

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

APLICACIÓN DE UN MODELO DE FLUJO PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LA DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS, EN POZOS PRODUCTORES DE ALTO IMPACTO DEL CAMPO PUERTO CEIBA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN INGENIERIA PETROLERA

PRESENTA:

ROQUE FRANCISCO RIQUELME ALCANTAR

DIRIGIDA POR:



DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO DR. FERNANDO SAMANIEGO VERDUZCO

m 343857

Ciudad Universitaria, México, D.F., 2005



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 esta 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. A Dios nuestro creador,

Gracias por todas las oportunidades que aun sin merecer me ha brindado.

A mi Familia Amada:

A mi esposa **Esther**, compañera en el sendero de la vida y mi ayuda en las batallas.

A mis hijas Karencita y Katy, por la bendición que es tenerlas en mi vida.

A mis adorados padres **Crucita y Roque**, por su inmenso amor y sabiduría.

A mis hermanas y hermanos; **Belem, Rafa, Gaby, Vero, Toñito, Paco y Clau** con quienes he compartido un maravilloso vientre de anhelos y sueños.

> A mis cuñadas, cuñados, sobrinas , sobrinos y familia, por el cariño que nos une.

Agradezco profundamente al **Dr. Edgar Ramírez Jaramillo**, por su apoyo incondicional, motivación y liderazgo para el alcance de esta esperada meta.

Agradezco al **Dr. Fernando Samaniego Verduzco** por hacerme participe en todo momento de su experiencia y conocimientos con la sencillez que lo caracteriza.

Agradezco la gentileza del **Dr. Carlos Lira Galeana** por sus oportunos comentarios y por todas las facilidades prestadas para la realización de esta tesis.

Agradezco entrañablemente al Maestro, **M.I. José Ángel Gómez Cabrera** por la fortaleza solidaria con el espíritu universitario y por la guía a la que no le hacen falta palabras.

De igual forma hago mi más firme agradecimiento al **M.I. Alfredo León García**, por sus valiosas observaciones y comentarios para el enriquecimiento de esta tesis. Con todo mi corazón, agradezco a mi alma mater, la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, que a mi paso por Preparatoria, Licenciatura y Posgrado me ha forjando un sentido humanista a la par de mi formación académica.

Agradezco a **Petróleos Mexicanos**, la oportunidad que me brindó para realizar mis estudios de Maestría, si duda alguna será recompensada con mi desempeño técnico.

Mi mas solidó agradecimiento a mis **Profesores de Posgrado** por su gran calidad humana, a mis **Amigos de trabajo y** a mis **Compañeros de estudio** con los que he compartido la visión de alcanzar metas para el beneficio colectivo.

A quien solicite vuestra ayuda para levantarse, no rehuséis tenderle vuestra mano.....

A. Graf.

RESUMEN

Uno de los mayores problemas que se presentan en la industria petrolera a nivel internacional, es el de la depositación de sólidos orgánicos (ceras, asfaltenos e hidratos) los cuales afectan directamente la producción del petróleo crudo y el proceso de la explotación de los yacimientos, incrementando considerablemente los costos de operación y mantenimiento de las instalaciones.

Con el fin de prevenir la depositación a nivel del yacimiento, en las tuberías de producción o en las instalaciones superficiales, es necesario ser capaz de predecir el comportamiento futuro del sistema productor mediante modelos matemáticos que simulen el proceso, incorporando la mayor cantidad de factores que contribuyen al fenómeno de la depositación.

En este trabajo se ha estudiado el fenómeno de la precipitación y posterior depositación de asfaltenos, en pozos productores de alto impacto del Campo Puerto Ceiba, perteneciente al Activo Integral Bellota-Jujo de la Región Sur de PEMEX-Exploración y Producción, como función del tiempo y de los gradientes de temperatura y presión a lo largo de la tubería.

Para realizar este análisis, se ha utilizado un modelo de flujo multifásico composicional, el cual se encuentra integrado en el simulador PIPESOLIDS, desarrollado recientemente en el IMP. La bondad del modelo se prueba reproduciendo perfiles de presión y temperatura. Así mismo, se presentan las predicciones como función del tiempo, del comportamiento de la depositación de asfáltenos realizadas de los pozos bajo estudio.

ii

CONTENIDO

Dedicatoria	.i
Resumen	ii
Contenido	iii
_ista de figuras	iv
_ista de tablasv	/ii
Nomenclaturav	/iii

Capítulo I INTRODUCCIÓN

1.1	Objetivo	2
1.2	Aspectos relevantes del Campo Puerto Ceiba	.4
1.3	Reseña del problema de la depositación en el Campo en estudio	7
1.4	El petróleo y sus fracciones	10
1.5	Fenómenos de la depositación de sólidos orgánicos	18
1.5.	1 Comportamiento de fases de ceras y asfaltenos	23

Capítulo II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Modelos hidrodinámicos de depositación de sólidos	27
2.2 Modelos termodinámicos de la depositación de ceras y asfaltenos	39

Capítulo III MODELO DE FLUJO PROPUESTO

	З.	1 Modelo de depositaci	ón de sólido	s orgánicos		8
--	----	------------------------	--------------	-------------	--	---

Capítulo IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Resultados experimentales82

Capítulo V DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Discusión	
CONCLUSIONES	
Bibliografía	
Anexo I Descripción del simulador PIPESOLIDS	
Anexo II	

Critorios	nara la	solocción	and an	Pozos	on ol	Campo en	estudio	· II 1
CITICITOS	para la	SEIECCION	ue 105	1 0203	611 61	Campo en	estudio	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Lista de Figuras

- Figura I.1 Ubicación de Campos del Activo Integral Bellota-Jujo con problemas de depositación de asfaltenos.
- Figura I.2 Grafico de los porcentajes de producción de Aceite por Campo del área Bellota-Chinchorro, Activo Integral Bellota-Jujo.
- Figura I.3 Grafico de los porcentajes de producción de Aceite por Campo del área Jujo-Teco, Activo Integral Bellota-Jujo.
- Figura I.4 Distribución de varias estructuras en el petróleo crudo (Speight, 1999).
- Figura I.5 Clasificación de la composición del petróleo en cuatro fracciones.
- Figura I.6 Modelos moleculares de asfaltenos.
- Figura I.7 El problema de la depositación de sólidos afecta a todo el proceso de producción de hidrocarburos.
- Figura I.8 Fenómeno de depositación de sólidos.
- Figura I.9 Envolvente de precipitación de ceras (EPC) en coordenadas presión- temperatura.
- Figura II.1 Perfil de concentración de ceras precipitadas.
- Figura II.2 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras.
- Figura II.3 Modelo para el sistema asfalteno-resina-aceite (Wu et al., 1998, 2000).
- Figura II.4 Figura II.4 Funciones de potencial: a) pozo cuadrado, b) Sutherland.
- Figura III.1 Aceite fluyendo a través de una tubería
- Figura III.2 Fluido con temperatura Ts circulando por una tubería (Ts > To). Se muestra el cambio de la temperatura en (a) película laminar, (b) zona de transición y (c) núcleo turbulento.
- Figura III.3 Temperatura en la pared interna de la tubería.
- Figura III.4 Modelo de transferencia de calor en el pozo.
- Figura III.5 Diagrama de flujo en un conducto aislado.
- Figura III.6 Configuraciones geométricas en flujo vertical.
- Figura IV.1 Configuración de la Celda PVT-Laser marca DBR-JEFRI a 15,000 psi y 200°C disponible en el LTAP del IMP.
- Figura IV.2 Variación de la densidad del líquido con la presión a 155 °C.
- Figura IV.3 Variación de la viscosidad del líquido con la presión a 155 °C.
- Figura IV.4 Variación del factor de volumen del aceite con la presión a 155 °C.
- Figura IV.5 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 107.
- Figura IV.6 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 110.
- Figura IV.7 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 130.
- Figura V.1 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo PC-107.
- Figura V.2 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo PC-110.
- Figura V.3 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo PC-130.

- Figura V.4 Vista lateral del pozo direccional Puerto Ceiba 110.
- Figura V.5 Perfil de presión calculados con PIPESIM del pozo PC-107.
- Figura V.6 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, PC 107.
- Figura V.7 Perfil de presión calculados con PIPESIM del pozo PC-110.
- Figura V.8 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, PC 110.
- Figura V.9 Perfil de presión calculados con PIPESIM del pozo PC-130.
- Figura V.10 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, PC 130.
- Figura V.11 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes gastos de aceite para el pozo PC-107.
- Figura V.12 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes gastos de aceite para el pozo PC-110.
- Figura V.13 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes gastos de aceite para el pozo PC-130.
- Figura V.14 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes diámetros del aparejo para el pozo PC-107.
- Figura V.15 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes diámetros del aparejo para el pozo PC-110.
- Figura V.16 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes diámetros del aparejo para el pozo PC-130.
- Figura V.17 Aplicación de la metodología al pozo PC-107
- Figura V.18 Aplicación de la metodología al pozo PC-110
- Figura V.19 Aplicación de la metodología al pozo PC-130

Figuras Anexos I y II.

- Figura 1.1 Ventana de bienvenida al Simulador PIPESOLIDS v.1.0
- Figura 1.2 Menú de comandos que asignan el conjunto de parámetros requeridos en un cálculo de simulación de un pozo.
- Figura 1.3 Selección del tipo de material depositado en el pozo.
- Figura 1.4 Ingreso de lo parámetros físicos de los compuestos presentes en el aceite de petróleo contenido en el pozo a simular.
- Figura 1.5 Captura de los parámetros de interacción binaria kij usados por las ecuaciones de estado SAFT-VR y Peng-Robinson.
- Figura 1.6 Ingreso de la descripción de propiedades de los pseudocomponentes presentes en el aceite de petróleo
- Figura 1.7 Parámetros de fracción en peso del asfalteno proveniente de un análisis S.A.R.A.
- Figura 1.8 Ingreso de las propiedades físicas del componente asfalteno.
- Figura 1.9 Parámetros moleculares requeridos en la ecuación de estado SAFT-VR.
- Figura 1.10 Ingreso de la fracción en peso del componente Resinas.

- Figura 1.11 Captura de las propiedades físicas del componente Resina, requeridos en la ecuación de estado SAFT-VR.
- Figura 1.12 Parámetros moleculares del componente Resina, usados en la ecuación de estado SAFT-VR.
- Figura 1.13 Descripción detallada de un tubo vertical.
- Figura 1.14 Menú Simulación para la ejecución de los cálculos y despliegue de resultados.
- Figura 1.15 Selección de resultados a ser visualizados.
- Figura 1.16 Reporte de los resultados de la simulación.
- Figura 2.1 Ubicación de los pozos en el Campo.
- Figura 2.2 Configuración estructural de la formación JSK del Campo.
- Figura 2.3 Sección estructural del Campo.
- Figura 2.4 Grafica del comportamiento de presiones de las formaciones Productoras.
- Figura 2.5 Datos petrofísicos, del fluido producido y condiciones del Campo.
- Figura 2.6 Formaciones productoras y riesgos técnicos del Campo.
- Figura 2.7 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba-107.
- Figura 2.8 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba -110.
- Figura 2.9 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba -130.

Lista de Tablas

- Tabla I.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.
- Tabla I.2 Clasificación de las mezclas de aceite.
- Tabla I.3 Composiciones elementales de varios asfaltenos, en % peso (Speight, 1999).
- Tabla III.1 Distribución de pérdida de presión en flujo de aceite.
- Tabla III.2Correlaciones más importantes en flujo vertical para calcular la
caída de presión en flujo multifásico.
- Tabla IV.1Pruebas experimentales y Equipo de laboratorio empleadoen los experimentos PVT del pozo Puerto Ceiba 110.
- Tabla IV.2 Composición y propiedades de la muestra del pozo PC 107 a 155 °C y 560.81 kg/cm2.
- Tabla IV.3 Composición y propiedades de la muestra del pozo PC 110 a 155 °C y 211.34 kg/cm2.
- Tabla IV.4 Composición y propiedades de la muestra del pozo PC 130 a 155 °C y 630.81 kg/cm2.
- Tabla IV.5 Análisis SARA para cada pozo estudiado.
- Tabla V.1 Caracterización composicional del aceite Puerto Ceiba -107.
- Tabla V.2 Caracterización composicional del aceite Puerto Ceiba -110.
- Tabla V.3 Caracterización composicional del aceite Puerto Ceiba -130.
- Tabla V.4
 Valores de los parámetros de la ecuación de estado SAFT para cada pozo a ser estudiado.
- Tabla V.5 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 107.
- Tabla V.6 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 110.
- Tabla V.7 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 130.

Nomenclatura

ī

а	=	energía libre del monómero por segmento
a_l	=	término de primera perturbación de asociación para la energía
		atractiva
a_2	=	término de segunda perturbación de asociación para la energía
		atractiva
А	=	Energía libre de Helmholtz, J
В	=	constante de dispersión de London Jm ⁶
C_{n}	=	capacidad calorífica de la mezcla (.I/Kg K)
C_{L}	=	parámetro en el modelo de difusión (N)
d	=	densidad de masa g/cm ³
<i>D</i>	=	coeficiente de difusión (cm^2/s)
$f_{a,b}$	=	función de Mayer, del sitio a-b en el enlace de interacción
fs	_	fugacidad del componente i en face sólide
J_i	_	lugacidad del componente i en lase solida
$f_i^{\scriptscriptstyle L}$	=	fugacidad del componente i en fase líquida
g	=	función de distribución radial
g_l	=	primer término de perturbación asociado a la función de distribución
		radial
h	=	constante de Planck, Js
Н	=	constante de Hamamker, Jm ⁶
$h^{s}_{inves}(P,T)$	=	entalpía molar en fase sólido
LL (DT)	_	
$n_{inves}(P, I)$	-	entalpla molar en fase solido
ipuro (
J_i	=	flux de masa de cera (Kg/s.m ²)
J_i	= =	flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace
J _i K k	= = =	flux de masa de cera (Kg/s.m²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K)
J _i K k K	= = =	flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K
jpuro () J _i K k k ki.j		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria
Ji Ji K k ki.j Ka.b.i.j.		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace
Ji Ji K k k ki.j Ka.b.1.j. L		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m)
Ji Ji K k ki.j Ka.b.1.j. L L _x		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla
Ji Ji K k ki.j Ka.b.1.j. L L _x		flux de masa de cera (Kg/s m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla
Ji Ji K k ki.j Ka.b.1.j. L L _x L _s m		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena
Ji Ji K k ki.j Ka.b.i.j. L L _x M		flux de masa de cera (Kg/s m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias
Ji Ji K k ki.j Ka.b.i.j. L Lx Ls M MW		flux de masa de cera (Kg/s m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol
Ji Ji K k ki.j Ka.b.1.j. L L _x L _s M M MW		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol)
Ji Ji K k k ki.j Ka.b.i.j. L L _x L _s M M M W M W i N		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción
Ji Ji K k k ki.j Ka.b.i.j. L Lx Ls M M M W M W M W i N		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de moléculas
Ji Ji K k kij Ka.b.1.j. L L _x L _s M MW MW i N N NAV		flux de masa de cera (Kg/s m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de moléculas número de Avogadro
Ji Ji K k ki.j Ka.b.i.j. L L _x L _s M M M W M W i N N NAV P		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de moléculas número de Avogadro presión (bar)
Ji Ji K k kij Ka.b.1.j. L Lx Ls M M M M M M M M M M M M M M M M M M		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de Avogadro presión (bar) fuente de calor (J/s.m ³)
J_i J_i K k $k_{i,j}$ $K_{a,b,i,j}$ L L_x L_s M MW MW_i NW NW_i N NAV P q_h Q		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de Moláculas número de Avogadro presión (bar) fuente de calor (J/s.m ³) flujo volumétrico (m ³ /s)
J_i J_i K k $k_{i,j}$ $K_{a,b,i,j,}$ L L_x L_s M MW MW_i N NW_i N VAV P Q R		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de Avogadro presión (bar) fuente de calor (J/s.m ³) flujo volumétrico (m ³ /s) constante del gas ideal = 8.3143 (J/mol.K)
J_i J_i K k $k_{i,j}$ $K_{a,b,i,j}$ L L_x L_s M MW MW_i N NW_i N V P q_h Q R R		flux de masa de cera (Kg/s.m ²) parámetro del volumen de enlace conductividad térmica de la mezcla (W/m.K) constante de Boltzman, J/K parámetros de interacción binaria volumen disponible para el enlace longitud del tubo (m) fracción mole en fase líquida por mol de mezcla fracción mole en fase sólida por mol de mezcla número de segmentos en la cadena parámetro en el modelo de la ley de potencias peso molecular, g/mol peso molecular del componente i (Kg/Kmol) índice de refracción número de moléculas número de Avogadro presión (bar) fuente de calor (J/s.m ³) flujo volumétrico (m ³ /s) constante del gas ideal = 8.3143 (J/mol.K) radio interior del tubo limpio (m)

- R = radio interior del tubo dependiente del tiempo (m)
- r_{ij} = distancia entre los segmentos esféricos i y j
- $r_i = coeficientes de actividad en fase líquida$
- γ^{s} = coeficientes de actividad en fase sólida
- s = número de sitios de asociación por segmento esférico
- t = tiempo(h)
- T = temperatura(K)
- T_a = temperatura ambiental (K)
- Tb = Temperatura de ebullición, K
- TDP = distancia del plano tangente
 - T_o = temperatura de entrada(K)
 - T_r = temperatura de referencia (K)
 - u = coeficiente de transferencia de calor (W/m².K)
 - v = volumen molar
 - ve = frecuencia orbital del electrón
 - V = volumen total, m³
 - Vc = volumen crítico, m³
- V_{max} = velocidad axial máxima (m/s)
 - w_i = fracción peso
 - x = fracción molar de un componente
 - *x* = vector de fracciones molares
 - X_a = fracción de moléculas no unidas al sitio a
 - *Y_{ij}* = función de correlación de par
 - z = vector de fracciones molares de la mezcla antes de la separación de
 - z = distancia desde la entrada del tubo (m)
 - \underline{Z} = composición
 - Zc = factor de compresibilidad crítica

Nomenclatura griega

- $\Delta_{a,b}$ = factor de compresibilidad crítica
- $\Delta a_{i}b_{j}$ = enlace de interacción del sitio-sitio a-b
- $\Delta g(x) =$ energía libre de Gibbs molar
- ΔG = energía libre de Gibas fases
- ΔH_f = calor de fusión (J/mol)
- Δs_i = diferencia de entropías molares.
- Δv_i = diferencia en los volúmenes molares
- α_t = coeficiente de expansión térmica = -(1/ ρ_m)[$\partial \rho_m$ / ∂T] (K⁻¹)
- ρ_{ma} = densidad promedio de la mezcla (Kg/m³)
- μ = potencial químico
- μ = viscosidad (N.s/m²)
- u_{ij} = potencial de interacción entre *i* y *j*

$$\mu_{ipuro}^{S}(P;T) =$$
 potencial químico del componente sólido puro *i* @ *P* y *T*

 $\mu_{ipuro}^{L}(P;T)$ = potencial químico del componente *i* en fase líquida @ *P* y *T*

 $\psi = L_s/L_x$

 ψ = energía de asociación por sitio de asociación, J

- φ_{ij} = forma de potencial atractivo entre i y j
- ϵr = constante dieléctrica

 εij = parámetro de energía de la interacción entre i y j, J

х

- ζ = densidad reducida
- η = factor de empaquetamiento
- θ = parámetro ajustable, Chue, Prauznitz
- λij = rango del potencial atractivo entre i y j
- Λ = longitud de onda térmica de Broglie
- π = presión osmótica
- ρi = densidad molecular del componente i, 1/m3
- σ = diámetro de la esfera dura, Å
- ω = función de peso adimensional

I. INTRODUCCION

El desarrollo tecnológico en la Industria Petrolera Mundial ha tenido una evolución muy dinámica en la última década, orientada básicamente en el rápido desarrollo tecnológico buscando mejorar la explotación de los hidrocarburos. Importantes compañías operadoras así como reconocidos Institutos de Investigación, han destinado una gran cantidad de esfuerzos técnico-económicos para encontrar una solución que satisfaga a la problemática de la depositación de asfaltenos en el sistema Yacimiento-Pozo-Instalaciones superficiales.

Diversos campos e instalaciones alrededor del mundo padecen este grave problema. En nuestro País, Petróleos Mexicanos (PEMEX), y en particular el Activo Integral Bellota-Jujo, de la Región Sur de México, presenta problemas de depositación de asfaltenos en sus diferentes etapas de extracción y transporte de hidrocarburos.

Por su alto impacto, estos depósitos representan una disminución en la eficiencia operacional del proceso, repercutiendo negativamente en los indicadores económicos, pues originan enormes pérdidas.

Diversos e importantes Campos del Activo Integral Bellota-Jujo padecen este problema, (Figura 1.1). Actualmente el principal Campo productor del Activo, es el Campo Puerto Ceiba, primero en el que se observó este fenómeno de depositación de asfaltenos (Salazar y cols. 2000). Este Campo, contiene a los pozos terrestres más productivos del País. Por la importancia de mantener constante su plataforma de producción, así como de reducir el numero de intervenciones que cotidianamente se llevan a cabo para corregir este problema, los cuales implican altos costos operativos y económicos (en promedio 180,000 USD por intervención por pozo), Petróleos Mexicanos a través del Activo Bellota-Jujo ha dedicado enormes recursos en la predicción, prevención, y remoción de los depósitos de asfaltenos.

1.1 Objetivo

El objetivo de este trabajo nace como una necesidad del Activo Integral Bellota-Jujo, con el fin de entender el comportamiento de los sólidos orgánicos "asfaltenicos" en pozos altamente productores del Campo bajo estudio, pues se requiere contar con una metodología que primeramente reproduzca las condiciones actuales de producción de los pozos y posteriormente, sea capaz de predecir el comportamiento futuro que desarrollará el asfalteno en dichos pozos, pues es prioridad, implementar con certeza políticas óptimas de explotación y mecanismos de prevención y/o remoción a corto, mediano y largo plazo para el campo.

Se espera que los pronósticos de producción, los programas operativos y sobre todos los indicadores económicos del Activo Integral se vean beneficiados con el desarrollo de este trabajo.

Para lograr el objetivo planteado, se revisaron estudios de investigación desarrollados en el tema de la depositación de asfaltenos, se analizaron pruebas de laboratorio efectuadas en aceites del Activo, y se recopilaron los trabajos técnicos - operativos de campo realizados en los pozos de los diversos Campos del Activo, así como de otros Campos de México y del Mundo con el mismo problema.

Posteriormente, se seleccionaron los mejores pozos candidatos y se evaluó la capacidad del simulador de flujo multifásico PIPESOLIDS, el cual incluye el comportamiento de las fases sólidas asfaltenicas y paráfinicas. Dicho simulador fue desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo, y se utilizó para el ajuste de las condiciones actuales de producción y en la determinación de los perfiles de presión y temperatura de los pozos en estudio.

2

Así mismo, se determinó como función del tiempo y de la posición a lo largo del pozo, los perfiles del grosor correspondientes de la capa de depósitos de asfaltenos.

Dependiendo de los resultados obtenidos, permitirá resaltar la confiabilidad de la metodología propuesta y del simulador PIPESOLIDS.

Con el fin de facilitar su entendimiento y mostrar la relevancia que tiene el mismo, la estructura del presente trabajo de Tesis se describe a continuación.

En el Capitulo I se presenta la Introducción, el Objetivo, los aspectos relevantes del Campo en estudio, y una reseña de la problemática de depositación de asfaltenos en el Campo. Se describen algunos aspectos generales sobre la composición química y estructura de los asfaltenos.

En el Capítulo II se hace una descripción detallada de los modelos de equilibrio de fases hidrodinámicos y termodinámicos para ceras y asfaltenos propuestos en la literatura.

En el Capítulo III se analiza el modelo de flujo multifásico de depositación de sólidos utilizado en el simulador PIPESOLIDS.

El Capítulo IV se presentan los resultados experimentales de los pozos en estudio.

En Captulo V se discuten los resultados que se obtuvieron para cada pozo en cuestión mediante la simulación.

Finalmente, en los Anexos I y II se describe brevemente el funcionamiento del simulador y se describen los criterios de selección de los pozos para este estudio.

