, T_i^f es la temperatura de fusión; Δh_i^f es la entalpía de fusión y $\Delta C p_i = C p_i^L - C p_i^S$, donde $C p_i$ es la capacidad calorífica del componente "i" puro a presión constante. Para hidrocarburos y mezclas de petróleo, una ecuación sencilla como la EDE de Peng-Robinson (1986) describe a las fases líquida y vapor adecuadamente (lejos de la zona crítica gas-líquido, cf. Firoozabadi, 1988).

El cálculo flash procede de la siguiente forma: (a) Caracterizar la fracción plus de una mezcla de petróleo dada usando, por decir, 7 a 12 pseudocomponentes. Asignar propiedades críticas y factores acéntricos a todos los pseudocomponentes usando correlaciones disponibles. En este trabajo, se empleó la correlación propuesta por Cavett (1964), pero se pueden usar otros métodos similares de caracterización (Twu, 1984; Riazi y Daubert, 1980).

(b) Para parejas de hidrocarburos, utilizar los volúmenes críticos de los componentes, V_{ci} para calcular los valores de los parámetros de interacción binaria de la EDE, k_{ij}^{EOS} , a partir de la correlación de Chueh y Prausnitz (1967):

$$k_{ij}^{EOS} = 1 - \frac{\left[\frac{2v_i^{1/6} v_j^{1/6}}{v_i + v_j} \right]}{\left[\frac{v_i^{1/3} + v_j^{1/3}}{v_i + v_j} \right]} \quad (7)$$

Usar la Ec. (7) para estimar el parámetro cruzado $a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [1 - k_{ij}^{EOS}]$. Los

volúmenes críticos en la Ec. (7) se estiman a partir de la expresión

$$v_{ci} = \frac{RT_c}{PP_c} (0.290 - 0.085\omega_i), \text{ en donde } \omega_i \text{ es el factor acéntrico del componente,}$$

estimado con la fórmula de Edmister (1958).

(c) Realizar el análisis de estabilidad (Ec.3) de la alimentación a la temperatura y presión del sistema. El análisis de estabilidad proporciona el número e identidad de los componentes (o pseudocomponentes) puros que forman fases sólidas.

(d) Resolver el sistema de ecuaciones descrito en el **Apéndice**. Para equilibrios líquido-multisólido, las incógnitas son: N_s fracciones molares sólido-alimentación,

S_i / F , y $(N-1)$ composiciones en la fase líquida, x_i^l . Para sistemas vapor líquido-multisólido, las incógnitas son: $2(N-1)$ composiciones para las fases líquida y vapor, y_i , x_i^l , respectivamente, N_i fracciones molares sólido-alimentación, (S_i / F) , y la fracción de alimentación que existe como vapor, (V / F) .

Correlaciones para Calcular las Fugacidades de Sólidos Puros

Como se muestra en la **Ec. 6**, la fugacidad del componente sólido "i" depende de las propiedades de fusión del componente "i": la temperatura de fusión del componente, T_i^f , su entalpía de fusión, Δh_i^f , y la diferencia en capacidades caloríficas, ΔC_p . En trabajos previos todas estas cantidades se han evaluado de manera diferente. En el presente trabajo, a menos de que se exprese lo contrario, las propiedades de fusión de los componentes se evalúan como sigue:

Temperatura de Fusión, T_i^f . Won (1986) ha propuesto una correlación para los puntos de fusión de n-alcános puros:

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617I_i - 20172/I_i \quad (8)$$

en donde T se expresa en grados Kelvin e I_i es el peso molecular en gramos por mol*. Para reemplazar la **Ec. 8**, se utilizaron datos de puntos de fusión de hidrocarburos parafínicos normales (C_6 - C_{30}), nafténicos (*alquilocicloalcanos* C_6 - C_{30}) y aromáticos (*alquilbencenos* C_6 - C_{30}) (Proyecto de Investigación 44, API 1964). La expresión resultante es (temperatura en K)

$$T_i^f = 333.46 - 419.01 \exp(-0.008546 I_i) \quad (9)$$

*La nomenclatura usada aquí para el peso molecular, se basa en los conceptos vertidos en el párrafo posterior a la **Ec. (4)** del capítulo anterior.

En la expresión anterior, conforme aumenta el peso molecular, los puntos de fusión calculados pierden gradualmente la contribución parafínica. La relación asintótica en temperatura dada por la Ec. (9) corresponde a la temperatura de fusión promedio de hidrocarburos pesados aromáticos y nafténicos con números de átomos de carbono arriba de 30. La **Fig. 5** muestra la Ec. (9) junto a los datos experimentales.

Entalpía de Fusión, Δh_i^f . Won (1986) desarrolló una correlación para calcular las entalpías de fusión de hidrocarburos parafínicos usando el peso molecular de la parafina como parámetro de caracterización. La correlación tiene la forma

$$\Delta h_i^f = 0.1426 I_i T_i^f \quad (10)$$

La constante (0.1426), representa la pendiente promedio cuando se grafica la entropía de fusión $\left(\Delta h_i^f / T_i^f \right)$ contra el peso molecular de la parafina. K. S. Pedersen et al. (1991) argumentó que el peso molecular de diferentes especies de hidrocarburos encontrados en un fluido de petróleo tienen un amplio intervalo de valores para el mismo peso molecular, y por lo tanto, la **Ec. 10** sobreestima el monto de cera precipitada. Estos autores concluyeron que el uso de la **Ec. 10** no es recomendable para fracciones del petróleo.

La **Fig. 6** muestra datos experimentales (Proyecto de Investigación 44, API 1964) para la entropía de fusión de varios hidrocarburos P, N y A como función del peso molecular. En efecto, las entropías de fusión de las parafinas normales son mayores que las correspondientes entropías de compuestos N y A con los mismo pesos moleculares. No obstante, cuando la pendiente de la línea de entropía de fusión contra peso molecular dada por la **Ec. 11** se disminuye por un factor entre 2 y 3, las entropías de fusión resultantes tienden a desviarse de un entorno puramente parafínico hacia un contexto de hidrocarburos *multifamilia*, el cual

puede ser más representativo para el caso de precipitación de ceras. Debido a que en el petróleo la proporción de parafinas decrece con el peso molecular, el uso de entalpías de fusión menores que las propuestas por la **Ec. 10**, puede ser más representativo del fenómeno de precipitación de ceras. Procesos de reducción similares para las entalpías de fusión de hidrocarburos en cálculos de precipitación de ceras se han propuesto por K.S. Pedersen et al. (1991) y por Erickson et al, (1993). Se sugiere la siguiente expresión para la entalpía de fusión:

$$\Delta h_i^f = 0.05276 I_i T_i^f \quad (11)$$

en donde Δh_i^f está dada en calorías por mol.

Capacidad Calorífica de Fusión, $\Delta C p_i$. Para incluir datos de capacidad calorífica, K. S. Pedersen et. al. (1991) analizaron la tendencia de los datos de capacidad calorífica contra peso molecular de varios n-alcanos, y encontraron que la información experimental podía representarse mediante la expresión

$$\Delta C p_i = \alpha I_i + \beta I_i T \quad (12)$$

en donde $\Delta C p_i$ está en calorías por mol-K. Los coeficientes de la correlación α (0.3033 cal/g-K) y β (-4.635×10^{-4} cal/g-K²) fueron determinados por K.S. Pedersen et al. por la regresión de su modelo contra datos de precipitación de 17 aceites de petróleo del Mar del Norte.

En este trabajo, se correlacionaron datos de capacidad calorífica de n-alcanos pesados (Finke et. al., 1954; Spaght et al., 1932) con el peso molecular y temperatura usando la función dada por la **Ec. 12**. Para la fase líquida por abajo de la temperatura de fusión, se asigna el valor de la capacidad calorífica en el punto de fusión. Para la fase sólida por arriba del punto de fusión, se asigna el valor de la capacidad calorífica en el punto de fusión.

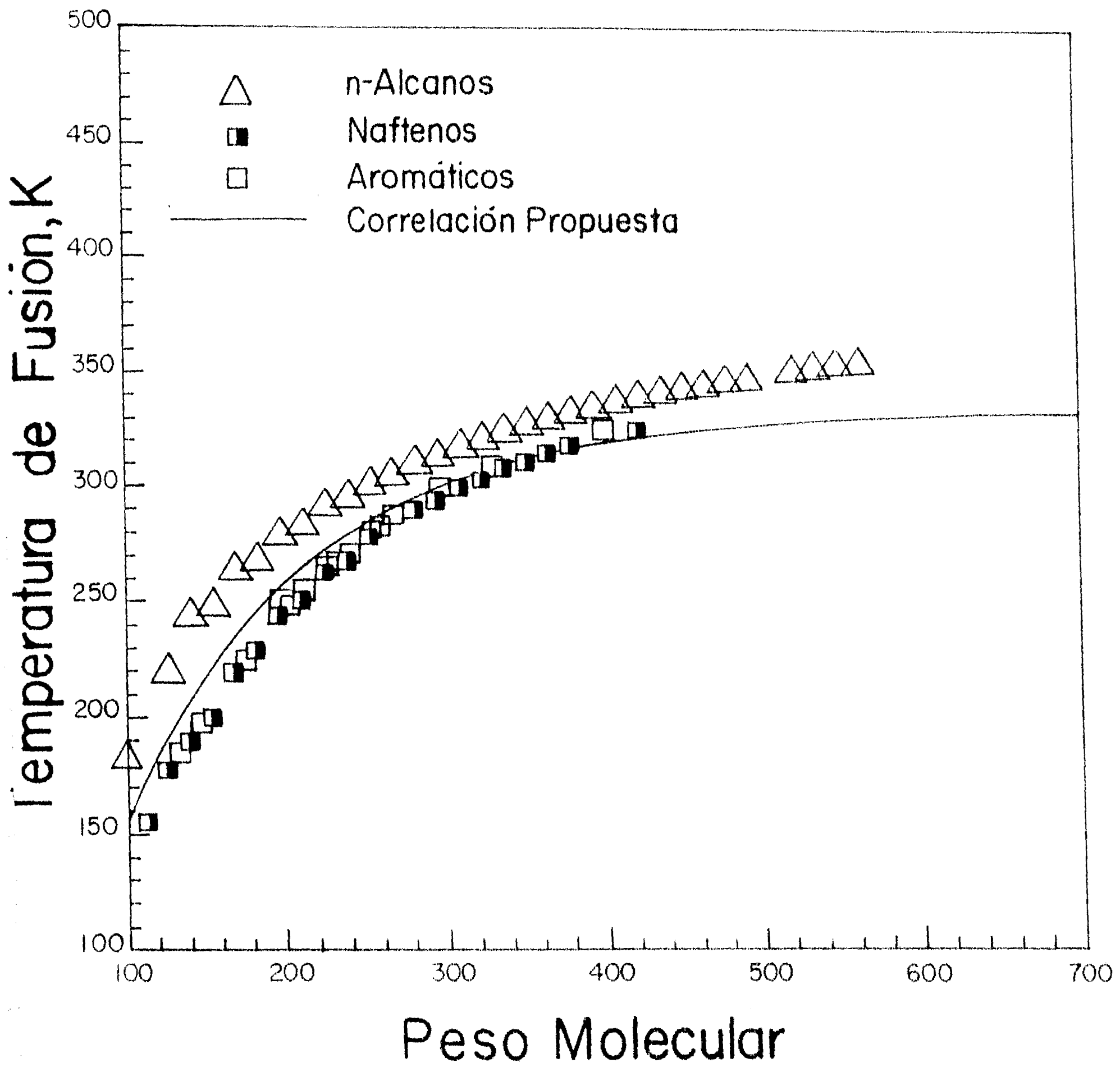


Fig. 5 Temperaturas de punto de fusión para hidrocarburos.

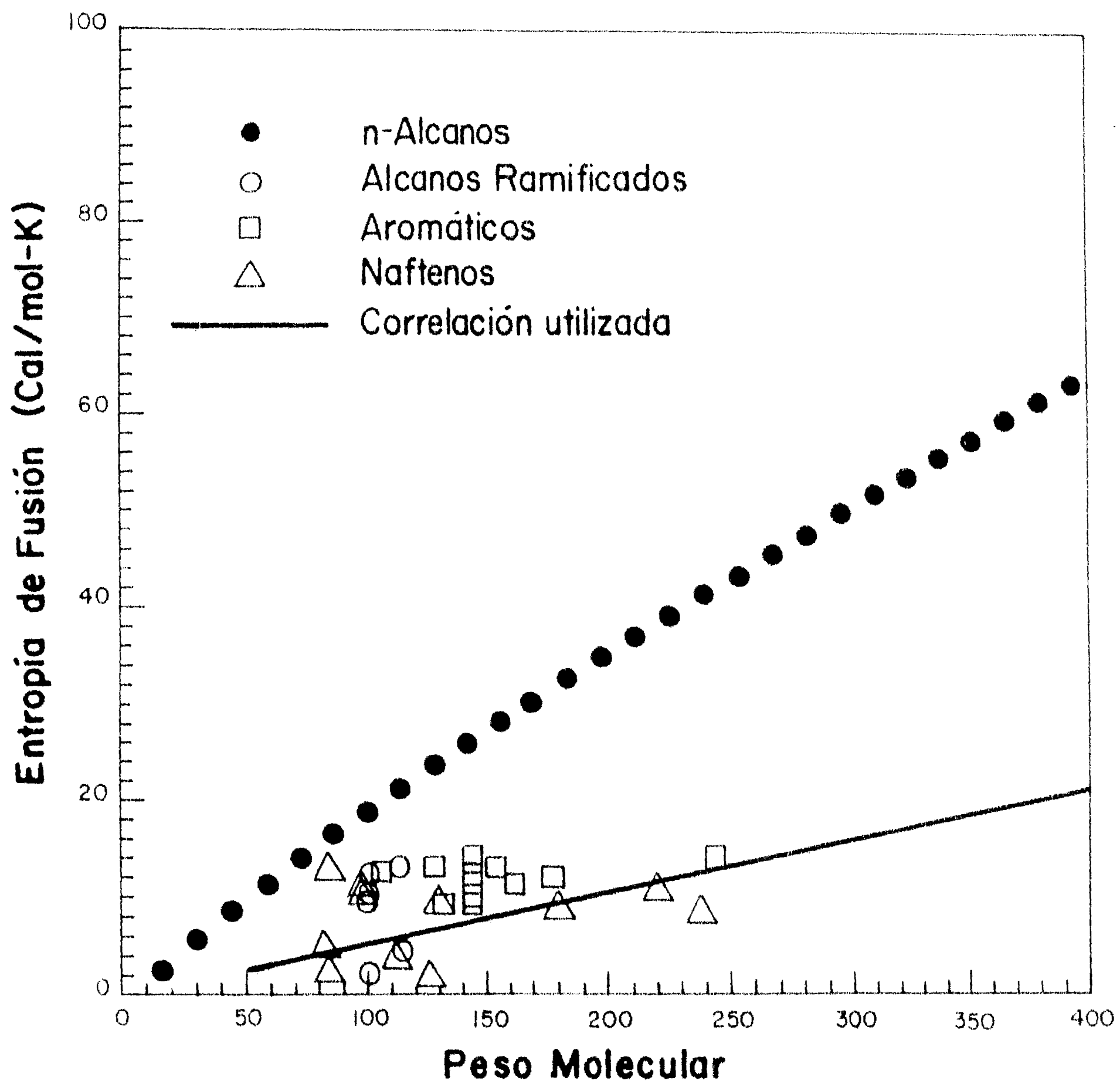


Fig. 6. Entropías de fusión para hidrocarburos.

Usando este procedimiento, se encontró que los valores de los coeficientes de correlación dados por la **Ec. 12** resultaron cercanos a los valores encontrados por K. S. Pedersen et al. Por lo tanto, se utilizaron sus coeficientes para la correlación. También se supone aquí que otros hidrocarburos diferentes a los n-alcenos siguen la **Ec. 12** con los mismos coeficientes. Para corroborar la validez de tal aproximación, se realizaron comparaciones de la predicción de datos térmicos para hidrocarburos pesados diferentes selectos a los alcanos (Parks et al. 1949, Fischl et al. 195). Las capacidades caloríficas de fusión así predichas resultaron entre 10 y 20% mayores que los datos experimentales de capacidades caloríficas de fusión de hidrocarburos pesados aromáticos y nafténicos. Por lo tanto, la correlación para capacidades caloríficas dada por la **Ec. 12** parece proveer un estimado razonable para los efectos térmicos en la fugacidad de compuestos formadores de fases sólidas en fluidos de petróleo.

Resultados

Mezclas Binarias

Madsen y Boistelle (1976, 1979) midieron solubilidades de sólidos en seis sistemas binarios de n-alcenos (nC_{32} en nC_5 y nC_7 ; nC_{28} en nC_7 y nC_{12} , y nC_{36} en nC_5 y nC_6). Para parafinas normales, aquí se utilizaron las correlaciones de n-alcenos para la entalpía y temperatura de fusión desarrolladas por Won (**Ecs. 8 y 10**) **Las Figs. 7 y 8** muestran los resultados calculados y experimentales. La **Fig. 7** muestra que las solubilidades calculadas son predichas muy bien para todos los sistemas. El efecto de la inclusión del término de capacidad calorífica en los resultados calculados se muestra en la **Fig. 8** para los sistemas nC_{28} en C_7 y nC_{32} en C_5 . La inclusión del término ΔC_p introduce una mejora significativa en los cálculos. Un efecto similar se observó en los resultados para otros sistemas binarios. Los resultados mostrados en las **Figs. 7 y 8** son predichos sin ningún ajuste de parámetros.