1.2 Aspectos Relevantes del Campo Puerto Ceiba.

El Activo Integral Bellota-Jujo, se divide en dos áreas; Bellota-Chinchorro y Jujo-Tecominoacan, ambas áreas tienen Campos importantes que presentan el problema de la depositación de asfaltenos. Los Campos del área Bellota-Chinchorro con este problema son los Campos: Yagual (formación KM), Chinchorro y Palangre (JSK). La ubicación geográfica de estos campos se muestra en la figura I.1.

Del área Jujo-Tecominoacan, los Campos con problemas de depositación de asfaltenos son los dos principales; Jujo y Tecominoacan (JSK y JST).



Figura I.1 Ubicación de Campos del Activo Integral Bellota-Jujo con problemas de depositación de asfaltenos. Este Problema es tan trascendente para el Activo, que la producción de los Campos del área Bellota-Chinchorro afectados por la depositación de asfaltenos representa el 78% (98,000 BPD) del total del área (ver Figura I.2). Respecto al área Jujo-Tecominoacan, la producción de los Campos con problemas de depositación de asfaltenos es del orden del 75% (56,700 BPD) del total del área (ver Figura I.3), por lo que la suma de la producción de hidrocarburos afectada por la depositación de asfaltenos representa el 76 % del total del Activo Integral Bellota-Jujo, esto es aproximadamente de 155,000 BPD.

Lo anterior, es el motivo fundamental para realizar este estudio e incentivar como política de explotación del Activo integral, la búsqueda de soluciones integrales para prevenir y remediar la depositación de Asfaltenos.



Figura I.2 Grafico de los porcentajes de producción de Aceite por Campo área Bellota-Chinchorro, Activo Integral Bellota-Jujo.



Figura I.3 Grafico de los porcentajes de producción de Aceite por Campo área Jujo-Teco, Activo Integral Bellota-Jujo.

Para realizar el estudio de validación del modelo, se seleccionó al Campo Puerto Ceiba, por ser el Campo más importante y trascendente tanto por su Producción, por su desarrollo comprometido y por su alto impacto económico.

El Campo Puerto Ceiba se localiza en el sureste de la Republica Mexicana, a 70 Km. al noroeste de la Ciudad de Villahermosa, Tabasco. Es un yacimiento naturalmente fracturado, productor en carbonatos, dolomías y brechas. Se encuentra anormalmente presurizado, esto es, su presión inicial del yacimiento fue de 1100 kg/cm2 a una profundidad media de 5700 m; actualmente su presión media del yacimiento es de 920 kg/cm2, la temperatura de fondo es de 155 °C, el tipo de aceite es ligero de 30 – 35 °API. El yacimiento es bajo saturado, la presión de saturación es de 132 kg/cm², con una RGA promedio de 95 m³/m³.

El Campo es productor en las formaciones Cretácico Inferior (KI), Jurásico Superior Kimmeridgiano (JSK) y brecha del Cretácico Superior, descubiertas en 1985, 1997 y 2004 con la perforación de los pozos Puerto Ceiba 101-A, 113-B y 107, respectivamente; también produce en menor grado en la formación Encanto del Tercíario. Contempla un total de 22 pozos perforados hasta Septiembre del

2004, de los cuales 10 pozos son productores (1 en KS, 6 en KI y 3 en JSK), tiene 4 pozos cerrados y 8 pozos taponados. Su producción promedio diaria de aceite es de 81,120 bpd y de gas de 57 mmpcd. El pozo que más produce y que se selecciono para el presente estudio es el Puerto Ceiba 130 (formación K.I.) con 12,039 bpd de aceite y 8.3 mmpcd de gas, por estrangulador de 7/8", con una presión en la cabeza de 142 kg/cm2. Los otros dos pozos seleccionados son el Puerto Ceiba 107 (formación K.I.) y el Puerto Ceiba 110 (JSK). El pozo 107 produce 4500 bpd y 3 mmpcd de gas por estrangulador de 3/8" con una pTP de 450 kg/cm², el pozo 110 produce 8700 bpd y 6 mmpcd de gas con estrangulador de 5/8" y una pTP de 214 kg/cm2. Los tres pozos no producen agua, la RGA promedio es de 110 m³/m³.

1.3 Reseña del problema de la depositación en el Campo en estudio.

En México, el primer contacto sobre la depositación de asfaltenos, data de 1915 cuando el fenómeno fue investigado por Glazerbrook, Higgins y Pannell. Analizaron el incremento de viscosidad en crudos pesados almacenados. De estas investigaciones concluyeron que era debido al incremento en la viscosidad durante el almacenamiento.

En 1985, Guzmán y cols. presentaron un trabajo referente a un análisis termogravimétrico de asfaltenos derivados de un aceite crudo pesado mexicano. Posteriormente, se han publicado un gran número de reportes sobre la problemática de la depositación de sólidos en aceites crudos mexicanos (Escobedo y cols., 1992).

En los últimos diez años, el problema de la precipitación y depositación de asfaltenos a nivel de yacimientos, en tuberías de producción y de instalaciones superficiales, se ha convertido en uno de los problemas de mayor impacto económico que enfrentan algunos de los mejores campos de producción de

nuestro país (García-Hernández, 1989; Chávez-Alcaraz y Lory-Mendoza, 1991; Escobedo y Mansoori, 1992; Pacheco-Sánchez y Mansoori, 1997; Zapata-González y cols., 1999; Cosultchi y cols., 1997).

En el Activo Integral Bellota-Jujo, se han realizado trabajos teóricos, experimentales y prácticos (Gutiérrez y Lozada, 1996; Reporte IMP, 1999; Salazar, y cols. 2000, Bautista, y cols. 2004), tratando de representar y de resolver el fenómeno de la depositación de asfaltenos. El primer pozo del Activo del que se tuvo conocimiento de cómo afectó de manera trascendente la depositación del asfalteno fue el pozo Puerto Ceiba 101-A.

El pozo Puerto Ceiba 101-A inició su producción el 2 de agosto de 1985, en la formación Jurásico Superior Kimmeridgiano. Durante su terminación, al estar calibrando para efectuar una prueba de presión-producción, se quedó como pescado el cable con el calibrador al ser atrapado por el asfalteno. A pesar de ello, siguió produciendo hasta diciembre de 1987, fecha en que el pozo se cierra por presiones igualadas. El pozo producía 2236 BPD de aceite, con una presión en T.P. de 301 Kg/cm². En noviembre de 1989 se efectúa la 1^a reparación mayor con el objetivo de recuperar el pescado y anexar un intervalo, terminando esta en enero de 1991, fecha en que inicia nuevamente a producir hasta noviembre del mismo año, en que al efectuar un registro de presión se queda como pescado a una profundidad de 3424 m la línea de acero. Se instala equipo nuevamente para recuperarlo, quedando en la reparación tubería de trabajo como pez, teniendo que abandonar como objetivo la aportación de hidrocarburos del Jurásico Superior Kimmeridgiano, terminándose en la formación Encanto del terciario, siendo este el primer pozo del Activo que se abandona su producción por problemas de asfaltenos.

El fenómeno de depositación de asfaltenos en los pozos del Campo en estudio, ha acarreado un sin fin de problemas técnicos – operativos; por ejemplo, el que no se puedan introducir a los pozos herramientas de calibración y sondas de alta

resolución para toma de registros de presión-temperatura, tan necesarios en el estudio del yacimiento. Se ha observado en campo, que estas sondas al entrar en contacto con los fluidos del pozo, generan a su alrededor depósitos de asfalteno, ocasionando atropamiento de las mismas e impidiéndoles su recuperación en superficie. Lo anterior puede generar desprendimientos de cable o línea, con los cuales se puede llegar a perder el pozo mismo.

Adicionalmente, las altas presiones de fondo fluyendo que se tienen en los pozos productores, y el fuerte ángulo de desviación que presentan los pozos direccionales del Campo, restringe la introducción de herramientas para toma de información, lo que conlleva a que no se tenga la certeza, a que profundidad, o a que nivel del sistema yacimiento-pozo se estén acumulando los depósitos de asfaltenos.

Por otro lado, los fluidos que se utilizan para perforar y terminar los pozos, juegan un papel clave en la depositación del asfalteno a nivel del yacimiento; de no ser cuidadosamente seleccionados se corre el riego de obturar con lodos asfálticos los canales permeables de la formación productora, impidiendo el flujo de fluidos del yacimiento al pozo y por ende, condenado zonas probables de acumulación de hidrocarburos.

Las instalaciones superficiales de producción, como los árboles de válvulas, tuberías, bombas, separadores, tanques, etc, pueden también ser afectadas en la medida que este fenómeno traslade su punto de depósito a la superficie.

En un intento por encontrar soluciones viables a esta problemática, en la última década el Activo impulsó estudios experimentales, así como la aplicación en campo de técnicas desarrolladas en otras partes del mundo (Salazar y cols. 2000), encaminadas a la búsqueda de métodos de solución y estrategias para prevenir este problema. Sin embargo, dada su complejidad, el problema está lejos de tener una solución definitiva, prevaleciendo una gran incertidumbre en la efectividad de

9

los métodos de remediación y prevención, mientras que los modelos predictivos están lejos de satisfacer los requerimientos de precisión y flexibilidad que impone su aplicación en la industria petrolera.

Debido a que el problema de la depositación afecta de forma considerable a la industria petrolera nacional, es necesario encontrar un modelo de predicción (bajo condiciones reales de producción de un pozo) que se convierta en una herramienta fundamental para la definición de estrategias más eficientes y seguras en la explotación y administración de los yacimientos de petróleo.

1.4 El Petróleo y sus fracciones

Los fluidos producidos por los pozos petroleros pueden mostrar diferencias en sus características fisicoquímicas de Campo a Campo y de pozo a pozo (aun perteneciendo al mismo Campo), por lo que puede variar su color y su densidad dentro de una amplia gama.

Los aceites crudos son complejos; se componen por hidrocarburos y unas porciones de sustancia de no-hidrocarburo, tales como He, N₂, CO₂, H₂S y elementos metálicos.

Aceite crudo	Densidad	Densidad grados
	(g/cm³)	API
Extrapesado	> 1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Tabla I.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad del aceite

De forma general se ha establecido que el petróleo es una mezcla de estructuras parafinicas (P), nafténicas (N), aromáticas (A) y, en muy baja concentración, olefínicas (O). Su composición cambia de acuerdo al punto de ebullición. Aunque no hay reglas absolutas para describir este cambio; la figura I.4 muestra las tendencias generales que han sido medidas (Speight, 1999).



Figura I.4 Distribución de varias estructuras en el petróleo crudo (Speight, 1999).

Conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de una fracción de petróleo, aumenta también la complejidad de las moléculas, haciendo que las diferencias entre las clases de moléculas (P, N, A) sean menores. Por lo tanto, se hace necesario aplicar otros esquemas de clasificación para estudiar la composición general de los crudos pesados, así como de la fracción pesada de los crudos ligeros. Se reconoce que el petróleo crudo está compuesto por cuatro fracciones principales: hidrocarburos saturados que comprende a las parafinas (o ceras), los naftenos, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (figura l.5).



Figura I.5 Clasificación de la composición del petróleo en cuatro fracciones

De todas las fracciones que componen al petróleo crudo, dos de ellas son las que causan grandes problemas económicos-operacionales, las parafinas (o ceras) y los asfaltenos.

Dependiendo de la clase de petróleo, la composición de las ceras puede variar desde predominantemente n-alcanos con bajo peso molecular (C₂₀ - C₄₀), hasta altas proporciones de isoalcanos y alcanos cíclicos de alto peso molecular (Ronningsen y Bjornadal, 1991; Speight 1999). También existen hidrocarburos aromáticos y nafténicos en las ceras Goldman y Nathan, 1957; Katz y Bew, 1945. En la tabla I.2 se presenta la clasificación para el caso de los hidrocarburos mexicanos. La anterior se utiliza para propósitos comerciales, pues en general, los aceites crudos vendidos tanto nacional como internacionalmente, son mezclas de aceites de diferentes densidades.

Tipo de aceite	Clasificación	Densidad grados		
		ΑΡΙ		
Maya	Pesado	22		
Istmo	Ligero	32		
Olmeca	Superligero	39		

Tabla I.2 Clasificación de las mezclas de aceite

Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo, cuya naturaleza compleja ha hecho imposible hasta el momento, definirlos químicamente de manera precisa. Dado que los problemas operativos causados por los asfaltenos durante la producción y refinación del petróleo están relacionados con la solubilidad de éstos, se ha establecido una definición de ellos basada en criterios de solubilidad (Buenrostro-González, 2002).

La palabra "asfalteno" se refiere a una mezcla de compuestos cuya composición está definida por su parámetro de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) del petróleo crudo mediante la adición de un disolvente no polar, con tensión superficial menor de 25 dinas/cm a 25 °C. Los líquidos usados con este propósito son principalmente naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano y otros similares (Speight, 1999). La composición de los asfaltenos (y en consecuencia sus propiedades físicas y químicas), dependen de la naturaleza del disolvente utilizado para precipitarlos, del volumen del disolvente por gramo de mezcla original, del tiempo de contacto y de la temperatura de precipitación (Speight, 1999). Actualmente la definición de asfalteno más empleada, tanto a nivel industrial como en investigación, es la establecida por las normas norteamericanas ASTM D-3279, ASTM D-4124, y la británica IP 143, las cuales lo definen como la fracción insoluble en 30 o más mililitros de heptano normal por gramo de material original, pero soluble en benceno o tolueno.

Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos polares con tensión superficial mayor a 25 dinas/cm a 25 °C; por ejemplo, disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano, diclorometano y otros hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos, entre otros. Son insolubles en gases licuados como metano, etano y propano (Speight, 1999).

Una vez precipitados, los asfaltenos se observan como partículas sólidas de color café oscuro a negro, que se pulverizan fácilmente; no tienen punto de fusión definido y, por lo general, al ser calentados se hinchan presentando descomposición química, dejando un residuo carbonáceo (Buenrostro-González, 2002).

Las suspensiones asfalténicas en el aceite o en tolueno son sistemas altamente polidispersos, que contienen tanto moléculas con una fuerte tendencia a la asociación (Sheu y cols., 1992a; Andersen y Bírdi, 1991; Andersen y Speight, 1993; Andersen, 1994a, b; Speight, 1994) que forman agregados con una amplia diversidad de tamaños dependiendo de la composición del medio y la temperatura (Sheu y cols., 1992b), como por monómeros de asfalteno con poca o ninguna tendencia a la asociación (Andersen, 1994a, b). Esta característica ha hecho muy difícil medir con exactitud el peso molecular de los asfaltenos. Los datos publicados reportan pesos moleculares que van de 700 a 300000 g/mol, según la técnica y el disolvente utilizado en su determinación (Speight y cols., 1985). Mucha de la literatura inicial (Moshcopedis y Speight, 1976) reportaba pesos moleculares > 5000 g/mol para los asfaltenos, los cuales habían sido determinados mediante la técnica de VPO (osmometría de presión de vapor), usando disolventes aromáticos; sin embargo, al utilizar disolventes muy polares se encontró que el peso molecular de los asfaltenos estaba alrededor de 2000 ± 500 g/mol (Acevedo y cols., 1985; Mushrush y Speight, 1995). Recientemente, experimentos con nuevas técnicas, como espectroscopía de masas por desorción con láser (LDMS) por sus siglas en inglés) (Artok, 1999), proporcionan pesos moleculares alrededor de 800 g/mol. Groenzing y Mullins (2000), examinaron el tamaño molecular de los asfaltenos utilizando técnicas de fluorescencia despolarizada, y determinaron

14

valores del diámetro molecular de asfaltenos en el intervalo de 12 Å a 24 Å, los cuales corresponderían a moléculas con pesos entre 500 y 1000 g/mol.

A partir del análisis elemental, se ha observado que la composición elemental de asfaltenos aislados de diferentes petróleos crudos, usando un mismo método es muy semejante y consiste básicamente de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, como se observa en la tabla 1.3.

Tabla I.3 Composiciones elementales de varios asfaltenos, en % peso (Speight, 1999).

Proceden cia	Ċ	н	N	0	S	%H / %C
Canadá	79.0	8.0	1.0	3.9	8.1	0.10
Canadá	87.9	7.6	2.2	1.8	0.5	0.08
Irán	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	0.09
Kuwait	82.4	7.8	0.9	1.5	7.4	0.09
Venezuela	84.0	7.9	2.0	1.6	4.5	0.09
México	81.4	8.0	0.6	1.7	8.3	0.10.

La parte esencial para el entendimiento de los asfaltenos es la caracterización de su estructura molecular, la cual ha sido objeto de numerosos estudios (Yen y Erdman, 1962 a y b; Moschopedis y cols., 1976; Dereppe y cols., 1978; Dickinson, 1980; Boduszynski, 1981; Gillete y cols., 1981; Long, 1981; Suzuki y cols., 1982; Altamirano y cols., 1984; Layrisse y cols., 1984; Speight, 1984; Latif y cols., 1990; Strausz y cols., 1992, 1999a, 1999b; Andersen, 1994a; Peng y cols., 1997; Calemma y cols., 1998, Artok y cols., 1999; Groenzing y Mullins, 2000; Buenrostro-González *y cols.*, 2001a). Se reconoce actualmente que los asfaltenos están formados por uno o varios sistemas de anillos aromáticos, que pueden ser peri o cata condensados, sustituidos por cadenas alquílicas, sistemas nafténicos y distintos grupos funcionales de N, O y S. En la periferia de los sistemas aromáticos existen cadenas alifáticas de diferente longitud. Conforme se incrementa el peso molecular de la fracción asfalténica, tanto su aromaticidad como el contenido de heteroátomos se incrementa. Los metales, como niquel y vanadio, aunque han sido detectados en la fracciones asfalténicas (Buenrostro-Gonzalez *y cols.*, 2001a), son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en la porfirinas, pero aún se desconoce si éstas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

La cantidad de posibles estructuras moleculares distintas en la fracción asfalténica es inmensa, de manera que cualquier modelo que se proponga para representar estas estructuras será básicamente hipotético, y corresponderá a una estructura promedio. En la figura I.6 se presentan modelos estructurales propuestos por diferentes autores.



a) Hoja de una pila de asfaltenos, según Yen (1981)



b) Asfalteno de bajo peso molecular y alta polaridad (Speight, 1994).



c) Asfalteno (Zajac, 1994)



d) Asfalteno de petróleo crudo tipo maya (García-Martínez y cols., 2002)

Figura I.6 Modelos moleculares de asfaltenos

1.5 Fenómeno de la depositación de sólidos orgánicos.

Cuando se habla de problemas de depositación de sólidos orgánicos en pozos productores de petróleo, es necesario distinguir entre las dos fracciones más importantes, los asfaltenos y las parafinas o ceras. Debido a la naturaleza composicional del petróleo, generalmente en los depósitos se pueden encontrar ambos componentes (*Venkatesan y cols., 2003*), sin embargo hasta el momento no se ha podido desarrollar un modelo termodinámico que describa ambos fenómenos. Esto debido a su diferencia sustancial.

Por un lado, las ceras son sensibles a cambios en la temperatura del fluido. es decir tienden a cristalizarse a temperaturas bajas y por otro lado, los asfaltenos, los cuales se consideran como partículas coloidales con carga asociada, son sensibles a cambios de presión, pues tienden a formar agregados que crecen con el tiempo. Por esta razón, es necesario estudiar ambos fenómenos en forma separada, proponiendo modelos termodinámicos que sean capaces de describir la naturaleza de cada fenómeno, Figura I.7.







Sección de tupería de producción con depásito de asfacena.

Figura.1.7 El problema de la depositación de sólidos afecta a todo el proceso de producción de hidrocarburos.

Las ceras son las fracciones no polares más pesadas del petróleo, que pueden precipitar tanto al interior del pozo, como en las líneas superficiales de producción y transporte de hidrocarburos. No se tiene evidencia de depósitos de ceras a nivel de yacimiento. La depositación de ceras puede ocurrir en la producción o transporte de gases y condensados, aceites ligeros o aceites pesados a temperaturas tan altas como 66 °C aproximadamente (Firoozabadi, 1999).

A diferencia de las ceras, la depositación de asfaltenos, puede ocurrir en el yacimiento, dentro de la formación productora o en la cara del intervalo disparado De igual forma en el aparejo de producción y de las instalaciones superficiales. Se ha observado que los asfaltenos se depositan con mayor frecuencia en aceites ligeros, sin embargo existe información donde ya se mencionan problemas de depositación de asfaltenos en campos productores de aceite pesado (Campo Ku-Maloob, Zaap, Lira-Galeana, 2001). No existen reportes de depositación de asfaltenos productores de gas y condensados.

Debido a que la depositación de ceras y asfaltenos es totalmente diferente, la modelación en cada caso requiere de aproximaciones diferentes. Así mismo, el efecto de la presión, temperatura y composición en la depositación, es también fundamentalmente diferente.

Comúnmente, cuando la presión aumenta en forma isotérmica, la cera se deposita en el aceite crudo, pero también bajo estas condiciones. las ceras pueden disolverse en sistemas de gases naturales y así prevenir la depositación. En el caso de los asfaltenos, la depositación es menos sensible a cambios en la temperatura. Se ha observado que cuando la presión disminuye, eventualmente ocurrirá la depositación de asfalteno. El efecto de la composición es también diferente en ambos fenómenos (Firoozabadí, 1999).

Las implicaciones Técnico-Económicas del problema de la depositación de asfaltenos en pozos es de suma importancia, considerando el hecho de que las

pérdidas por la subexplotación (debido a la obstrucción de los equipos de producción, almacenamiento y procesamiento) de los pozos problemáticos, pueden representar cientos de miles o hasta millones de dólares, dependiendo de la capacidad de producción del pozo y el tiempo diferido que tarde en restablecerse la producción (Firoozabadi, 1999). En la figura I.8 se esquematiza dicho fenómeno.



Figura I.8 Fenómeno de depositación de sólidos

El fenómeno de la depositación de sólidos orgánicos (ceras o asfaltenos), se puede entender a partir de dos mecanismos básicos, relacionados fuertemente entre sí (precipitación y transporte lateral), y que a su vez dependen de las condiciones de presión, temperatura y composición del fluido que se presente en un punto dentro del sistema yacimiento - pozos - superficie.

Este primer mecanismo, es la precipitación de la fase sólida. Ocurre cuando en un punto del sistema yacimiento-pozo-superficie se alcanzan ciertas condiciones de presión y temperatura (propias de cada aceite), las cuales provocan una transición de fase de las fracciones más pesadas del líquido a la fase sólida (efecto termodinámico). Esto crea un gradiente de concentración local de sólidos precipitados, los cuales se transportan dentro del fluido por la misma inercia del flujo.

El segundo mecanismo es el transporte lateral (o radial) de la fase sólida, desde el bulto del líquido, hacía la pared interna de la tubería. Para este segundo mecanismo se han identificado tres procesos diferentes que contribuyen al transporte lateral, los cuales son: (1) difusión molecular, (2) difusión browniana, y (3) dispersión de corte. Actualmente es ampliamente aceptado que el mecanismo principal que contribuye al transporte lateral de la fase sólida es la difusión molecular (Ramírez-Jaramillo, 2004).

Autores como, Burger y cols., (1981), consideran que la depositación de los sólidos en la pared y su crecimiento posterior con el tiempo, se debe principalmente a una estructura porosa, cuyos poros se van llenando con el aceite y las ceras disueltas. En la actualidad continúa el debate respecto al mecanismo que gobierna el crecimiento de esta capa.

A nivel de campo desde hace algunos años, la prevención y/o remediación a los problemas de la depositación de sólidos orgánicos, se ha llevado a cabo utilizando las técnicas siguientes:

 a) aislamiento y calentamiento periódico de la tubería (Simkin y cols., 1967; Hunt, 1962);

b) agregando polímeros y otros disolventes a la corriente de aceite producida (Holder y Winkler, 1965; Mieulet y Peinado, 1966; García-Hernández, 1989),;
c) revistiendo el interior de las tuberías con materiales sofisticados, como películas aislantes hechas a partir de ciertas clases de polímeros (Lichaa y Herrera, 1975);
d) utilizando aceite caliente y recirculándolo a través de un equipo motriz.

En la actualidad las técnicas utilizadas para la remediación y/o prevención de la depositación, van desde la inyección de productos químicos inhibidores (Lira-Galeana y cols., 1998c, 1998d, 1998e, 1999a, 1999b), limpiezas de aparejos, estimulaciones no ácidas-ácidas, con cosolventes (Salazar y cols, 2000) tratamientos mecánicos, dispositivos magnéticos en la tubería de producción
(Reyes-Reza y Méndez-López, 1999), recubrimientos internos de tubería, etc.

Si bien existen métodos de remediación con los cuales es posible mitigar el problema a nivel de campo, aún no ha sido posible conjuntar una metodologia general y confiable, con la cual se pueda predecir o diagnosticar el comportamiento de los depósitos sólidos orgánicos en el yacimiento-pozo-instalaciones superficiales.

En el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), se desarrolló una metodología de carácter general para estudiar esta problemática. La metodología combina información del comportamiento termodinámico experimental de la depositación de sólidos de muestras de aceite preservadas en presión, así como la simulación del comportamiento del pozo bajo diferentes esquemas de producción y geometrías de la tubería utilizando flujo multifásico.

En dicho trabajo se presenta una descripción para el comportamiento de fases de crudos cerosos o asfalténicos mediante su envolvente de depositación orgánica (EDO, descrita posteriormente, puede ser de ceras o asfaltenos, dependiendo del pozo en estudio). Posteriormente se presenta la interrelación de la EDO con el comportamiento de flujo multifásico en el pozo (perfiles de presión y temperatura), donde se involucran datos de producción, geometrías de aparejo y el estudio termodinámico experimental del aceite. Dicha metodología se le conoce como "Estudio Integral para la Predicción y control de la Depositación de Ceras y/o asfaltenos en Pozos" (Zapata-González y cols., 1999).

Tomando en cuenta que las tendencias de la industria petrolera nacional e Internacional son:

- a) la explotación de yacimientos cada vez más profundos, tanto costa fuera "offshore" como en tierra,
- b) extracción de crudos más pesados,

 c) y la aplicación de metodologías de inyección de gases miscibles al yacimiento para recuperación secundaria,

El problema de la depositación de sólidos orgánicos (ceras o asfaltenos) en Campos que presenten este problema y las estrategias técnico - económicas empleadas para su predicción, prevención y tratamiento, tendrán un impacto crucial y definitivo en las perspectivas económicas de evaluación de dichas tendencias.

1.5.1 Comportamiento de fases de ceras y asfaltenos.

El comportamiento de fases de sólidos orgánicos, es la mejor técnica experimental para representar las condiciones bajo las cuales se puede describir el fenómeno de la depositación de sólidos orgánicos, en el sistema yacimiento-pozoinstalaciones superficiales.

El comportamiento de fases de las ceras y asfaltenos es un tanto diferente al comportamiento de fases convencional PVT. Los asfaltenos presentan un comportamiento en un estado termodinámico llamado *floculación*. Esto es, las partículas de asfaltenos o micelas, se agregan o floculan en agregados más grandes o flóculos. El lugar geométrico de todos los puntos termodinámicos en un diagrama de fases P-T-x en el cual la floculación tiene lugar se le conoce como "envolvente de depositación de asfaltenos (EDA)". La floculación de los asfaltenos puede ser tanto reversible como irreversible (debido a su naturaleza coloidal). Las ceras, por otro lado en el mismo estado termodinámico, exhiben un fenómeno de *cristalización*. El lugar geométrico de todos los puntos termodinámicos en un diagrama de fases P-T-x en el cual ocurre la cristalización, se le conoce como "envolvente de depositación de ceras (EDC)".

La cristalización de las ceras es generalmente un proceso reversible. Sin embargo, en algunas ocasiones puede suceder que las ceras se precipiten junto con resinas y asfaltenos al mismo tiempo, por lo que en estas ocasiones se reporta el fenómeno como irreversible.

La precipitación de ceras en fluidos de petróleo es considerada como un fenómeno de saturación termodinámica. Las moléculas de cera están inicialmente disueltas en el fluido; en equilibrio termodinámico el fluido se satura con moléculas de cera, lo cual da por resultado el inicio de la precipitación. Este estado termodinámico se le conoce como el "onset" (umbral) de precipitación de cera o solidificación. Esto es análogo al punto de rocío o al fenómeno de condensación, excepto que en el caso de la precipitación de cera, un sólido es el que se precipita a partir del liquído (Kawanaka y cols., 1987).

En la precipitación de ceras, las resinas y las micelas de asfaltenos se comportan como moléculas pesadas. Cuando su energía cinética es suficientemente reducida debido al enfriamiento, éstas se precipitan fuera de la solución, pero sin sufrir destrucción. Si se proporciona energía cinética en forma de calor a la solución, estas micelas podrán desagregarse y regresar a su estado natural en la solución.

Como en el caso de los asfaltenos, el hecho de que la precipitación de ceras se presente en algún estado termodinámico y no en otro, para un fluido dado, es indicativo de que hay una porción del espacio termodinámico que se encuentra encerrado por una frontera, dentro de la cual la cera precipita. A este espacio termodinámico acotado se le conoce como envolvente de precipitación de ceras (Leontaritis y Mansoori, 1987; Leontaritis, 1996). En la figura I.9 se esquematiza una envolvente hipotética.



Figura I.9 Envolvente de precipitación de ceras (EPC) en coordenadas presión-temperatura.

Esta clase de diagramas proporciona información que permite estimar, con muy buena aproximación, las condiciones de p y T a las cuales se pueden esperar problemas por depositación durante la producción de un pozo (Zapata-González y cols., 1999), y es la fuente de los datos de equilibrio de fases, necesarios para el desarrollo y prueba de los modelos de precipitación.

Actualmente con el desarrollo tecnológico, se cuenta con mejores herramientas para la obtención de muestras de petróleo preservadas a alta presión (muestras cuya presión es casi la misma que la presión encontrada en el yacimiento). Los equipos de muestreo modernos pueden bajar (emplear) esta clase de tecnología hasta zonas cercanas al yacimiento (comúnmente conocida como zona de disparos). Esto conjuntamente con mejores equipos de laboratorio con avanzados sistemas de detección del umbral de precipitación, ha hecho posible obtener las envolventes de precipitación de ceras y asfaltenos con mayor precisión para el caso de las muestras preservadas bajo presión (Hammami, y cols., 1995; Ferworn, y cols., 1997; Lira-Galeana, y cols., 1997, 1998a, 1998b).

Desafortunadamente debido a su naturaleza, los estudios previamente mencionados se realizan bajo condiciones estáticas; es decir en equipos de

laboratorio, por lo que no es posible predecir de forma más aproximada el comportamiento del aceite bajo condiciones dinámicas, tal como sucede en el pozo.

Comercialmente existen en el mercado, simuladores de flujo multifásico pero con la desventaja que no contemplan la formación y evolución de la fase sólida.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Modelos hidrodinámicos de la depositación de sólidos.

Se sabe que la existencia de una fase (líquido o gas), dos fases (líquido y gas) o tres fases (líquido, gas y sólido), en el flujo de hidrocarburos en las tuberías de un pozo, depende principalmente de la presión, temperatura y la composición de la mezcla de hidrocarburos. Debido a que existen rangos amplios de estas condiciones a lo largo del sistema de producción (yacimiento-pozo-instalaciones superficiales), es posible que en cualquier punto del sistema coexistan en equilibrio las tres fases, ocasionando graves problemas la presencia de la fase sólida. Con base en lo anterior, es muy importante que la correlación de flujo multifásico que se seleccione para el cálcuto del gradiente de presión, tenga la capacidad de definir la existencia de una o varias fases.

En la actualidad, existen en el mercado un importante número de simuladores de flujo multifásico (PIPESIM, PIPEPHASE, OLGA, etc.), con amplias capacidades para predecir el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en tuberías. Muchos de ellos tienen la capacidad de realizar simulaciones considerando al aceite como una mezcla con un solo componente (modelos de aceite negro), o como una mezcla con muchos componentes (multicomponente o composicional), lo cual se acerca más a la naturaleza del fenómeno real. Estos simuladores proporcionan resultados buenos para casos de sistemas bifásicos (flujo de fluidos en dos fases, líquido-vapor). Sin embargo son pocos los simuladores (PIPESOLIDS, *Lira-Galeana, 2004*; ATHOS, *Behár y cols, 2003*; etc.) que consideran la presencia de tres fases (sólido-líquido-vapor), debido a la complejidad misma del fenómeno de la depositación de la fase sólida.

Los modelos de flujo de fluidos en tres fases no son aplicados prácticamente en la industria petrolera, ya que la teoría necesaria para explicar el fenómeno sigue siendo un problema en solución en la frontera de la investigación básica. A pesar

de esto, se han avances importantes en esta área, a partir de los cuales ha sido posible desarrollar algunos modelos matemáticos que consideran y describen el problema de la depositación de sólidos. No se puede afirmar que el flujo de tres fases es poco común, puesto que es evidente la existencia del problema de depositación de parafinas y/o asfaltenos, así como la presencia de hidratos o carbonatos en tuberías (Ramirez-Jaramillo, 2001).

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento de hidrocarburos en tuberías se pueden dividir en dos categorías. Aquellos llamados modelos mecanísticos (es decir, modelos que se deducen a partir de mediciones experimentales correlacionando las variables involucradas en el sistema), los cuales se basan principalmente en el estudio de flujo multifásico en tuberías utilizando el modelo de "aceite negro" (este modelo considera una mezcla de hidrocarburos, en la cual existe básicamente un volumen de líguido, y que debido al abatimiento de la presión y temperatura, libera un volumen determinado de gas. Este modelo considera a las fases de la mezcla como dos componentes, con propiedades dependientes únicamente de la presión y la temperatura, las cuales se pueden calcular a partir de correlaciones experimentales. En general, este modelo se aplica a aceites pesados con densidad API menor a 20, sin embargo se puede aplicar para aceite bajo saturados si se define una correlación para determinar la presión de saturación y por lo tanto la presencia de la fase vapor) y los modelos matemáticos que introducen aspectos termodinámicos, considerando la composición de las especies químicas presentes, así como ecuaciones de estado para predecir el equilibrio de fases de la mezcla. Estos son conocidos como modelos multicomponentes o composicionales.

La diferencia entre los modelos "multicomponente" y "composicional", consiste básicamente en el comportamiento de la composición de la mezcla de hidrocarburos con respecto a la longitud de la tubería. El modelo multicomponente considera que la composición no varía con la longitud y el modelo composicional

toma en cuenta la variación de dicha composición con la longitud, causada por efectos del resbalamiento de las fases, ya que fluyen a diferentes velocidades.

La definición y desarrollo de los modelos anteriores fue originalmente presentado por Gould (1985), posteriormente se han realizado trabajos (Furukawa, 1986, Goyon, 1986) con el fin de definir el método apropiado para calcular el perfil de la temperatura y su influencia en los resultados, y se han desarrollado trabajos de aplicación pero no se han llevado a cabo trabajos que profundicen sobre la aplicación del modelo "composicional", excepto el trabajo presentado por Adewumi, (1990).

El estado del arte en flujo multifásico en tuberías se basa en el desarrollo de los simuladores de flujo transitorio y en estado estacionario, a partir de modelos mecanísticos, los cuales son más apropiados para describir los fenómenos físicos que tienen lugar en el transporte de hidrocarburos a través de tuberías (Brill y Arirachakaran, 1992). Muchos de estos simuladores han sido comercializados en paquetes de cómputo, los cuales analizan y simulan el comportamiento del fluido desde el yacimiento productor hasta las instalaciones superficiales (aún no se han podido desarrollar programas de cómputo que simuladores comerciales que existen en la actualidad tienen un elevado costo (superior a \$30,000 USD por licencia), por lo que en algunas ocasiones no es posible el acceso a esta clase de herramientas. Lo anterior conlleva a desarrollar un modelo propio, con el fin de incorporarlo en un simulador y contar así con una herramienta de predicción.

El modelamiento de la depositación de sólidos en las tuberías que transportan mezclas de hidrocarburos, requiere de un conocimiento profundo del mecanismo responsable del transporte de los sólidos desde el seno del líquido hasta la pared de la tubería. Diferentes investigadores alrededor del mundo, han discutido el tema del mecanismo de la depositación de sólidos, principalmente para ceras o parafinas (Brown, y cols, 1993; Burger y cols, 1991; Hsu y cols, 1998; Hunt, 1962;

Majeed y cols, 1990; Singh y cols, 1999; Weingarten y Euchner, 1986; Weispfening, 2001; Ramírez-Jaramillo y cols, 2003) y sólo algunos lo han desarrollado para el caso de asfaltenos (Leontaritis, 1997); Ramírez-Jaramillo y cols, 2003). De los trabajos pioneros en el área de la modelación del flujo de mezclas de hidrocarburos en tuberias, el desarrollado por Burger, y cols. (1981) ha proporcionado un estudio minucioso y completo de los mecanismos de depositación de ceras, siendo éste uno de los más citados en la literatura. Este autor identificó como los probables mecanismos de la depositación de ceras a la difusión molecular, al movimiento Browniano, a la dispersión de corte y al asentamiento gravitacional.

En su trabajo, Burger y cols, propusieron que la depositación de ceras por difusión molecular representa un posible mecanismo para el transporte de particulas sólidas de ceras hacia la pared de la tubería en la fase líquida; es decir, todavía solubilizadas. Cuando el aceite comienza a enfriarse en una tubería, se presenta un gradiente radial de temperatura en el fluido, debido a que el aceite más cercano a la pared (la cual se encuentra a menor temperatura que la del fluido), se enfriará más rápido que el resto del fluido. Si en alguna región del flujo la temperatura es menor a la temperatura de formación de ceras, se formarán cristales de cera, creando su propia fase sólida, alcanzando el equilibrio entre ambas fases (sólido-líquido). Ya que la solubilidad de la cera en el aceite es una función decreciente de la temperatura, el gradiente de temperatura establecido, producirá un gradiente de concentración de ceras líquidas en el aceite. La región más fria cercana a la pared producirá una concentración pequeña de ceras, induciondo por difusión molecular un transporte desde el seno del fluido hacía la pared. Los autores sugirieron la siguiente correlación para el coeficiente de difusión molecular.

$$D_{m} = \frac{7.4 \times 10^{-9} \left[T(\varepsilon M)^{\frac{1}{2}} \right]}{\mu V^{0.6}} , \qquad (2.1)$$

donde *T* es la temperatura absoluta, ε es el parámetro de asociación, *M* es el peso molecular del solvente (es decir, el aceite), μ es la viscosidad dinámica del aceite y *V* es el volumen molecular del soluto (es decir, la cera). El termino $l^{-4/2}$ es proporcional a la temperatura absoluta. Como ε y *M* son constantes para un sistema particular con depositación de ceras, la ecuación (2.1) se reduce a:

$$D = \frac{C_1}{\mu} , \qquad (2.2)$$

Donde *C*₁ es una constante. La ecuación (2.2) ha sido empleada en diversos modelos desarrollados para predecir la depositación de ceras (por ejemplo Creek y cols., 1999; Majeed y cols., 1990; Souza Mendes y Braga, 1996; Weingarten y Euchner, 1986). En efecto, la constante *C*₁ ha sido ampliamente usada como un parámetro ajustable para datos experimentales de depositación. De acuerdo a la experiencia, ésta práctica ha contribuído a la aceptación general de la difusión molecular como un mecanismo responsable de la depositación de ceras. Por ejemplo, el modelo de depositación propuesto por Brown y cols. (1993) cuando se utiliza con una correlación independiente para la difusividad molecular sobreestima datos experimentales de las tasas de depositación por un factor de 3 a 5.Esto es una indicación de que otros mecanismos, aparte de la difusión molecular, estar presentes.

Es posible que en algunas regiones del aceite que está fluyendo por la tubería, se encuentren a una temperatura por debajo de la temperatura de formación de ceras. En este caso, los cristales de cera podrán precipitarse fuera de la solución y pueden quedar suspendidas en el aceite. Los cristales de ceras suspendidos en el aceite pueden colisionar con moléculas del aceite térmicamente agitadas, proporcionando un movimiento irregular de los cristales. En presencia de un gradiente de concentración de cristales sólidos, habrá un transporte neto de estos cristales en la dirección en la que decrece la concentración. Este proceso está caracterizado por un coeficiente de difusión Browniano para partícula (cristal), y el flujo de las partículas estará dado por la ley de difusión de Fick,

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC}{dr}$$
(2.3)

donde m_B es la masa del depósito de ceras, ρ_d es la densidad del depósito sólido de cera, D_B es el coeficiente de difusión Browniana de los cristales de cera en el aceite, A es el área superficial ocupada por la depositación, (* es la fracción volumen de la concentración de ceras sólidas fuera de la solución y r es la coordenada radial.

Es importante mencionar que el mecanismo de la difusión Browniana no ha sido considerado como relevante para el problema de la depositación por diversos autores (Brown y cols, 1993; Burger y cols, 1999; Weingarten y Euchner, 1986; Majeed y cols, Singh y cols, Hsu y cols, 1998, Hunt, 1962; Majeed y cols, 1990; Singh y cols, 1999; Weingarten y Euchner, 1986; Weispfenning, 2001). Sin embargo, se puede decir que no existe la evidencia experimental suficiente para concluir esto. Por ejemplo, en el trabajo desarrollado por (Majeed y cols. 1990), los autores desechan la idea de la difusión Browniana basados en el argumento de que la concentración de cristales es mayor cerca de la pared de la tubería, provocando que el flujo por difusión Browniana pueda alejarse de la pared, en dirección al centro de la tubería. Este argumento falla al reconocer que, si los cristales de ceras son atrapados en el líquido en la pared es cero, o casi cero. En esta situación, el perfil de concentración de sólidos precipitados podría ser similar al esquematizado en la Fig. II.1 (Burger y cols., 1981).



Figura II.1 Perfil de concentración de ceras precipitadas.

En esta figura, la abscisa representa la coordenada radial adimensional de la tubería, medida desde el centro (r'R = 0). La ordenada es la fracción volumen de la concentración de las ceras. Se ejemplifica además un perfit de temperatura radial típico, el cual predomina en la mayoría de las veces, mostrando que los aceites se enfrían cerca de la pared. La concentración de ceras en el centro de la tubería es C_B . Si el flujo tiende a hacerse turbulento, la condición de concentración cero, o casì cero, en la pared de la tubería, produce un pico en el perfit de concentración de concentración cercana a la pared en la sub-capa laminar.

Otro de los mecanismos propuesto para la depositación de las ceras es el llamado asentamiento por gravedad "gravity settling". Debido a que los cristales de ceras tienden a ser más densos que el aceite, entonces el asentamiento por gravedad podría ser un mecanismo posible para la depositación. Estudios realizados por Burger y cols. (1981) utilizando muestras de aceite en máquinas centrífugas, determinaron la distribución de tamaños típicos de cristales, así como las velocidades terminales de asentamiento. Para condiciones normales de operación encontradas en pozos productores de aceite, se encontró que estas velocidades no contribuyen significativamente a la formación de los depósitos de ceras Experimentos posteriores realizados por los mismos autores confirmaron estos resultados. Los experimentos de depositación que en laboratorio se realizaron en tuberías horizontales y verticales, bajo las mismas condiciones de flujo y transferencia de calor, para el mismo aceite, revelaron que, bajo los niveles de incertidumbre intrínsicos, no hay diferencía en la cantidad de cera depositada para las dos configuraciones. Por lo tanto, el asentamiento por gravedad podria no contribuir significativamente a la depositación de ceras.

La depositación por efecto de la dispersión de corte "shear dispersión", así como la difusión Browniana, son mecanismos de transporte transversal de particulas sólidas en suspensión. El movimiento de estas partículas depende de su tamaño, su densidad relativa y concentración. Diversos estudios en suspensiones concentradas, indican que el movimiento lateral de las partículas inmersas en un flujo cortante "shear flow" está en la dirección en la que decrece el corte (Hampton y cols., 1997 y Tetlow y cols., 1998). En el caso de movimiento de fluidos en tuberías, esto podría proporcionar un movimiento de los cristales en dirección contraria a la pared interna de la tubería, donde el corte es máximo. Sin embargo, hay estudios que reportan una migración de particulas sólidas hacía una región intermedia entre el centro y la pared de la tubería (Segré y Silberg, 1962). Ya que los cristales de ceras pueden tener formas que difieren significativamente con respecto a la de las partículas esféricas consideradas en los estudios mencionados, no es posible utilizar estos resultados para partículas esféricas como un indicativo del movimiento de los cristales cerosos bajo gradientes de corte.

Sin embargo, todos los trabajos experimentales publicados en la literatura, muestran que no hay presencia de depositación bajo condiciones de flujo de calor nulo, por lo que se podría concluir estableciendo que el mecanismo de la dispersión de corte no es relevante en la depositación de cristales de cera. Como se demostró posteriormente, la dispersión de corte es un mecanismo relevante para el efecto contrario, es decir, la remoción del depósito de ceras (Solaimany y cols. y, Creek y cols , 1999).

Otros de los trabajos presentados en la literatura que más ha contribuido al entendimiento de la depositación de ceras es el presentado por Svendsen en 1993. El autor desarrollo un modelo matemático para la predicción de la depositación de ceras en sistemas abiertos (tuberías de producción y transporte) y sistemas cerrados (Loops de flujo), utilizando una combinación de modelos analíticos y numéricos. Este modelo involucra diferentes disciplinas científicas tales como el equilibrio de fases y la dinámica de fluidos. En cualquier caso, el modelo predice que la depositación de ceras se puede reducir considerablemente cuando la temperatura en la pared de la tubería, esta por debajo de la temperatura de formación de ceras de la mezcla en particular, originando la transición de fase líquido-sólido, expresada por el cambio en moles de la fase líquida con la temperatura. Esto debido a que el sentido del flujo de calor radial se invierta, ocasionando que los cristales de cera se re-disuelvan en el flujo, tal como se muestra en las consideraciones del modelo, abajo mencionadas. La depositación como función del tiempo, se obtiene como una solución de diferentes ecuaciones diferenciales derivadas a partir de principios de conservación de masa y energía y las leyes de difusión molecular.

El desarrollo de este modelo se basa en las consideraciones siguientes:

1) Se tendrá depositación de cera si $T_t < T_f$, donde T_t es la temperatura de la tubería, y T_f es la temperatura del fluido.

2)
$$\frac{\partial T}{\partial r} < 0$$
, Depositación de ceras

 $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$, No Hay Depositación de ceras $\frac{\partial T}{\partial r} > 0$. Las ceras se redisolverán en el fluido

donde:

- $\frac{\partial T}{\partial r}$ es el gradiente radial del fluido.
- La fricción con la pared interna de la tubería debe ser muy grande, de tal forma gue los cristales de la cera puedan adherirse a la pared.

Considerando el punto de aparición de las ceras (PAC), cuando su temperatura está por debajo del PAC el petróleo ceroso se comporta como un fluido no newtoniano (es decir, su viscosidad se hace dependiente del tiempo), y se comporta como newtoniano cuando su temperatura está por encima de PAC. Es posible que el fluido cambie de régimen, es decir que pase de flujo turbulento a flujo laminar y viceversa. Se supone que la frontera cera-petróleo se mueve lentamente, de forma tal que se pueda aplicar un modelo cuasi-estático para todos los procesos que involucren masa y energía. El calor asociado a los efectos de fricción, difusión térmica axíal y transiciones de fase, se supone despreciable comparado al calor de convección.

La contribución más importante de este modelo, es la parte de la cinemática relacionada con la formación de la capa de depósito de ceras en la pared interna de la tubería.

Se parte de la expresión para la difusión molecular (Ley de Fick,):

$$j = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} = -D_m \rho_m \left[-T \frac{\partial w_s}{\partial T} + (1 - w_s) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r}, \qquad (2.4)$$

la cual considera el aspecto composicional (fracción peso del componente en la fase sólida, w_i) de la mezcla y el aspecto hidrodinámico a través del perfil radial de temperatura en la pared. En la ecuación anterior, D_m es la constante de difusión promedio; p_m es la densidad de fluido; r es la distancia radial; w_s fracción de peso de la fase sólida; T es la temperatura.