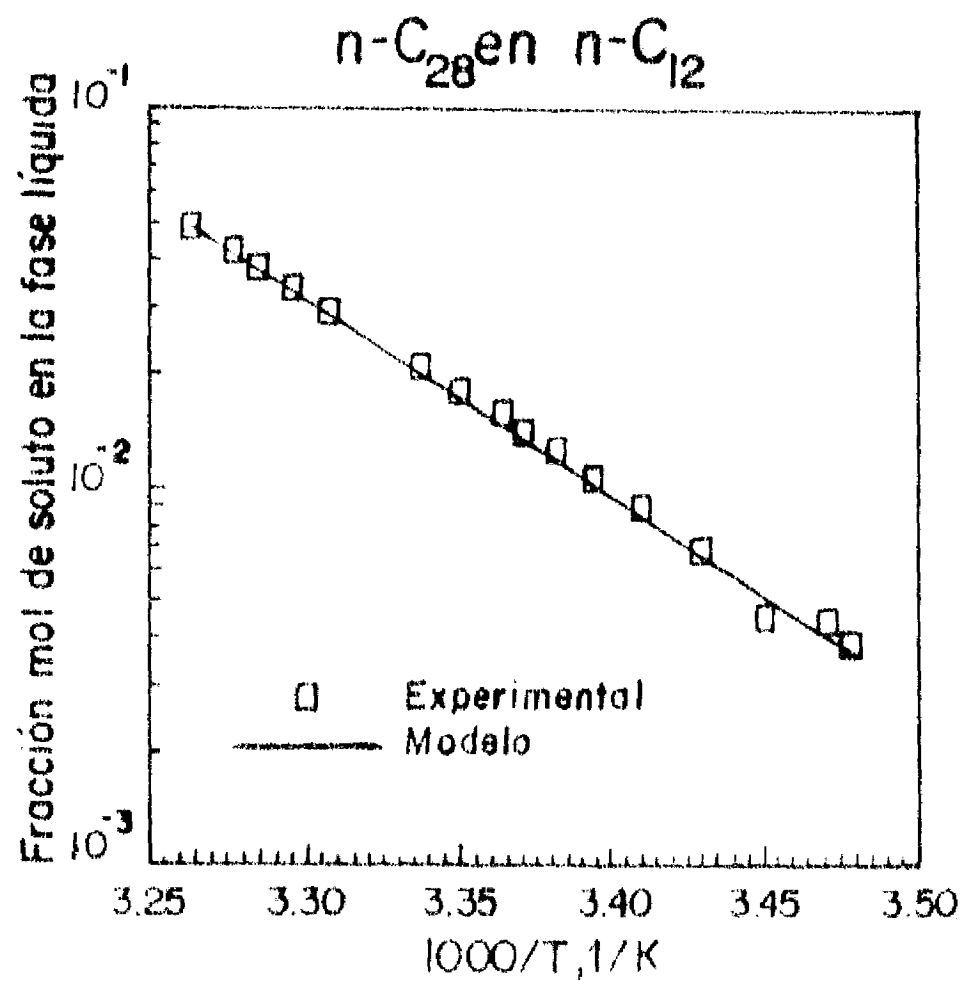
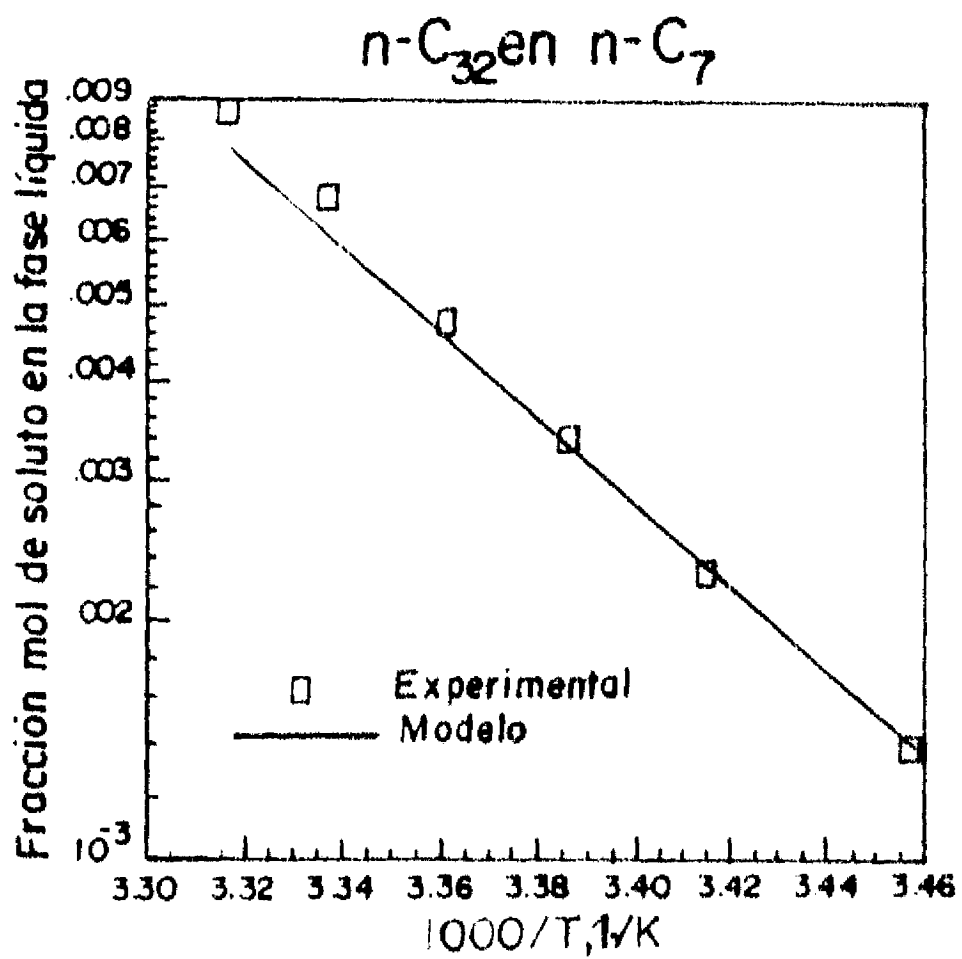
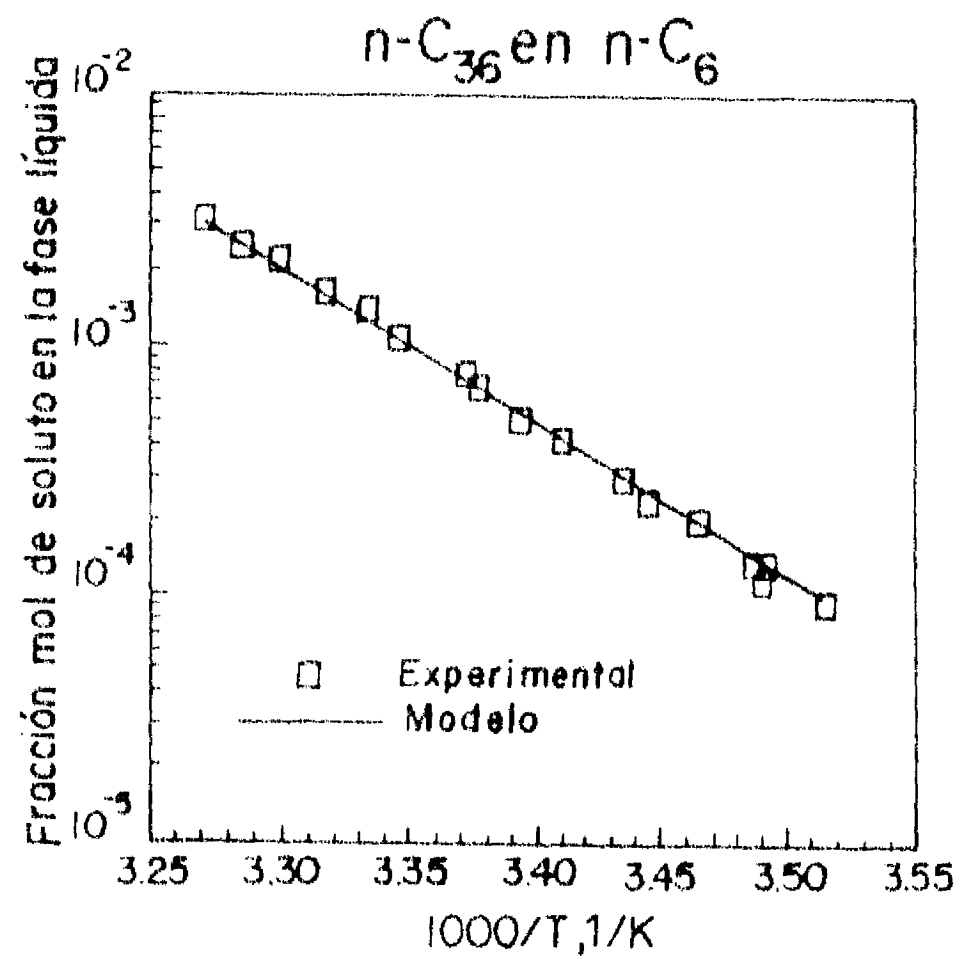
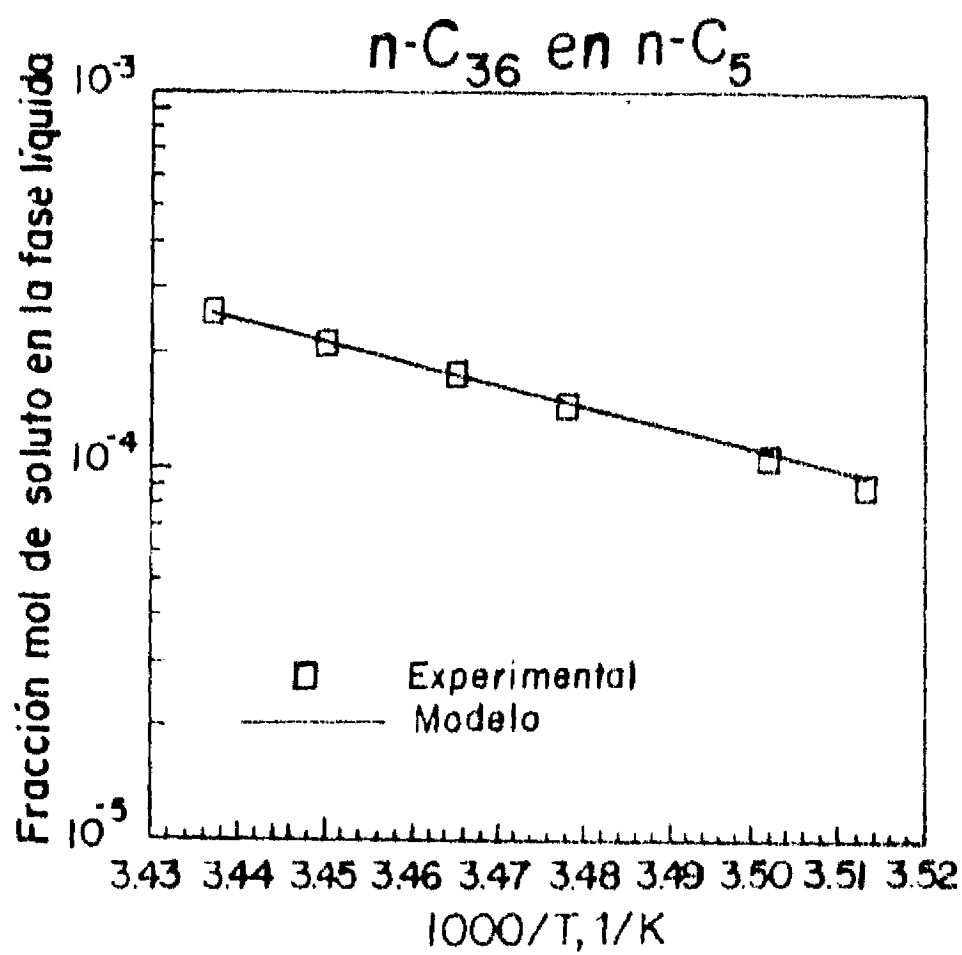


Fig.7. Solubilidades de sólido medidas y predichas para cuatro mezclas binarias de n-alcenos a 1 Bar.

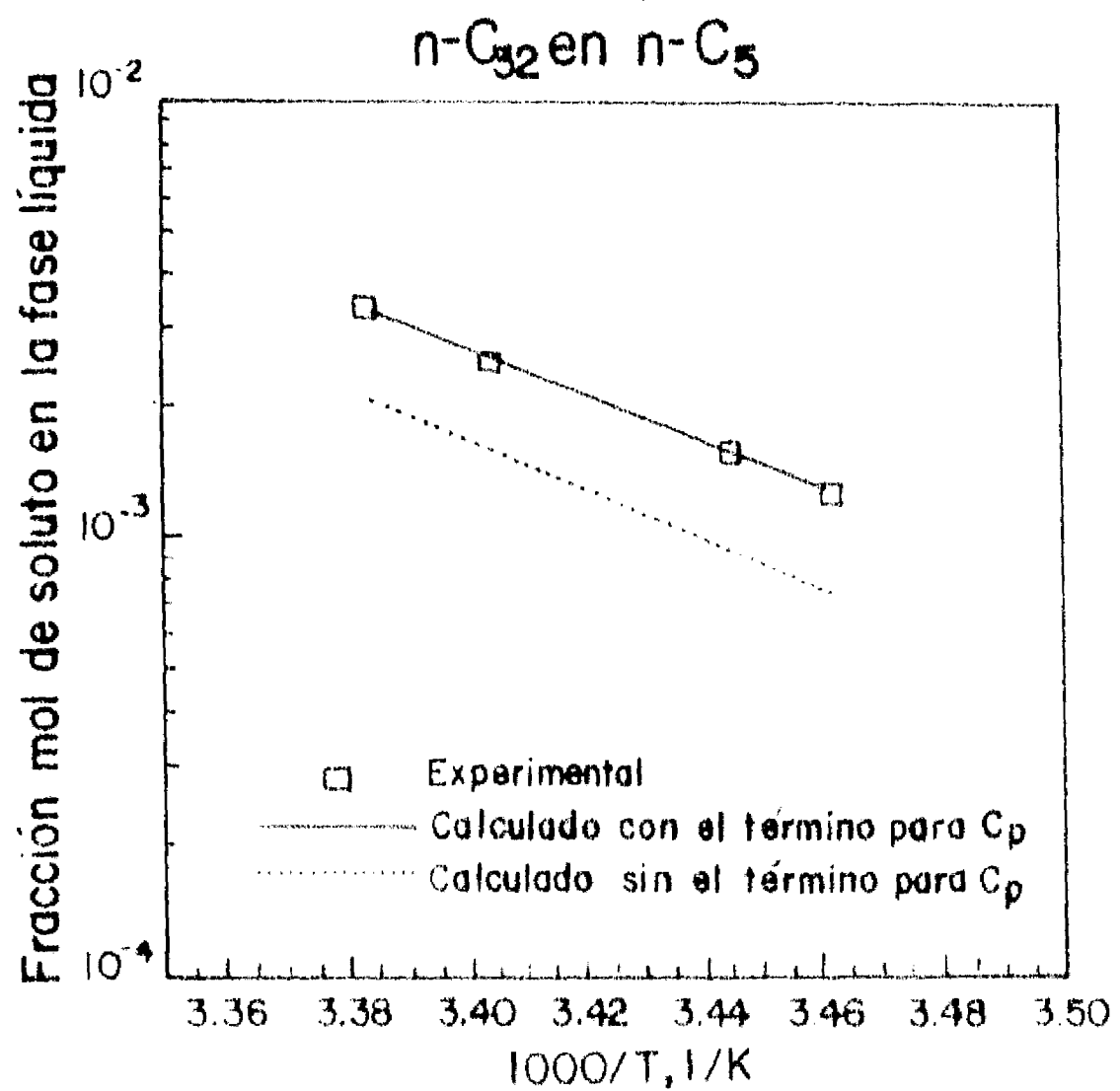
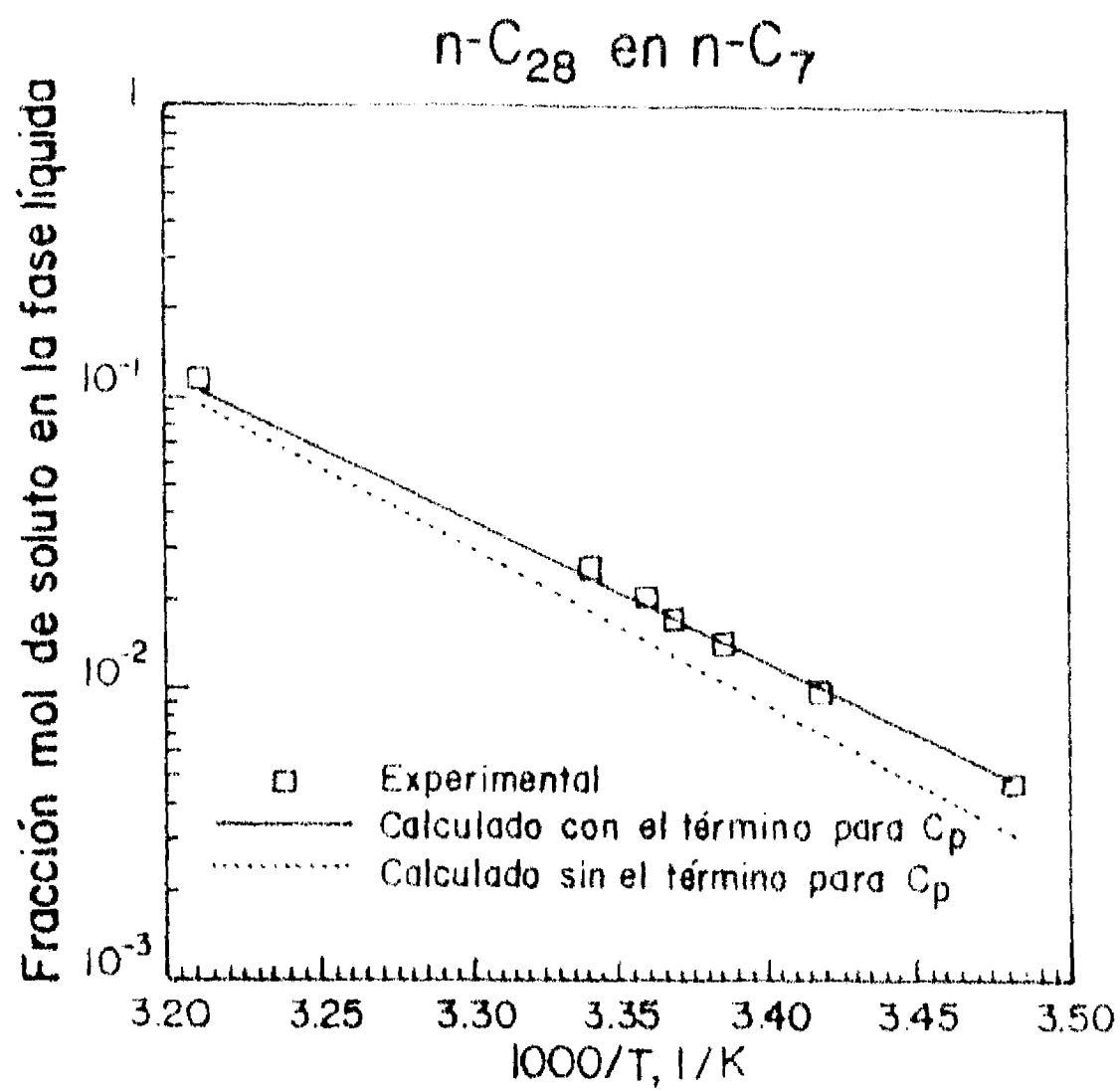


Fig. 8. Efecto de la diferencia de capacidades caloríficas ΔC_p sobre las solubilidades de sólido calculadas de dos mezclas de n -alcanos a 1 Bar.

Sistemas de Petróleo Crudo

La **Tabla 1** muestra la composición, los pesos moleculares por componente y las gravedades específicas de la fracción "plus" de ocho fluidos de petróleo. W.B. Pedersen et al. (1991) han publicado información experimental abundante sobre el comportamiento de la depositación de ceras de estas mezclas. Los números de identificación para estas mezclas usados aquí son los mismos números que los usados por estos autores.

Los tipos de aceite mostrados en la **Tabla 1** cubren una variedad de fluidos de petróleo. Las mezclas 10, 12 y 15 se originan de sistemas de petróleos ligeros del tipo *gas y condensado*. Las mezclas 8 y 11 se originan de aceites pesados. Para propósitos de cálculo, las fracciones "plus" de todos los aceites requieren de un procedimiento sistemático de caracterización. Para tal fin se utilizó la información experimental de peso molecular, fracción mol global y gravedad específica de la fracción pesada con el fin de generar un número de pseudocomponentes que preservan las cantidades medidas de caracterización de la fracción pesada. La distribución del número de átomos de carbono de las ceras de petróleo ha sido recientemente abordada por algunos investigadores. Ronningsen et al. (1991) reportó la composición de cera de un crudo dado desde un número de átomo de carbono C_{16} hasta C_{39} . Estos autores estimaron que el contenido de C_{40+} para la muestra de cera analizada constituía alrededor del 50% en volumen del sistema. Ellos también advirtieron que la cera analizada contuvo inevitables cantidades de aceite atrapado el cual afectaría a la estimación del límite inferior en el número de átomos de carbono inicial estimado para la cera. En 1994, Bishop y Philp, por medio de una técnica de cromatografía de alta temperatura, demostraron que el espectro de hidrocarburos existente en ceras de petróleo empieza en aproximadamente C_{20} - C_{25} , pero, a diferencia de Ronningsen et al. (1991), Bishop y Philp analizaron a la fracción de componentes más allá de C_{40+} , y encontraron que la distribución de hidrocarburos se extiende hasta aproximadamente C_{90} - C_{100} .

A partir de estos dos estudios, resulta evidente que para cálculos de precipitación de ceras, la extensión artificial de pseudocomponentes con pesos moleculares arriba de 1000 es deseable. Para tal efecto, se utilizó la distribución gama probabilística de dos parámetros (Johnson and Kotz, 1970; Whitson 1983), la cual genera las distribuciones molares de las fracciones plus para cada uno de los ocho aceites de petróleo mostrados en la **Tabla 1**. La **Fig 9** muestra la forma de las distribuciones molares para todas las mezclas y la **Tabla 2** muestra los parámetros de la función de distribución para cada fracción. La **Tabla 3** muestra los parámetros de caracterización resultantes para la fracción plus del aceite 1.

Las **Figs. 10 y 11** muestran los resultados del cálculo usando el modelo de múltiples fases sólidas propuesto en este trabajo. Estas figuras indican que la suposición de fase multisólida parece representar el proceso de formación de cera en mezclas de petróleo reales. Para todos los casos, la tendencia predicha para la cantidad de sólido con la temperatura está en buena concordancia con el experimento. A una temperatura dada, el porcentaje en peso de cera que precipita del petróleo se calcula para una mol de alimentación a partir de la relación

$$\% \text{ Peso de Cera Precipitada} = \frac{\text{Masa total precipitada}}{\text{Masa de aceite alimentado}} = \frac{\sum_j^{N_s} I_j \left(\frac{S_j}{F} \right)}{\sum_i^N z_i I_i} \times 100$$

Las predicciones para los aceites 10, 12 y 15, que se originan de mezclas de gas y condensado, son tan buenas como aquellas para los aceites 8 y 11, los cuales se originan de sistemas de petroleos pesados.

Aceite No.	1		2		5		8		10		11		12		15		
	Comp.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.	% Mol	Peso Molec.
C ₁		1.139															
C ₂		0.507			0.056					0.016							
C ₃		0.481		0.009	0.368			0.113		0.145					0.021		
i-C ₄		0.563		0.476	1.171			1.224		1.392		0.100			0.254		
C ₄		0.534		0.585	0.466			0.645		1.180		0.118		0.173			
i-C ₅		1.113		1.572	1.486			2.832		3.088		0.106		1.605			1.236
C ₅		0.515		1.705	0.961			1.959		2.980		0.099		1.148			0.588
C ₆		2.003		1.985	1.396			3.335		3.802		0.162		3.596			2.512
C ₇		5.478	90.9	1.491	2.251			5.633		7.207		0.038		3.086			1.955
C ₈		8.755	105.0	9.110	6.536	88.8		9.933	92.8	7.207		0.458		4.171			3.485
C ₉		7.222	117.7	10.84	8.607	101.0		10.75	106.3	11.333	94.1	2.194	90.8	7.841			6.842
C ₁₀		5.414	132.0	7.413	4.882	116.0		7.179	120.0	12.465	107.0	2.847	106.5	11.11	94.1	12.85	92.2
C ₁₁		5.323	148.0	6.394	2.830	133.0		6.561	134.0	7.784	122.0	1.932	122.3	13.43	105.4	13.98	105.4
C ₁₂		4.571	159.0	5.649	3.019	143.0		5.494	148.0	5.314	136.0	5.750	135.0	9.419	119.0	9.190	119.0
C ₁₃		5.289	172.0	5.270	3.119	154.0		4.547	161.0	5.033	147.0	4.874	149.0	5.583	135.0	6.435	134.0
C ₁₄		4.720	185.0	4.541	3.087	167.0		4.837	175.0	3.989	161.0	5.560	162.0	4.890	148.0	5.118	148.0
C ₁₅		4.445	197.0	4.921	3.687	181.0		3.700	189.0	3.869	175.0	6.607	176.0	3.864	162.0	4.111	161.0
C ₁₆		3.559	209.0	3.903	3.637	195.0		3.520	203.0	3.627	189.0	6.149	189.0	4.298	175.0	4.231	175.0
C ₁₇		3.642	227.0	2.894	3.079	207.0		2.922	216.0	3.165	203.0	5.551	202.0	3.272	188.0	3.682	188.0
C ₁₈		3.104	243.0	3.420	3.657	225.0		3.072	233.0	2.311	214.0	5.321	213.0	2.274	203.0	3.044	202.0
C ₁₉		2.717	254.0	2.399	3.289	242.0		2.214	248.0	2.472	230.0	5.022	230.0	2.791	216.0	2.255	214.0
C ₂₀		2.597	262.0	2.737	3.109	253.0		2.493	260.0	2.815	244.0	4.016	244.0	2.311	232.0	2.405	230.0
C ₂₁		1.936	281.0	0.909	38.4+	423.0		17.0+	544.0	2.110	258.0	4.176	256.0	1.960	246.0	2.006	245.0
C ₂₂		2.039	293.0	2.207	283.0					14.4+	418.0	38.8+	473.0	1.821	256.0	1.766	257.0
C ₂₃		1.661	307.0	1.463	298.0									11.3+	388.0	12.0+	399.0
C ₂₄		1.616	320.0	1.226	310.0												
C ₂₅		1.421	333.0	0.933	322.0												
C ₂₆		1.233	346.0	1.327	332.0												
C ₂₇		1.426	361.0	1.074	351.0												
C ₂₈		1.343	374.0	0.852	371.0												
C ₂₉		1.300	381.0	0.900	382.0												
C ₃₀₊		13.23	624.0	0.562	394.0												
Gr.Esp+		0.953		8.177	512.0												
				0.935		0.893		0.934		0.880		0.963		0.872		0.887	

Tabla 1. Composición y Propiedades de Mezclas de Petróleo.

La **Eq. 3** proporciona un criterio útil para determinar aquellos componentes que precipitan. La aplicación de la prueba de estabilidad para todas las mezclas reveló que, para temperaturas mayores a 230 K, los hidrocarburos cuyo peso molecular es menor de 400, son improbables de participar en la cera sólida. Para el aceite 1, hasta cuatro fases sólidas diferentes caracterizan el porcentaje en peso de cera a lo largo del intervalo de temperatura indicado. Estos cuatro sólidos son pseudocomponentes con peso molecular promedio de 750, 800, 950 y 1350, respectivamente, (ver **Tabla 3**). Pesos moleculares similares caracterizan las fases sólidas para otros sistemas. El modelo propuesto en este trabajo sugiere que, en sistemas típicos reales, la capacidad de *arrastre* de la fracción ligera del petróleo, mantiene a los hidrocarburos con pesos moleculares desde 100 (C7) hasta alrededor de 400 (C25) *aún disueltos en la fase líquida* (aceite), lo que concuerda con el análisis de cera de Bishop y Philip (1994). Los modelos de solución sólida predicen la presencia de dichos compuestos en la cera sólida (Won, 1989).

La **Fig. 12** muestra el historial de la aparición de fases sólidas para el aceite 1. Mientras procede el enfriamiento, el modelo de múltiples fases sólidas predice la aparición de sólidos a lo largo del intervalo experimental de temperaturas de manera consecutiva, como se ilustra en la **Fig. 4**. A partir de nuestra experiencia, mientras más discontinua sea la curva experimental de precipitación para un aceite dado (como ocurre para los aceites 2 y 15), se predecirán más fases sólidas por el modelo (8 y 12 fases sólidas respectivamente). Por otro lado, para sistemas que muestran un salto abrupto en la curva experimental de precipitación (i.e. aceites 5 y 11), un número menor de fases sólidas precipitadas brinda una buena representación de los datos experimentales. Como puede notarse, las técnicas de caracterización utilizadas para cálculos de precipitación de ceras difieren de los esquemas convencionales de caracterización de hidrocarburos en el sentido que el número de pseudocomponentes que brindarán la mejor representación de los datos experimentales disminuye mientras el crudo sea de naturaleza más pesada.