Esta expresión se incorpora en las ecuaciones (2.5) y (2.6) siguientes, con las cuales es posible determinar como función de la posición axial y el tiempo la cinemática de crecimiento de la capa de depósito de sólidos en la pared interna de la tubería:

$$M_{w}(z,t) = \sum_{i=1}^{n} M_{wi}(z,t) = \sum_{i=1}^{n} 2\pi \int_{0}^{t} \int_{0}^{z} R_{w} j_{i} dz dt, \qquad (2.5)$$

 $M_w(z, t)$ es la cantidad total de depositación al tiempo t, desde z = 0 hasta $z = z_o$.

$$\frac{\partial M_{w}}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial M_{wi}}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n} 2\pi \int_{0}^{t} R_{w} j_{i} dl , \qquad (2.6)$$

En (2.6), $\frac{\partial M_w}{\partial z}$ es el incremento en la cantidad de depositación por metro de tubería al tiempo *t* es.

A partir de (2.5) y (2.6) es posible determinar fácilmente el radio interior efectivo de la tuberia, dado por la ecuación (2.7):

$$R_{w} = \left(R_{0}^{2} - \frac{1}{\pi\rho_{wx}}\frac{\partial M_{w}}{\partial z}\right)^{1/2}, \qquad (2.7)$$

 p_{ws} es la densidad de masa promedio del depósito de cera y la mezcla de petróleo; R_0 es el radio interior de la tuberia limpia. El correspondiente grosor del depósito de cera está dado por:

$$h(z,t) = R_o - R_w \tag{2.8}$$

El modelo de Svendsen ha probado ser uno de los modelos más completos presentados en la bibliografía hasta el momento. Sin embargo, esta teoría requiere de una gran cantidad de datos de entrada, como pueden ser la composición del fluido, datos de equilibrio, propiedades del flujo y datos térmicos. No fue posible comparar la teoría directamente con los experimentos reportados en la literatura, debido a que ésta introduce demasiados parámetros y variables, los cuales no se han podido medir simultáneamente. También están las suposiciones de que sólo se consideran mezclas binarias, de que no hay distinción entre los diferentes patrones de flujo que aparecen a lo largo de la tubería y que el flujo es tipo tapón.

En este trabajo, no se considera el efecto de la presión en las ceras depositadas. Además, en cuanto a la parte termodinámica, las constantes de equilibrio no predicen el comportamiento de la mezcla a temperaturas superiores a los 80 °C.

Para concluir esta revisión bibliográfica sobre el estado del arte en el área de la depositación de ceras bajo condiciones dinámicas, se puede mencionar que con el fin de tener un modelo de predicción más realista, es necesario combinar la descripción termodinámica con un modelo de flujo, en el cual se consideren los patrones de flujo, la rugosidad de las paredes internas de las tuberías que están en contacto con el petróleo, así como el comportamiento reológico, los cuales afectan este fenómeno.

Algunos de los modelos descritos anteriormente no consideran en su desarrollo los aspectos anteriores, debido a la complejidad del problema. Por ejemplo, en el caso de los modelos mecánisticos, no se considera la formación de la fase sólida, pues se enfocan principalmente al transporte de mezclas del tipo líquido-gas Existen otros modelos donde se describe el transporte de mezclas sólido-líquido, pero no consideran la formación del sólido, es decir consideran a la mezcla como el flujo de sólidos ya desarrollados dentro del fluido.

Otra desventaja que presentan los trabajos ya descritos, es el número de parámetros que se requiere ajustar, muchos de los cuales son muy difíciles y costosos medirlos en forma experimental. Como por ejemplo, la constante de difusión molecular. Muchos de estos parámetros se deben suponer, lo que introduce incertidumbre en los resultados.

Para el caso de la modelación matemática de la depositación de asfaltenos bajo condiciones de flujo, en la actualidad existe un numero reducido de modelos que tratan este problema (Leontaritis, K. 1997; Ramírez-Jaramillo y cols., 2004). Lo anterior se debe a la gran complejidad que representa este fenómeno.

Sin embargo, debido a que como en el caso de las ceras, la existencia de un gradiente de concentración radial de asfaltenos, que a su vez se establece debido a la presencia de un gradiente radial de temperatura, hace factible pensar que el mecanismo de difusión molecular podría estar presente en el transporte de partículas de asfaltenos hacía la pared, dentro de una sub-capa laminar cercana a la pared de la tubería. Bajo este supuesto, el modelo presentado por Ramírez-Jaramillo y cols., 2004 aborda este fenómeno. Dicho modelo (el cual será analizado en el capítulo siguiente), es el sustento del simulador PIPESOLIDS.

2.2 Modelos termodinámicos de la depositación de ceras y asfaltenos.

Modelo de depositación de ceras. Existen estudios que concluyen que cuando las mezclas binarias de alcanos normales se enfrían, se induce la precipitación, segregándose en dos fases sólidas, siempre que la longitud de la cadena entre los dos alcanos exceda un cierto valor. Como ejemplo, se puede mencionar el trabajo de Dorset (1990), donde se reporta que las fases sólidas segregadas de mezclas binarias de n-alcanos consisten predominantemente de componentes puros. Snyder y cols. (1992, 1993 y 1994) estudiaron también la cinética de la segregación de mezclas binarias de n-alcanos usando espectroscopía, calorimetría y difracción de electrones. Observaron que la razón de segregación es muy sensible a la diferencia de la longitud de la cadena. Hansen y cols. (1988) observaron las transiciones de fase de ceras precipitadas de aceites crudos del Mar del Norte. Con base en estas observaciones, Lira-Galeana, y cols (1996) desarroltaron un modelo termodinámico de múltiples fases sólidas. En la figura II.2 se muestra en forma esquemática este modelo.



Figura II.2 Modelo de múltiples fases sólidas para la precipitación de ceras. (Lira Galeana y cols., 1996).

Este modelo se puede sintetizar diciendo que un componente puede existir como un sólido puro si:

$$f_i(p,T,z) - f_{igueo}(p,T) \ge 0$$
, $i = 1, 2, ..., c$, (2.9)

donde $f_i(p,T,z)$ es la fugacidad del componente *i* con una alimentación cuya composición es z_i . La mezcla de componentes que cumpla la expresión anterior, se incorporarán a la fase sólida.

Modelo de depositación de asfaltenos. Las formulaciones de los modelos termodinámicos para la precipitación de asfaltenos se han desarrollado siguiendo tres enfoques distintos: a) la aproximación de solubilidad molecular, que incluye modelos basados en la teoría de solución de Flory–Huggins y modelos que utilizan ecuaciones de estado cúbicas; b) la aproximación coloidal, que comprende modelos que utilizan también algunos elementos de la teoría de solución de Flory–Huggins y modelos de micelización; y c) la aproximación molecular–coloidal, la cual supone que los asfaltenos se encuentran en el petróleo en forma de monómeros libres o de agregados, que se mantienen estables debido a su interacción con las resinas y a los efectos de la densidad de la constante dieléctrica del medio, que limitan el acercamiento y la asociación entre monómeros y agregados evitando la precipitación (Buenrostro-González, 2002).

El modelo para la depositación de asfaltenos propuesto en el simulador de flujo PIPESOLIDS, se basa en la teoría de McMillan y Mayer (*McMillan y cols., 1995*), donde el medio (el aceite o el disolvente) se trata como un continuo sin estructura, de manera que sus propiedades se reducen a parámetros continuos, tales como la constante dieléctrica, la densidad, o la constante de Hamaker. La descripción simplificada del sistema asfalteno – resina – medio, consiste en representar al asfalteno como una esfera y a la resina como una cadena de esferas, las cuales interactúan entre sí a través de un potencial de fuerza promedio, que consta de una parte repulsiva (esfera dura) y una parte atractiva.

Los asfaltenos pueden tener hasta seis sitios de asociación y se asocian entre sí y con las resinas, las cuales solo tienen un sitio y no pueden asociarse entre sí. La termodinámica del equilibrio de fases, la cual se asume como un equilibrio líquido – líquido, se describe mediante la ecuación de estado SAFT (teoría estadística de

4}

fluidos asociantes) en sus versiones HS (esfera dura) y VR (alcance variable) El cálculo de la precipitación implica la solución simultánea de las ecuaciones del equilibrio entre fases y las ecuaciones de balance de materia; los estimados iniciales para la solución de este sistema se obtienen al análisis de estabilidad de fases siguiendo el criterio de la distancia mínima del plano tangente. El modelo requiere del ajuste de al menos siete parámetros, todos ellos relacionados de manera directa con aspectos moleculares de la física del modelo del sistema asfalteno-resina-medio (Buenrostro-González, 2002).

Entre los modelos de solubilidad basados en la ecuación de Flory-Huggins que destacan, se encuentran los propuestos por Hirschberg y cols., (1984) y Kawanaka y cols., (1991). Estos consideran al sistema asfalteno-aceite como una solución verdadera, donde el asfalteno se representa como una especie de polímero y su precipitación se supone como un fenómeno reversible; ambos modelos resuelven el equilibrio de tres fases L-V-S, dividiendo el problema en un equilibrio L-V y un equilibrio L-L, en el que la fase solida se considera como un pseudo-líquido. La diferencia fundamental entre estos dos modelos es que el modelo de Hirschberg y cols. considera al asfalteno como un pseudo-componente puro y utiliza el modelo de solución de Flory-Huggins para calcular el potencial químico del asfalteno, mientras que en el modelo de Kawanaka y cols, el asfalteno es una mezcla polidispersa de moléculas poliméricas disueltas en el aceite, por lo cual utiliza el modelo de solución de Scott y Magatt (Lee, 1988). Otros autores (Burke y cols., 1990; Kokal y cols., 1992) han utilizado el modelo de Hirschberg y cols, introduciendo modificaciones para describir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo por efecto del cambio en la composición, con resultados relativamente buenos. Mannistu y cols., (1997), desarrollaron una aproximación basada en el modelo de solución de Flory-Huggins (Flory, 1953), donde se correlaciona el volumen molar y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos con su distribución de peso molecular, a fin de tomar en cuenta su polidispersidad. A partir del ajuste de ciertos parámetros, este modelo es capaz de representar adecuadamente la solubilidad del asfalteno en mezclas de tolueno y alcanos (nC5 a nC₁₀), pero presenta desvíaciones notables en mezclas tolueno - disolventes polares y tolueno-alcanos cíclicos.

Las teorías de solubilidad tipo Flory–Huggins, fueron desarrolladas para describir el comportamiento de cadenas de polímero mezcladas con moléculas mucho más pequeñas de disolvente, asumiendo que las energías de interacción polímero – disolvente, polímero - polímero y disolvente–disolvente no tienen ningún efecto sobre las configuraciones que las cadenas de polímero pueden tomar en la estructura de la solución. El sistema asfalteno–resina–aceite, al ser considerado como una mezcla de macromoléculas con moléculas de tamaño ordinario, se consideró un candidato para aplicar este tipo de teorías de solución. Sin embargo, los asfaltenos no son estructuralmente parecidos a las cadenas de polímeros y las interacciones asfalteno–asfalteno, asfalteno–resina y asfalteno–aceite, son de magnitud considerable (Ortega-Rodríguez *y cols.*, 2001). El éxito relativo de estos modelos en el caso de los asfaltenos radica en utilizar, conjuntamente con el peso molecular y el volumen molar del asfalteno, el parámetro de solubilidad de Scatchard–Hildebrand (Prausnitz *y cols.*, 2000) como parámetro de interacción ajustable. Sin embargo la capacidad predictiva de estos modelos es limitada.

Otro tipo de modelos que describen la depositación de los asfaltenos son los basados en las ecuaciones de estado cúbicas (Nghiem *y cols.*, 1993 y 1997). Estos modelos utilizan la ecuación de estado de Peng-Robinson para calcular la fugacidad del asfalteno disuelto en el aceite y del asfalteno precipitado, como si este último formara una segunda fase líquida. Para definir al asfalteno se dívide al componente más pesado del aceite, por ejemplo la fracción C_{31+} , en dos. un componente que no precipita, C_{31A+} , y otro que sí, C_{31B+} , el cual equivale al asfalteno. Estos dos componentes, C_{31A+} y C_{31B+} , tienen las mismas propiedades y el mismo factor acéntrico, pero sus parámetros de interacción con los componentes ligeros son muy distintos.

Este modelo tiene algunos aspectos destacables: a) es simple; b) requiere de una caracterización de la composición del crudo fácil de obtener, y c) puede reproducir el comportamiento de precipitación de asfaltenos observado experimentalmente en función de la presión y de la composición, siempre y cuando se manipulen adecuadamente sus parámetros. Sin embargo, su aplicación es más un ejercicio de ajuste de parámetros que un verdadero modelamiento de la solubilidad de asfaltenos. Para obtener resultados cuantitativamente aceptables, hay que hacer muchas suposiciones respecto al valor de los parámetros relacionados con los asfaltenos, o disponer de suficiente información experimental para ajustarlos, ya que sus parámetros no tienen ningún significado físico en relación con la naturaleza molecular y coloidal verdadera det sistema aceite–asfalteno.

El modelo termodinámico coloidal propuesto por Leontaritis y Mansoori (Leontaritis y Mansoori, 1987 y Leontaritis, 1988), considera al sistema asfalteno-aceite como una dispersión coloidal estabilizada estéricamente por las resinas. Para predecir la precipitación de asfaltenos, este modelo resuelve el equilibrio de fases entre las resinas disueltas en el aceite y las adsorbidas en los asfaltenos, calculando el potencial químico de las resinas disueltas en el aceite mediante el modelo de solución de Flory-Huggins (Prausnitz y cols., 2000), estimando así la concentración crítica o mínima de resinas en el aceite que puede mantener dispersos los agregados de asfaltenos. (Buenrostro-González, 2002).

Este modelo fue el primero en tomar en cuenta la naturaleza coloidal de la relación asfalteno-aceite y en considerar de manera explícita la influencia de las resinas en la estabilidad de la suspensión coloidal de los asfaltenos. El modelo predice satisfactoriamente el efecto de la composición en el inicio "onset" de la precipitación, en experimentos de titulación con disolventes parafínicos (nC₅, nC₇, C₁₀, C₁₂ y C₁₆), utilizando varios parámetros ajustados a partir de los datos de titulación con nC₅. Sin embargo, su base para el cálculo del equilibrio es un modelo de solución aplicado a la mezcla resina-aceite. Por su simplicidad el modeío no puede representar los efectos de la presión y tampoco puede predecir

la cantidad y composición del asfalteno depositado, y en ningún momento toma en cuenta alguna propiedad de los asfaltenos en los cálculos del equilibrio de fases. En principio utiliza cuatro parámetros ajustables: el volumen molar, el parámetro de solubilidad, el peso molecular y la concentración de resinas en la fase líquida.

Existen otros modelos llamados de micelización, los cuales se inscriben dentro de la aproximación coloidal, ya que describen la dispersión de los asfaltenos en et aceite crudo mediante la formación de micelas, compuestas de moléculas de asfaltenos y resinas, tomando como base la naturaleza coloidal del petróleo y aplican los conceptos de la termodinámica de micelización y de estabilidad coloidal empleados en los modelos propuestos por Blankschtein y cols., (1986), Nagarajan y Ruckenstein (1991) y Puvvada y Blankschstein (1992). Dos de los modelos que mejor representan a esta escuela, son el modelo de micelización de Victorov y Firoozabadi (1996) y el modelo de Pan y Firoozabadi (1997, 1998). Ambos consideran el petróleo como una solución diluida respecto a los monómeros de asfalteno, las resinas y las micelas; utilizan una fórmula simple de energía libre de Gibbs de micelización, aplicando la ecuación de estado de Peng-Robinson para calcular la fugacidad del monómero de asfalteno disperso en el petróleo. El modelo de Pan y Firoozabadi divide al asfalteno en tres pseudocomponentes y resuelve el equilibrio monómero-micela mediante la minimización de la energía libre de Gibbs de todo el sistema (disolvente o aceite, monómeros, micelas, resinas y fase sólida), mientras que el modelo de Victorov y Firoozabadi considera al asfalteno como una sola clase de moléculas, y utiliza la igualdad de potenciales guímicos entre el asfalteno en la micela y el monómero de asfalteno para calcular el equilibrio.

Modelos más recientes consideran una aproximación molecular-coloidal, como por ejemplo el propuesto por Wu *y cols.,* (1998, 2000). Esta suposición implica que los asfaltenos se mantienen estables en el aceite crudo en estado monomérico o como agregados, gracias a su interacción con las moléculas de resina que limita la asociación entre asfaltenos, evitando la precipitación. Las interacciones asfalteno-

resina predominan sobre las interacciones asfalteno-asfalteno. Los asfaltenos y las resinas se consideran pseudocomponentes puros, y los demás componentes del petróleo se consideran como un medio continuo que afecta las interacciones entre resinas y asfaltenos. Las fuertes asociaciones entre moléculas de asfaltenos y entre asfaltenos y resinas, son las que determinan la estabilidad de la suspensión, y se toman en cuenta aplicando la teoría de asociación SAFT "statistical associating fluid theory" en el marco de la teoría de McMillan-Mayer (Lee, 1988, capítulo 12; Prausnitz y cols., 2000, capítulo. 4). La precipitación se supone reversible y se modela como un equilibrio líquido-líquido. Este tipo de modelo es el más reciente y su cualidad es la de unificar el punto de vista coloidal y el de solución verdadera, gracias a que parte de una aproximación molecular en la que los asfaltenos y las resinas, actores principales en el fenómeno de precipitación, pueden estar lo mismo agregados que dispersos como monómeros, dependiendo de la magnitud de su interacción, su tamaño y el efecto de apantallamiento del medio. La prueba de su capacidad para representar la precipitación se proporciona en Wu y cols., (1998, 2000) donde se muestra la predicción de la precipitación por efecto del cambio en la composición del aceite. El principio de este modelo es más simple que el de los modelos micelares, pero mucho más realista y fundamental que el de las otras aproximaciones.

Basándose en una descripción simplificada de las resinas y los asfaltenos, se considera que estos representan al soluto, mientras que los hidrocarburos saturados y aromáticos forman el medio disolvente continuo, sin estructura (Wu *y cols.*, 1998, 2000). De acuerdo a lo anterior, se hacen las suposiciones siguientes para el sistema asfalteno-resina-aceite:

a) Se consideran a todas las fracciones de los asfaltenos y las resinas como un solo pseudo-componente. El resto del aceite se representa como un medio continuo, sin estructura, con propiedades promedio (densidad, peso molecular, constante de Hamaker), que afecta las interacciones entre asfaltenos y resinas. En

este sentido, los asfaltenos y resinas se consideran como solutos puros en un medio disolvente.

b) Las moléculas de asfaltenos se representan mediante el modelo de esfera dura atractiva.

c) Las moléculas de resinas se representan como una cadena de esferas duras atractivas.

d) Las interacciones asfalteno-asfalteno, resina-resina y resina-asfalteno son interpretadas como derivables de un potencial efectivo, tal como se supone en el modelamiento de coloides en la teoría de McMillan-Mayer.

e) A fin de incluir el efecto asociativo asfalteno-asfalteno y asfalteno-resina, se incluyen sitios de asociación en las moléculas de asfalteno y resina. Estos sitios modelan fuerzas intermoleculares anisotrópicas pero muy localizadas (como los enlaces de hidrógeno). El número de sitios de asociación en el modelo de asfalteno es variable. Los asfaltenos pueden asociarse entre sí y con las moléculas de resina. Por lo que respecta a la asociación entre moléculas de resina, se ha observado que ésta es despreciable (Speight, 1999, capítulo 11), lo que justifica la aproximación establecida por Wu y cols., (1998) de asignar un valor de cero a la energía de asociación entre ellas.

f) La termodinámica de este sistema con dos pseudocomponentes se modela por medio de la teoría estadística de fluidos asociantes, conocida como SAFT "Self Associating Fluid Theory". Para considerar la contribución de la interacciones atractivas entre monómeros, se utiliza la aproximación de campo medio, en la cual las interacciones atractivas descritas por los potenciales de la fuerza promedio, se modelan al mismo nivel de Van der Waals, lo que equivale a usar una teoría de perturbaciones de primer orden, donde el término perturbativo se obtiene asumiendo un fluido de referencia sin estructura alguna, como se vera más adelante.

g) La fase precipitada se considera una segunda fase líquida en equilibrio, en la cual participan los asfaltenos, las resinas y el medio.

h) Se supone la reversibilidad del fenómeno.

En la figura II.3 se ilustra el modelo del sistema asfalteno-resina-aceite antes descrito y se ejemplifica un posible mecanismo de la precipitación de asfaltenos debido al canbio de densidad del medio, el cual puede ser provocado por un cambio en su composición o por el cambio de presión.



Figura II.3 Modelo para el sistema asfalteno-resina-aceite (Wu y cols., 1998, 2000).

En esta figura II.3 el medio no aparece de manera explícita; sin embargo, es posible apreciar los efectos del cambio de sus propiedades. Si la densidad disminuye, los asfaltenos y sus agregados pequeños encontrarán menos dificultad para interactuar unos con otros y probablemente formen una segunda fase más densa, donde se concentren junto con algunas resinas asociadas a ellos. En otro caso, si el medio cambia su composición esto se reflejará en una modificación no solo de su densidad sino también de su constante de Hamaker; en esta nueva circunstancia las resinas se dispersan en el medio dejando libres los sitios de

asociación de los asfaltenos donde estaban unidas, entonces los asfaltenos se ven libres de impedimentos para formar grandes agregados, que se concentran en una fase líquida "pesada".

En los años recientes, las teorías con fundamento molecular han sido utilizadas para describir con mayor precisión el diagrama de fases de una variedad amplia de sustancias. Como por ejemplo la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT) (Chapman y cols., 1989, 1990). Estas aproximaciones se caracterizan en que introducen una descripción más precisa de la termodinámica de los sistemas mediante el modelamiento de las fuerzas intermoleculares involucradas, y los parámetros utilizados tienen un origen molecular y no dependen del estado; en consecuencia, una teoría con fundamento molecular puede emplearse para predecir el comportamiento termodinámico no sólo dentro del intervalo de temperaturas y densidades en el que se ajustaron los parámetros, sino también extrapolar la predicción a otros valores de densidad y temperatura. Si la aproximación teórica, la cual utiliza parámetros moleculares bien definidos independientes del estado, toma en cuenta además todas las fuerzas intermoleculares involucradas en la realidad, entonces permite utilizar reglas de combinación y de mezclado estándar para predecir el comportamiento de mezclado, usando únicamente los valores de componente puro de los parámetros moleculares.

En la aproximación SAFT (Chapman, 1989, 1990), la forma general de la energía libre de Helmholtz para moléculas de cadena asociantes está dada por

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{Mono}}{NkT} + \frac{A^{Cadena}}{NkT} + \frac{A^{Asoc}}{NkT}, \qquad (2.10)$$

donde cada una de las contribuciones se calculan de acuerdo a las ecuaciones que a continuación se muestran:

$$\frac{A^{ldeal}}{NkT} = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i \ln \rho_i \Lambda_i^3\right) - 1.$$
(2.11)

La ecuación 11 representa la contribución a la energía libre de Helmholtz de una mezcla de N moléculas en el estado de gas ideal a la temperatura T (Gil-Villegas *y cols.*, 1997). En esta ecuación, ρ , es la densidad de moléculas (cadenas) y no de los segmentos esféricos o monómeros (expresada en número de moléculas por unidad de volumen), x_i es la fracción molar, k es la constante de Boltzman y \wedge es la longitud de onda de De Broglie ($\Lambda = h(2\pi m kT)^{-1/2}$, donde h es la constante de Planck y *m* es la masa molecular).

$$\frac{A^{\lambda lono}}{NkT} = \left(\sum_{i=1}^{n} x_{i} m_{i}\right) \frac{A^{M}}{N_{s}kT} = \left(\sum_{i=1}^{n} x_{i} m_{i}\right) a^{M}$$
(2.12)

La ecuación 2.12 expresa la contribución a la energía libre de Helmholtz de una mezcla de monómeros o segmentos de cadena (Gil-Villegas y cols., 1997), y donde m_i es el número de segmentos esféricos de la cadena i; N_s número total de segmentos esféricos o monómeros.

Los modelos moleculares que se utilizan en este trabajo, consisten de cadenas de uno o más segmentos monoméricos esféricos de diámetro σ los cuales interactúan mediante un potencial de fuerza promedio de la forma:

$$W^{\mathcal{M}}(r) = W^{\mathcal{C}}(r;\sigma) - \varepsilon \phi(r;\lambda) \qquad (2.13)$$

Este potencial monómero-monómero considera una interacción repulsiva de esfera dura W^{ed}, definida por

$$W^{\prime \prime \prime}(r;\sigma) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$
(2.14)

y una interacción atractiva de profundidad - ε y forma $\phi(r; \lambda)$, donde λ es un parámetro asociado con el alcance de las fuerzas atractivas. El potencial genérico dado por la ecuación (2.13) depende de tres parámetros: σ y ε que son los parámetros usuales de tamaño y energía que definen el comportamiento de estados correspondientes, y el alcance λ que permite el tratamiento de las propiedades no conformacionales para el fluido en consideración. Mediante el cambio de λ , se modifica la forma del pozo atractivo y el efecto termodinámico de esto es que dos sistemas de partículas interactuando a través de potenciales de la forma (2.13) que difieren en λ no obedecerán los estados correspondientes.

Los modelos de potenciales atractivos de fuerza promedio considerados en este trabajo son Sutherland (S) (Prausnitz *et al.*, 2000; Gil-Villegas *et al.*, 1997) y pozo cuadrado (PC) (Prausnitz *et al.*, 2000; Gil-Villegas *et al.*, 1997).

Modelo de potencial de pozo cuadrado (figura II.4a):

$$\phi^{PC}(r;\lambda) = \begin{cases} 1 & si \quad \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & si \quad r > \lambda\sigma \end{cases}$$
(2.15)

En este potencial la energía es constante en todo el rango de la interacción, en este caso el significado de λ como alcance de la interacción es claro.

Modelo de potencial tipo Sutherland (figura II.4b):

$$\phi^{s}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{i}.$$
(2.16)

El parámetro λ controla el decaimiento de la interacción, y por lo tanto el alcance del potencial. Sin embargo no es el alcance del potencial en sí mismo como en el caso del pozo cuadrado. El potencial de Sutherland es particularmente útil en el tratamiento de interacciones multipolares, y permite una aproximación a los potenciales de centro suave como Lennard-Jones.



Figura II.4 Funciones de potencial: a) pozo cuadrado, b) Sutherland

En la mecánica estadística, la teoría estándar para sistemas de centro duro es la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson (1967 a, b, 1975). Esta teoría, originada en la aproximación de la expansión de alta temperatura (HTE, por sus siglas en inglés) de (Zwanzing 1954), utiliza un sistema de esferas duras como fluido de referencia y asume que el término atractivo $\varepsilon \phi(r;\lambda)$ (ecuación 2.13) actúa como una perturbación. Esto permite expresar la energía libre de monómero por segmento de la mezcla, $\alpha^M = A^M/N_s kT$, como una serie de expansión alrededor del inverso de la temperatura $\beta = 1/kT$ (Barker y Henderson, 1975)

$$a^{M} = a^{ed} + \beta a_{1} + \beta^{2} a_{2}, \qquad (2.17)$$

donde a^{ed} representa la contribución de una mezcla de esferas duras; el término a_1 representa la energía atractiva promedio de la mezcla de monómeros y a_2 representa el primer término de la fluctuación de la energía atractiva promedio.

La energía libre del sistema de la mezcla de referencia de esferas duras, a^{ed}, se obtiene a partir de la expresión de Boublik (1970) y Mansoorí *y cols.*, (1971),

$$a^{ed} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right].$$
(2.18)

En esta expresión, $\rho_x = N_x/V$ es la densidad de la mezcla en términos del número de segmentos esféricos. Nótese que $\rho_x = \rho(\sum_{i}^{n} x_i m_i)$, donde ρ es la densidad molecular total de la mezcla. Por otro lado, de la ecuación (2.18), las densidades reducidas, ζ_k se definen como sigue,

$$\zeta_{k} = \frac{\pi}{6} \rho_{x} \left[\sum_{i=1}^{n} x_{s,i} (\sigma_{i})^{k} \right], \text{ con } k = 1, 2, 3, \qquad (2.19)$$

 σ_i es el diámetro del segmento esférico de la cadena *i* y $x_{s,i}$ representa la fracción de segmentos de tipo *i* en la mezcla. La fracción de empaquetamiento de la mezcla está dada por ζ_3 .

La contribución a la energía libre debida al encadenamiento de los segmentos esféricos para formar moléculas de cadena, se da en términos del valor de contacto de la función de distribución de fondo binaria de monómeros (Chapman y cols., 1988).

$$\frac{A^{cadema}}{NkT} = -\sum_{i=1}^{n} x_i (m_i - 1) \ln y_u^M (\sigma_u)$$
(2.20)

donde $y_u^M(\sigma_i)$ se obtiene a partir de la expansión de alta temperatura de la función de distribución radial binaria $g_u^M(\sigma_i)$;

$$y_{y}^{\mathcal{M}}(\sigma_{y}) = g_{y}^{\mathcal{M}}(\sigma_{y})e^{-\beta \varepsilon_{y}}, \qquad (2.21)$$

Dependiendo de la aproximación de la teoría SAFT que se esté considerando, $g_{ij}^{M}(\sigma_{ij})$ se puede calcular en dos formas distintas.

Dentro del marco de la teoría de Wertheim (Chapman y cols., 1988), la contribución a la energía libre debida a la asociación de moléculas de cadena se puede describir mediante la siguiente expresión

$$\frac{A^{assec}}{NkT} = \sum_{i=1}^{n} x_i \left[\sum_{\alpha=1}^{s_i} \left(\ln X_{\alpha,\alpha} - \frac{X_{\alpha,\alpha}}{2} \right) + \frac{s_i}{2} \right].$$
(2.22)

La primera sumatoria se hace sobre las especies *i*, y la segunda sobre el número total de sitios s_i de asociación de una molécula de tipo *i*. La fracción $X_{a,i}$ de moléculas de la especie *i* no asociadas en el sitio a_i se obtiene mediante la solución iterativa de la ecuación siguiente:

$$X_{\alpha,j} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{n} \sum_{b=1}^{s_j} \rho x_j X_{b,j} \Delta_{a,b,j}},$$
(2.23)

donde

$$\Delta_{ab,j,j} = K_{a,b,j,j} f_{a,b,j,j} g_{y}^{M}(\sigma_{y}) \qquad (2.24)$$

El parámetro $\Delta_{a,b,i,j}$ es específico para cada una de las interacciones de asociación sitio-sitio (a-b), e incorpora la fuerza de asociación (ecuación 2.25) en términos de la función de Mayer (Lee, 1988, capítulo V), de un potencial de pozo cuadrado de profundidad (energía de asociación) $\psi_{a,b,i,j}$ y alcance definido por el volumen disponible a nivel molecular para la asociación $K_{a,b,i,j}$.

$$f_{ab,i,j} = \exp\left(\frac{-\psi_{ab,i,j}}{kT}\right) - 1, \qquad (2.25)$$

La aplicación de cualquier ecuación de estado a sistemas multicomponentes, requiere de reglas de mezclado apropiadas para las variables termodinámicas y los parámetros de la ecuación. Estas reglas introducen una dependencia implícita de la composición dentro de la ecuación de estado. Con objeto de calcular la energía atractiva promedio de la mezcla, la aproximación SAFT-VR requiere conocer el valor de la constante de van der Waals (α) y de la función de distribución radial (g(r)) de la mezcla de esferas duras. Lo anterior implica el uso de reglas de mezclado para la energía libre de mezclas no conformacionales, así como de reglas de combinación para los parámetros de interacción cruzados (ij, $i \neq j$) (Galindo y cols., 1998 a).

Para aplicaciones cuantitativas, los parámetros moleculares pueden determinarse directamente a partir de la caracterización molecular de las especies involucradas, o estimados a partir del ajuste del modelo con respecto a un conjunto de datos experimentales del equilibrio de fases. Los parámetros requeridos para este modelo son:

- 1) Diámetro de esfera dura del monómero de asfalteno y de resina.
- 2) Número de segmentos de la cadena de resina.
- 3) Constante de Hamaker de asfaltenos, resinas y el medio.
- 4) Alcance de las interacciones atractivas.
- 5) Energía de asociación entre asfaltenos y entre asfaltenos y resinas.
- 6)Alcance de potencial de asociación, caracterizado por el volumen de asociación.
- 7) Número de sitios de asociación de las resinas y de los asfaltenos.

Todos lo parámetros moleculares correspondientes a los asfaltenos y a las resinas se suponen independientes de la temperatura y la presión, pero dependientes de la naturaleza del petróleo crudo.

Además de los parámetros anteriores, se requiere del valor de la densidad de componente puro de asfaltenos y resinas en términos del número de segmentos esféricos por unidad de volumen, la cual se tiene que derivar del peso molecular, la densidad másica y, para el caso de las resinas, del número de segmentos de la cadena.

En cualquier petróleo crudo existe una distribución amplia de pesos moleculares de asfaltenos, pero como en este modelo los asfaltenos están representados por un sólo pseudo-componente, es necesario especificar un valor promedio de su peso molecular. El peso molecular es un parámetro muy sensible pues de su valor dependen la concentración y la densidad molecular de los asfaltenos. El peso molecular de los asfaltenos depende de la técnica experimental utilizada. En el caso de técnicas que requieren de una solución de asfaltenos, como la osmometría de presión de vapor (VPO) y la cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), la medición del peso molecular de los asfaltenos muy polares, se encontró que el peso molecular de los asfaltenos estaba alrededor de 2000 \pm 500 g/mol, mientras que usando disolventes aromáticos (tolueno, benceno) se reportan pesos moleculares > 5000 g/mol. Recientemente, experimentos con nuevas técnicas dan pesos moleculares de monómeros de asfalteno en el rango de 500 a 1000 g/mol.

En relación a las resinas, debido a la falta de información acerca de su tamaño promedio, el diámetro de esfera dura del segmento de la cadena de resina se fijó en 5 Å y la longitud de la cadena en 10, a partir de un valor de fracción de empaquetamiento para las resinas de 0.49, el cual se considera razonable para hidrocarburos de alto punto de ebullición, de acuerdo a la estimación hecha por Wu y co/s., (1998).

Para representar y predecir la precipitación de asfaltenos, es necesario conocer tanto las condiciones de las fases en equilibrio como la distribución de los componentes entre ellas. Esto implica resolver las ecuaciones del equilibrio sujetas a las restricciones del balance de materia. Sin embargo, mientras que en el equilibrio de fases hay que considerar solamente las propiedades de los solutos, en el análisis del balance de materia debe incluirse también la información del disolvente, ya que tanto éste como los solutos se reparten entre ambas fases.

Como se sabe, para garantizar que las dos fases estén en equilibrio, es necesario que se cumplan las condiciones siguientes:

$$\mu'_{A} = \mu''_{A}$$
 ; (2.26)

$$\mu'_{R} = \mu''_{R} \qquad (2.27)$$

$$P' = P''$$
 (2.28)

$$T' = T''$$
 (2.29)

en donde debido a la reinterpretación de variables que requiere la teoría de McMillan – Mayer, $P' \neq P''$ son las presiones osmóticas de las dos fases. Siguiendo la analogia entre el sistema asfalteno – resina – aceite y los sistemas de soluto – disolvente, estas presiones corresponden a la presión adicional debida a la disminución de la actividad del disolvente o medio (a_m), por la presencia de los solutos. La relación de equilibrio representada por la igualdad de presiones osmóticas, refleja la presencia del disolvente como un tercer componente en las dos fases del sistema real, y de manera implícita corresponde a la igualdad de los potenciales químicos del disolvente en las dos fases. (Buenrostro-González, 2002).
III. MODELO DE FLUJO PROPUESTO

3.1 Modelo de depositación de sólidos orgánicos.

En este Capítulo se describe el modelo para la depositación de ceras y asfaltenos utilizado en el simulador de flujo PIPESOLID, el cual incorpora aspectos de la teoría del equilibrio de fases de sistemas multicomponentes que pueden presentar tres fases (sólidos-líquido-vapor), correlaciones semi-empíricas de flujo multifásico y una ecuación de estado reológica. Las predicciones de este modelo incluyen los perfiles de la masa depositada, como función de la posición y del tiempo. El efecto del régimen de flujo en la depositación se estudia detalladamente, al incluir el cambio de las propiedades reológicas del líquido a medida que éste fluye a lo largo de la tubería (por propiedades reológicas se considera el cambio que experimenta el fluido al pasar de un comportamiento newtoniano a uno no newtoniano).

Antes de continuar con la descripción del modelo, es importante mencionar en este punto que, debido a la compleja naturaleza de la depositación de asfáltenos, en este trabajo se hace una primera aproximación al problema suponiendo que el transporte radial de los agregados de asfáltenos, es debido principalmente por el mecanismo de difusión molecular, lo cual en la realidad no es completamente cierto, pues aquí no se consideran los fenómenos electrocinéticos que podrían estar presentes en la interacción a nivel molecular de los agregados, pues se sabe que los agregados de los asfáltenos tienen una carga superficial, la cual podría ser un factor importante para la estabilidad coloidal (González y cols., 1997). Es decir, si se quisiera involucrar esta propiedad, sería necesario que las ecuaciones de transporte (energía, masa y momentum), se formularán tomando en cuenta las fuerzas superficiales específicas de los agregados, con el fin de calcular el flujo de masa radial de las agregados floculados y la cantidad de masa depositada en la pared de la tubería. El flujo de masa radial se podría determinar como una función de la convección, difusión, dispersión y las interacciones de la doble capa eléctrica, respectivamente.

Por lo tanto, cuando se tratan pozos productores con problemas de asfáltenos, se puede aplicar el modelo considerando únicamente el mecanismo de la difusión molecular.

Este modelo consta de cinco aspectos fundamentales:

- a) descripción y suposiciones del sistema bajo estudio;
- b) descripción del modelo termodinámico de equilibrio de fases;
- c) ecuación de estado reológica;
- d) descripción y acoplamiento de las correlaciones de flujo multifásico y

e) componentes de la ecuación de flujo de masa radial (difusión molecular, difusión en la capa de gel y remoción de la capa de depósito debido al flujo en la pared interna de la tubería "shear renoval").

a) Descripción y suposiciones del sistema bajo estudio. El sistema de intensis se esquematiza en la figura III.1; consiste de una tubería ideal (en dos dimensiones, r y z), con longitud z_o en la cual fluye un fluido con composición inicial $\underline{z}_{\underline{o}}$. El fluido es una mezcla compleja de n componentes de hidrocarburos en equilibrio termodinámico, por lo que sus fracciones mol de las fases potencialmente presentes, son funciones de la presión y temperatura. En ella coexisten las fases líquida, sólida y vapor, las cuales en equilibrio a una presión y temperatura dadas, definen exactamente el estado y composición de la mezcla.



Figura III.1 Aceite fluyendo a través de una tubería.

El aceite entra en la tubería, de radio interno R_o a una presión p_o , temperatura T_o y flujo volumétrico Q_o . Debido a las condiciones iniciales de presión y temperatura, no se presentan problemas de depositación de sólidos, por lo que el aceite se comporta como un fluido newtoniano. Tanto la temperatura externa de la tubería como la presión del fluido, cambian con la posición ($T_{cl}(z)$, p(z)), enfriándose y disminuyendo la presión a medida que se acerca al extremo contrario al que entra el fluido. Como la temperatura externa cambia axialmente a lo largo de la tubería, el proceso de transferencia de calor por convección forzada, induce un cambio en la temperatura del líquido. Este cambio de temperatura y presión provoca que en algún punto de la tubería se precipiten los sólidos y éstos a su vez se difundan por mecanismos diferentes hacía las paredes internas, formando el depósito de sólidos. Sea $R_w(z,t)$ el radio efectivo de la tubería (el cual será definido posteriormente en la parte de la ecuación de flujo de masa), el cual considera el espesor de la capa de depósito formada con el tiempo. Se sabe que para el caso de un fluido composicional bifásico (sólido-líquido) que fluye en una tubería, la composición de las fases cambia a lo largo de la misma (Gould, 1979).

Con el fin de poder observar un efecto real de la depositación en el caso de las ceras, se establecen las mismas consideraciones propuestas por Svendsen (1993).

Para el caso de los asfaltenos, sólo se toma en cuenta el hecho de que sus partículas se difundirán hacía la pared de la tubería, debido únicamente al mecanismo de la difusión molecular. Por lo tanto, las consideraciones que se hacen para las ceras, se supondrá que también son válidas para el caso de los asfaltenos.

En general, el flujo de aceite en pozos productores puede presentar un régimen de flujo turbulento bifásico. Aquí se considerará que el tamaño de los remolinos turbulentos ("eddies"), son grandes en la región central del flujo turbulento desarrollado en el interior de la tubería, sin embargo, la turbulencia disminuye a medida que se nos acercamos a la pared, de tal manera que existe una región laminar adyacente a la pared, la cual se le conoce como capa límite. La suposición anterior está incorporada en el modelo de transferencia de calor y masa bajo condiciones de flujo turbulento, en el cual se divide al tubo en tres regiones básicamente: el núcleo turbulento, la zona de transición y la capa laminar próxima a la pared.

En el núcleo turbulento, la energía calorífica se transporta rápidamente de una zona a otra debido a la fuerte actividad de las turbulencias. Este mecanismo del paso rápido de energía calorífica, da lugar a que la temperatura varíe ligeramente en todo el núcleo turbulento. Por otra parte, la actividad de la turbulencia junto a la pared es despreciable a una distancia axial determinada, por lo que es conveniente considerar una región laminar en la que la energía se transporta exclusivamente por conducción de calor, el cual es un proceso lento en comparación con el transporte de los remolinos turbulentos.

61

Por lo tanto, es de esperarse que se produzca una caída apreciable de temperatura a través de la capa laminar delgada. En la zona de transición se prevé una situación intermedia entre el núcleo turbulento y la capa laminar, siendo importantes en esta región tanto el transporte de energía por conducción como por turbulencia. En la figura III.2 se representa un perfil de temperatura típico (Bird y cols., 1987).



Figura III.2 Fluido con temperatura T_s circulándo por una tubería (*T_s > T_o*). Se muestra el cambio de la temperatura en: (a) capa laminar,
(b) zona de transición y (c) núcleo turbulento.

En esta aproximación para el cálculo del perfil radial de temperatura, se supondrá que la temperatura en la capa límite es ligeramente menor a la temperatura promedio del resto del aceite (esto debido a que la temperatura de la tubería siempre es menor a la temperatura del fluido); de esta forma se mantiene el hecho de que la difusión molecular está presente debido a la existencia de un gradiente radial de temperatura. La expresión utilizada para determinar la temperatura en la pared es la siguiente (Lindeloff, 1999):

$$T_{pared} = T_{fluido} - \frac{Q}{h_m A}$$
(3.1)

Donde T_{pored} es la temperatura en la pared interna de la tubería, según se muestra en la figura III.3.



Figura III.3 Temperatura en la pared interna de la tubería

 T_{fluido} es la temperatura media del fluido a la profundidad de estudio, Q es el flujo de calor total de los alrededores hacía la tubería, A es el área superficial interna de la tubería. El coeficiente h_m es el coeficiente de transferencia de calor interno, el cual se puede expresar de la forma siguiente, dependiendo del régimen en que se encuentre el fluido (laminar o turbulento):

$$h_{in} = 0.026 \frac{k_b}{D} \left(\frac{D\rho_m v_s}{\mu_b} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \mu}{k_b} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_o} \right)^{0.14} , \text{ para } Re > 20,000$$
(3.2)

y

$$h_{in} = 1.86 \frac{k_b}{D} \left(\text{Re} \operatorname{Pr} \frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_o} \right)^{0.14}$$
, para $Re < 20,000$ (3.3)

donde *D* es el diámetro de la tubería, *L* es la longitud, *Re* es el número de Reynolds, *Pr* es el número de Prandit, *Cp* es la capacidad calorífica del la mezcla, μ_b es la viscosidad de la mezcla, μ_o es la viscosidad de la fase líquida, k_b es la conductividad térmica de la mezcla.

En la ecuación (3.1), el flujo de calor total se puede calcular como función del coeficiente global de transferencia de calor, el cual involucra todas las resistencias consideradas dentro del modelo, según se muestra en la figura III.4.



Figura III.4 Modelo de transferencia de calor en el pozo.

El coeficiente global de temperatura se expresa en la siguiente forma:

$$U = \frac{1}{r_{w}} \left(\frac{1}{k_{cem}} \ln \frac{r_{4}}{r_{3}} + \frac{1}{k_{on}} \ln \frac{r_{2}}{r_{1}} + \frac{1}{k_{w}} \ln \frac{r_{1}}{r_{0}} + \frac{1}{k_{s}} \ln \frac{r_{0}}{r_{s}} + \frac{1}{h_{in}r_{w}} \right)^{-1}$$
(3.4)

Los términos r_i y k_j se muestran en la misma figura III.4. El coeficiente k_s es el correspondiente a la resistencia calorifica del depósito de sólidos, el cual se puede expresar en la forma siguiente:

$$k_{s} = \frac{\left[2k_{\beta} + k_{oil} + \left(k_{\beta} - k_{oil}\right)F_{w}\right]}{\left[2k_{\beta} + k_{oil} - 2\left(k_{\beta} - k_{oil}\right)F_{w}\right]}k_{oil} \qquad (3.5)$$

donde el subíndice β se refiere a la resistencia calorífica de las ceras o de los asfáltenos, según sea el caso; k_{orl} se refiere a la resistencia calorífica del aceite y F_w es la fracción peso de la fase sólida.

b) Descripción del modelo termodinámico de equilibrio de fases. Para el caso de la depositación de ceras, la termodinámica de este problema se basa en el modelo de fases sólidas múltiples (Lira-Galeana y cols., 1996), el cual contiene las observaciones experimentales de que la cera precipitada se compone de varias fases sólidas; cada fase sólida se describe como un componente o pseudo componente puro, el cual no se mezcla con otras fases sólidas. Las propiedades de la fase líquida se calculan mediante una ecuación de estado. El número y la identidad de las fases que precipitan en una mezcla de hidrocarburos en fase líquida, se puede determinar a partir de la prueba de estabilidad siguiente:

$$f_i(p,T,z) - f_{pure,i}^s(p,T) \ge 0$$
, donde $i = 1, 2, ..., N$, (3.6)

En donde $f_i(p,T,\underline{z})$ es la fugacidad del componente *i* con composición global \underline{z} . Esta aproximación sugiere que los hidrocarburos pesados son mutuamente insolubles en el estado sólido, contrario a los métodos basados en la teoría de solución regular de mezclas o en el equilibrio de estados, los cuales suponen que todos los componentes que precipitan desde el líquido o vapor, forman una solución sólida (Won, 1989).

Para el caso de la termodinámica de la depositación de asfaltenos, se utiliza el modelo desarrollado por Buenrostro-González y cols., 2003 (descrito en el capítulo 2 de esta tesis), el cual se basa en una ecuación tipo SAFT-VR, representada por una expresión de la forma:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{Ideal}}{NkT} + \frac{A^{Mono}}{NkT} + \frac{A^{Cadeno}}{NkT} + \frac{A^{Asoc}}{NkT}$$
(3.7)

c) Ecuación de estado reológica. La complejidad reológica del fluido se toma en cuenta utilizando una ecuación semiempírica tipo Casson, la cual ha demostrado que predice satisfactoriamente la dependencia de la viscosidad con la concentración y la velocidad de corte para sistemas multicomponentes (Pedersen y Ronningsen, 2000).

$$\eta = \eta_{lig} \exp(D\Phi_{solido}) + \frac{E\Phi_{solido}}{\sqrt{\frac{dV_x}{dy}}} + \frac{F\Phi_{solido}^4}{\frac{dV_x}{dy}}$$
(3.8)

La descripción de dicho modelo se presenta con detalle en Ramírez-Jaramillo. (2001). Los parámetros (D, E y F) que aparecen en la ecuación (3.8) se determinaron a partir de mediciones experimentales de 15 aceites diferentes; los valores obtenidos son los siguientes:

$$D = 37.82$$

 $E = 83.96$
 $F = 8.559 \times 10^{6}$

Resumiendo, el modelo presente calcula la viscosidad de aceites a temperaturas por debajo de su temperatura de formación de ceras (TFC) como función de la velocidad de corte.