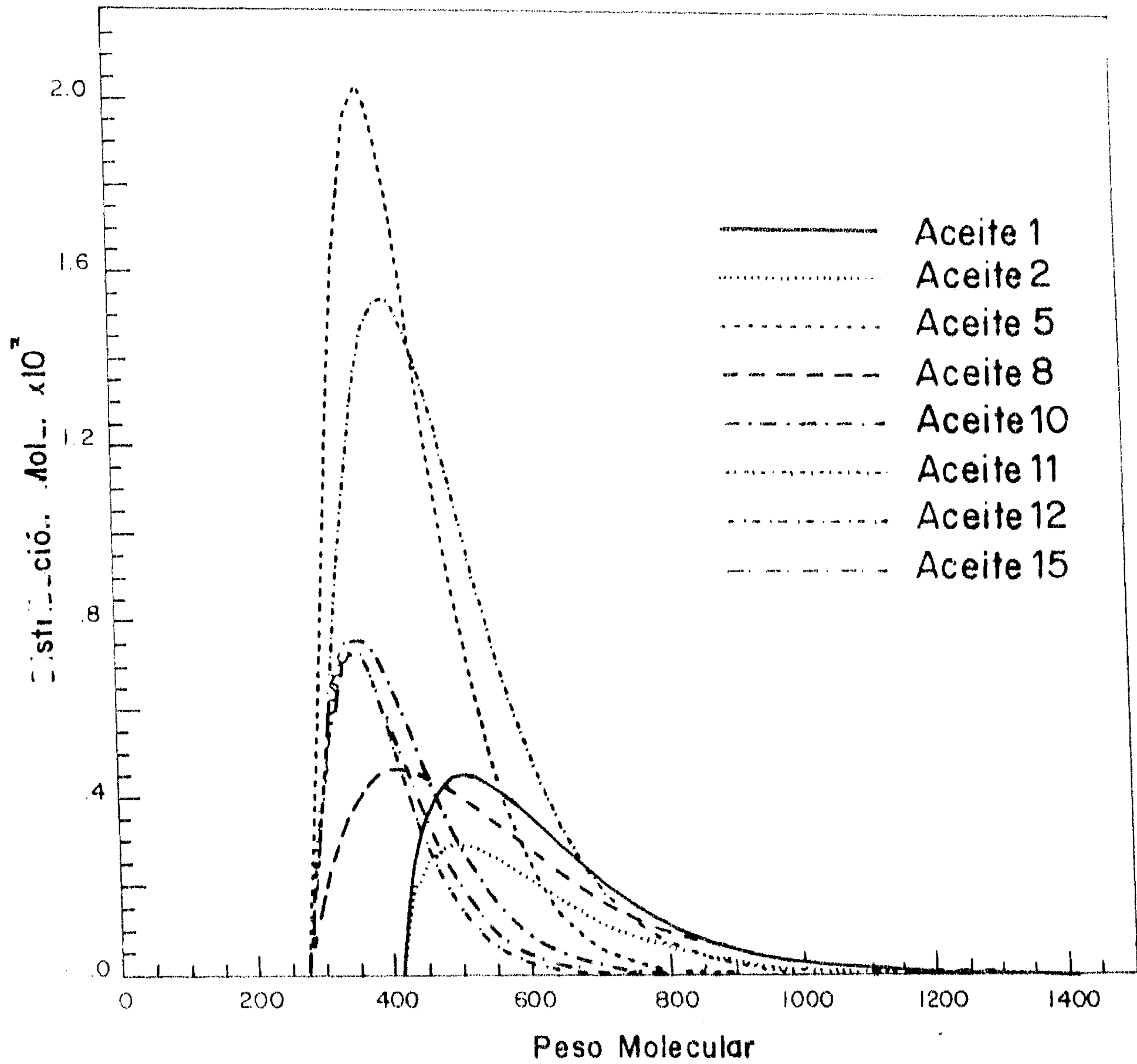


Fig. 9. Distribución molar estimada para las fracciones 'plus' de mezclas de petróleo.

Aceite No.	T Inicial	Media	Varianza
1	413.0	624.0	24194.5
2	413.0	612.0	23020.7
5	273.0	423.0	8006.8
8	273.0	544.0	34802.9
10	273.0	418.0	8442.9
11	273.0	473.0	14282.2
12	273.0	388.0	5105.8
15	273.0	399.0	6300.0

Tabla 2. Propiedades estadísticas de las distribuciones molares de las mezclas de petróleo

No.	% Mol	I	Tc/ K	Pc / bar	ω	Vc/cm ³ /mol
1	5.417	91.00	521.0	32.49	0.340	349.00
2	8.658	104.95	550.30	29.98	0.417	388.80
3	7.140	117.05	572.80	28.25	0.478	421.60
4	20.364	152.35	630.28	23.87	0.633	517.96
5	9.062	190.79	680.00	20.29	0.779	626.15
6	10.18	225.70	716.55	17.61	0.901	725.98
7	9.158	269.99	754.20	14.92	1.051	847.40
8	7.274	332.08	795.87	12.29	1.258	897.90
9	5.260	407.07	835.30	10.40	1.507	1087.6
10	4.638	529.05	888.40	8.92	1.848	1107.3
11	2.170	649.95	935.20	8.58	2.038	1152.0
12	1.169	750.04	970.80	8.50	2.160	1143.5
13	1.407	799.47	987.30	7.52	2.129	1297.60
14	0.703	949.47	1032.15	6.49	2.190	1450.00
15	0.350	1350.09	1173.7	5.35	2.248	2021.49

Tabla 3. Caracterización de la EDE para la fracción C₇₊ del aceite 1.

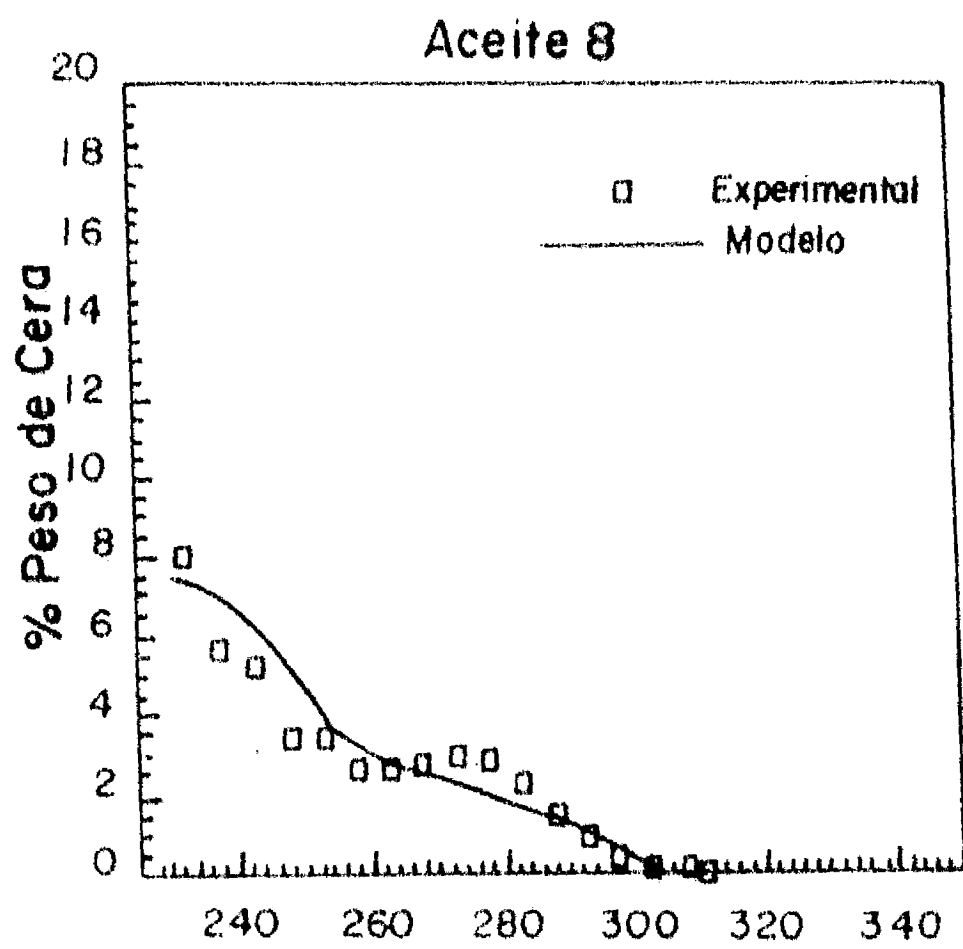
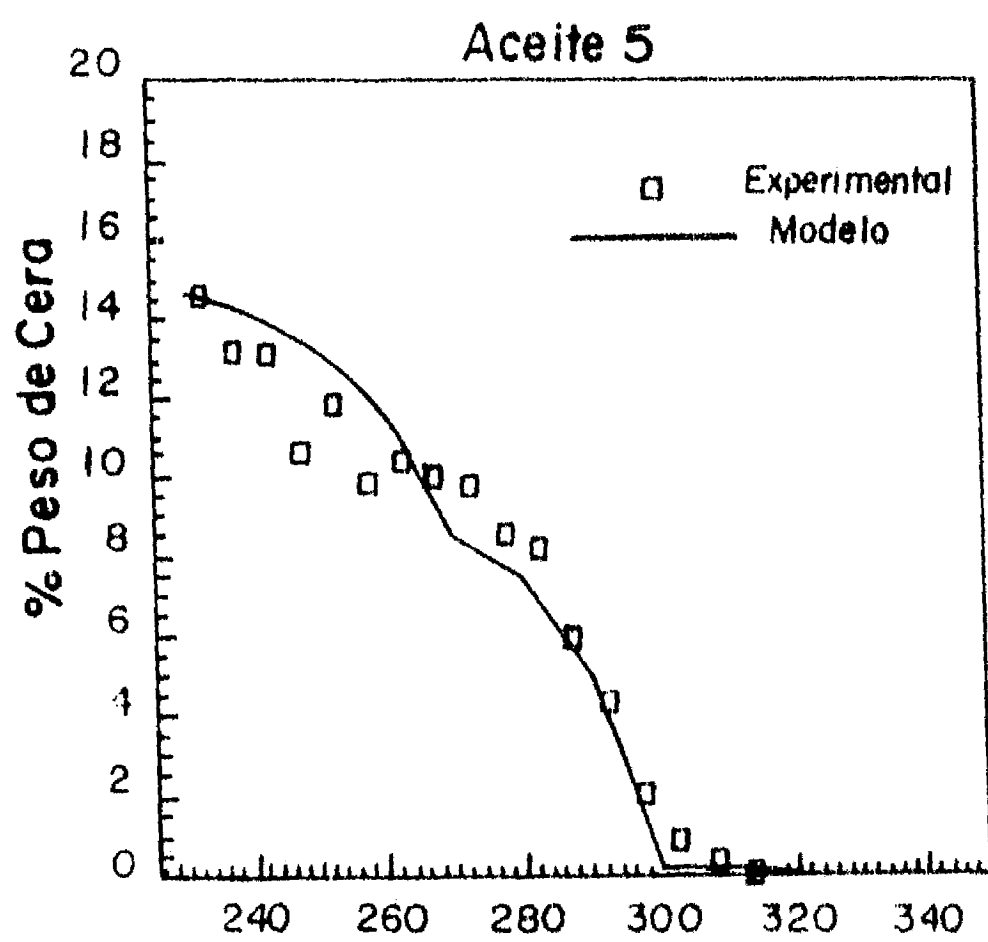
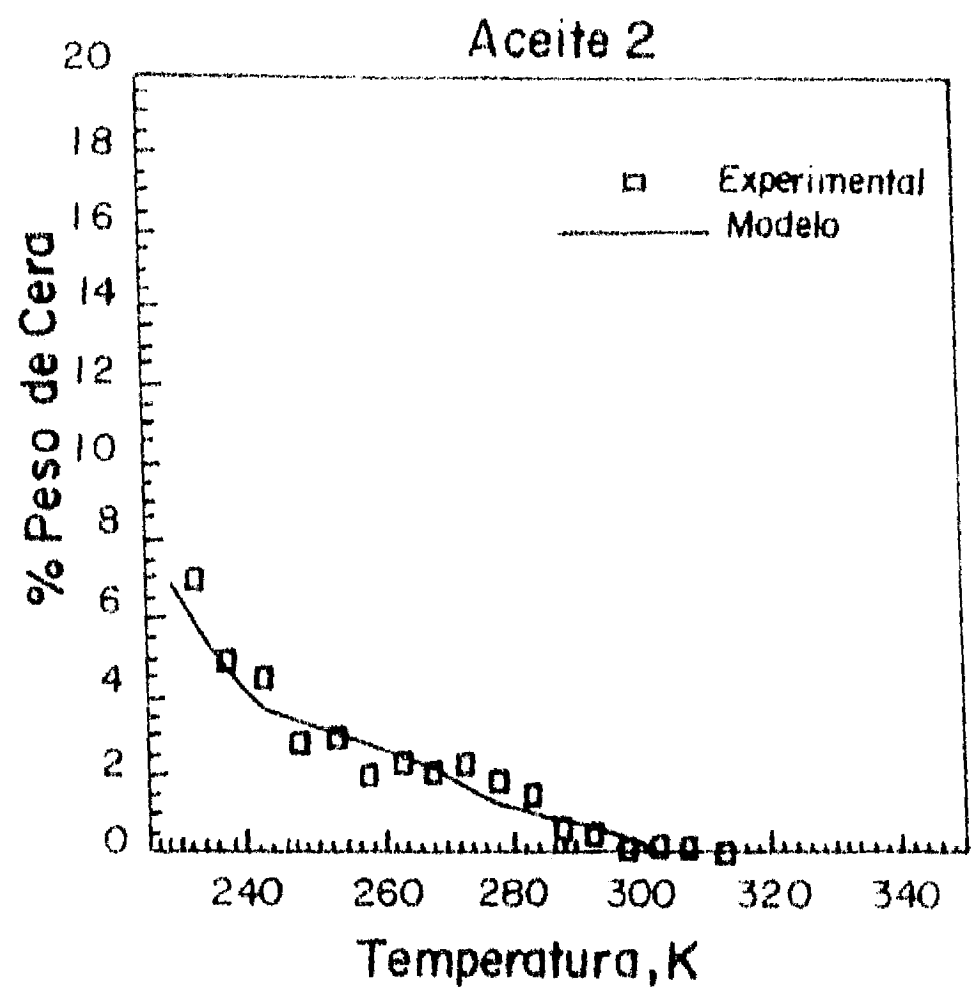
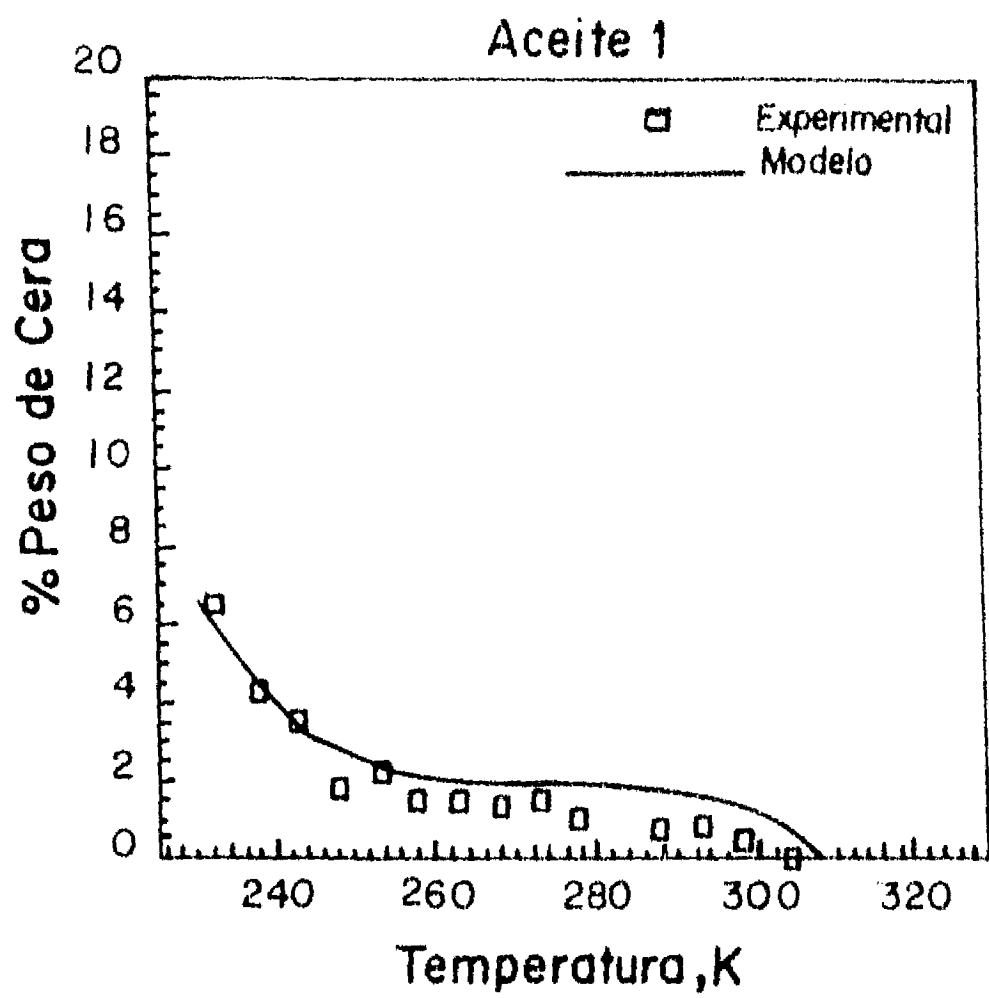


Fig. 10. Resultados experimentales y predichos de precipitación para los aceites 1, 2, 5 y 8.