En la ecuación (3.8), el término,

$$\eta_s = \eta_{lig} \exp(D\Phi_{solido}) \tag{3.8a}$$

corresponde a la viscosidad de una suspensión, la cual se tendría en el caso límite cuando $\phi_{solido} \rightarrow 0$.

d) Descripción y acoplamiento de las correlaciones de flujo multifásico. Sabemos que el flujo multifásico ocurre a través de los sistemas de producción que involucran el flujo de fluidos de yacimientos de aceite y gas. En este contexto, los sistemas de producción incluyen los yacimientos, la terminación de pozos, los conectores tubulares del yacimiento a la superficie, fondo del mar o plataforma costa afuera. El flujo multifásico se encuentra en la producción de aceite y gas o una combinación de la fase de gas natural, fase líquida y fase agua.

El flujo multifásico en la industria del petróleo tiene muchas características que pueden crear complicaciones que no han sido consideradas por otras industrias. Los fluidos que se involucran son mezclas multicomponentes cuyo comportamiento es extremadamente complejo. Los rangos de presión y temperatura encontrados en los sistemas de producción son extremadamente amplios, ya que pueden variar desde las 15,000 psia (1055 kg/cm2) hasta las condiciones atmosféricas. Los rangos de temperatura pueden ser desde 200 °C (392 °F), hasta abajo del punto de congelación del agua. La longitud de la tubería puede variar de algunos metros a varios kilómetros para tuberías superficiales y más de 6000 metros, para los pozos. Los sistemas de tuberías empleados en la Industria, involucran variaciones significativas en su geometría, tal como el ángulo de inclinación, diámetro, tipo de acero, etc.

La simulación del flujo multifásico en pozos también requiere la habilidad de pronosticar la temperatura del fluido, en sistemas que experimentan fenómenos de transferencia de calor complejos entre el yacimiento y la superficie.

La ecuación general que gobierna el flujo de fluidos a través de una tubería, se obtiene a partir de un balance macroscópico de la energía asociada al fluido que pasa a través de un elemento aislado del sistema. Se considera un sistema aislado como el mostrado en la figura III.5:



Figura III.5 Diagrama de flujo en un conducto aislado

La ecuación del balance energía se fundamenta en el principio de conservación de la energía, el cual establece que un fluido con flujo en régimen permanente, al abandonar una parte de un sistema, lo hace con una energía igual a aquella con la que entró, más el trabajo suministrado a dicho fluido (o cedido); es decir:



Por lo tanto de acuerdo con la Ley de conservación de la energía:

$$E_1 + \Delta W_F + \Delta W_S = E_2$$

donde:

- ΔW_f = Pérdidas de energía por fricción. Estas pérdidas corresponden a la fricción interna del fluido (viscosidad) y a la fricción del fluido con las paredes rugosas de la tubería.
- ΔW_s = Pérdidas de energía por trabajo externo.

 $E_1 = \text{Energía por unidad de masa, en la posición uno} \begin{pmatrix} lb_f - pie \\ lb_m \end{pmatrix}$. $E_2 = \text{Energía por unidad de masa, en la posición dos} \begin{pmatrix} lb_f - pie \\ lb_m \end{pmatrix}$.

Cada uno de los términos que aparecen en la ecuación (3.9), se describen a continuación. La energía de Expansión (E_e) está dada por:

$$E_e\left(\frac{lb_f - pie}{lb_m}\right) = p\left(\frac{lb_f}{pie^2}\right) V\left(\frac{pie^3}{lb_m}\right) = pV \quad , \tag{3.10}$$

donde:
$$V = volumen especifico\left(\frac{pie^3}{lb_m}\right)$$

La energía potencial está dada por la expresión siguiente:

$$E_{p}\left(\frac{lb_{f}-pie}{lb_{m}}\right) = g\left(\frac{pie}{seg^{2}}\right)\frac{1}{g_{c}}\left(\frac{lb_{f}-seg^{2}}{lb_{m}-pie}\right)h(pie) = \frac{g}{g_{c}}h \quad .$$
(3.11)

La energía cinética se expresa como sigue:

$$E_{c}\left(\frac{lb_{f}-pie}{lb_{m}}\right) = \frac{v^{2}}{2}\left(\frac{pie}{seg^{2}}\right)\frac{1}{g_{c}}\left(\frac{lb_{f}-seg^{2}}{lb_{m}-pie}\right) = \frac{v^{2}}{2g_{c}}$$
(3.12)

donde:

$$v = velocidad \begin{pmatrix} pie \\ eg \end{pmatrix}$$

Al sustituir las energías correspondientes a las posiciones 1 y 2 en la ecuación (3.9) se obtiene:

$$p_{1}V_{1} + \frac{g}{g_{c}}h_{1} + \frac{v_{1}^{2}}{2g_{c}} + \Delta W_{f} + \Delta W_{s} = p_{2}V_{2} + \frac{g}{g_{c}}h_{2} + \frac{v_{2}^{2}}{2g_{c}} \qquad (3.13)$$

Reduciendo términos, se obtiene finalmente:

$$V\Delta p + \frac{g}{g_c}\Delta h + \frac{\Delta v^2}{2g_c} + \Delta W_f + \Delta W_s = 0$$
(3.14)

donde:

$$\left(V = \frac{1}{\rho}\right)$$
 es el volumen específico medio del fluido . (3.15)

multiplica la ecuación (3.14) por el $\frac{\rho}{\Delta L}$ y considerando despreciables las pérdidas de energía por trabajo externo, la ecuación de balance de energía se puede escribir nuevamente como:

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta L} + \rho \frac{g\Delta h}{g_c \Delta L} + \rho \frac{\Delta v^2}{2g_c \Delta L} + \rho \frac{\Delta W_f}{\Delta L} = 0 \qquad (3.16)$$

Considerando positiva la caída de presión en la dirección del flujo, se tiene:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \rho \frac{g \Delta h}{g_c \Delta L} + \rho \frac{\Delta v^2}{2g_c \Delta L} + \rho \frac{\Delta W_f}{\Delta L} \qquad (3.17)$$

A esta ecuación se le acostumbra escribir en la forma siguiente:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{T} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{ac} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{c} + \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{f} , \qquad (3.18)$$

donde:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{T}$$
 = Gradiente de presión total.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{ac}$$
 = Gradiente de presión debido a aceleración.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{c}$$
 = Gradiente de presión debido a elevación.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_f$$
 = Gradiente de presión debido a fricción.

Generalmente, la mayor caída de presión que se tiene en una tubería vertical, es ocasionada por el gradiente de presión por cambio de elevación, lo cual no se cumple cuando se tiene condiciones de flujo a alta velocidad. Para este caso, se evalúa el gradiente de presión por aceleración, que para bajas velocidades de flujo se considera despreciable.

El termino de la ecuación, caída de presión por aceleración se aplica a fluidos en condiciones transitorias y es cero para fluidos incompresibles en áreas constantes; el segundo término, caída de presión por fricción se aplica a cualquier tipo de fluido

en cualquier condición y el efecto de la caída de presión siempre va en dirección al flujo y finalmente el término caída de presión por elevación se aplica para fluidos en estado transitorio y estacionario, compresibles e incompresibles y en tuberías en posición inclinada o vertical; para tuberías en posición horizontal toma el valor de cero.

Es evidente la importancia de la evaluación de las caídas de presión en la tubería vertical, ya que la mayor proporción de la presión disponible para llevar los fluidos del yacimiento hasta los separadores se consume en dicha energía.

En la tabla III.1 se muestran las proporciones en que cae la presión en el yacimiento, la tubería vertical y la línea de descarga del pozo, para cuatro valores de índice de productividad y gastos de aceite.

J	Q	% de pérdida		Características
(bl/día/lb/pg²)	(bl/día)₀	YAC.	T.P.	del pozo
		L.C	Э.	
2.5	2700	36	57	Z= 10 000 pies
		7		
5.0	3700	25	68	p _{ws} = 3 000 lb/pg
		7		
10.0	4500	5	78	RGA = 750 pies ³ /bl
		7		
15.0	4800	11	82	Фтр= 3 ½ рд
-		7		
				pt = 100 lb/pg ²

Tabla III.1 Distribución de perdida de presión en flujo de aceite

Un rasgo característico del flujo multifásico es la presencia de los patrones o regímenes de flujo y que representan la forma en que se encuentran distribuidas las fases dentro de la tubería.

Varios son los patrones que se presentan en la tubería dependiendo del gasto de cada fase, de las condiciones de presión y temperatura, diámetro de la tuberia y características de los fluidos que se manejan, ya que existen varios cambios en su composición, flujo y propiedades físicas en cada fase como resultado de la caída de presión y la transferencia de calor con el medio que lo rodea. En la figura III.6 se esquematizan los patrones principales de flujo que se conocen para el caso de flujo bifásico (Brill y Arirachakaran, 1992).



Figura III.6 Configuraciones geométricas en flujo vertical. (Brill y Arirachakaran)

Flujo Burbuja.- La tubería está casi completamente llena con líquido y la fase de gas libre está presente en burbujas pequeñas. Las burbujas se mueven a lo largo de la tubería a diferentes velocidades y con excepción de su densidad, tienen poco efecto en el gradiente de presión. La pared de la tubería está siempre en contacto con la fase líquida.

Flujo en Transición.- Este flujo ocurre en el cambio de una fase líquida continua a una fase gaseosa continua. Los baches de gas pueden unirse y el líquido puede viajar en los baches. Aunque los efectos del líquido son significantes, los efectos de la fase gaseosa son predominantes.

Flujo Bache.- La fase gaseosa esta más desarrollada. Aunque la fase líquida es aun continua, las burbujas de gas coalecen y forman tapones o baches, que casi llenan la sección transversal de la tuberia. La velocidad de los baches de gas es mayor que la del líquido. Alrededor del bache, el líquido forma una película que puede moverse hacia abajo a velocidades bajas. Ambos el gas y el líquido tienen efectos significantes en el gradiente de presión.

Flujo Niebla.- La fase gaseosa es continua y el volumen de líquido es transportado como gotitas en la fase. La pared de la tubería está revestida con una película de líquido, pero la fase gaseosa influye predominantemente en el gradiente de presión.

Las diversas correlaciones existentes para el cálculo de distribuciones de presión con flujo multifásico en tuberías, pueden clasificarse en tres tipos con base en el criterio utilizado en su desarrollo.

TIPO I.- No se considera resbalamiento entre las fases. La densidad de la mezcla se obtiene en función de las propiedades de los fluidos, corregidas por presión y temperatura. Las pérdidas por fricción y los efectos de colgamiento se expresan por medio de un factor de fricción correlacionado empíricamente. No se distinguen patrones de flujo. En este grupo están incluidos los métodos de Poettmann y Carpenter, Fancher y Brown, y Baxendell y Thomas.

TIPO II.- Se toma en cuenta el resbalamiento entre las fases. La densidad de la mezcla se calcula utilizando el efecto del colgamiento. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades combinadas del gas y el líquido. No se distinguen

74

regímenes de flujo. Un ejemplo de este grupo lo constituye el método de Hagedorn y Brown.

TIPO III.- Se considera resbalamiento entre las fases. La densidad de la mezcla se calcula utilizando el efecto del colgamiento. El factor de fricción se correlaciona con las propiedades del fluido en la fase continua. Se distinguen diferentes patrones de flujo. Las principales correlaciones que caen dentro de este tipo son las de Duns y Ros, Orkiszewski, Aziz, Beggs y Brill, Chierici, Gould y Tek, etc.

Al principio, las primeras correlaciones se desarrollaron bajo la consideración de flujo homogéneo. Por lo que las ecuaciones de flujo para una sola fase en estado permanente se modificaron, reemplazando las variables involucradas con variables que consideran la mezcla de flujo. Pero estos métodos homogéneos, no fueron suficientemente exactos para dimensionar los equipos de producción, por lo que se desarrollaron correlaciones para resolver estos problemas. En la tabla III.2 se mencionan algunas características de las correlaciones principales utilizadas en este modelo.

CORRELACION	FECHA	BASE	TUBERIA	FLUIDOS
DUNS - ROS	1961	DATOS DE LAB. Y CAMPO	DIÁMETROS MAYORES	ACEITE-GAS- AGUA
ANGEL- WELCHON-ROSS	1964	DATOS DE CAMPO	DIÁMETROS MAYORES Y TUBERIA ANULAR	GAS-AGUA
HAGENDORN - BROWN	1965	DATOS DE LAB. Y DE CAMPO,	1"-4"	ACEITE-GAS- AGUA
ORKISZEWSKI	1967	REVISIÓN Y MODIFICACIÓN DE OTROS METODOS	DIÁMETROS MAYORES	ACEITE-GAS- AGUA
AZIZ - GOVIER	1972	DATOS DE LAB. Y CAMPO	DIÁMETROS MAYORES	ACEITE-GAS- AGUA
BEGGS Y BRILL	1973	DATOS DE LABORATORIO	1" A 1.5"	GAS-AGUA
GRAY	1974	DATOS DE CAMPO	MENORES DE 3.5	

Tabla III.2 Correlaciones más importantes en flujo vertical para calcular la Caída de presión en flujo multifásico.



e) Componentes de la ecuación de flujo de masa radial. La tasa de depositación depende de la composición del aceite, la temperatura del fluido, la temperatura externa alrededor de la tubería, las condiciones del flujo, las dimensiones de la tubería y de la presión. La depositación de los sólidos ocurrirá solamente cuando la temperatura de la pared interna de la tubería (no la temperatura promedio del seno del líquido) sea menor a la temperatura del líquido. Por lo tanto, el análisis de la depositación debe incluir principalmente la región más cercana a la pared interna de la tubería, donde el proceso de la componente radial de la difusión, el flujo de calor en la superficie y el flujo en la capa límite están vinculados.

El modelo aplicado en esta tesis aquí, incorpora el proceso de la transferencia de calor con flujo de calor constante en la superficie externa de la tubería. El gradiente de temperatura radial y la presión existente, los cuales producen el flujo, inducen un gradiente de concentración radial, suponiendo que el equilibrio termodinámico del sistema multicomponente se mantiene, es decir se supone que el diagrama de fases del aceite bajo estudio, no se ve modificado por la presencia del flujo. El modelo supone que las moléculas que se difunden a la pared se depositan y forman una capa de depósito, la cual puede ser removida por las fuerzas de corte.

El flujo de masa por difusión molecular se calcula para todos los componentes en el sistema y el flujo total es la suma de los flujos de cada componente. Además se supone que la depositación es solamente de moléculas que precipitan sobre la pared. En el modelo aplicado, la ecuación constitutiva para el flujo de masa sigue la ley de Fick:

$$J = \sum_{i=1}^{n} J_{i} = -D_{m} \nabla \rho_{x} = -D_{m} \frac{\partial \rho_{x}}{\partial r} , \qquad (3.19)$$

donde D es el coeficiente de difusión promedio, el cual puede expresarse como:

$$D = \frac{C_1}{\eta}$$
(3.20)

Donde η es la viscosidad de la suspensión, la cual puede expresarse por medio de la ecuación (3.8a) y C_1 es una constante que debe determinarse para cada aceite. Burger y cols (1981) propusieron la expresión siguiente para esta constante:

$$C_1 = 7.4 \times 10^{-8} \, \frac{T(\psi M)^{1/2}}{V^{0.6}} \quad , \tag{3.21}$$

donde ψ , M, V son el parámetro de asociación, el peso molecular, y el volumen molar. Se encontró que $V^{0.6}$ es proporcional a T.

Por lo tanto, el flujo de masa radial es la suma de las contribuciones del flujo de cada componente en la mezcla; es decir:

$$J_r = \sum_{i=1}^{N} J_{ri} \qquad , \tag{3.22}$$

donde

$$J_{n} = -D\left[\left(-\rho_{m}\frac{\partial w_{s}}{\partial T} + (1-w_{s})\frac{\partial \rho_{m}}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)\right]$$
(3.23)

Aquí w_{sr} es la fracción sólida del componente *i* en la fase sólida. Multiplicando y dividiendo por *T* en la (3.23), y el segundo término dentro del paréntesis también se multiplica y divide por ρ_m , el flux de masa radial se puede escribir en la forma (Svendsen, 1993).

$$J = \sum_{r=1}^{N} J_{ri} = -D \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \rho_{xi}}{\partial r} = -D \rho_{m} \sum_{i=1}^{N} \left[-T \frac{\partial w_{xi}}{\partial T} + (1 - w_{xi}) \frac{T}{\rho_{m}} \frac{\partial \rho_{m}}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} , \qquad (3.24)$$

Otro de los mecanismos considerados en la formación de la capa de depósito, es la remoción de la capa debido a la velocidad de corte del fluido en la pared de la tubería. Este mecanismo conocido como remoción por corte "shear renoval" se describe como función del esfuerzo cortante en la pared, la cantidad de masa depositada y de dos parámetros de ajuste, los cuales se determinan en forma experimental para cada sistema en estudio. Los valores de estos parámetros fueron tomados de la literatura. Este modelo, propuesto por Kern y Seaton (2002), se expresa en la forma siguiente:

$$J_{r} = A l \exp(-B l / T) \tau_{p} M (l - dt, z) , \qquad (3.25)$$

Donde *AI* y *BI* son las constantes que dependen de la composición del aceite, *T* es la temperatura promedio del intervalo, M(I-dI,z) es la masa depositada en el tiempo dado y τ_p es el esfuerzo cortante en la pared, el cual está dado por,

$$\tau_p = \frac{\Delta p r_w}{2L} \tag{3.26}$$

 r_{w} es el radio efectivo de la tubería, considerando la capa de depósito y cuyo cálculo se detalla más adelante.

La formación de cristales de ceras sólidos depositados sobre la pared de la tubería, dan por resultado la formación de una capa de gel (Singh y cols., 2000, 2001b ,2002a), la cual consiste de una fase líquida y una fase sólida estática. La capa de gel se comporta como un medio poroso, en el cual las moléculas de cera continúan difundiéndose debido a la variación radial de la temperatura. El envejecimiento del

78

gel se manifiesta por un incremento del contenido de ceras en la capa de depósito. Por lo tanto, además del proceso de difusión y la remoción por corte, existe también un proceso de difusión interno. Debido a que existe un gradiente de temperatura a través de la capa de gel, entonces existe un flujo de difusión interno dentro del depósito de gel. Singh y cols (2000), proponen la expresión siguiente para la difusión interna:

$$J_{gel} = -D_e \frac{dC_{ws}}{dT} \frac{dT}{dr} \qquad (3.27)$$

en donde C_{ws} es la solubilidad de las ceras en el líquido, la cual se obtiene directamente del equilibrio termodinámico.

La difusividad efectiva de las moléculas de ceras a través de la capa de gel, es una función de la porosidad del gel, por lo que se propone la expresión siguiente para la difusividad efectiva de partículas tipo planas (Cussler y cols, 1988):

$$D_{e} = \frac{D_{wo}}{1 + \alpha^{2} F_{w}^{2} / (1 - F_{w})}$$
(3.28)

donde D_{wo} es el coeficiente de difusividad molecular de ceras en aceites cerosos, el cual fue propuesto por Hayduk y cols (1982) con un valor promedio de 1.48 x 10⁻⁶ cm²/s; α es la forma promedio de los cristales de cera; la fracción peso de las ceras sólidas está dada por:

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

$$F_{w} = \frac{masa \ de \ cera}{masa \ de \ cerax + masa \ de \ aceite} = \frac{M_{w}(t,z)}{\rho_{sel}\pi(r_{0} - r_{w})^{2} \Delta z}$$
(3.29)

Cabe señalar que este mecanismo de difusión, sólo aplica para la depositación de ceras. Para el caso de los asfaltenos este mecanismo no tiene sentido.

Para calcular el grosor de la capa de sólidos depositados sobre las paredes de la tubería, se considera en este caso que $M_w(z, t)$ es la cantidad total de depositación al tiempo *t*, desde z = 0 hasta z = L (*L* es la longitud total de la tubería). Esta cantidad se expresa como:

$$\mathcal{M}_{w}(t,z) = \sum_{i=1}^{n} \mathcal{M}_{i}(t,z) = \sum_{i=1}^{n} 2\pi \int_{0}^{t} \int_{0}^{L} r_{w} J_{ri} \Big|_{r=r_{w}} dz dt - 2\pi \int_{0}^{t} \int_{0}^{L} r_{w} J_{r} dz dt + 2\pi \int_{0}^{t} \int_{0}^{L} r_{w} J_{gel} dz dt \quad . \quad (3.30)$$

donde $M_w(t,z)$ es la masa de la cera depositada en la pared interna de la tubería en un instante dado; r_w es el radio efectivo de la tubería. El incremento en la cantidad de depositación por metro de tubería al tiempo t es $\partial M_w / \partial z$; está cantidad es la derivada de la ecuación (3.30):

$$\frac{\partial M_{w}}{\partial z} = \pi \left(r_{o}^{2} - r_{w}^{2} \right) \rho_{w} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial M_{i}}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n} 2\pi \int_{0}^{t} r_{w} J_{n} \Big|_{r=r_{w}} dt - 2\pi \int_{0}^{t} r_{w} J_{r} dt + 2\pi \int_{0}^{t} r_{w} J_{gel} dt \quad , \quad (3.31)$$

Para determinar la cantidad de masa depositada como función del tiempo, es necesario calcular la derivada con respecto del tiempo de la ecuación (3.30), obteniéndose:

$$\frac{dM_{W}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \frac{dM_{i}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} 2\pi \int_{0}^{z} r_{w} J_{ri} \Big|_{r=r_{w}} dz - 2\pi \int_{0}^{z} r_{w} J_{r} dz + 2\pi \int_{0}^{z} r_{w} J_{gel} dz, \qquad (3.32)$$

Finalmente, el radio efectivo interno de la tubería, $r_w(z, t)$ se puede calcular a partir de la expresión siguiente:

$$r_{w} = (r_{0}^{2} - \frac{1}{\pi \rho_{s}} \frac{\partial M_{w}}{\partial z})^{1/2} , \qquad (3.33)$$

donde ρ_s es la densidad del sólido depositado y r_0 es el radio interior de la tubería sin depósito. El grosor correspondiente de la capa de depósito del sólido está dado por:

 $h(z,l) = ro - r_w$

(3.34)

IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Resultados experimentales.

Como parte del estudio de la depositación de asfaltenos de los pozos del Campo Puerto Ceiba, se requiere de información experimental, es decir, disponer de la caracterización PVT composicional del fluido, con el fin de contar con los parámetros necesarios para la simulación de flujo del pozo. En este caso se presenta los resultados del estudio experimental para las envolventes de depositación de asfaltenos, así como la caracterización composicional y el análisis SARA (determinación en fracción peso del contenido total de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en la muestra), para cada uno de los pozos estudiados. Dichas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del IMP (LTAP).

Para poder realizar la caracterización de fluidos, es necesaria la información experimental siguiente obtenida a través de un estudio PVT:

a) Composición % mol de componentes ligeros o puros, por ejemplo: C₁, C₂, C₃, iC₄, nC₄, iC₅, nC₅, N₂, H₂O, H₂S Y CO₂

b) Composición % mol, densidad relativa y peso molecular de la fracción final pesada (comúnmente C₇+); si se proporcionan más cortes o pseudo componentes, se debe cerciorar de que para cada corte se proporcione, %mol, peso molecular, densidad relativa y temperatura normal de ebullición, con el fin de poder incluirlos en la caracterización.

c) Presión de burbuja a condiciones de yacimiento

e) Envolventes de fases

- **f)** Curvas de B_o, R_s, μ_o , μ_g y f_o
- g) Separación por etapas

h) Separación diferencial

Los experimentos se realizaron en un equipo de alta presión (Celda PVT, marca DBR-JEFRI, de la compañía Canadiense DB Robinson Design and Manufacturing Ltd.) mostrado en la figura IV.1, existente en el LTAP del IMP.



Figura IV. 1. Configuración de la Celda PVT-Laser marca DBR-JEFRI a 15,000 psi y 200°C disponible en el LTAP del IMP.

Las mediciones experimentales se realizaron con los equipos y técnicas referidas en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Pruebas experimentales y equipo de laboratorio empleadoen los experimentos PVT del pozo Puerto Ceiba 110.