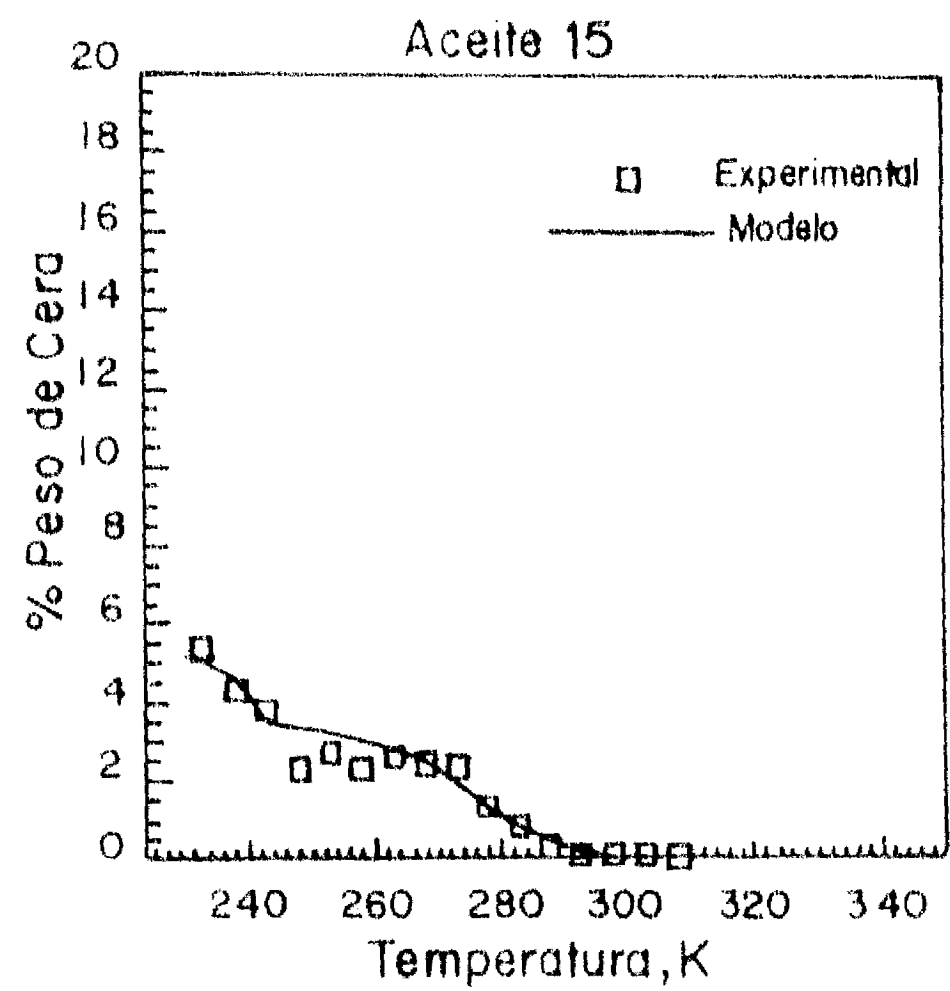
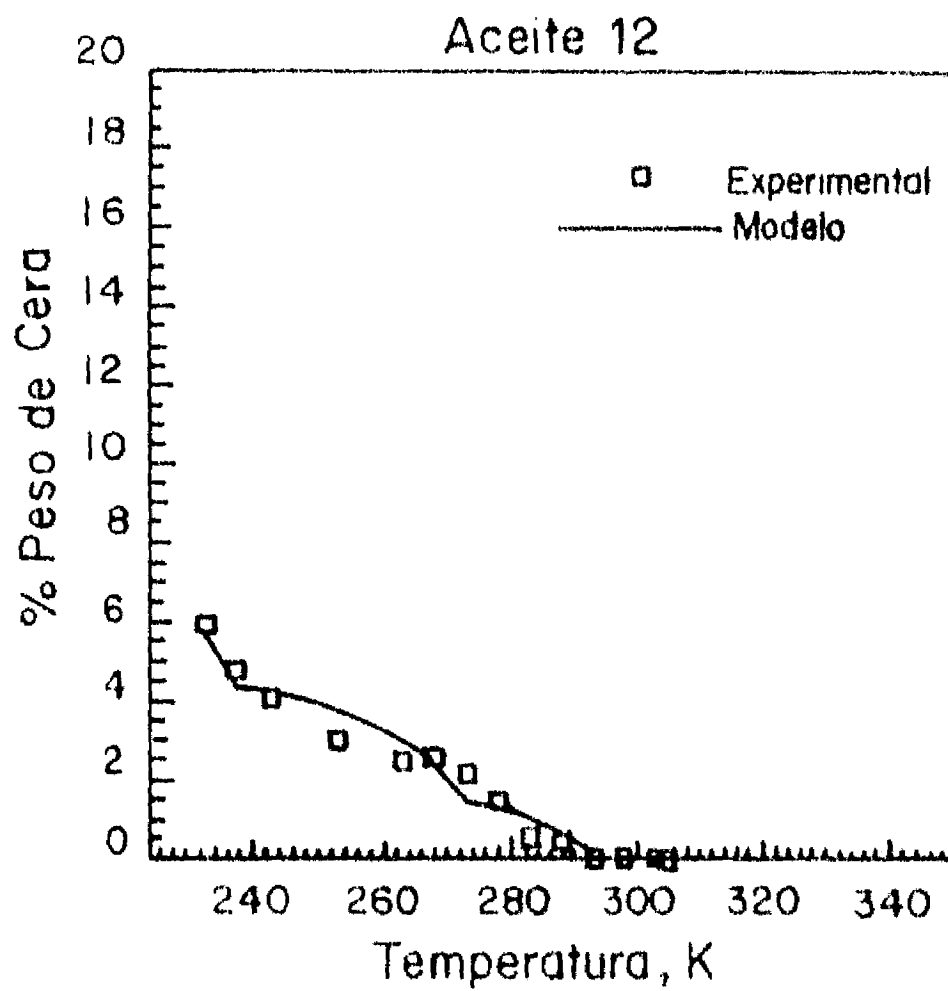
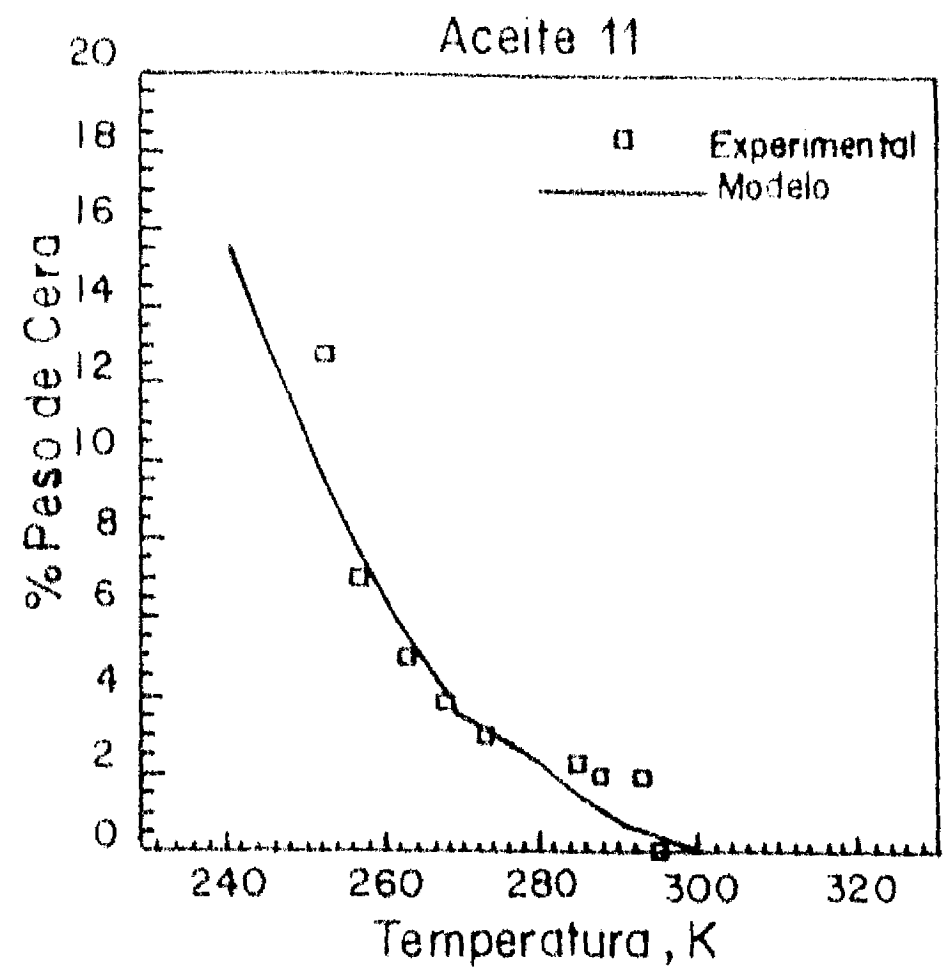
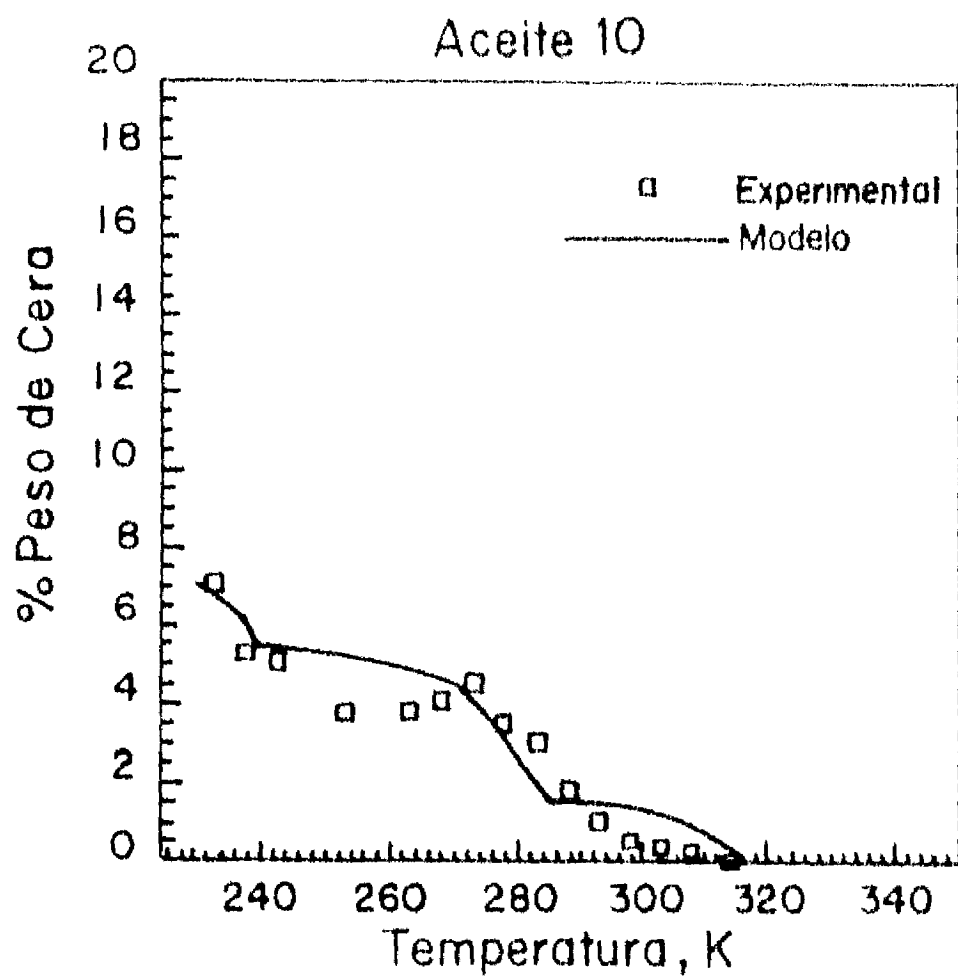


Fig. 11. Resultados experimentales y predichos de precipitación para los aceites 10, 11, 12 y 15.

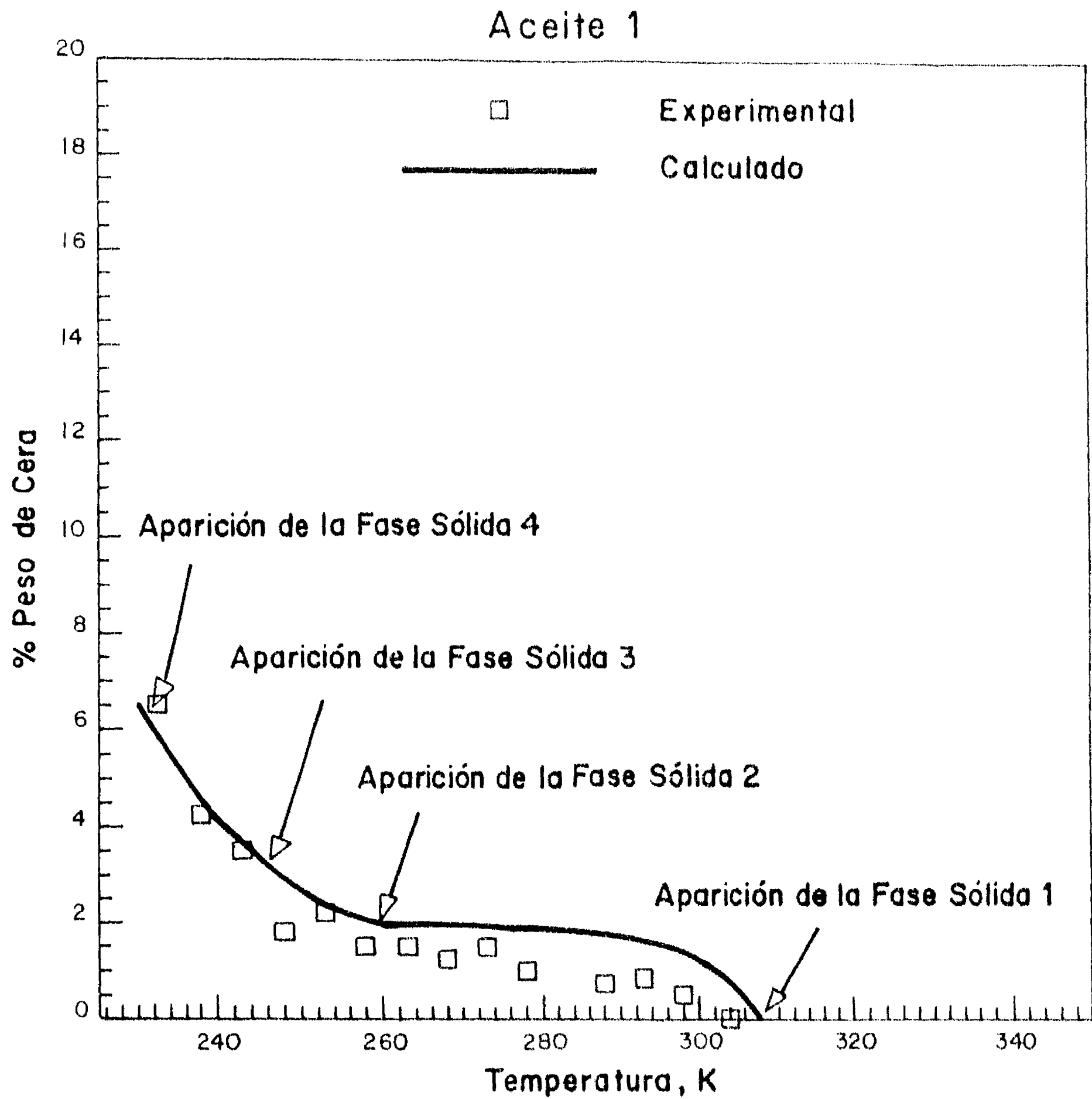


Fig. 12. Temperaturas predichas de aparición consecutiva de fases sólidas para el aceite 1 conforme procede el enfriamiento.

Esta aproximación contrasta con otros esquemas de caracterización para hidrocarburos en el sentido de que el incremento en el número de pseudocomponentes sólo se espera que mejore la precisión de la representación.

La **Tabla 4** muestra una comparación entre las temperaturas de solidificación (cloud points) experimentales y calculadas para todas las mezclas. De las ecuaciones dadas en el Apéndice, la temperatura de punto de cristalización para una mezcla de petróleo dada es aquella temperatura en la que la relación molar del primer componente que precipita del sistema, (S_1/F) es mayor que cero pero inferior a un pequeño valor positivo (i.e. 10^{-8}). Las temperaturas del punto de cristalización comparan bien con los datos para todas las mezclas. No se ajustó ningún parámetro en el cálculo de la precipitación de cera. A diferencia de otros métodos, el método aquí presentado reproduce el comportamiento discontinuo de la precipitación de sistemas de petróleo reales.

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

Tabla 4. Puntos de cristalización medidos y calculados

Conclusiones

Se ha desarrollado un método termodinámico para el cálculo de la precipitación de ceras en mezclas de petróleo. El procedimiento se ha probado reproduciendo información experimental. El método se basa en la premisa experimental de que la precipitación de ceras es un proceso de precipitación de múltiples fases sólidas. El número e identidad de las fases sólidas potenciales se puede determinar por una simple prueba de estabilidad. La aplicación de este método en varias mezclas de petróleo sugiere que el material ceroso precipitado consiste de hidrocarburos de alto peso molecular, cuyo número promedio en átomos de carbono es superior a 25. Los resultados de cálculo del nuevo método reproducen los equilibrios experimentales líquido-cera para varias mezclas de petróleo, indicando que el método propuesto es tanto simple como preciso, no requiriendo de parámetros ajustables de mezcla.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Dirección de Investigación Energética, Oficina de Ciencias Básicas de la Energía, División de Ciencias Químicas del Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica, bajo el contrato No. DE-AC03-76SF00098. C. L.-G. agradece a CONACyT; la DEPFQ-UNAM y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en México, D. F., México por una beca conjunta. Se agradece el soporte adicional otorgado por *Norsk Hydro a/s*, *Saudi Aramco* y *Texaco, Inc.* El Dr. Andrzej Anderko de *Simulation Sciences Inc.*, Brea, CA proporcionó su ayuda generosa y discusión de ideas durante las primeras etapas de esta investigación.

Notación

C_p = capacidad calorífica

F = moles de alimentación

f = fugacidad

h = entalpía

l = peso molecular

k = parámetro de interacción

K = coeficiente de reparto

L = moles de fase líquida

N = número total de componentes

N_s = número total de fases sólidas o componentes que forman un sólido

P = presión

R = constante de los gases

S = moles de fase sólida

T = temperatura

v = volumen molar

V = moles de la fase vapor

x = composición, en función del superíndice

y = composición del vapor

z = fracción mol global (alimentación)

$\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}$ = vectores de composición

Letras Griegas

α, β = constantes en la correlación de capacidades caloríficas, Eq. 13

γ = coeficiente de actividad

φ = coeficiente de fugacidad

ρ = densidad

Δ = operador diferencial

Σ = sumatoria

Superíndices

EOS = cantidad relacionada con la EDE

l, v, s = índice para las fases líquida, vapor y sólida, respectivamente

f = se refiere a una propiedad de fusión

Subíndices

c = propiedad en el punto crítico líquido-vapor

i = índice de componente

Literatura Citada

American Petroleum Institute, Selected Values for Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Res. Proj. 44, Texas A & M. University, College Station, TX. section m (1964).

Bishop, A. and P. Philp, "Prediction of Potential Wax Deposition Problems During Petroleum Production," Internal Report, Organic Geochemistry Group, U. of Oklahoma, Norma, OK (1994).

Cavett, R.H., "Physical Data for Distillation Calculations, Vapor-Liquid Equilibria," Proc. , 27th. Midyear Meeting, API Division of Refining, San Francisco, CA, May 15 (1964).

Chueh, P.L. and J.M. Prausnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volume in Non-Polar Liquid Mixtures," AIChE J., **13**, 6, 1099 (1967).

Edmister, W.C., "Compressibility Factors and Equations of State," Petroleum Refiner, **37** 4 173 (1958).

Erickson, D.D., V.G. Niesen, and T.S. Brown, "Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil," paper SPE 26604 pres. at the 68th Annual Tech. Conf. an Exhib. of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX., Oct. 3-6 (1993)

Fagin, K.M., "Automatic Scrapers Used in West Edmond Oil Wells," Pet. Eng., June p. 105 (1945)

Finke, H.L., M.E. Gross, G. Waddington and H.M. Huffman, "Low-Temperature Thermal Data for the Nine Normal Paraffin Hydrocarbons from Octane to Hexadecane," J. Am. Chem. Soc., **76**, 333 (1954).

Firoozabadi, A., "Reservoir-Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction with Equations of State," J. Pet. Tech., April, 397 (1988).

Fischl, F.B., B.F. Naylor, C.W. Ziemer, G.S. Parks and J.G. Aston, "The Heat Capacity, Heat of Fusion and Entropy of 11-n-decylheneicosane," J. Phys. Chem., **67**, 2075 (1945).

Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).

Ford, P.E., J.W. Ells and R.J. Russell, "Frequent Pigging Helps Move Waxy Crude Below Its Pour-Point," Oil & Gas J., May 10, 183 (1965).

Goldman, M.S. and C.C. Nathan, Prevention of Paraffin Deposition and Plugging. U.S. Pat. No. 2 817 635, Dec 24, (1957)

Hansen, J.H., Aa. Fredenslund, K.S. Pedersen, and H. P. Ronningsen, "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils," AIChE J., **34**, 12, 1937 (1988).

Johnson, N.L. and S. Kotz, Continuous Univariate Distributions-I, Houghton Mifflin Co., Boston (1970).

Madsen, H.E.L. and R. Boistelle, Solubility of Long-Chain n Paraffins in Pentane and Heptane," J. Chem. Soc. Farad. Trans., **72** 1078 (1976)

Madsen, H.E.L. and Boistelle, "Solubility of Octacosane and Hexatriacontane in Different n-alkane Solvents," J. Chem. Soc., Farad. Trans., 75 1254 (1979).

Michelsen, M.L. "The Isothermal Flash Problem. Part-I: Stability," Fluid Phase Equilibria, **9** 1 (1982).

Parks, G.S., Mooe, G.E., Renquist, M.L., Naylor, B.F., McClaine, L.A., Fuji, S.P. and John A. Hatton, "Thermal Data on Organic Compounds XXV. Some Heat Capacity, Entropy and Free Energy Data for Nine Hydrocarbons of High Molecular Weight," J. Phys. Chem., 71, 3386 (1949).

Pedersen, W.B., A.B. Hansen, E. Larsen, A.B. Nielsen and H.P. Ronningsen, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR," Energy and Fuels, **5**, 908 (1991).

Pedersen, K.S., P. Skovborg and H.P. Ronningsen, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling," Energy and Fuels, **5**, 924 (1991).

Pedersen, K.S., "Prediction of Cloud-Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation," unsolicited paper SPE 27629 available at the Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX 75080 (1993).

Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, " A New Two-Constant Equation of State," Ind. Eng. Chem. Fund. **15**, 59 (1976).

Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler and E.G. Azevedo Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1986), chapter 9.

Riazi, M.R. and T.E. Daubert, "Simplify Property Predictions," Hyd. Proc., March, 115 (1980).

Robinson D.B., D.Y. Peng and S. Y-K. Chung, "The Development of the Peng-Robinson Equation and its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol," *Fluid Phase Equil.*, **24**, 25 (1985).

Snyder, R.G., M.C. Goh, V.J.P. Srivatsavoy, H.L. Strauss and D.L. Dorset, "Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains in Binary n-Alkane Solid Solutions by Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem.* **96** 10008 (1992).

Snyder, R.G., G. Conti, H.L. Strauss and D.L. Dorset, " Thermally-Induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkane Crystals," *J. Phys. Chem.*, **97**, 7342 (1993).

Snyder, R.G., V.J.P. Srivatsavoy, D.A. Cates, H.L. Strauss, J.W. White and D.L. Dorset, "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on Microphase Separation in Unstable Crystalline Mixtures of Binary n-Alkanes", *J. Phys. Chem.*, **98**, 674 (1994).

Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).

Spaght, M.E., S.B. Thomas and G.S. Parks, "Some Heat-Capacity Data on Organic Compounds Obtained with a Radiation Calorimeter," *J. Phys. Chem.*, **36**, 882 (1932).

Twu, C.H., "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids," *Fluid Phase Equil.*, **16**, 137 (1984).

Whitson, C.H., "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions," *Soc. Pet. Eng. J.* Aug., 683 (1983).

Won, K.W., "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equil.*, **30**, 265 (1986).

Won, K.W., "Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equil.*, **53** 377 (1989).

Apéndice: Formulación del Modelo

Considérese un sistema de N_s especies precipitantes y de N componentes. Las ecuaciones de equilibrio de precipitación son:

N ecuaciones de isofugacidad vapor-líquido

$$f_i^V(P, T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) - f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) = 0 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{A1})$$

N_s ecuaciones de isofugacidad líquido-sólido

$$f_i^L(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) - f_{\text{pure } i}^S(P, T) = 0 \quad (i = (N - N_s) + 1, \dots, N) \quad (\text{A2})$$

$N-1$ ecuaciones de balance de materia

a) para los componentes que no precipitan:

$$z_i^F - x_i^L \left[1 - \sum_j^{N_s} S_j / F - \frac{V}{F} \right] - K_i^{vl} x_i^L \frac{V}{F} = 0 \quad (i = 1, \dots, (N - N_s)) \quad (\text{A3})$$

b) para los componentes que precipitan, en donde todas las fases sólidas son puras:

$$z_i^F - x_i^L \left[1 - \sum_j^{N_s} S_j / F - \frac{V}{F} \right] - S_i / F - K_i^{vl} x_i^L \frac{V}{F} = 0 \quad (i = (N - N_s) + 1, \dots, N - 1) \quad (\text{A4})$$

$(N_s > 1)$

en donde $K_i^{vl} = \varphi_i^L(P, T, \underline{x}^L) / \varphi_i^V(P, T, \underline{y})$.

Chapter 3

Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures

C. Lira-Galeana, A. Firoozabdi and J.M. Prausnitz

Abstract:

A thermodynamic framework is developed for calculating wax precipitation in petroleum mixtures over a wide temperature range. The framework uses the experimentally-supported assumption that precipitated wax consists of several solid phases; each solid phase is described as a pure component or pseudocomponent that does not mix with other solid phases. Liquid-phase properties are obtained from an equation of state. Calculated wax-precipitation data are in excellent agreement with experimental results for binary and multicomponent hydrocarbon mixtures, including petroleum.

Introduction

The broad volatility and melting-point range of hydrocarbon components found in petroleum causes formation of vapor, liquid and solid phases in response to changes in pressure, temperature or composition. When the temperature falls, heavy hydrocarbon components in the liquid and vapor may precipitate as wax crystals. In the petroleum industry, wax precipitation is undesirable because it may cause plugging of pipelines and process equipment. Wax precipitation is an old problem (Fagin, 1945; Goldman and Nathan, 1957; Ford et al. 1965) but only recently have attempts been made to develop a thermodynamic description.

Published methods for describing wax precipitation are often in poor agreement with experimental data; they tend to overestimate the amount of wax at temperatures below the cloud-point temperature, which is the temperature where wax first begins to precipitate. Computational tools based on regular-solution theory of mixtures as well as on equations-of-state have been proposed to model wax precipitation (cf. Won, 1986, 1989; Hansen et al. 1988; K.S. Pedersen et al. 1991; Pedersen, 1993; Erickson et al. 1993). All of these methods assume that all the compounds that precipitate from the liquid or vapor form a solid-solution. However, recent spectroscopic and calorimetric studies by Snyder et al. (1992, 1993, 1994) and W.B. Pedersen et al. (1991) suggest that large hydrocarbons are mutually insoluble in the solid state.