PRUEBA	EQUIPO EXPERIMENTAL				
Análisis composicional	Cromatógrafos de Gases modelo HP-6890				
Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)	Cromatógrafo HPLC/GPC modelo "Waters "				
Prueba de Expansión a Composición Constante	Celda PVT-Láser modelo DBR-JEFRI (15,000 psi)				
Prueba de Liberación Diferencial	Celda PVT-Láser modelo DBR-JEFRI (15,000 psi)				
Prueba de Separación por Etapas	Celda PVT-Láser modelo DBR-JEFRI (15,000 psi)				
Prueba de Separación Flash	Celda PVT-Láser modelo DBR-JEFRI (15,000 psi)				
Viscosidad	Viscosímetro electromagnético modelo DBR-JEFRI (15,000 psi)				
Densidad	Densímetro de tubo vibrante, Picnómetro y gravimetría @ p y T				

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos, para cada pozo, de la composición, análisis SARA, y las envolventes de depositación. En el caso del estudio PVT composicional, sólo se estudió el pozo Puerto Ceiba 110, por lo que de este se presentarán además las curvas de viscosidad, densidad y B_o, con la finalidad de tener una caracterización mejor del fluido de este pozo.

En las tablas IV.2, IV.3 y IV.4 se presentan los resultados experimentales de la composición global de las muestra: de los tres pozos estudiados.

Tabla IV.2. Composición y propiedades de la muestra de pozo PC 107 a 155 °C y 560.81 kg/cm².

Componente	Peso Molecular	Glo	bal	Agrupado Mol %	
CO2	44.010	VVI %	% MOI	1.05	
H2S	34.080	0.42	1.05	1.05	
N2	28.013	0.01	0.02	0.02	
	20.013	0.10	0.71	0.71	
C1	30.070	3.13	37.07	37.07 11.48	
C3	44.097	2.13	6.55	6.55	
i-C4	58 124	0.48	0.00	0.95	
p-C4	58 124	1.56	2.96	2.96	
i-05	72 151	0.01	1 39	1 39	
n-C5	72.151	1 41	2 15	2 15	
C6	85,000	2.03	2.10	2.10	
Metil-Ciclo-C5	84 160	0.43	0.56		
Benceno	78 110	0.40	0.62		
Ciclo-C6	82 150	0.58	0.77	4 59	
C7	99,000	1.92	1.86	4.00	
Metil-Ciclo-C6	98 190	0.61	0.68		
Tolueno	92 140	0.24	0.00		
C8	113 000	2.90	2.83		
Etil-Benceno	106 170	0.22	0.23		
M&P-Xileno	106 170	0.23	0.23		
O-Xileno	106.170	0.20	0.08		
C9	128,300	2.97	2.55	8 76	
C10	134.000	3.24	2.66		
C11	147 000	2 72	2.04		
C12	161.000	2.16	1.48		
C13	175.000	1.90	1.20		
C14	190.000	1.65	0.96	8.34	
C15+	206.000	1,43	0.77		
C16	222.000	1.18	0.59		
C17	237.000	0.91	0.42		
C18	251.000	0.75	0.33		
C19	263.000	0.72	0.30	2.40	
C20	275.000	0.62	0.25		
C21	291.000	0.52	0.20		
C22	305.000	0.45	0.16		
C23	318.000	0.33	0.11		
C24	331.000	0.29	0.10		
C25	345.000	0.20	0.06		
C26	359.000	0.19	0.06		
C27	374.000	0.18	0.05		
C28	388.000	0.09	0.03		
C29	402.000	0.06	0.02	1.04	
C30+	580.000	51.52	9.79	9.79	
Peso Molecular			110.19		
Densidad=	0.7854		Densidad API=	25.19	

Tabla IV.3 Composición y propiedades de la muestra del pozo PC 110 a 155 °C y 211.34 kg/cm².

Componente	Peso		Global	Grupo Mol %	
•••••	Molecular	Wt %	Mol %		
CO2	44.010	0.49	1.20	1.20	
H2S	34.080	0.04	0.12	0.12	
N2	28.013	0.18	0.70	0.70	
C1	16.043	5.01	34.05	34.05	
C2	30.070	3.09	11.21	11.21	
C3	44.097	2.87	7.10	7.10	
i-C4	58.124	0.52	0.98	0.98	
n-C4	58.124	1.69	3.17	3.17	
i-C5	72.151	0.91	1.38	1.38	
n-C5	72.151	1.41	2.13	2.13	
C6	85.000	2.08	2.67		
Metil-Ciclo-C5	84.160	0.42	0.54		
Benceno	78.110	0.16	0.23		
Ciclo-C6	82.150	0.28	0.38	3.81	
C7	99.000	2.51	2.40		
Metil-Ciclo-C6	98.190	0.60	0.66		
Tolueno	92.140	0.37	0.44		
C8	113.000	3.03	2.92		
Etil-Benceno	106.170	0.28	0.29		
M&P-Xileno	106.170	0.22	0.23		
O-Xileno	106.170	0.22	0.23		
C9	128.300	3.22	2.74	9.90	
C10	134.000	3.74	3.04		
C11	147.000	3.25	2.41		
C12	161.000	2.72	1.84		
C13	175.000	2.56	1.59		
C14	190.000	2.32	1.33	10.22	
C15+	206.000	2.17	1.15		
C16	222.000	1.83	0.90		
C17	237.000	1.67	0.77		
C18	251.000	1.53	0.66		
C19	263.000	1.48	0.61	4.09	
C20	275.000	1.35	0.53		
C21	291.000	1.11	0.41		
C22	305.000	0.98	0.35		
C23	318.000	0.77	0.26		
C24	331.000	0.66	0.22		
C25	345.000	0.55	0.17		
C26	359.000	0.45	0.14		
C27	374.000	0.42	0.12		
C28	388.000	0.34	0.09		
C29	402.000	0.26	0.07	2.38	
C30+	580.000	40.23	7.56	7.56	
Peso Mol	ecular		108.96		
Densidad=	0.6791		Densidad API	29.28	

Tabla IV.4. Composición y propiedades de la muestra de pozo PC 130 a 155 °C y 630.81 kg/cm².

Componente	Peso		Global	Agrupado	
Componente	Molecular	Wt%	Mol %	Mol %	
CO2	44.010	0.42	1.05	1.05	
H2S	34.080	0.01	0.02	0.02	
N2	28.013	0.16	0.63	0.63	
C1	16.043	5.10	35.37	35.37	
C2	30.070	3.14	11.63	11.63	
C3	44.097	3.13	7.89	7.89	
i-C4	58.124	0.61	1.17	1.17	
n-C4	58.124	2.06	3.94	3.94	
i-C5	72.151	1.09	1.69	1.69	
n-C5	72.151	1.65	2.54	2.54	
C6	85.000	2.63	3.44		
Metil-Ciclo-C5	84.160	0.43	0.57		
Benceno	78.110	0.12	0.17		
Ciclo-C6	82.150	0.31	0.42	4.60	
C7	99.000	2.48	2.42		
Metil-Ciclo-C6	98.190	0.58	0.66		
Tolueno	92.140	0.25	0.31		
C8	113.000	2.81	2.77		
Etil-Benceno	106.170	0.21	0.22		
M&P-Xileno	106.170	0.26	0.28		
O-Xileno	106.170	0.10	0.11		
C9	128.300	2.64	2.29	9.05	
C10	134.000	2.88	2.39		
C11	147.000	2.38	1.80		
C12	161.000	1.89	1.31		
C13	175.000	1.68	1.07		
C14	190.000	1.39	0.81	7.39	
C15+	206.000	1.27	0.69		
C16	222,000	1.03	0.52		
C17	237.000	0.75	0.35	-	
C18	251.000	0.62	0.27		
C19	263.000	0.55	0.23	2.06	
C20	275.000	0.45	0.18		
C21	291.000	0.42	0.16		
C22	305.000	0.32	0.12		
C23	318.000	0.26	0.09		
C24	331.000	0.18	0.06		
C25	345.000	0.14	0.05		
C26	359.000	0.10	0.03		
C27	374.000	0.09	0.03		
C28	388.000	0.06	0.02		
C29	402.000	0.04	0.01	0.75	
C30+	580.000	53.29	10.23	10.23	
Peso Molecular			111.29		
Densidad=	0.7762		Densidad AP	26.23	
			2010.000		

En las tablas IV.5 se muestran los resultados experimentales del análisis SARA de los tres pozos estudiados. Se puede observar que el pozo PC-110 presenta la mayor cantidad de asfaltenos y resinas.

POZO	% de saturados	% de aromáticos	% de resinas	% de Asfaltenos	% de Insolubles en DCM	
PC 107	46.8	33.07	17.30	2.72	0.03	
PC 110	44.65	34.55	17.90	2.86	0.04	
PC 130	46.48	34.34	17.74	1.43	0.01	

Tabla IV.5 Análisis SARA para cada pozo estudiado.

En las figuras IV.2, IV.3 y IV.4 se incluyen los resultados del comportamiento para la densidad, viscosidad y el factor de encogimiento (B_o) para el pozo Puerto Ceiba 110.



Figura IV.2. Variación de la densidad del líquido con la presión a 155 °C.



Figura IV.3. Variación de la viscosidad del líquido con la presión a 155 °C.



Figura IV.4. Variación del factor de volumen del aceite con la presión a 155 °C.

Finalmente, en las figuras IV.5, IV.6 y IV.7 se presentan las envolventes de depositación (envolvente superior, envolvente inferior y curva de presiones de saturación), para los pozos Puerto Ceiba 107, 110 y 130 respectivamente.



Figura IV.5 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 107.



Figura IV.6 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 110.



Figura IV.7 Envolvente de depositación de asfaltenos del Pozo Puerto Ceiba 130.

V DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Discusión.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con el modelo de flujo, aplicado a los pozos en estudio.

Los datos iniciales utilizados para la simulación, se pueden dividir en dos partes básicamente. La primera de ellas consta de la información termodinámica necesaria para la caracterización del aceite. La segunda parte de la información contiene todo lo referente a la geometría del pozo y condiciones actuales de operación.

Para el caso de las propiedades termodinámicas, se requiere conocer las propiedades críticas (presión, temperatura, volumen y factor acéntrico), temperatura y calor de fusión, peso molecular, la densidad relativa de cada componente y la temperatura de medición; finalmente se requiere conocer la composición global de la mezcla (la cual se obtiene directamente de los estudios cromatógraficos). En las tablas V.1, V.2 y V.3 se muestran los valores correspondientes a los pozos en estudio (PC-107, PC-110 y PC-130 respectivamente).

ŴM	Tc	Pc	Vc	Wi	١	Dh	Den@Tden	Tden	TB	Componente	Z,
28.013	126.2	33.9	89.8	0,039	90.7.	225	0.804	78	77 4	N2	0 0082
44.01	304.2	73.76	93.9	0.225	90.7	225	0	D	265 1	C02	0.009
34.08	373.2	89.4	98 6	0.284	90.7	225	0.993	214	213 5	H2S	80000
16.04	190 6	48	99.2	0.006	90.7	225	0 425	112	1116	C1	0 3607
30.07	305.4	48.8	146.3	0.099	90	698.6	0.548	183	184,6	C2H6	0 1152
44.094	369.8	42.5	203	0.153	86	861.3	0.582	231	231.1	C3H8	0.0693
58.124	408 2	36.5	263	0 183	138	905	0.902	293	251.4	1-C4H10	0098
58.12	425 2	37.5	255	0.193	138	905	0.579	293	272 7	C4H10	0.0321
72.151	460.4	33.9	306	0.227	97	996	0.62	293	301	-C5H12	D (1148)
72.161	469 7	33 7	304	0.251	97	996	0.626	293	309.2	C5H12	0 0226
86 18	507 5	30.1	370	0 299	97	996	0.659	293	341.9	C6H12	0 0278

Tabla V.1 Caracterización composicional del aceite PC-107.
WM	Tc	Pc	٧c	Wi	Tf	D h	Den@Tdef	Tden	79	Somponente	4
28.013	126.2	33.9	89.8	0.039	90.7	225	0.804	79	77	1/2	0.0068
44.01	304.2	73.76	93.9	0.225	90.7	225	Q	D	265 1	602	0 8119
34.0B	373.2	89.4	98.8	0.284	90.7	225	0.993	214	2135	Has	0.001
15.04	190.6	46	99.2	0.008	90 7	125	0 425	112	1118	Ē1	0 3364
30.07	305.4	48.8	148.3	0.099	90	698 6	0 549	183	184 5	Q2H5	01.04
44.094	369.8	42.5	203	0.153	86	861 3	0.582	231	231.1	63HB	ê êyêş
58.124	408 2	36.5	263	0.183	138	905	0.802	293	251 4	C1H10	0.0097
58.12	425 Z	37.5	255	0.193	138	905	0.579	293	2121	C4H1D	0.0317
72.151	460.4	33.9	306	0.227	97	996	0.62	293	301	-C5H12	0 01 39
72.151	469.7	33.7	304	0.261	97	996	0.626	293	209 2	C5H12	0 0216
85.18	507 5	30.1	370	0.299	97	996	Ő 659	293	341.9	C6H12	Ė

Tabla V.2 Caracterización composicional del aceite PC-110.

Tabla V.3 Caracterización composicional del aceite PC-130.

WM	Tc	Pc	Vc	Wi	Tf	Dh	Der@Tden	Tden	TB	Componente	Zi
28.013	126.2	33.9	89.8	0.039	90.7	225	0.804	78	77.4	N2	D D14
44.01	304.2	73.76	93.9	0.225	90.7	225	D	0	255 1	CO2	0 0097
34.08	373 2	89 4	98.6	0.284	90.7	225	0.993	214	2135	H2S	0 0005
16.04	190 6	45	99.2	0.006	90 7	225	0.425	112	111 6	CI	0 3349
30.07	305.4	48.8	148 3	0.099	90	698 6	0.548	183	184.5	C2H6	0.0961
44.094	369 8	42.5	203	0.153	66	861 3	0.582	231	231.1	C3HB	0 068
58.124	408.2	36 5	263	0.183	138	905	0.802	293	261 4	-CAH10	0 0106
58 12	425 2	37 5	255	D 193	138	905	0.579	293	2727	CAHID	Q 0368
72 151	460 4	33 9	306	0 227	97	996	0.62	293	301	C5月12	0 0169
72 151	469 7	33 7	304	0.251	97	996	0.826	383	339 2	C5H12	G 0254
86.18	507 5	30, 1	370	0.299	97	996	0.659	293	341 9	C6H12	6 0714

Una vez que se ha determinado la composición y las propiedades críticas de la mezcla, el paso siguiente es ajustar la ecuación de estado tipo SAFT a la envolvente de depositación de asfaltenos (EDA) determinada experimentalmente (figuras IV.5, IV.6 y IV.7). Para realizar lo anterior, se requiere como información de entrada, la misma envolvente, la caracterización composicional de los aceites (Tablas V.1, V.2 y V.3) y el análisis SARA (tabla IV.5). Es necesario ajustar los parámetros que aparecen en esta ecuación con la EDA; el resultado de los ajustes se muestra en las figuras V.1, V.2 y V.3 para cada uno de los pozos, respectivamente. A juzgar por la naturaleza compleja del fenómeno de precipitación, la ecuación de estado SAFT-VR (cuyo tratamiento es composicional) realiza una representación semi-cuantitativa aceptable del diagrama de la envolvente de precipitación experimental. Esto es aun más gratificante al considerar que con un solo juego de parámetros del modelo SAFT-VR, se logro representar las envolventes de los tres pozos estudiados. Esto permite aplicar la misma ecuación de estado a los pozos vecinos.



Figura V.1 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo Puerto Ceiba -107.



Figura V.2 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo Puerto Ceiba -110.



Figura V.3 Ajuste de los parámetros de la ecuación de estado tipo SAFT a la EDA para el pozo Puerto Ceiba -130.

En las figuras anteriores, ESDA significa la envolvente superior de depositación de asfaltenos; ESIA es la envolvente inferior de depositación de asfaltenos; pb es la curva de presiones de saturación. La línea roja es el mejor ajuste logrado a los datos experimentales de la envolvente superior, mientras que la línea azul representa el mejor ajuste logrado a los datos de presiones de saturación medidos experimentalmente.

En la tabla V.4, se presentan para cada uno de los pozos estudiados, los valores de los parámetros ajustados que aparecen en la ecuación de estado SAFT (ecuación 10, Capítulo II). Tabla V.4 Valores de los parámetros de la ecuación de estado SAFT para cada pozo a ser estudiado.

	HA	HR	EA AA	EARR	lamda AA	lamda AR	kan da RR	kapa AA	kapa AR	LR	diam R	diamA	pmA	dens A	pm R	dens R	S wA	X nR	Nsibosa	NsilosR	etapuro A	etapuro R
p020																						
PC-110	11270	1891	1523.67	2406.97	1.28	4.166	δ.3	0.05	0.05	10	5	17	3129	1120	571	900	29	17.9	2	1	0.5545	0 62 13
PC-138	11270	1891	1481	2486.54	4.07	4,166	6.35	0.05	0.05	10	5	17	3129	1120	571	900	1.43	17.74	2	1	05545	0 6213
PC-107	11270	1891	1431.78	2229.01	4.45	4.166	5.28	0.05	0.05	10	5	17	3129	1120	571	900	272	17.3	2	1	0.5545	0 62 13

El significado de cada uno de los parámetros que aparecen en la tabla V.4 se muestran en la sección de Nomenclatura. Finalmente, para completar la caracterización del fluido, se requieren conocer el peso molecular y la densidad relativa de la fracción C7+ con el fin de desarrollarlo en un número determinado de pseudo-componentes. Los valores utilizados para estos aceites fueron:

Peso molecular:	284.36	g/gmol
Densidad relativa:	0.805	gr/cm ³

En cuanto a la configuración del pozo, se requiere como información de entrada un estado mecánico y su correspondiente trayectoria del pozo (registro giroscópico) (figuras Anexo II,2.1, 2.2 y 2.3).

La trayectoria del pozo, contienen la información de la desviación del pozo como función de la profundidad. Esta información se requiere para determinar la longitud del pozo con respecto a la vertical del mismo, de igual forma la longitud de aparejo de producción necesaria para simular el flujo dentro de la tubería. Es decir, por ejemplo, para el caso del pozo Puerto Ceiba 110, la figura V.4 muestra la desvíación del pozo Puerto Ceiba 110 como función de la profundidad.



Figura V.4 Vista lateral del pozo direccional Puerto Ceiba 110.

Utilizando las Figuras 2.2 (Anexo II) y V.4, se discretiza la TP en tramos dependiendo del ángulo de desviación, asignando para cada tramo el ángulo promedio que se mide directamente del registro giroscópico. El resultado de este análisis, para cada pozo, se muestra en las tablas V.5, V.6 y V.7.

Tabla V.5 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 107.

DIAM. INTERNO	DIAM. EXTERNO	Long TP	RUGOSIDAD	INCLINACION
pg	pg	m		GRD
2.75	3.5	3123.4	0.01	0.4
2.75	3.5	512	0.03	15.1
2.75	3.5	512.1	0,05	41.3
2.75	3.5	1166.4	0.05	35.3

Tabla V.6 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 110.

DIAM. INTERNO	DIAM. EXTERNO	Long TP	RUGOSIDAD	INCLINACION
pg	pg	m		GRD
5.625 *	5.63	414.9	0.09	1.1
6.009	7.00	407.8	0.09	2,8
6.009	7.00	6 15.6	0.09	22.5
2.996	3.50	470.1	0.05	25.2
2.996	3.50	3502.9	0.06	0.4

*Agujero descubierto

Tabla V.7 Configuración de la TP del pozo Puerto Ceiba 130.

DIAM. INTERNO	DIAM. EXTERNO	Long TP	RUGOSIDAD	INCLINACION
pg	pg	m		GRD
7*	6.27	1465.4	0.099	28.0
3.958	4.50	711.1	0.011	22.3
3.958	4.50	256.0	0.014	23.4
3.958	4.50	624.1	0.022	20.9
3.958	4.50	706.7	0.06	8.2
3.958	4.5	1743	0.0052	0.201

* Agujero descubierto

Por otro lado, se utiliza la información de producción para cada pozo (presión de fondo fluyendo y en la cabeza del pozo, temperaturas de fondo y superficie, gasto, RGA, diámetro del estrangulador, producción de agua, presión y temperatura a condiciones estándar, que en el caso de los pozos estudiados es la siguiente:

Puerto Ceiba 107:

U = 2.5 Btu/hr.ft2 (fondo) U = 1.45 Btu/hr.ft2 (superficie) $\%H_20 = 0.0$ Tsc = 32 °C psc = 14.7 kg/cm² Qo = 4964.467 BPD RGA = 110 m³/m³ Diam. Est = 3/8"

Puerto Ceiba 110:

U = 2.5 Btu/hr.ft² (fondo) U = 1.45 Btu/hr.ft² (superficie) %H₂0 = 0.0 Tsc = 32 °C psc = 14.7 kg/cm² Qo = 7712.619 BPD RGA = 110 m³/m³ Diam. Est = 5/8"

Puerto Ceiba 130:

U = 2.5 Btu/hr.ft2 (fondo) U = 1.45 Btu/hr.ft2 (superficie) % H₂0 = 0.0 Tsc = 32 oC psc = 14.7 kg/cm² Qo = 4474.133BPD RGA = 110 m³/m³ Diam. Est = 3/8"

En los tres pozos, se simuló el proceso considerando un tiempo de 500 días. Con la información anterior, se realiza la simulación de los pozos. El primer paso es ajustar los perfiles dinámicos de presión-temperatura (P-T) mediante el ajuste de los parámetros como la rugosidad y el coeficiente de transferencia de calor. El valor inicial fue de 0.001 (tubería limpia), sin embargo este valor no logra ajustar satisfactoriamente el perfil, por lo que es necesario moverlo hasta lograr el ajuste.

La comparación se realizó con datos calculados utilizando el simulador comercial PIPESIM. En las figuras V.5, V.7 y V9 se presentan los valores calculados del perfil p-T mediante PIPESIM y en las figuras V.6, V.8 y V.10 se presenta la comparación de estos valores con el obtenido con el simulador PIPESOLIDS. Se puede observar que en los tres casos el ajuste es satisfactorio, obteniéndose un error promedio menor al 2% en la presión.



Figura V.5 Perfil de presión calculado con PIPESIM del pozo Puerto Ceiba -107.



Figura V.6 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, Puerto Ceiba -107.



Figura V.7 Perfil de presión calculado con PIPESIM del pozo Puerto Ceiba -110.



Figura V.8 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, Puerto Ceiba -110.



Figura V.9 Perfil de presión calculado con PIPESIM del pozo Puerto Ceiba -130.



Figura V.10 Comparación de los perfiles de presión calculados con PIPESOLIDS y PIPESIM, Puerto Ceiba -130.

Una vez ajustados los perfiles dinámicos de p-T, el paso siguiente es realizar el cálculo de la depositación de los asfaltenos en la TP a condiciones actuales de producción, y realizar un análisis de sensibilidad variando el gasto. Los resultados se presentan en las figuras V.11, V.12 y V.13 para cada uno de los pozos. Cabe señalar que los valores del grosor de la capa de depósito que se discutirán a continuación, son valores promedio del punto más alto del depósito, esto debido a la alta dispersión que se observa en los perfiles. Por lo tanto se utilizará este criterio en el análisis que se presenta a continuación:



Profundidad, [m]

Figura V.11 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes gastos de aceite, para el pozo Puerto Ceiba -107.



Profundidad, [m]





Figura V.13 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes gastos de aceite, para el pozo Puerto Ceiba -130.

Como se puede ver en las figuras anteriores, los pozos ya presentan el problema de depositación de asfaltenos a diferentes profundidades de la TP. El pozo PC-107 (figura V.11) presenta el problema a una profundidad de aproximadamente 273 m y termina el depósito a una profundidad de aproximadamente 1526 m. El grosor del mismo es en promedio de 0.44 plg, es decir un 16% de reducción efectiva del diámetro interno de la tubería. A medida que se disminuye el gasto, el inicio de la depositación tiende a recorrerse hacía profundidades mayores (3470 m), extendiéndose hasta una profundidad de aproximadamente 4100 m. El grosor de la capa de depósito aumenta también hasta alcanzar un valor promedio de 0.54 plg, es decir un 20% del diámetro interno efectivo de la tubería.

Caso contrario sucede cuando aumentamos el gasto de aceite, pues en este caso, el depósito tiende a irse más hacía la superficie, iniciando en los 25 m y terminando a una profundidad de 436 m, aproximadamente. Lo mismo sucede con el grosor de la capa de depósito, el cual disminuye hasta 0.09 plg, es decir el 3% del diámetro interno efectivo de la tubería. Cabe mencionar que en la mayoría de los casos, el perfil del grosor de la capa de depósito presenta una estructura altamente difusa, esto es debido a que los cálculos se realizaron utilizando una discretización muy fina (en promedio se realizó el cálculo cada 8 m) en cada tramo de la TP, generando así una gran cantidad de datos.