To illustrate previous work, Fig. 1 shows the essential thermodynamic equations for a three-phase flash calculation for a waxy crude oil mixture assuming that only one solid phase is present; that phase is assumed to be a solid solution. At fixed temperature and pressure, a liquid phase (l) may coexist in equilibrium with a vapor phase (v) and a solid phase (s). At equilibrium, it is necessary that, for every component i

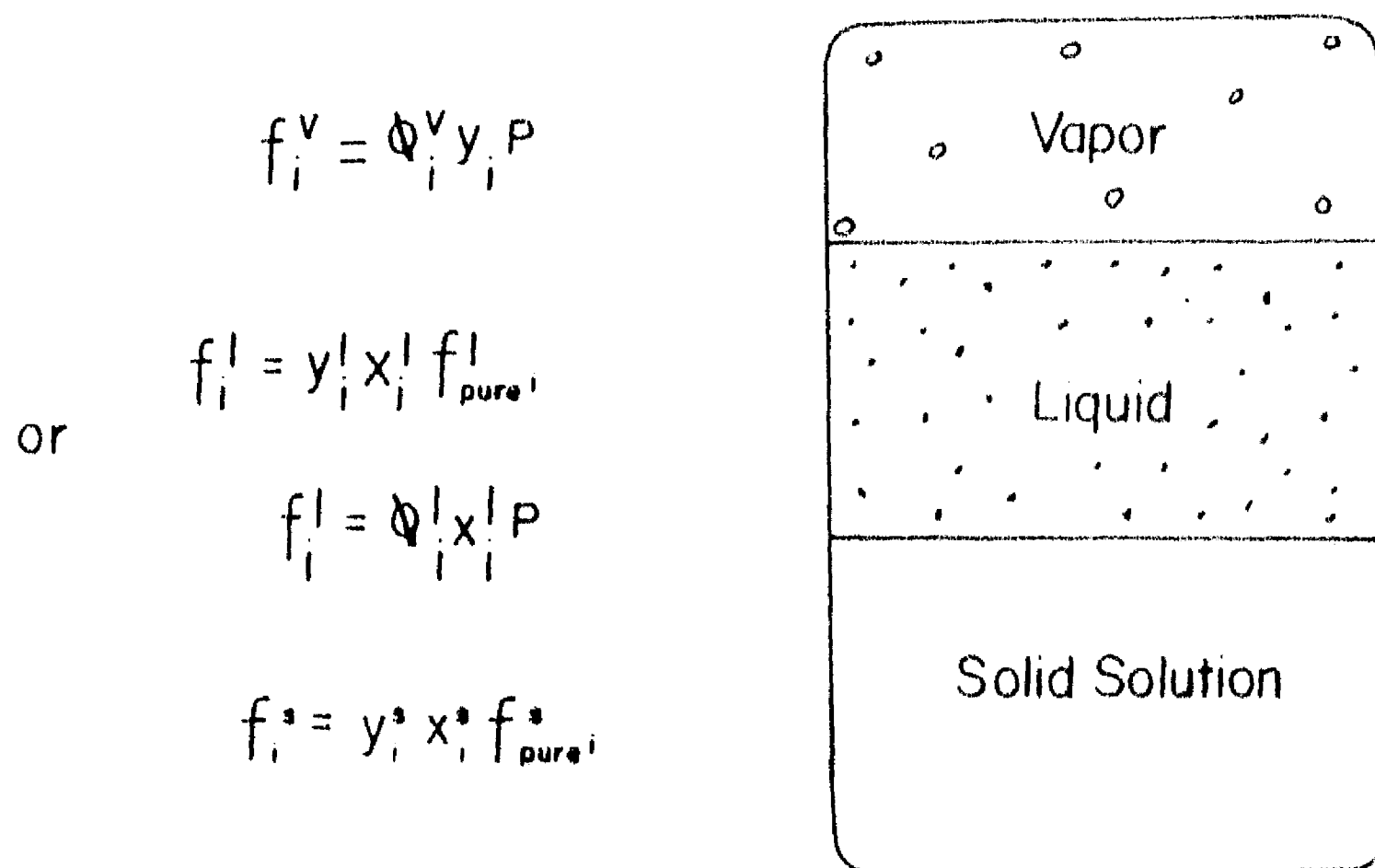


Fig. 1. Typical vapor-liquid-solid-solution model for wax precipitation used by previous authors.

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

where f is the fugacity and N is the number of components. An equation-of-state (EOS) can be used to describe the vapor phase. The liquid phase can either be described by an activity-coefficient model or by an EOS. The solid solution is often described by an activity-coefficient model (Prausnitz et al. 1986).

For vapor-liquid equilibria, it is common practice to use K factors, where $K_i^{vl} = y_i / x_i^l$; y is the mole fraction in the vapor phase and x_i^l is the mole fraction in the liquid phase. It can readily be shown that $K_i^{vl} = \phi_i^l / \phi_i^v$, where ϕ is the fugacity coefficient as found from an EOS.

For solid-liquid equilibria, there is an analogous K -factor: $K_i^{sl} = x_i^l / x_i^s$. It can readily be shown that

$$K_i^{sl} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \left(\frac{f_i^l}{f_i^s} \right)_{\text{pure } i} \quad (2)$$

where γ is the activity coefficient. At any temperature and pressure, the ratio

$\left(\frac{f_i^l}{f_i^s} \right)_{\text{pure } i}$ can be calculated from the melting temperature, the melting

enthalpy and the heat capacities and densities of pure liquid i and pure solid i , as discussed elsewhere (Prausnitz et al. 1986). The effect of pressure is usually negligible, unless the pressure is very high and/or the temperature very low.

As suggested in Figure 1, there is an alternate method for calculating K_i^{sl} . If the fugacity coefficient in the liquid mixture is found from an EOS, while the solid phase is described by an activity coefficient model, then $K_i^{sl} = \phi_i^l P / \gamma_i^s f_{\text{pure } i}^s$, where $f_{\text{pure } i}^s$ and ϕ_i^l are at the temperature and pressure of the mixture.

Won (1986) used two thermodynamic models for describing the properties of the liquid phase. He used an EOS for computing ϕ_i^l for vapor-liquid equilibria and a modified regular-solution model to estimate the nonidealities of the liquid and solid solutions, γ_i^l and γ_i^s respectively for calculating liquid-solid equilibria. He neglected the effect of the heat-capacity difference of the solid and liquid, ΔC_p , on the ratio

$$\left(\frac{f_i^l}{f_i^s} \right)_{\text{pure } i}$$

In 1989, Won used his method to calculate the solubilities of $n\text{-C}_{28}$ and $n\text{-C}_{36}$ solids in $n\text{-C}_5$ and $n\text{-C}_{12}$ at atmospheric pressure. He modified his earlier model by: 1) incorporating an extended regular-solution expression for activity-coefficients in the liquid phase, 2) assuming a pure solid phase for the heavier hydrocarbon component, and 3) including the heat-capacity effect on the ratio

$$\left(\frac{f_i^l}{f_i^s} \right)_{\text{pure } i}. \text{ The heat-capacity contribution improved prediction of the}$$

solubilities of the heavier n -alkanes in the liquid phase.

In 1988, Hansen et al. observed that Won's model (1986) was not satisfactory for calculation of the cloud-point temperature of 17 oil mixtures. They reasoned that since Won's model gives activity coefficients close to unity for the wax-forming components, the K_i^{sl} -factor of Eq. 2 essentially depends only on the ratio of $f_{\text{pure } i}^l$ to $f_{\text{pure } i}^s$. These authors proposed to use the polymer-solution theory of Flory (1953) for describing nonidealities in the liquid phase, and assumed $\gamma_i^l = 1$. Three adjustable parameters in the proposed model were estimated from measured cloud-point data. Using parameters from these data, agreement between calculated and experimental cloud points was good.

Extensive data on cloud-point temperature and amount of wax deposition became available in 1991. K.S. Pedersen et al. (1991) evaluated the performance of Won's (1986) and Hansen et al. (1988) procedures with the data; these models

significantly overestimate the amount of wax deposition. To obtain an improved representation, K.S. Pedersen et al. (1991) proposed to modify Won's model by: 1) using solubility parameters δ_i^l and δ_i^s with one adjustable-parameter for each of the solid and liquid phases; 2) incorporating the paraffinic/naphthenic/aromatic (PNA) split for each pseudocomponent of the C_{7+} -fraction, and 3) modifying the melting-enthalpies of the P-, N- and A-pseudocomponents by means of one adjustable parameter, and 4) incorporate the effect of the heat-capacity difference, ΔC_{p_i} on the computation of $\left(f_i^l / f_i^s \right)_{\text{pure } i}$ with two-adjustable parameters. The five regression parameters were obtained by matching data and model results. This procedure revealed that; 1) the solid solution is highly nonideal, and 2) the heat capacities strongly influence the solid deposition. While this model provided an improved representation of wax precipitation over previous procedures, it requires abundant experimental data for determining various model parameters.

To overcome the overestimation of wax deposition by available models, Pedersen (1993) recently suggested to assign high fugacity coefficients to selected components (pseudocomponents) of the crude oil. Based on an empirical relationship with constants estimated from experimental deposition data, Pedersen proposed that only a portion of the heptanes-plus fraction of an oil may coexist in solid-liquid equilibrium. Pedersen used the SRK-EOS (Soave, 1972) to describe gas and liquid phases and assumed the wax to be an ideal solid solution. **Fig. 2** illustrates the performance of Pedersen's latest model for two oil mixtures (the compositions to be provided later).

In this work, we present a thermodynamic method for wax precipitation with the assumption that wax deposition is a multisolid-phase process. Each solid phase is a pure-component (or pseudocomponent); its existence or non existence is determined by phase-stability considerations. An EOS is used to describe

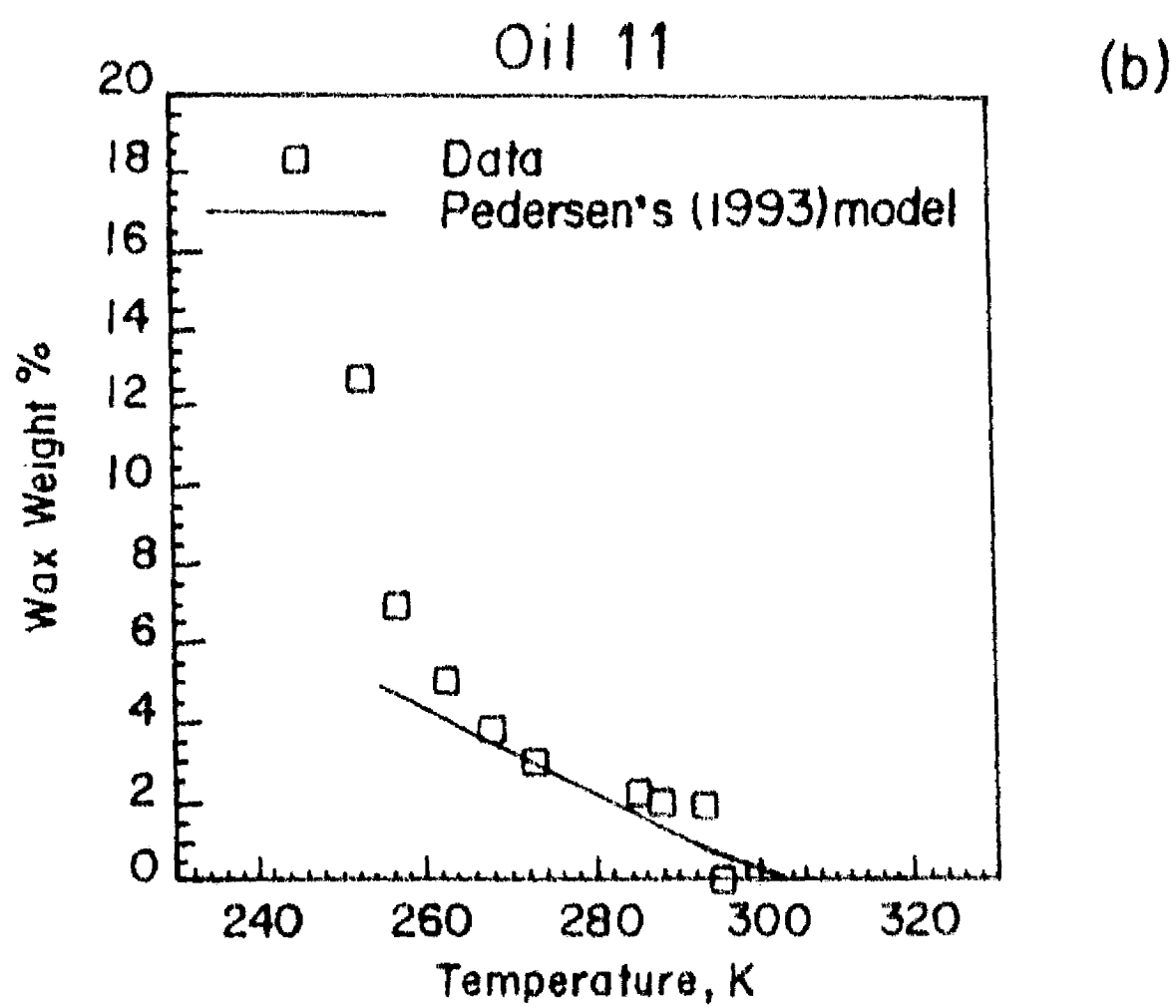
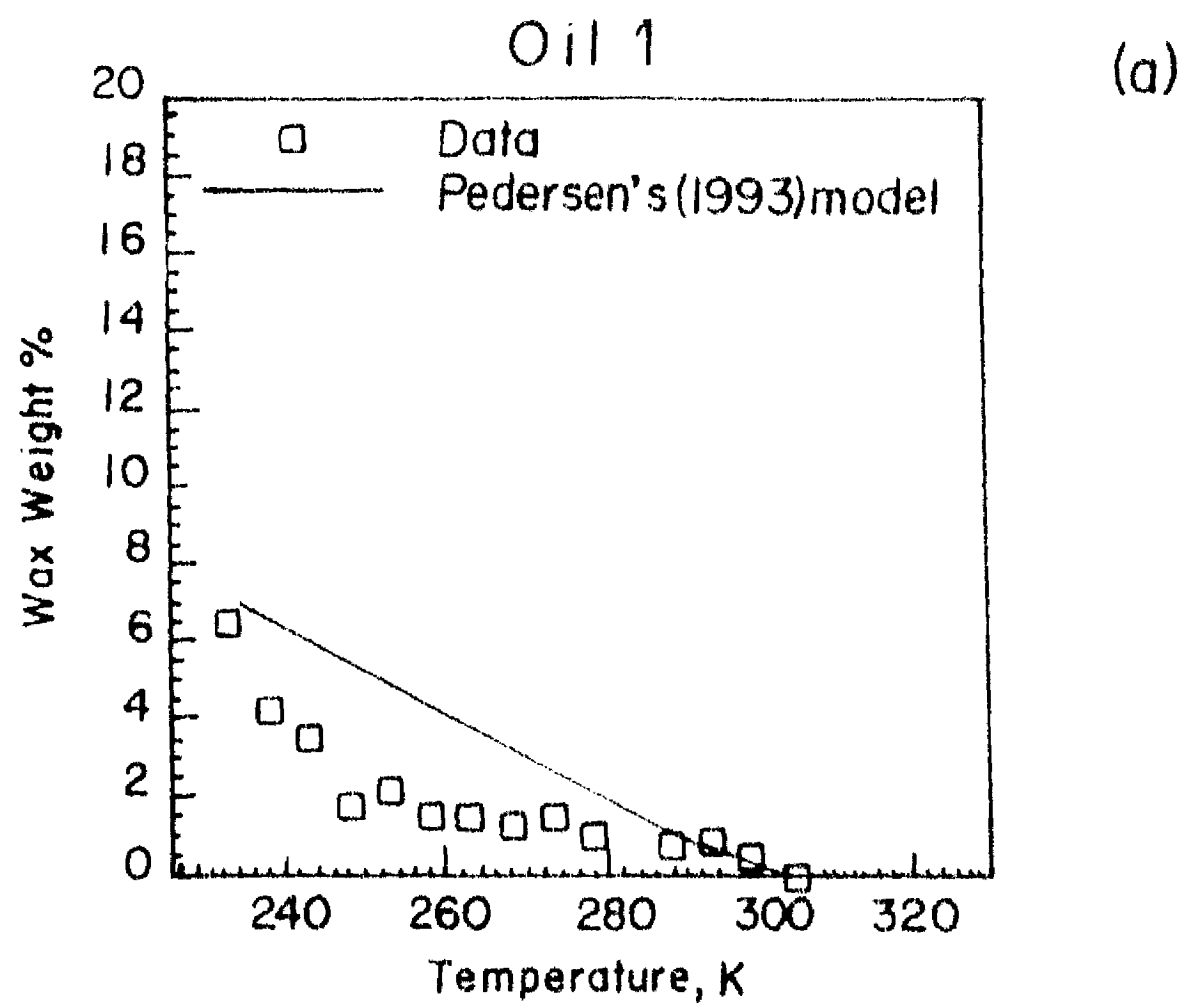


Fig. 2. Comparison of measured and calculated wax-precipitation results for two petroleum mixtures at 1 bar.

properties of the gas and of the liquid. Calculated results are compared with experimental deposition data for binary model systems and for petroleum mixtures.

Multisolid-Phase Model

Recent reports in the literature describe the physics of solidification of crude-oil constituents below the cloud-point temperature. Solid-phase transitions and spontaneous demixing are parts of the wax-precipitation process. Differential-scanning-calorimetry studies by W.B. Pedersen et al. (1991) on a number of North-Sea crude oils show phase transitions below the cloud-point temperature of various petroleum mixtures. Similarly, recent spectroscopic studies of Snyder et al. (1992, 1993, 1994) on the kinetics of microphase demixing of binary hydrocarbon mixtures show that the phase behavior below the cloud-point temperature of these systems follows an initial (unstable) solid-solution state where the components are temporarily miscible in all proportions. However, after a characteristic time, spontaneous demixing of the solid solution leads to the final stable state. Snyder et al. found that the final stable phases consist predominantly of pure components.

These experimental studies suggest that wax precipitation in multicomponent oil systems produces a solid mass that contains mutually immiscible precipitating species. Therefore, the solid-solution model implied in **Fig. 1**, may not be valid for petroleum mixtures. A more realistic thermodynamic procedure for calculating wax precipitation should be based on the following: a) the precipitated species from the crude oil consist essentially of pure-(pseudo) components that do not mix with other solid phases after precipitation, b) the number and identity of (pseudo) components which precipitate as pure solids are determined through phase-stability analysis.

Fig. 3 shows a schematic separation vessel for a petroleum mixture that flashes into a vapor, a liquid and several immiscible solid phases of pure components. The multisolid-phase model shown in **Fig. 3**, is best illustrated by a plot of wax

precipitated vs. temperature, shown in Fig. 4. Below the cloud-point temperature, the precipitation of wax constitutes a consecutive deposition process that precipitates several pure solids, each completely immiscible with the others in the solid state. At a given temperature, the total amount of precipitated wax is the sum of the contributions of all solid phases that exist in equilibrium with the liquid at that temperature.

From stability considerations, it follows that (pseudo) component i may exist as a pure solid if

$$f_i(P, T, \underline{z}) - f_{\text{pure } i}^S(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

where $f_i(P, T, \underline{z})$ is the fugacity of component i with feed composition \underline{z} . The above stability criterion is easily derived from Eq. 5 of Michelsen (1982). The mixture components that fulfill the above expression will precipitate, while those which do not, will only be present in the liquid and vapor states. The Peng-Robinson EOS (PR-EOS), (Peng and Robinson, 1976) in the form described by Robinson et al. (1985) is used for calculating fugacities for components in the fluid phases.

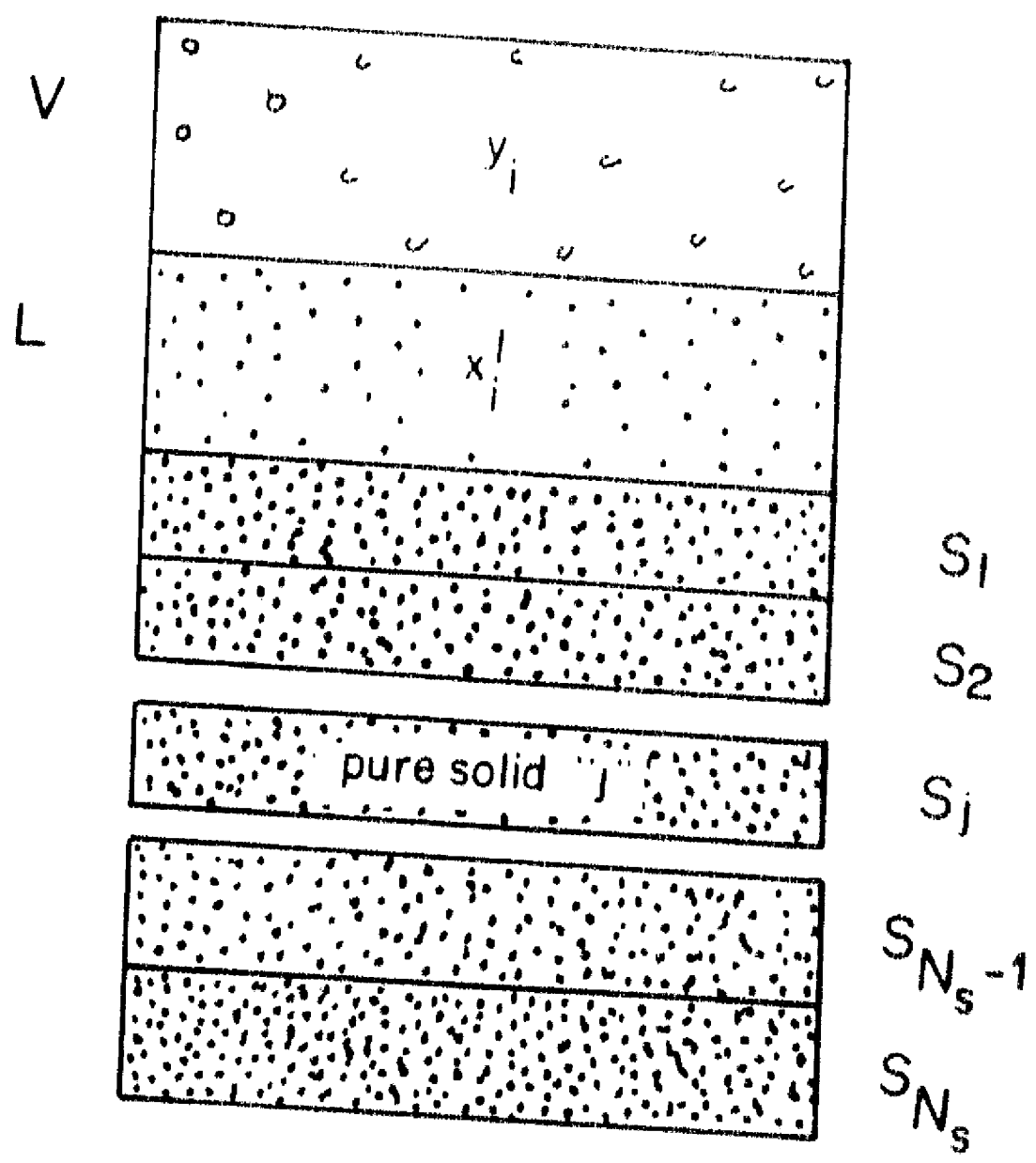


Fig. 3. Proposed multisolid-phase model for wax precipitation.

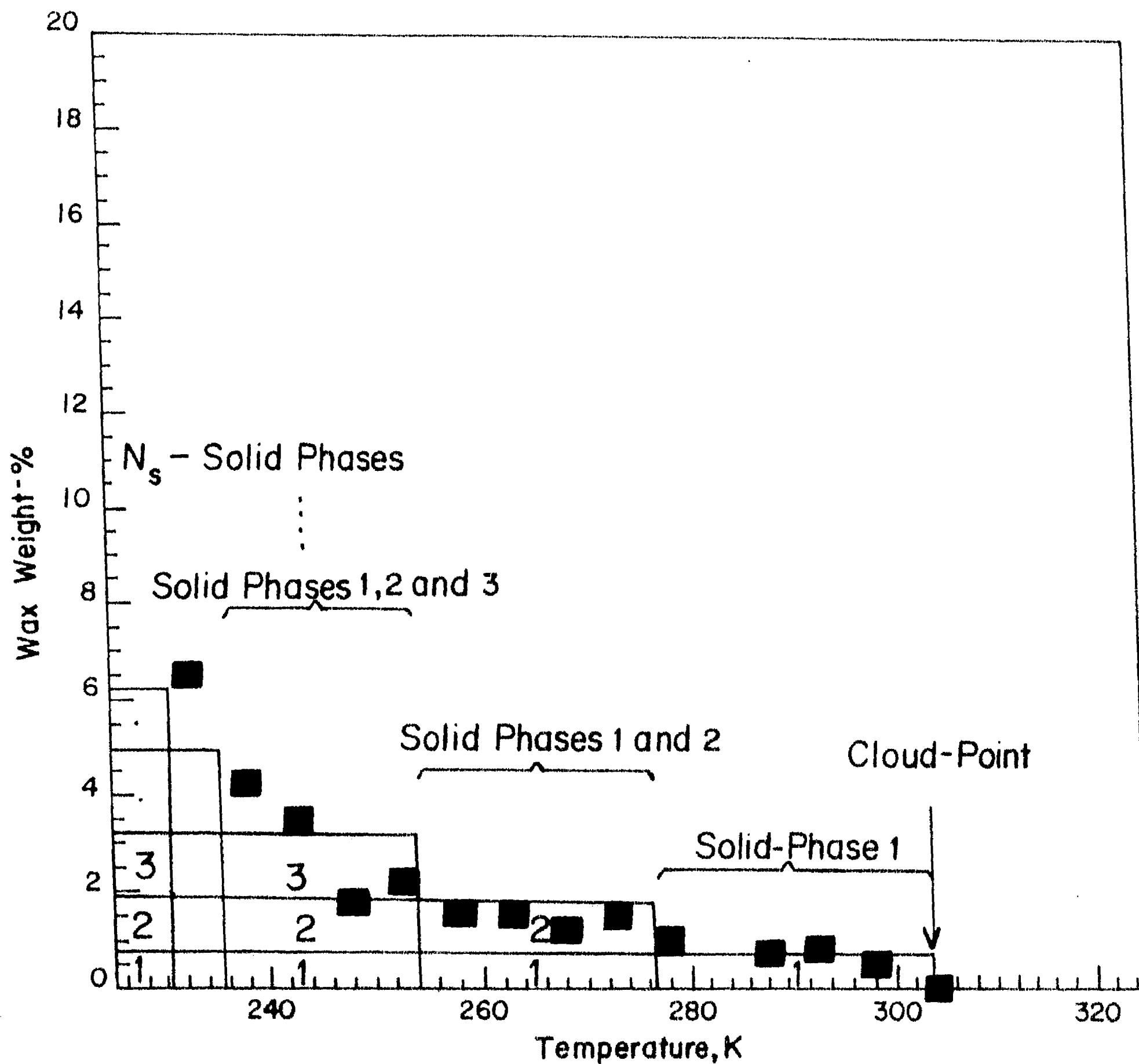


Fig. 4. Multisolid-phase precipitation concept for a petroleum mixture below its cloud-point temperature.

EOS-Modeling

At fixed temperature and pressure, for every component i , the multisolid-phase model must satisfy;

$$f_i^v = f_i^l = f_{pure\ i}^s \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (4)$$

$$f_i^v = f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N - N_s) \quad (5)$$

where N_s is the number of solid phases determined from Eq. 3. Coupling material balance with Eqs. 4 and 5, there will be a set of $N_s + 2N - 1$ simultaneous equations with $N_s + 2N - 1$ unknowns (see Appendix). If no vapor phase is present, the model reduces to $N_s + N - 1$ variables. This multiphase-flash problem can be solved by Newton's method.

As required for Eqs. 4 and 5, the fugacities in the vapor and liquid phases are evaluated through the EOS. The solid-phase fugacities of the pure components,

$f_{pure\ i}^s$ can be evaluated from the ratio $\left(\frac{f_i^s}{f_i^l}\right)_{pure\ i}$. Neglecting the effect of

pressure, this ratio is obtained from pure-component data for component i as shown elsewhere (Prausnitz et al. 1986):

$$\ln\left(\frac{f_i^s}{f_i^l}\right)_{pure\ i} = -\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C p_i}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT \quad (6)$$

where superscript f refers to fusion. The liquid-phase fugacity is obtained from

$f_{pure\ i}^l = \phi_{pure\ i}^l(P, T) P$, where the fugacity coefficient, $\phi_{pure\ i}^l$ is obtained from the EOS.

In Eq. 6, T_i^f , is the fusion (melting) temperature; Δh_i^f is the enthalpy of fusion and

$\Delta C p_i = C p_i^l - C p_i^g$, where $C p_i$ is the heat capacity of pure i at constant pressure. For hydrocarbons and petroleum mixtures, a simple cubic-EOS such as PR-EOS describes the liquid and gas phases well (away from the gas-liquid critical region, cf. Firoozabadi, 1988).

The flash calculation proceeds as follows: a) Characterize the plus-fraction of a given petroleum mixture using, say 7 to 12 pseudocomponents. Assign critical properties and acentric factors to all the pseudocomponents using available correlations. In this work, we used the correlations proposed by Cavett (1964) but other similar methods (Twu, 1984; Riazi and Daubert 1980) may be used.

b) For hydrocarbon pairs, use the component critical volumes, v_{ci} , to compute the values of binary interaction parameters for the EOS, k_{ij}^{EOS} , from the correlation of Chueh and Prausnitz (1967):

$$k_{ij}^{EOS} = 1 - \frac{\left[\begin{array}{cc} 1/6 & 1/6 \\ 2v_{ci} & v_{cj} \\ c_i & c_j \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{cc} 1/3 & 1/3 \\ v_{ci} & +v_{cj} \\ c_i & c_j \end{array} \right]} \quad (7)$$

Eq. 7 is used to find the cross-parameter a_{ij} in the EOS:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \left[1 - k_{ij}^{EOS} \right].$$

The critical volumes in Eq. 7 are estimated from the

expression $v_{ci} = \frac{RT_c}{PP_c} (0.290 - 0.085\omega_i)$, where ω_i is the component acentric factor, as

estimated from the Edmister formula (Edmister, 1958).

c) Perform stability analysis (Eq. 3) for the feed at system temperature and pressure. Stability analysis gives the number and identities of the precipitating pure components (pseudocomponents) that form solid phases.

d) Solve the system of equations described in the Appendix. For liquid-multisolid equilibria, the unknowns are N_i solid-to-feed molar fractions, S_i / F and $(N-1)$ compositions in the liquid phase, x_i^l . For vapor-liquid-multisolid systems, the unknowns are $2(N-1)$ compositions for the vapor and liquid phases, y_i, x_i^l , respectively, N_i solid-to-feed molar phase fractions, (S_i / F) , and the fraction of feed that exist as vapor, (V / F) .

Correlations for Calculating Fugacities of Pure Solids

As shown by Eq. 6, the fugacity of solid-component i depends upon the melting properties of component i : the melting-point temperature, T_i^f , the melting-point enthalpy, Δh_i^f and the heat-capacity difference, $\Delta C_{p,i}$. In previous work, these quantities have been evaluated using different procedures. Unless stated otherwise in this work, the melting-point properties of the components were evaluated as follows:

Melting-Point Temperature, T_i^f : Won (1986) has given a correlation for the melting points of pure n -alkanes:

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617I_i - 20172/I_i \quad (8)$$

where T is in degrees kelvin and I_i is molecular weight in grams per mole. To replace Eq. 8, we used experimental melting-point data of normal paraffinic (C₆-C₃₀), naphthenic (C₆-C₃₀ alkylcycloalkanes) and aromatic (C₆-C₃₀ alkylbenzenes) hydrocarbons (Research Project 44, API 1964) to derive the following correlation (temperature in K)

$$T_i^f = 333.46 - 419.01 \exp(-0.008546 I_i) \quad (9)$$

Eq. 9 was obtained in a simple way: as the molecular weight increases, the calculated melting points of petroleum fractions gradually lose the paraffinic contribution. The asymptotic temperature relation of Eq. 9 corresponds to the average melting-temperature of heavy naphthenic and aromatic hydrocarbons with carbon numbers above 30. Fig. 5 shows Eq. 9 along with experimental data.

Melting-Point Enthalpy, Δh_i^f . Won (1986) developed a correlation for calculating the melting-point enthalpies of paraffinic hydrocarbons using the molecular-weight of the paraffin as a characterization variable. The correlation has the form,

$$\Delta h_i^f = 0.1426 I_i T_i^f \quad (10)$$

The constant (0.1426), represents the average slope when the melting-entropy, $\left(\Delta h_i^f / T_i^f \right)$ is plotted against the molecular weight of paraffinic hydrocarbons.

K.S. Pedersen et al. (1991) argued that the melting enthalpies of different hydrocarbon species found in a petroleum fluid have a broad range of values for the same molecular weight, and therefore Eq. 11 overestimates the wax amount below the cloud-point temperature. These authors conclude that Eq. 10 should not be applied to petroleum mixtures.

Fig. 6 shows experimental data (Research Project 44, API, 1964) for the melting-entropy of various P-, N- and A- hydrocarbons as a function of molecular weight. The melting entropies of n-paraffins are indeed higher than those of N- and A- hydrocarbons with the same molecular weight. However, when the slope of the entropy-of-fusion -vs.- molecular-weight line for normal paraffins given by Eq. 10 is decreased by a factor between 2 and 3, the resulting melting entropies tend to deviate from the purely paraffinic-behavior to a more "multiensemble" hydrocarbon environment, which may correspond more closely to the wax precipitation context. Since the presence of paraffinic components decreases as the carbon-number

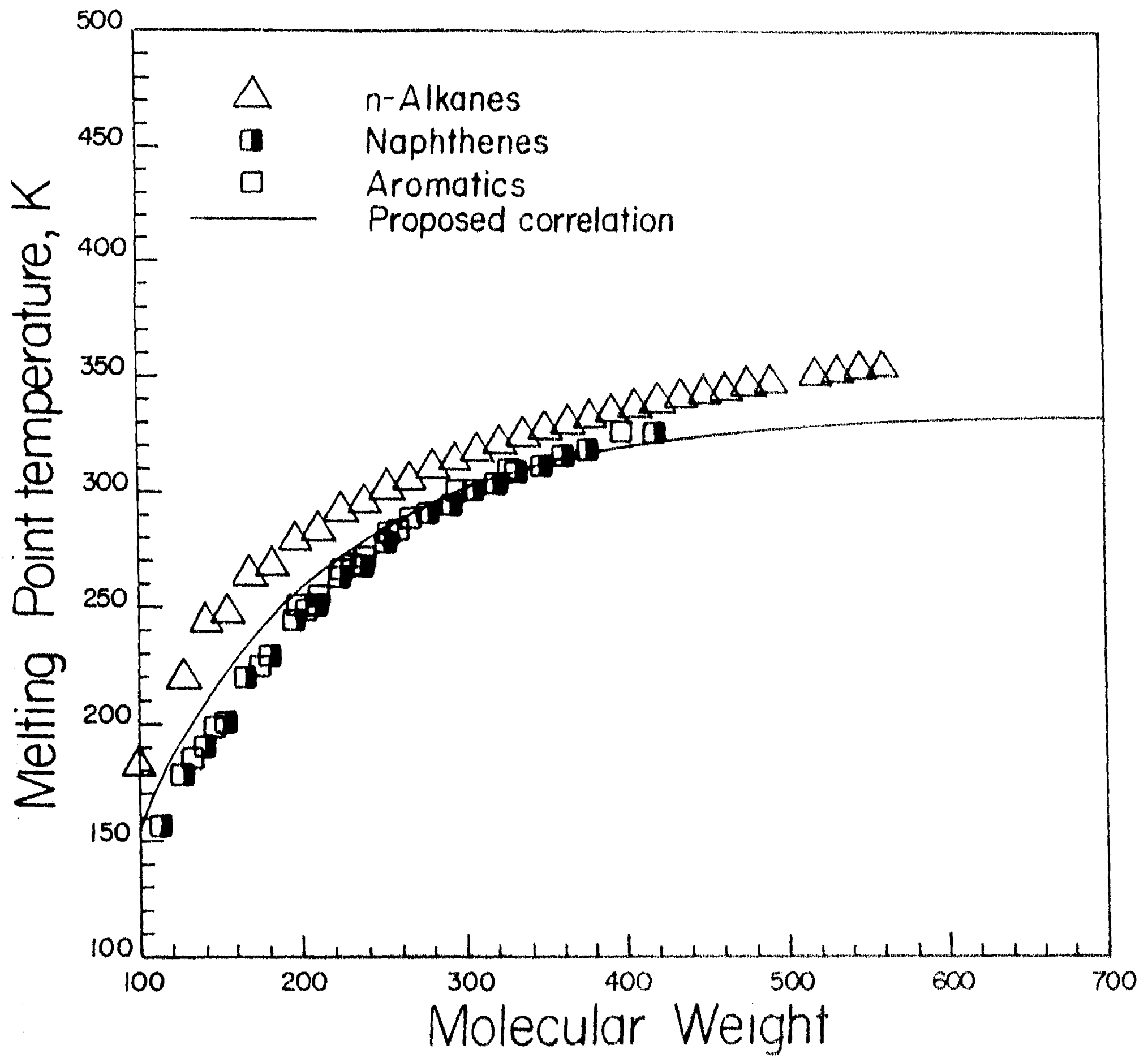


Fig. 5. Melting-point temperatures of hydrocarbons.

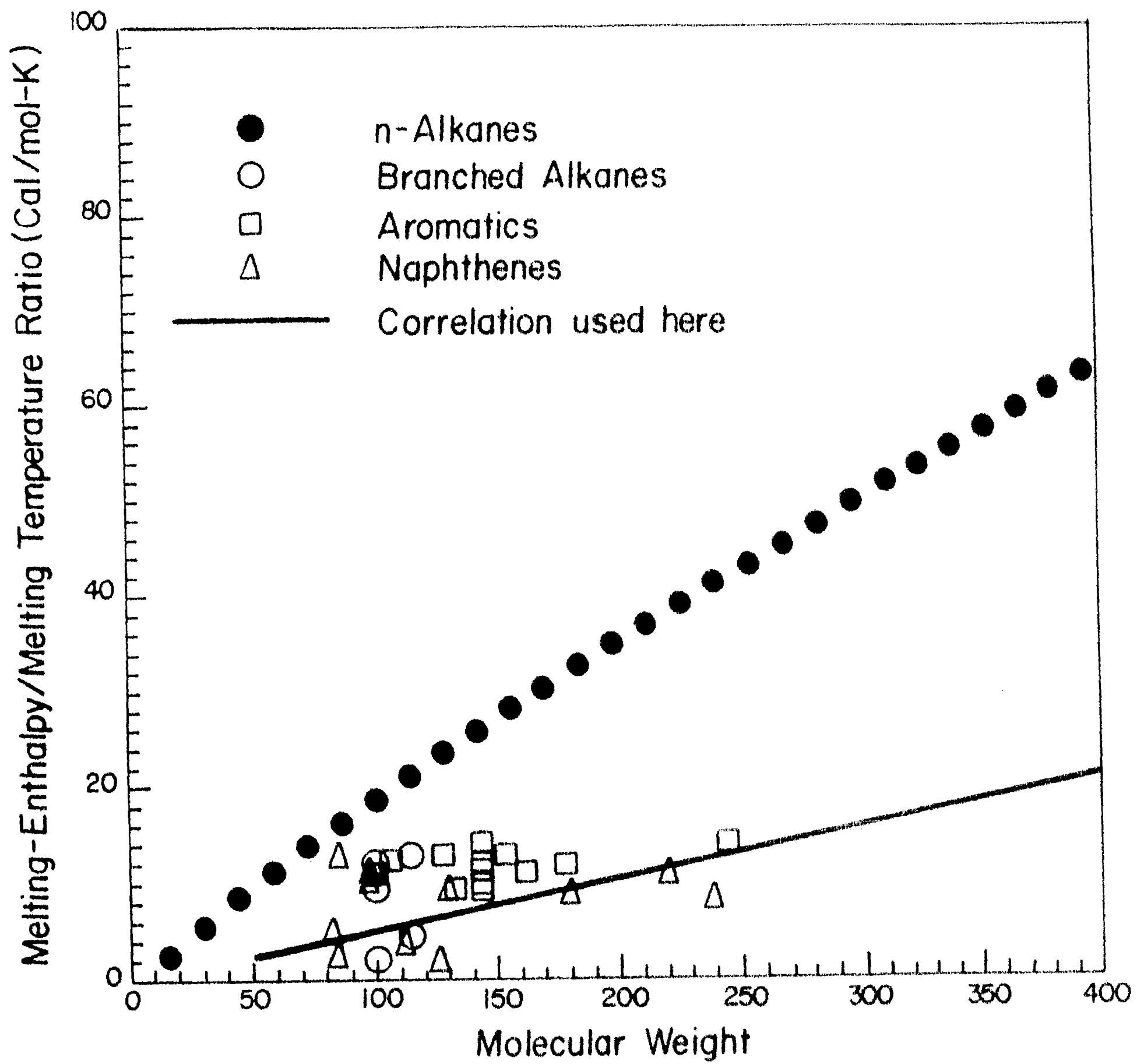


Fig. 6. Melting entropies of hydrocarbons.

increases, smaller melting enthalpies than those proposed by Eq. 10 may be more representative for wax precipitation. A similar reduction process of the melting enthalpies of hydrocarbons was used by K.S. Pedersen et al. (1991) and by Erickson et al. (1993). We suggest the following expression for the melting enthalpy,

$$\Delta h_i^f = 0.05276 I_i T_i^f \quad (11)$$

where Δh_i^f is in calories/mole.

Heat-Capacity of Fusion ΔC_{p_i} Toward including the heat-capacity data, K.S. Pedersen et al. (1991) analyzed the trend of the experimental heat-capacity data with molecular weight for various *n*-alkanes and found that the data could be represented by the expression

$$\Delta C_{p_i} = \alpha I_i + \beta I_i T \quad (12)$$

where ΔC_{p_i} is in calories/mole-K. Correlation coefficients α (0.3033 cal/g-K) and β (-4.635×10^{-4} cal/g-K²) were determined by K.S. Pedersen et al. by tuning their model with experimental precipitation data for 17 North-Sea crude oils.

Here, we correlate heat-capacity data of heavy *n*-alkanes (Finke et al. 1954; Spaght et al. 1932) with molecular weight and temperature using the function given by Eq. 12. For the liquid phase below the melting point temperature, the heat capacity is assigned the value at the melting point. For the solid phase above the melting point temperature, the heat capacity at the melting point is assigned. By using this procedure, we found that the values of the correlation coefficients, α and β in Eq. 12 are close to those found by K.S. Pedersen et al. (1991). We thus use their correlation coefficients. We also assume that hydrocarbon species other

than *n*-alkanes follow Eq. 12 with the same coefficients. In order to test the validity of this assumption, thermal data of selected high-molecular weight hydrocarbons other than *n*-alkanes (Parks et al., 1934; Fischl et al., 1945) were compared with predictions from Eq. 12. The predicted heat-capacity differences were 10 to 20 percent higher than the heat capacity data of heavy naphthenic and aromatic hydrocarbons. Therefore, the heat-capacity correlation given by Eq. 12 appears to provide a reasonable estimate for the thermal effects on the fugacity of solid-forming components in petroleum mixtures.

Results

Binary Systems

Madsen and Boistelle (1976, 1979) measured binary solid solubilities of six *n*-alkane mixtures (*n*C₃₂ in *n*C₅ and *n*C₇; *n*C₂₈ in *n*C₇ and *n*C₁₂, and *n*C₃₆ in *n*C₅ and *n*C₆). For normal paraffins, we used the *n*-alkane-based correlations for estimating the melting-point temperature and melting-point enthalpy given by Won (Eqs. 8 and 10). Figs. 7 and 8 show calculated and experimental results. Fig. 7 shows that the calculated solubilities are predicted very well for all systems. The effect of the heat-capacity data on calculated results is illustrated in Fig. 8 for systems *n*C₂₈-*n*C₇ and *n*C₃₂-*n*C₅. Including the ΔC_p -term provides a significant improvement. A similar effect was observed for other binary systems. The results shown in Figs. 7 and 8 are predicted without any parameter adjustment.

Crude-Oil Systems

Table 1 shows compositions, component molecular weights and plus-fraction specific gravities of eight petroleum mixtures. W.B. Pedersen et al. (1991) have provided extensive data on wax formation behavior of these crude oils. The mixture numbers are the same as those used by these authors.

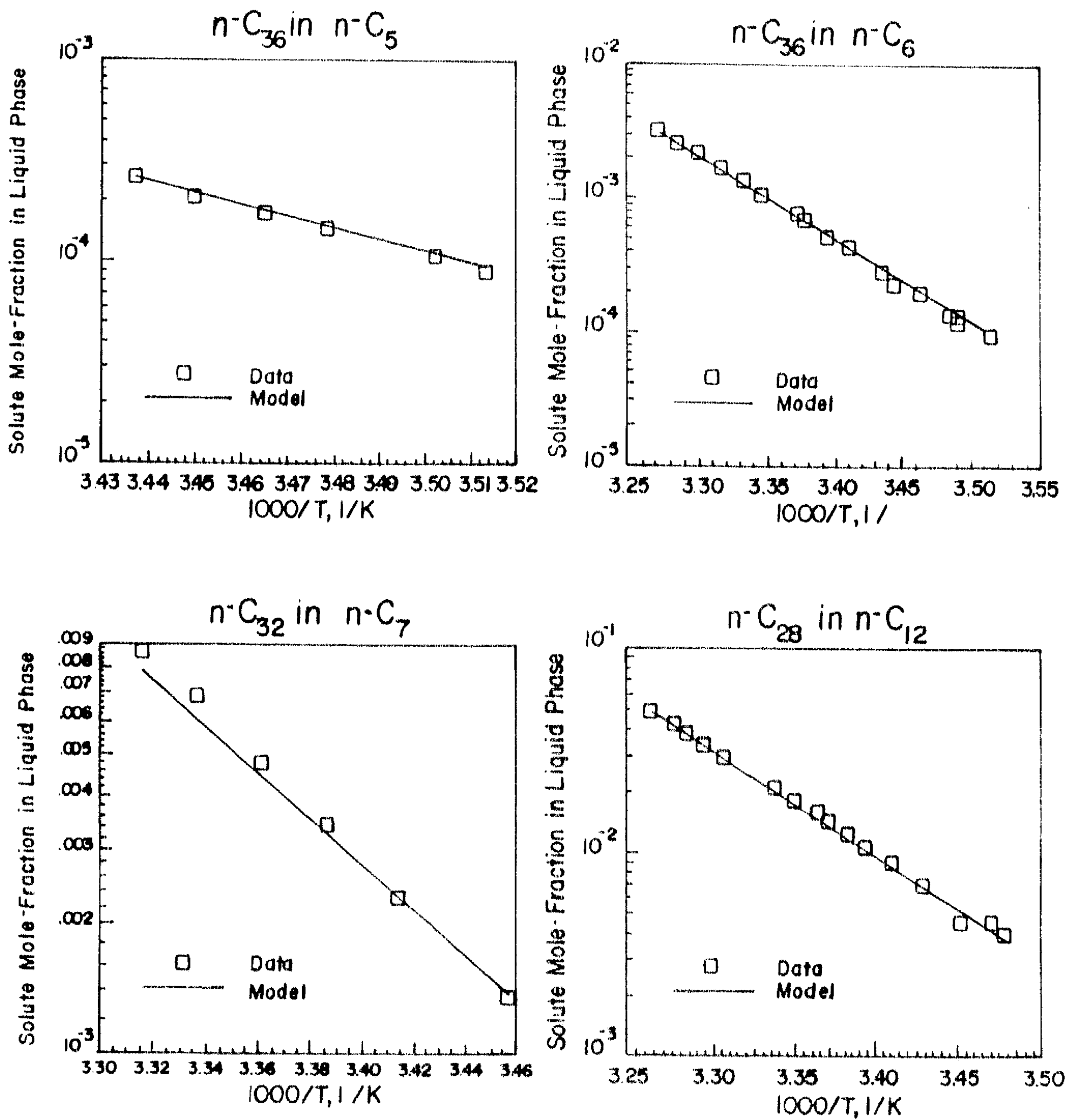


Fig. 7 Measured and predicted solid solubilities for four binary alkane mixtures at 1 bar.

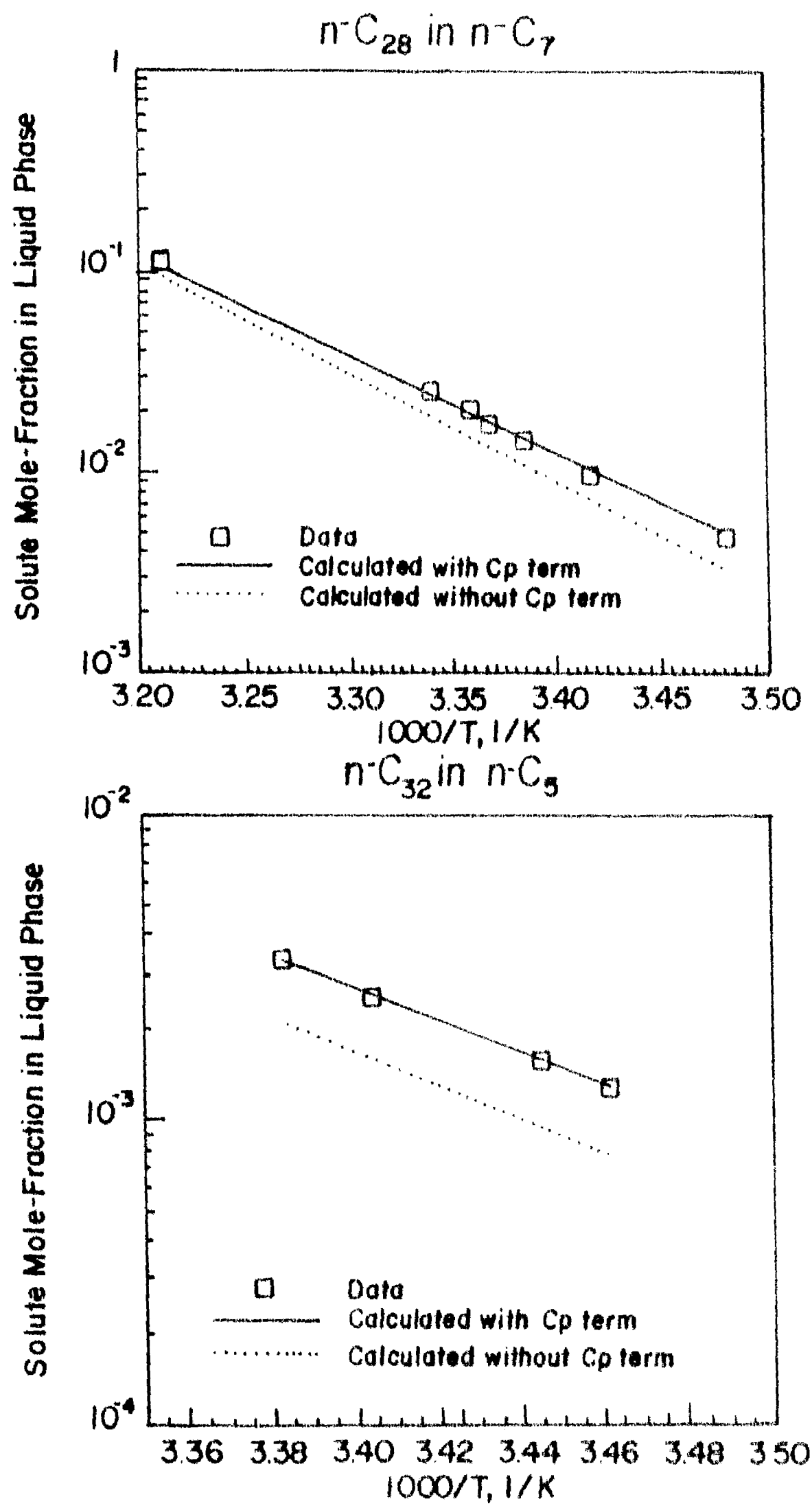


Fig. 8. Effect of heat-capacity difference ΔC_p on calculated solid solubilities for two alkane mixtures at 1 bar.

Oil No.	1		2		5		8		10		11		12		15	
Comp.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.	Mol %	Mol. Wt.
C ₁	1.139				0.056				0.016						0.021	
C ₂	0.507		0.009		0.368		0.113		0.145		0.100		0.173		0.254	
C ₃	0.481		0.476		1.171		1.224		1.392		0.118		1.605		1.236	
i-C ₄	0.563		0.585		0.466		0.645		1.180		0.106		1.148		0.588	
C ₄	0.634		1.572		1.486		2.832		3.088		0.099		3.596		2.512	
i-C ₅	1.113		1.705		0.961		1.959		2.980		0.162		3.086		1.955	
C ₅	0.515		1.985		1.396		3.335		3.802		0.038		4.171		3.485	
C ₆	2.003		1.491		2.251		5.633		7.207		0.458		7.841		6.842	
C ₇	5.478	90.9	9.110	92.3	6.536	88.8	9.933	92.8	11.333	94.1	2.194	90.8	11.11	94.1	12.85	92.2
C ₈	8.756	105.0	10.84	105.9	8.607	101.0	10.75	106.3	12.465	107.0	2.847	106.5	13.43	105.4	13.98	105.4
C ₉	7.222	117.7	7.413	120.0	4.882	116.0	7.179	120.0	7.784	122.0	1.932	122.3	9.419	119.0	9.190	119.0
C ₁₀	5.414	132.0	6.394	133.0	2.830	133.0	6.561	134.0	5.314	136.0	5.750	135.0	5.583	135.0	6.435	134.0
C ₁₁	5.323	148.0	5.649	148.0	3.019	143.0	5.494	148.0	5.033	147.0	4.874	149.0	4.890	148.0	5.118	148.0
C ₁₂	4.571	159.0	5.270	163.0	3.119	154.0	4.547	161.0	3.989	161.0	5.660	162.0	3.864	162.0	4.111	161.0
C ₁₃	5.289	172.0	4.541	177.0	3.687	167.0	4.837	175.0	3.869	175.0	6.607	176.0	4.298	175.0	4.231	175.0
C ₁₄	4.720	185.0	4.921	190.0	3.687	181.0	3.700	189.0	3.627	189.0	6.149	189.0	3.272	188.0	3.682	188.0
C ₁₅	4.445	197.0	3.903	204.0	3.637	195.0	3.520	203.0	3.165	203.0	5.551	202.0	2.274	203.0	3.044	202.0
C ₁₆	3.559	209.0	2.894	217.0	3.079	207.0	2.922	216.0	2.311	214.0	5.321	213.0	2.791	216.0	2.255	214.0
C ₁₇	3.642	227.0	3.420	235.0	3.657	225.0	3.072	233.0	2.472	230.0	5.022	230.0	2.311	232.0	2.405	230.0
C ₁₈	3.104	243.0	2.399	248.0	3.289	242.0	2.214	248.0	2.815	244.0	4.016	244.0	1.960	246.0	2.006	245.0
C ₁₉	2.717	254.0	2.737	260.0	3.109	253.0	2.493	260.0	2.110	258.0	4.176	256.0	1.821	256.0	1.766	257.0
C ₂₀	2.597	262.0	0.909	269.0	38.4+	423.0	17.0+	544.0	14.4+	418.0	38.8+	473.0	11.3+	388.0	12.0+	399.0
C ₂₁	1.936	281.0	2.207	283.0												
C ₂₂	2.039	293.0	1.463	298.0												
C ₂₃	1.661	307.0	1.226	310.0												
C ₂₄	1.616	320.0	0.933	322.0												
C ₂₅	1.421	333.0	1.327	332.0												
C ₂₆	1.233	346.0	1.074	351.0												
C ₂₇	1.426	361.0	0.852	371.0												
C ₂₈	1.343	374.0	0.900	382.0												
C ₂₉	1.300	381.0	0.662	394.0												
C ₃₀₊	13.23	624.0	8.177	612.0												
Sp.Gr. ₊	0.953		0.935		0.893		0.934		0.880		0.963		0.872		0.887	

C₂₀ or C₂₀₊

Table 1. Composition and Properties of Oil Mixtures.

The types of crude oils shown in Table 1 cover a variety of oil mixtures. Mixtures 10, 12 and 15 originate from light petroleum systems of the gas-condensate type. Mixtures 8 and 11 originate from heavy oils. For calculation purposes, the plus-fractions in all mixtures require a systematic characterization procedure. For each oil, we used the experimental molecular weight, mole fraction and specific-gravity data of the plus-fraction to generate a number of pseudocomponents that preserve the measured characterization properties of the heavy fraction. In the characterization procedure, it is desirable to establish a pseudocomponent slate with components whose molecular weights exceed 1000 (Kokal et al. 1993). The two-parameter gamma distribution function (Johnson and Kotz 1970; Whitson, 1983) was used for generating the molar distributions for the plus fractions of each of the 8 petroleum mixtures of Table 1. Fig. 9 shows the shape of the estimated molar distributions for all fluids. Table 2 shows the distribution-function parameters for each fraction.

Figs. 10 and 11 show results using our multisolid-phase model. These figures indicate that the multisolid-phase assumption appears to represent the solid-formation process in real petroleum mixtures. For all mixtures, the predicted trend for the solid amount with temperature is in good agreement with experiment. At a given temperature, the wax weight percent that precipitates from crude oil is calculated for one mol of feed from the relation

$$\text{Wax weight \%} = \frac{\text{Total precipitated mass}}{\text{Mass of feed oil}} \times 100 = \frac{\sum_j^{N_s} I_j \left(\frac{S_j}{F} \right)}{\sum_i^N z_i I_i} \times 100$$

Predictions for Oils 10, 12 and 15, which originate from gas-condensate mixtures, are as good as those for Oils 8 and 11, which originate from heavy petroleum systems.

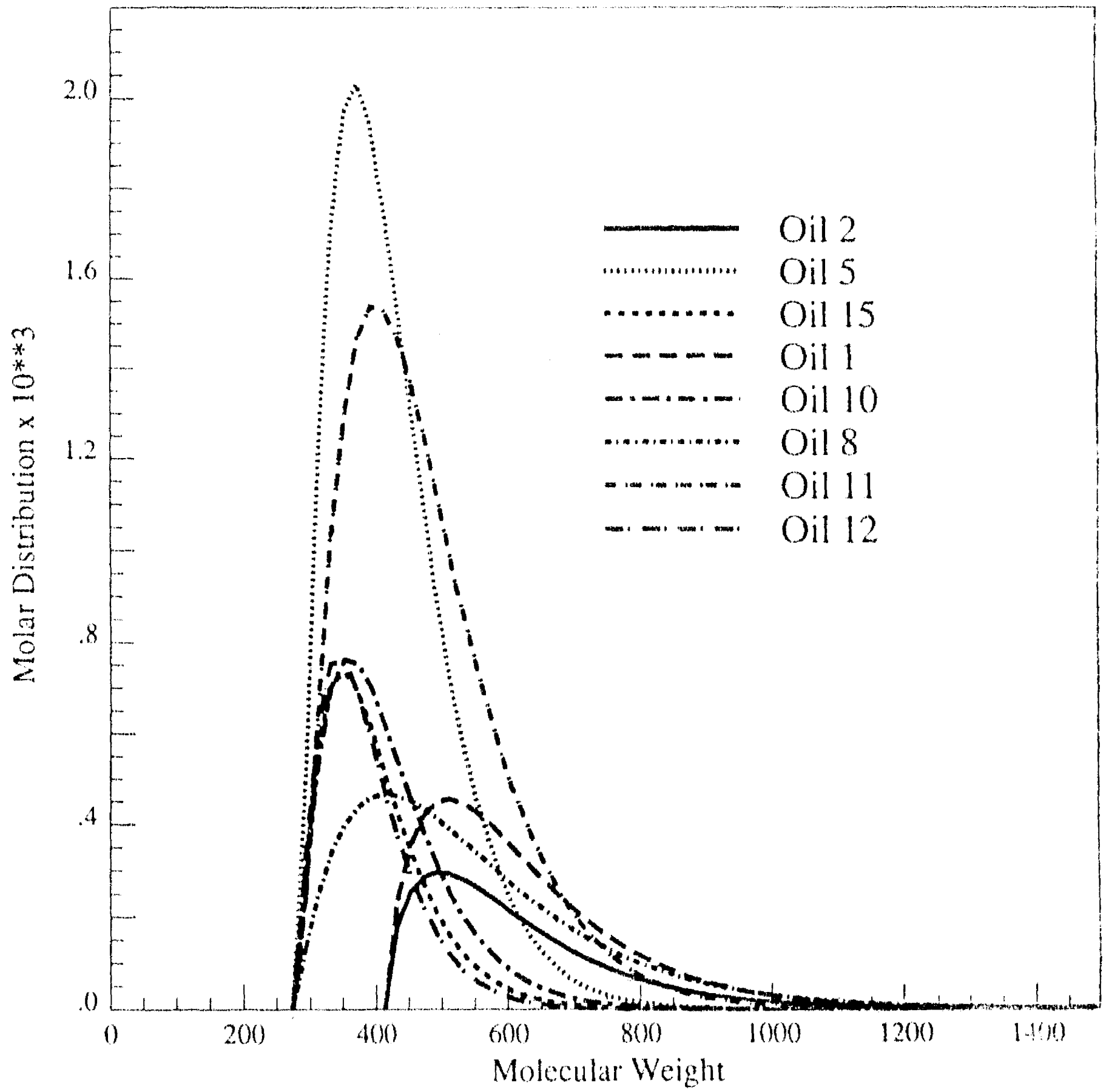


Fig. 9 Estimated Molar Distributions for Plus Fractions of Oil Mixtures.

Oil No.	Initial Mol. Wt.	Mean	Variance
1	413.0	624.0	24194.5
2	413.0	612.0	23020.7
5	273.0	423.0	8006.8
8	273.0	544.0	34802.9
10	273.0	418.0	8442.9
11	273.0	473.0	14282.2
12	273.0	388.0	5105.8
15	273.0	399.0	6300.0

Table 2. Statistical properties for molar distributions of oil mixtures.

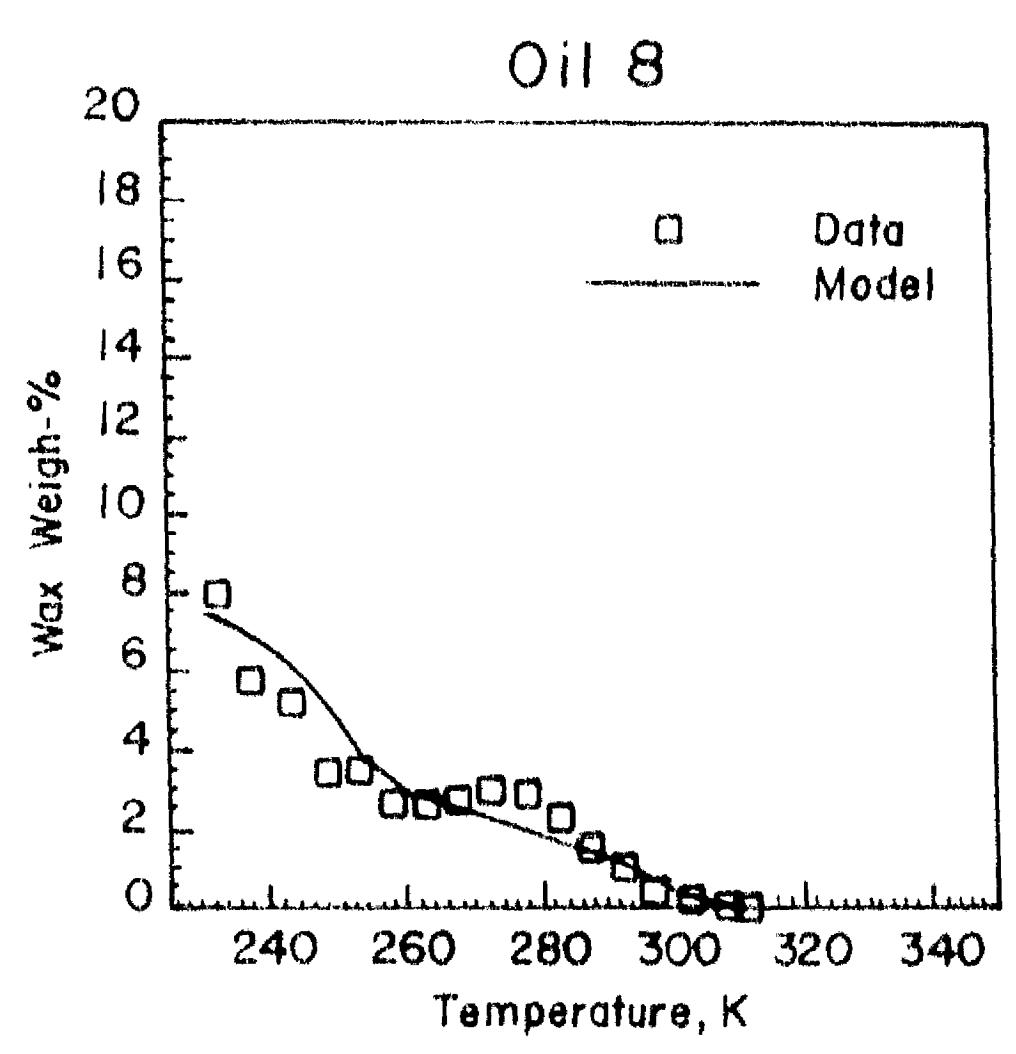
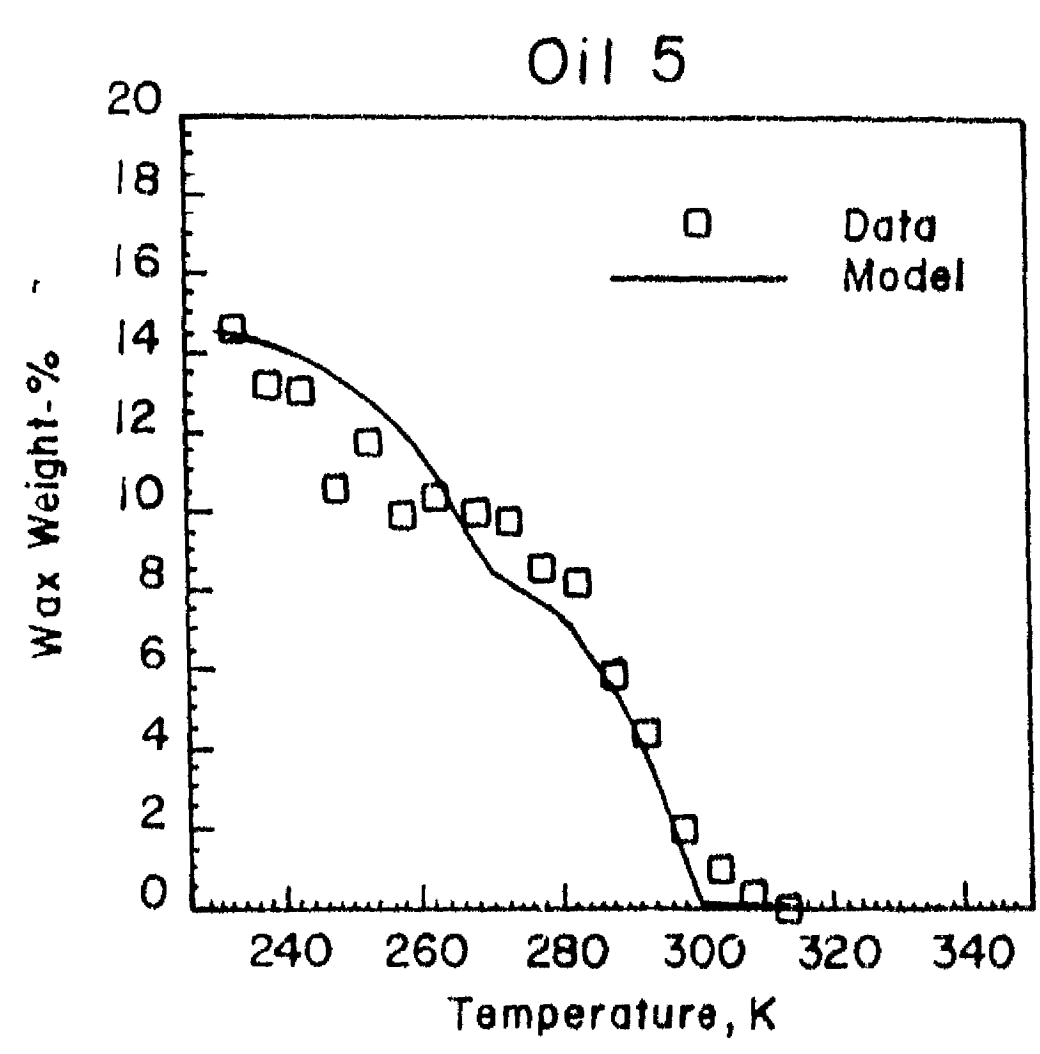
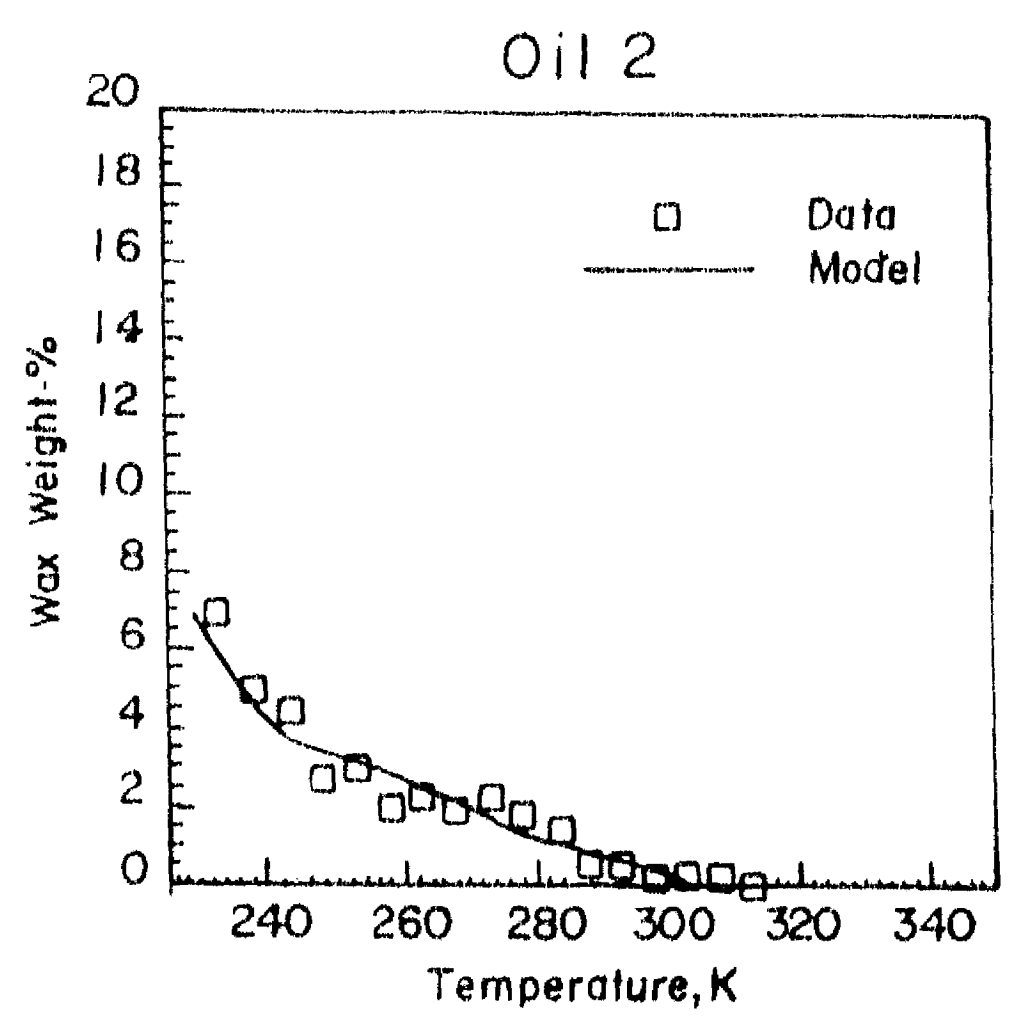
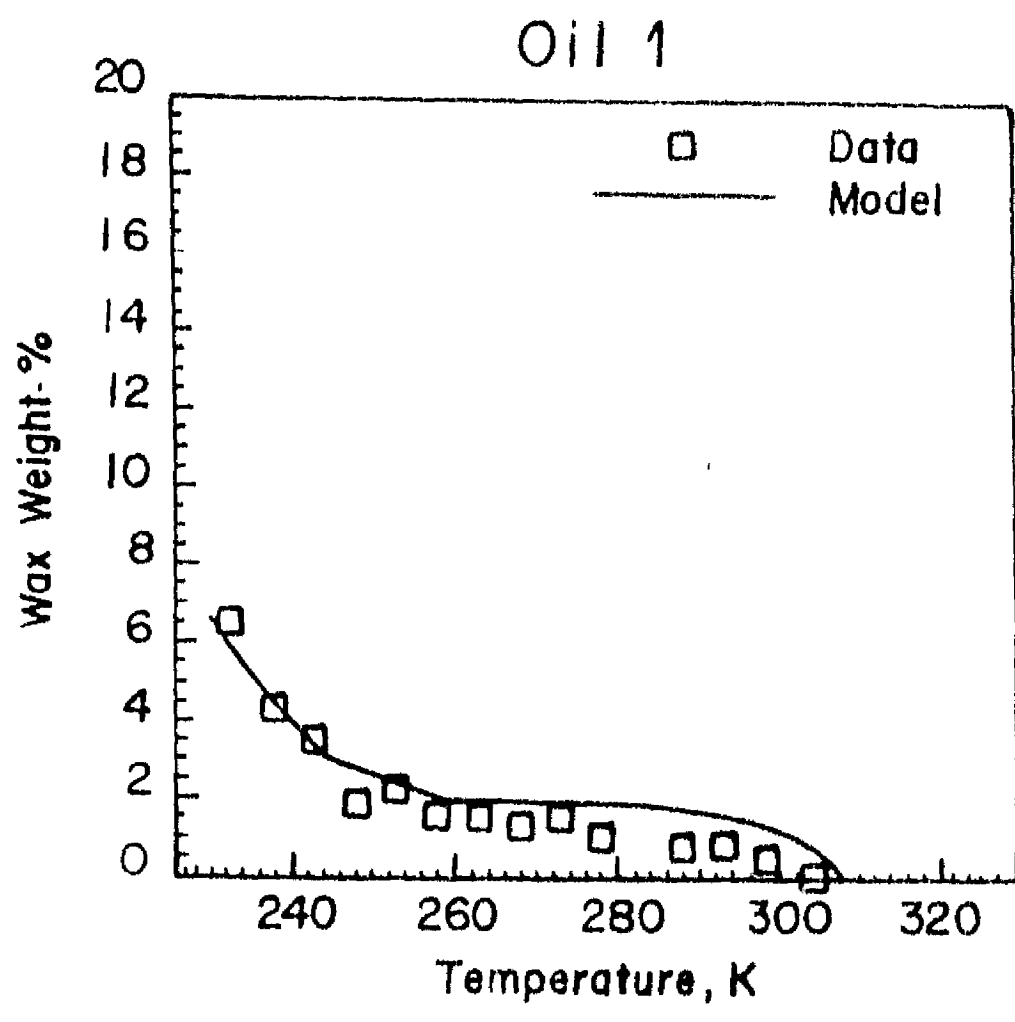


Fig. 10. Experimental and predicted wax-precipitation results for Oils 1, 2, 5 and 8.

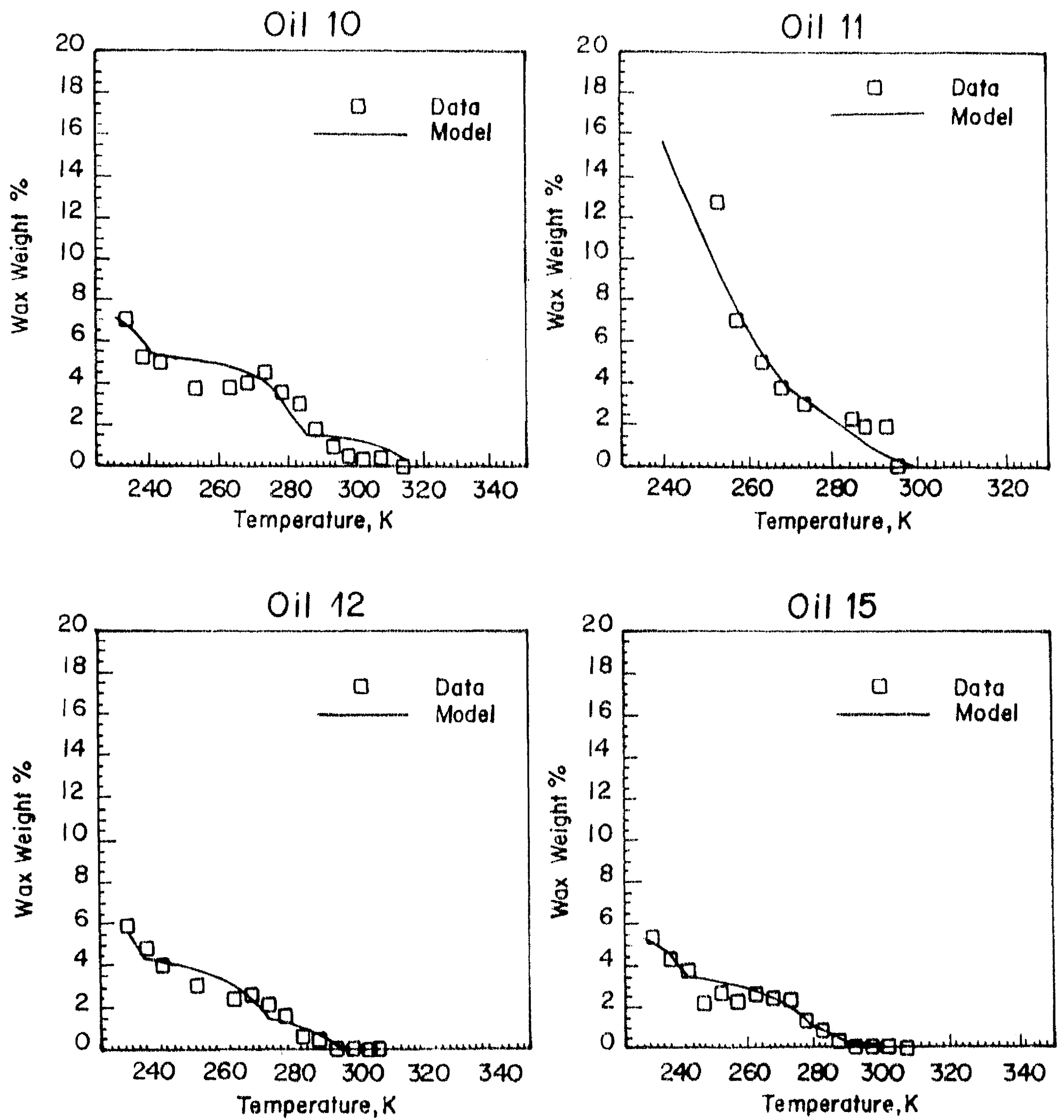


Fig. 11. Experimental and predicted wax-precipitation results for Oils 10, 11, 12 and 15.

Predictions for Oils 10, 12 and 15, which originate from gas-condensate mixtures, are as good as those for Oils 8 and 11, which originate from heavy petroleum systems.

Eq. 3 provides a useful criterion for determining those components which precipitate. Application of the stability test for all the mixtures revealed that, for temperatures in excess of 230 K, hydrocarbon components with molecular weights less than, say, 400, are unlikely to participate in the solid wax. For Oil 1, up to four different solid phases characterize the predicted wax weight percent along the indicated temperature range. These four solids consist of pseudocomponents with average molecular weights 750, 800, 950 and 1350, respectively. Similar molecular weights characterize the solid phases for the other systems. The model proposed in this work suggests that, in typical real systems, the "carrying" capacity of the light fraction of the oil keeps hydrocarbons with molecular weights ranging from 100 (C₇) to around 400 (C₂₅) dissolved in the liquid phase (oil).

Fig. 12 shows the solid-phase-appearance history of Oil 1. As cooling proceeds, the multisolid-phase model predicts the appearance of solid phases along the experimental temperature range in a consecutive manner, as illustrated in Fig. 5. From our experience, the more discontinuous the experimental precipitation curve of a particular oil (as occurs for Oils 2, and 15), the more the number of precipitated phases predicted by the model (8 and 12 solid phases, respectively). On the other hand, for fluid systems showing an abrupt jump in the experimental precipitation-versus-temperature curve (i.e. Oils 5 and 11), a small number of precipitated solid phases provides a good representation of the data.

Table 3 shows a comparison between experimental and calculated cloud-point temperatures for all mixtures. From the equations given in the Appendix, the cloud-point temperature of a given petroleum mixture is that temperature where the molar ratio of the first precipitating component of the system, (S_1 / F) is greater than zero but smaller than some tiny positive value (i.e. 10^{-8}).

Oil 1

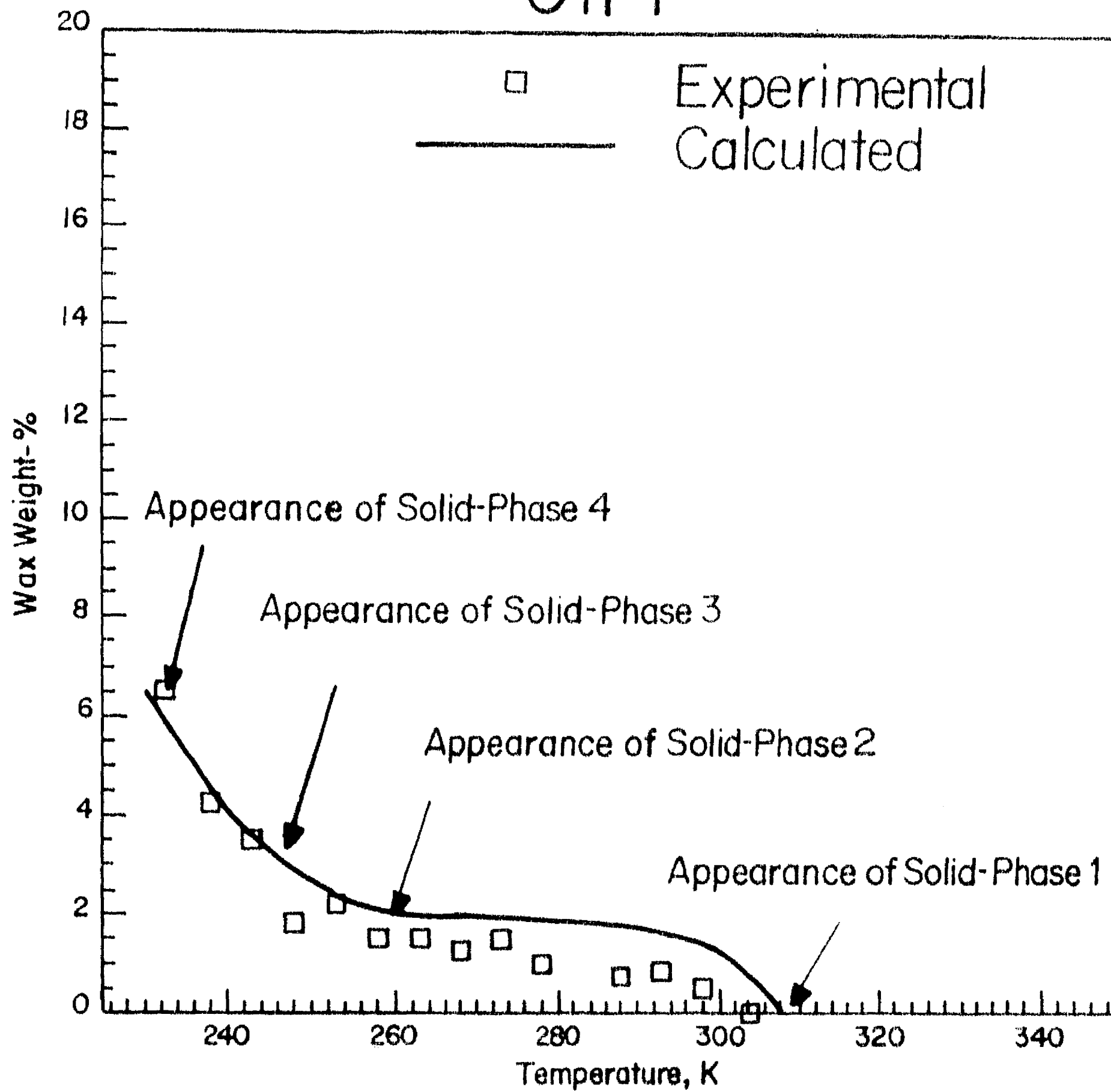


Fig. 12 Predicted solid-phase-appearance temperatures for Oil 1 as cooling proceeds.

The calculated cloud-point temperatures compare well with the data for all mixtures. We did not adjust any parameter in the calculation of wax precipitation. Unlike other methods, the method discussed here reproduces the experimentally observed discontinuous deposition behavior of real petroleum systems.

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

Table 3. *Experimental and calculated cloud points.*

CONCLUSIONS

An EOS-based thermodynamic method for calculating wax precipitation in petroleum mixtures has been developed and tested with experimental data. The method is based on the experimentally-supported assumption that wax precipitation is a multisolid-phase precipitation process. The number and identity of the potential precipitated phases can be determined by a simple stability test. Application of this method to several petroleum mixtures suggests that the precipitated waxy material consists of high-molecular-weight hydrocarbons with average carbon-atom numbers above 25. Calculated results of the new method reproduce experimental liquid-wax equilibria for several oil mixtures, indicating that the proposed method is both simple and accurate, requiring no adjustable mixture parameters.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy, under Contract Number DE-AC03-76SF00098. C.L.-G. acknowledges CONACyT; DEPFQ-UNAM, and the Mexican Petroleum Institute, (IMP), Mexico City, Mexico, for a fellowship. Additional support from Norsk Hydro, A/S, Saudi Aramco and Texaco, Inc. is greatly appreciated. Dr. A. Anderko of Simulation Sciences Inc., Brea, CA provided generous help and discussion during the early stages of this work.

Notation

C_p = heat capacity

F = moles of feed phase

f = fugacity

h = enthalpy

I = Molecular weight

k = interaction parameter

K = partition coefficient

L = moles of liquid phase

N = total number of components

N_s = total number of solid phases or number of components that form a solid.

P = pressure

R = gas constant

S = moles of solid phase

T = temperature

v = molar volume

V = moles of vapor phase

x = liquid or solid composition, depending on superscript

y = vapor composition

z = overall (feed) mole fraction

$\underline{x}, \underline{y}, \underline{z}$ = composition vectors

Greek Letters

α, β = constants in heat capacity correlation, Eq. 13

γ = activity coefficient

ϕ = fugacity coefficient

ρ = density

Δ = difference operator

Σ = sum operator

Superscripts

EOS = equation-of-state quantity

l, v, s = liquid, vapor and solid phase index

f = fusion-point index

Subscripts

c = property at the critical point

i = component index

Literature Cited

American Petroleum Institute, *Selected Values for Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Res. Proj. 44, Texas A & M. University, College Station, TX. section m (1964).

Bishop, A. and P. Philp, "Prediction of Potential Wax Deposition Problems During Petroleum Production," Internal Report, Organic Geochemistry Group, U. of Oklahoma, Norma, OK (1994).

Cavett, R.H., "Physical Data for Distillation Calculations, Vapor-Liquid Equilibria," Proc. , 27th. Midyear Meeting, API Division of Refining, San Francisco, CA, May 15 (1964).

Chueh, P.L. and J.M. Prausnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volume in Non-Polar Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **13**, 6, 1099 (1967).

Edmister, W.C., "Compressibility Factors and Equations of State," *Petroleum Refiner*, **37** 4 173 (1958).

Erickson, D.D., V.G. Niesen, and T.S. Brown, "Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil," paper SPE 26604 pres. at the 68th Annual Tech. Conf. an Exhib. of the Society of Petroleum Engineers, Houston, TX., Oct. 3-6 (1993)

Fagin, K.M., "Automatic Scrapers Used in West Edmond Oil Wells," *Pet. Eng.*, June p. 105 (1945)

Finke, H.L., M.E. Gross, G. Waddington and H.M. Huffman, "Low-Temperature Thermal Data for the Nine Normal Paraffin Hydrocarbons from Octane to Hexadecane," *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 333 (1954).

Firoozabadi, A., "Reservoir-Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction with Equations of State," *J. Pet. Tech.*, April, 397 (1988).

Fischl, F.B., B.F. Naylor, C.W. Ziemer, G.S. Parks and J.G. Aston, "The Heat Capacity, Heat of Fusion and Entropy of 11-n-decylheneicosane," *J. Phys. Chem.*, **67**, 2075 (1945).

Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1953).

Ford, P.E., J.W. Ells and R.J. Russell, "Frequent Pigging Helps Move Waxy Crude Below Its Pour-Point," *Oil & Gas J.*, May 10, 183 (1965).

Goldman, M.S. and C.C. Nathan, *Prevention of Paraffin Deposition and Plugging*. U.S. Pat. No. 2 817 635, Dec 24, (1957)

Hansen, J.H., Aa. Fredenslund, K.S. Pedersen, and H. P. Ronningsen, "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils," *AIChE J.*, **34**, 12, 1937 (1988).

Johnson, N.L. and S. Kotz, *Continuous Univariate Distributions-I*, Houghton Mifflin Co., Boston (1970).

Madsen, H.E.L. and R. Boistelle, "Solubility of Long-Chain n Paraffins in Pentane and Heptane," *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **72** 1078 (1976)

Madsen, H.E.L. and Boistelle, "Solubility of Octacosane and Hexatriacontane in Different n-alkane Solvents," *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, 75 1254 (1979).

Michelsen, M.L. "The Isothermal Flash Problem. Part-I: Stability," *Fluid Phase Equilibria*, 9 1 (1982).

Parks, G.S., Mooe, G.E., Renquist, M.L., Naylor, B.F., McClaine, L.A., Fuji, S.P. and John A. Hatton, "Thermal Data on Organic Compounds XXV. Some Heat Capacity, Entropy and Free Energy Data for Nine Hydrocarbons of High Molecular Weight," *J. Phys. Chem.*, 71, 3386 (1949).

Pedersen, W.B., A.B. Hansen, E. Larsen, A.B. Nielsen and H.P. Ronningsen, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR," *Energy and Fuels*, 5, 908 (1991).

Pedersen, K.S., P. Skovborg and H.P. Ronningsen, "Wax Precipitation from North-Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling," *Energy and Fuels*, 5, 924 (1991).

Pedersen, K.S., "Prediction of Cloud-Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation," unsolicited paper SPE 27629 available at the Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX 75080 (1993).

Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15, 59 (1976).

Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler and E.G. Azevedo *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1986), chapter 9.

Riazi, M.R. and T.E. Daubert, "Simplify Property Predictions," *Hyd. Proc.*, March, 115 (1980).

Robinson D.B., D.Y. Peng and S. Y-K. Chung, "The Development of the Peng-Robinson Equation and its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol," *Fluid Phase Equil.*, **24**, 25 (1985).

Snyder, R.G., M.C. Goh, V.J.P. Srivastavoy, H.L. Strauss and D.L. Dorset, "Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains in Binary n-Alkane Solid Solutions by Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem.* **96** 10008 (1992).

Snyder, R.G., G. Conti, H.L. Strauss and D.L. Dorset, "Thermally-Induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkane Crystals," *J. Phys. Chem.*, **97**, 7342 (1993).

Snyder, R.G., V.J.P. Srivastavoy, D.A. Cates, H.L. Strauss, J.W. White and D.L. Dorset, "Hydrogen/Deuterium Isotope Effects on Microphase Separation in Unstable Crystalline Mixtures of Binary n-Alkanes", *J. Phys. Chem.*, **98**, 674 (1994).

Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).

Spaght, M.E., S.B. Thomas and G.S. Parks, "Some Heat-Capacity Data on Organic Compounds Obtained with a Radiation Calorimeter," *J. Phys. Chem.*, **36**, 882 (1932).

Twu, C.H., "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids," *Fluid Phase Equil.*, **16**, 137 (1984).

Whitson, C.H., "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions," *Soc. Pet. Eng. J.* Aug., 683 (1983).

Won, K.W., "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equil.*, **30**, 265 (1986).

Won, K.W., "Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equil.*, **53** 377 (1989).

Appendix: Model Formulation.

Consider a system of N_s precipitating species, and N components. The equations of phase equilibrium are:

N vapor-liquid isofugacity equations

$$f_i^v(P, T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) - f_i^l(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) = 0 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{A1})$$

N_s liquid-solid isofugacity equations

$$f_i^l(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) - f_{\text{pure } i}^s(P, T) = 0 \quad (i = (N - N_s) + 1, \dots, N) \quad (\text{A2})$$

$N-1$ material-balance equations

a) for the non-precipitating components:

$$z_i^F - x_i^l \left[1 - \sum_j^{N_s} S_j / F - \frac{V}{F} \right] - K_i^{vl} x_i^l \frac{V}{F} = 0 \quad (i = 1, \dots, (N - N_s)) \quad (\text{A3})$$

b) for precipitating components where all solid phases are pure:

$$z_i^F - x_i^l \left[1 - \sum_j^{N_s} S_j / F - \frac{V}{F} \right] - S_i / F - K_i^{vl} x_i^l \frac{V}{F} = 0 \quad (i = (N - N_s) + 1, \dots, N - 1) \\ (N_s > 1) \quad (\text{A4})$$

where $K_i^{vl} = \phi_i^l(P, T, \underline{x}^l) / \phi_i^v(P, T, \underline{y})$.