La misma situación sucede con los pozos PC-110 (figura V.12) y PC-130 (figura V.13); es decir ya presentan el problema de la depositación bajo las condiciones actuales de producción, con la diferencia de que difieren en la profundidad y extensión del depósito. En el caso del pozo PC-110, este inicia a una profundidad de 2488 m y termina a los 3720 m. El grosor de la capa es de 0.27 plg, es decir, un 10 % aproximadamente del diámetro interno efectivo. Cuando el gasto disminuye hasta los 5000 BPD, este grosor llega a aumentar hasta 1.09 plg, es decir, un 40% del diámetro interior efectivo de la tubería.

Para el caso del pozo PC-130, este inicia a una profundidad de 1640 m y termina a los 2810 m. El grosor de la capa es de 0.49 plg, es decir, un 18 % aproximadamente del diámetro interno efectivo. Bajo cualquier otra condición de gasto, se observa también un corrimiento de la capa de depósito, sin embargo el grosor de la misma se mantiene casi del mismo tamaño, en promedio, para cada valor de gasto.

Otro análisis de sensibilidad que se realizó, fue variando el diámetro del aparejo de producción, manteniendo el flujo constante y se observó cual fue el comportamiento del depósito de asfaltenos a lo largo de la tubería. En las figuras V.14, V.15 y V.16 se presentan los resultados para cada uno de los pozos.



Profundidad, [m]

Figura V.14 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes diámetros del aparejo, para el pozo Puerto Ceiba-107.







Figura V.16 Grosor de la capa de depósito a lo largo de la tubería para diferentes diámetros del aparejo, para el pozo Puerto Ceiba-130.

108

Como se puede observar en las figuras anteriores, el depósito de asfaltenos se mueve cuando se cambia el diámetro de la TP. Para el caso del pozo PC-107 (figura V.14), no es muy claro pero al aumentar el diámetro de la TP (de $3^{1/2}$ " hasta $4^{1/2}$ "), el depósito tiende a moverse a mayores profundidades; cosa contraria sucede cuando se reduce el diámetro, en que el depósito tiende a moverse hacía la superficie, alcanzado una profundidad de 122 m y con grosor promedio de 0.31 plg, es decir, aproximadamente el 11% del diámetro interno efectivo de la TP.

Para el pozo PC-110 (figura V.15) sucede lo mismo. De hecho, al disminuir el diámetro de la TP, el depósito tiende a empezar en la TR y disminuyendo el mismo, el depósito tiende a moverse hacía la superficie y decrece también el grosor del mismo, alcanzando un valor promedio de 0.17 plg, es decir, aproximadamente 6% del diámetro efectivo interno de la TP. Para el caso del pozo PC-130 (figura V.16) el comportamiento es semejante aunque la longitud que se desplaza el depósito es considerablemente menor que en los pozos anteriores, pues existe una diferencia de 1,646 m con un diámetro de 3^{1/2} " a 1,840 m cuando se aumenta a 4^{1/2} " y de 1,098 m al disminuirlo a 2^{7/8} ". El grosor de la capa de depósito aumenta a un valor promedio de 0.68 plg, es decir, aproximadamente un 25% del valor del diámetro interno efectivo.

Debido a que este tipo de cálculos se realizan por primera vez en México y en el Mundo utilizando pozos productores reales, es prácticamente imposible poder compararlos con algún perfil estándar de depositación de asfaltenos en pozos. Sin embargo, para tener un punto de referencia respecto a la exactitud de los datos obtenidos con el simulador PIPESOLIDS, se utilizó la metodología desarrollada por Zapata-González y cols., 1999 "Estudio Integral para la Predicción y control de la Depositación de Ceras y/o Asfaltenos en Pozos", la cual combina información experimental del equilibrio de fases de los asfaltenos, así como del gradiente dinámico de presión, realizando un estudio de sensibilidad considerando diferentes esquemas de producción y geometrías de la tubería utilizando flujo multifásico.

El trabajo de Zapata-González y cols., 1999 acopla la envolvente de depositación de asfaltenos, con el comportamiento de flujo multifásico en el pozo (perfiles de presión y temperatura) donde se involucran datos de producción, geometrías de aparejo y el estudio termodinámico experimental del aceite. Cabe mencionar que dicha mitología ya ha sido aplicada con éxito en diferentes pozos (Vázquez, 2000). En las figuras V.17, V.18 y V.19 se presentan los resultados obtenidos aplicando la metodología de Zapata-González y cols. En estas figuras, EIDA se refiere a la envolvente inferior de depositación de asfaltenos, mientras que ESDA se refiere a la envolvente superior.



Figura V.17 Aplicación de la metodología al pozo Puerto Ceiba-107.



Figura V.18 Aplicación de la metodología al pozo Puerto Ceiba-110.



Figura V.19 Aplicación de la metodología al pozo Puerto Ceiba-130.

Comparando los resultados para el pozo PC-107, se puede mostrar que el depósito aparece a una profundidad de 1515 m del fondo a la superficie, calculado con el simulador PIPESOLIDS (figuras V.11), mientras que utilizando la metodología citada, el depósito de asfaltenos aparece a una profundidad de 710 m, teniéndose una diferencia de 805 m, que comparando con la longitud total de la TP del pozo (5350 m), el error representa aproximadamente el 15% de la longitud total. Esta diferencia se puede deber a la dificultad para poder ajustar la envolvente de Depositación del pozo, que como se muestra en la figura V.1, no es el mejor posible. Otra fuente de error en estos resultados, se puede deber a que la muestra utilizada en el análisis no era de fondo preservada en presión, esencial para este tipo de estudios.

Debido a la dificultad que representó muestrear en fondo preservado, no fue posible recuperar las muestras adecuadas, por lo que tuvo que realizar el estudio con muestras del fluido preservadas, recuperadas en superficie antes del estrangulador, lo que conlleva a una disminución en la certidumbre de los resultados.

Sin embargo, el estudio experimental se realizó con las mayores precauciones, intentando restablecer las condiciones de fondo mediante la agitación de la muestra, manteniendo la alta presión (aproximadamente 1400 kg/cm²) por un periodo de un mes. De esta forma se pudo restablecer hasta donde fueron posibles las condiciones de fondo de pozo para cada una de las muestras.

Para el caso del pozo PC-110, en la figura V.12 se muestra que la profundidad del depósito, calculada con PIPESOLIDS es de 3725 m, mientras que utilizando la metodología (figura V.18), se localiza el inicio a 3876 m, es decir con una diferencia de 151 m, la cual, si se compara con la longitud de la TP (4002.6 m), representa un error de aproximadamente 4%, que es mucho menor que el del pozo PC-107.

Finalmente, para el pozo PC-130, la profundidad de inicio del depósito se localiza a 2818 m (figura V.13), calculada con PIPESOLIDS, mientras que con la metodología (figura V.19) se calcula a 2711 m, resultando una diferencia de 107 m, la cual comparando con la longitud de la TP (4047 m), proporciona un error de 3% aproximadamente.

Así, los resultados indican que los tres pozos ya presentan problemas de formación de depósito de asfaltenos a diferentes profundidades; sin embargo se puede concluir diciendo que el problema aún esta en una etapa inicial, pero al cabo de cierto tiempo en que la presión de fondo estática disminuya, entonces el depósito tenderá a moverse hacia mayores profundidades, a nivel de TR pudiendo llegar hasta la formación.

113

CONCLUSIONES

Se sabe que el impacto económico debido al fenómeno de la depositación de asfáltenos en el sistema yacimiento-pozo-instalaciones superficiales, es muy considerable, ya que este reduce los ritmos de producción, y al mismo tiempo eleva los costos de operación y mantenimiento debido a las constantes intervenciones de limpieza a las que se someten los pozos.

Aunado a este problema, la carencia de información de algunos yacimientos se vuelve crítica sobre todo en aquellos que representan un potencial de desarrollo, como por ejemplo el Campo Puerto Ceiba, el cual aporta el 40% de la producción de hidrocarburos del Activo Integral Bellota-Jujo.

Ante este panorama, se hace necesario que el diseño y simulación de pozos que producen aceites con problemas de depositación de asfáltenos y/o ceras, requiera de herramientas de cálculo capaces de predecir las condiciones en las cuales se formará, pegará y crecerá la capa de depósito orgánico en las paredes internas de las tuberías de producción y transporte de hidrocarburos, como función de las variables de producción, geometría del aparejo y del tiempo.

En este trabajo de investigación, se ha analizado y probado un modelo de flujo que acopla fenómenos de transporte, flujo multifásico y el equilibrio de fases de mezclas multicomponentes de hidrocarburos.

El modelo aquí estudiado, es la base en que se sustenta el simulador PIPESOLIDS, el cual ha sido desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Este es un modelo de flujo multicomponente composicional, el cual se basa en ecuaciones de estado tipo SAFT-VR para predecir el equilibrio de fases para los asfaltenos y un modelo de múltiples fases sólidas para predecir el comportamiento de la depositación de ceras. Una vez que el Activo Integral delineó como política de explotación de sus campos, la necesidad tecnológica de atacar el fenómeno de la depositación de asfaltenos en el sistema yacimiento-pozo-instalaciones superficiales, se decidió con el fin de probar el modelo de flujo seleccionar los pozos más representativos del Campo Puerto Ceiba, los cuales fueron los Puerto Ceiba 107, 110 y 130.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron aplicando el modelo a los pozos anteriores, se puede ver que éstos ya presentan problemas de depositación de asfaltenos en diferentes profundidades de la TP. Sin embargo, el grosor promedio de dichos depósitos es aún pequeño (aproximadamente 15% del valor del diámetro interno efectivo de la TP), por lo que se puede decir que el problema esta todavía en una etapa inicial.

Al realizar un análisis de sensibilidad, variando el gasto del pozo, manteniendo fijo el diámetro del aparejo, se puede observar que al disminuir el gasto la capa de depósito se traslada a mayores profundidades, y contrariamente, cuando se aumenta el depósito tiende a moverse hacía la superficie. Un aspecto importante que se debe resaltar en este punto, es que el grosor promedio del depósito aumenta muy poco al variar el gasto, pudiendo indicar que el mismo se mantendrá a una tasa constante de crecimiento sin importar el gasto al cual esté produciendo el pozo.

Otro análisis de sensibilidad se realizó al variar el diámetro del aparejo de producción (un valor mayor y otro menor, con respecto al original). En este caso, se puede observar un comportamiento similar al observado al variar el gasto.

Debido a la naturaleza compleja de este fenómeno, no existe reportado en la literatura algún trabajo similar, por lo que desafortunadamente, no ha sido posible comparar los resultados obtenidos en este trabajo con algún otro. Sin embargo, hace unos años se desarrolló en el Instituto Mexicano del Petróleo (Zapata y cols., 1998) un método integral a través del cual se puede predecir el punto a lo largo de

la TP en el cual puede empezar la formación del depósito (PIP). Comparando los resultados obtenidos con esta metodología y los obtenidos con el modelo aquí propuesto, se observa que el error relativo es del 15% para el pozo PC-107, 4% para el PC-110 y 3% para PC-130.

Para el caso del pozo PC-107, el error aproximadamente 5 veces mayor que para los otros dos pozos, el cual se puede atribuir a la incertidumbre en los resultados experimentales, debido a que las muestras con las que se realizaron no eran de fondo preservado.

Es claro entonces, que de acuerdo a este estudio, el modelo incorporado en el simulador PIPESOLIDS, predice la existencia de depósitos de asfaltenos a nivel de la TP, por lo que es necesario establecer estrategias para su prevención y remediación en los pozos.

Con la información proporcionada por el modelo, se puede ubicar fácilmente el punto donde comienza (PIP) y termina el depósito, por lo que se podrían emplear diferentes técnicas para prevenir o remover dichos depósitos. Realizando una búsqueda exhaustiva en la industria, a continuación se analizan las posibles técnicas existentes en el mercado.

Para el control de la depositación a nivel de la TP, las tecnologías más reconocidas y de mayor facilidad en su manejo podrían ser:

- Herramienta magnética.
- Inyección de productos químicos con tuberías flejada.
- Bombeo electrocentrífugo.
- Microorganismos.
- Control de variables de producción (entre ellos, el gasto de producción que prevenga la acumulación de sólidos en las paredes del tubo):

En la implantación de estas tecnologías, es muy importante considerar un intervalo de instalación, previo al PIP, tal que permita la activación del efecto mitigante específico.

Cabe hacer mención, que no existe producto alguno o herramienta que sea aplicable a todos los casos y que mediante su aplicación se obtengan resultados favorables; haciendo énfasis, la tecnología que da resultados favorables a un pozo, en el pozo vecino puede no ser satisfactoria; todo esto debido principalmente a las caracteristicas complejas del aceite y a las condiciones de explotacion que se tengan en ese momento

Con el fin de reducir la incertidumbre en los cálculos del modelo, es necesario realizar los estudios de depositación de sólidos, utilizando muestras de fondo preservado, esto debido a que el simulador se alimenta de la información experimental de estudios realizados con estas muestras y como es bien conocido, los asfaltenos se depositan debido a las caídas de presión; entonces, es normal que en muestras de superficie, una buena parte de los asfaltenos en suspensión dentro del aceite estén ya precipitados a bajas presiones.

Como una línea de investigación abierta en este tema, se propone la incorporación al modelo de flujo de sistemas artificiales de producción; es decir pozos que se encuentra con inyección de gas a través de válvulas (BN). Esto debido a que existe una gran cantidad de pozos que producen bajo este esquema, con problemas de depositación.

De acuerdo a lo anterior, se puede concluir que el modelo de flujo incluido en el simulador PIPESOLIDS, permite la realización de cálculos para la caída de presión y flujo multifásico de aceite, gas, y agregados o cristales de asfalteno o ceras, en pozos productores de hidrocarburos, como función del tiempo, reportando no solo el PIP, si no también tiene la capacidad de describir la dinámica de crecimiento del depósito formado, y como este afecta o afectará la productividad del pozo.

117

Bibliografia.

Acevedo, S., Mendez, B., Rojas, A., Layrisse, I. y Rivas, H. "Asphaltnenes and Resins from the Orinoco Basin". Fuel, 64, p, 1741, (1985).

Adewumi M.A. y Mucharam L. "Compositional Multiphase Hydrodinamic Modeling of Gas/Gas-Condensate Disperse Flow in Gas Pipelines", SPE Prod. Eng., Feb., pp 85-90, (1990).

Adidharma, H.; Radosz, M. "Prototype of an Engineering Equation of State for Heterosegmented Polymers." Ind. Eng. Chem. Res., 37, p. 4453, (1998).

Agrawal, K.M., Khan, H.U., Surianarayanan, M., y G.C. Joshi, "Wax Deposition of Bombay High Crude Oil Under Flowing Conditions". Fuel, 69, 794-796, (1990).

Altamirano, J. J.; Flores, M. A.; Pie, O.; Panivino, N.; Arzate, C; Kapellmann, G.; López, M.T.; Espinosa, S. y Rosales, S. "Caracterización Físico-Química de Asfaltenos Procedentes de los Crudos Maya e Itsmo". Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo. XVIII (2), (1984).

Andersen, S. I. y Birdi, K. S. "Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry". J. Colloid & Interface Sci., 142, p. 497, (1991).

Andersen, S. I. y Speight, J. G. "Observations on the Critical Micelle Concentration of Asphaltenes". Fuel, 72, p. 1343, (1993).

Andersen, S.I. "Dissolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents". Fuel Sci. & Technol. Int., 12, p. 1551, (1994a).

Andersen, S.I. "Concentratiion Effects in HPLC-SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes." J. Liquid Chromatography, 15, p.4065, (1994b).

Apte, S.M., Matzain, A., Zhang, H., Volk, M., Brill, J.P., y J. L. Creek, "Investigation of Paraffin Deposition During Multiphase Flow in Pipelines and Wellbores-Part 2: Modeling", J. of Energy Resources Technology (Trans. Of the ASME), 123, June, (2001).

Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M. y Murata, S.. "Structure and Reactivity of Petroleum–Derived Asphaltene". Energy & Fuels, 13, p. 287, (1999).

Aziz, K., Govier, G.W. y Fogarasi, M. :"Pressure Drop in Wells Producing Oil and Gas Wells", Journal of Canadian Petrroleum Technology (July-September, 38-48, (1972).

Barker, J.A. y Henderson, D. "What is "liquid"? Understanding the States of Matter." Rev, Mod. Phys., 48, p. 587, (1975).

Baker A., Nielsen K., Gabb A. "Pressure Loss, Liquid Holdup Calculations Developed", Oil and Gas Journal, Marzo 14, pp 55-59, (1988).

Baxendell, P.B. y Thomas, R.: "The Calculation of Pressure Gradients in High-Rate Flowing Wells", JPT 1023-1028, (Oct. 1961).

Bautista-Torres, F., Carranza-Becerra L.J., y E. Pérez-Alpuche, "Estudio de Predicción y Remoción de Asfaltenos en Pozos del Campo Jujo-Tecominoacán", Congreso AIPM, (2004).

Beggs, H.D. y Brill, J.P., "A Study of Two-Phase Flow in Inclined Pipes", JPT, 607-617, (May 1973).

Béhar, E., P. Mougin and A. Pina, Integration of Asphaltenes Flocculation Modeling into Athos Reservoir Simulator", Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 58, 6, p. 637-646, (2003). Bendisken, Z. y Landais, P. "Spectroscopic Analyses of Aromatic Hydrocarbons Extracted from Naturally and Artifically Matured Coals." Energy & Fuels, 6, p. 166, (1992).

Beret, S. y Prausnitz, J.M. "Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules." AIChE J., 21, p. 1123, (1975).

Bird, R.B., Stewart, W.E., y Lightfoot, E.N. "Transport Phenomena", Ed. Reverté, (1987).

Blankshtein, D., Thurston, G.M., y Benedek, G.B. "Phenomenological Theory of Equilibrium Thermodynamic Properties and Phase Separation of Micellar Solutions." J. Chem. Phys., 84, p. 3367, (1986).

Blas, F.J. y Vega, L.F. "Critical Behavior and Partial Miscibility Phenomena in Binary Mixtures of Hydrocarbons by Statistical Associating Fluid Theory." J. Chem. Phys., 109, p. 7405, (1998).

Boublik, T. J. Chem. Phys. 53, p. 471, (1970).

Brill, J.P., y Airachakaran, S.J. "State of Art in Multiphase Flow", JPT, pp 538-541, (May 1992).

Brown T.S., Nielsen V.G. y D.D. Erickson, "Measurement and Prediction of Kinetics of Paraffin Deposition", SPE 26548, 353-368, (1993).

Buenrostro-Gonzalez, E.; Espinosa-Peña, M., y Lira-Galeana, C. "Characterization of Asphaltenes and Resins from Problematic Mexican Crude Oils." Pet. Sci. & Technol., 21, p.44, (2001a).

Buenrostro-Gonzalez, E., "Tesis Doctoral Caracterización y Modelamiento Termodinámico de la Precipitación de asfáltenos", FQ-UNAM, 2002. Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; Garcia-Martinez, J. A.; y Lira-Galeana, C. "Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media." Energy & Fuels, 16, p. 732, (2003).

Burger, E.D., Perkins, T.K. y J. H. Striegler, "Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline", J. Of Petroleum Technology, 1075-1086, (1981).

Burke, N. E., Hobbs, R. E. y Kashou, S. F. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation." J. Pet. Technol., 42, p. 1440, (1990).

Calemma, V; Iwanski, P.; Nali, M. Scotti, R. y Montanari, L. "Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins." Energy & Fuels, 9, p. 225, (1995).

Carnahan, N. F.; Quintero, L.; Pfund, D.M.; Fulton, J.L.; Smith, R. D; Lapel, M. y Leontaritis, K. "A small Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fracctions in Petroelum Fluids Under Near-Critical Solvent conditions." Langmuír, 9, p. 2035, (1993).

Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G. y Radoz, M. "SAFT: Equation of State Solution Model for Associating Fluids". Fluid Phase Equilibria, 52, p. 31, (1989).

Chapman W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. y Radosz, M. "New Reference Equation of State for Associating Liquids". Ind. Eng. Chem. Res., 29, p. 1709, (1990).

Chavez-Alcaraz, J.L. y Lory-Mendoza, A. "Estudio Sobre la Depositación del Material Orgánico en Instalaciones de Producción del Area Marina de Campeche". Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XXIII, Enero-Marzo, (1991).

121

Cosultchi, M.A., Leon, C., Perez-Ortiz, J.A., Muñoz-Herrera, A. y C. Lira-Galeana, "Characterizing Organic Deposits from Mexican Oil Fluids", presented at the 2nd SPE-ISCOP Congress, Rio de Janeiro, Brazil, Sept., (1997).

Cussler, E.L., S.E. Hughes, W.J. Ward, and J. R. Aris, "Barrier Membranes", J. Memb. Sci., 38, 161, (1988).

Davies, L.A.; Gil-Villegas, A. y Jackson, G. "An Analytical Equation of State for Chain Molecules Formed from Yukawa Segments." J. Chem. Phys., 111, p. 8659, (1999).

Dereppe, J.M.; Moreaux, C. y Castex, H. "Analysis of Asphaltenes by Carbon and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." Fuel, 57, p. 435, (1978).

Dickie, J. P. y Yen, T. F. "Macroestructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods". Anal. Chem. 39, p.1847, (1967).

Dickinson, E.M. "Structrual Comparison of Petroleum Fractions Using Proton and 13C N.M.R. Spectroscopy." Fuel 59, p. 290, (1980).

Dorset, D.L., "Chain Length and the Cosolubility of n-Paraffins in the Solid-State". Macromolecules, vol. 23, p.623, (1990).

Dukler, A.E., Baker, O., Cleveland, R.L., Hubbard, M.G. y Wicks, M. III:"Gas-Liquid Flow in Pipelines, Part 1, Research Results," Monograph NX-28, University of Houston (May 1976).

Dukler, A.E y Hubbard, M.G., "A model for Gas-Liquid Slug Flow in Horizontal and near Horizontal Tubes". Ind. Eng. Chem. Fund. 14, 337-347, (1975)

Economou, I.G.; Gregg. C.J. y Radosz, M. "Solubilities of Solid Polynuclear Aromatics (PNAS) in Supercritical Ethylene and Ethane from Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) –Toward Separating PNAS by Size and Structure." Ind. Eng. Chem. Res. 31, p. 2620, (1992).

Escobedo y G.A. Mansoori, "Solid particle deposition during turbulent flow production operations", SPE paper #20488 In: Proceedings of the 1995 SPE Productions Operations Symposium, The Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, pp. 439-446, (1995).

Espinat, D. y Ravey, J.C. "Colloidal Structure of Asphaltene Solutions and Heavy-Oil Fractions Studied by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering". SPE 25187, presentado en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, March. 2-5, (1993).

Fanigan O. "Effect of Uphill Flow on Pressure Drop in Desing of Two-Phase Gathering Systems", Oil and Gas Journal, vol. 56, no. 10, pp 132. Marzo 10, (1945).

Ferworn, K.A. "Thermodynamic an Kinetic Modelling of Asphaltene Precipitation From Heavy Oils and Bitumens". Dissertation for the Degree of Doctor of Phylosophy, p. 236,(1997).

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

Firoozabadi, A. Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs, McGraw-Hill, New York, (1999).

Furukawa H. " Predicting Compositional Two-Phase Flow Behavior in Pipelines", Journal Energy Resources Tech., vol. 108, pp 207-210, trans. ASME. (Sept.1986).

Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Whitehead, P.J.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "Prediction of Phase Equilibria for Refrigerant Mixtures of Difluoromethane (HFC-32), 1,1,1,2-Tetrafluorethane (HFC-134a), and Pentafluoroethane (HFC-125a) using SAFT-VR. J.Phys. Chem. B, 102, p. 7632, (1998 b).

Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range." J. Phys. Chem. B, 103, p. 10272, (1999).

Garcia-Hernandez, F. "Estudio Sobre el Control de la Depositación Orgánica en Pozos del Area Cretacica Chiapas-Tabasco." Ingeniería Petrolera, Julio, (1989).

Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.J.; Mills, S. y Jackson G. "Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range." J. Chem. Phys. 106 (10), p. 4168, (1997).

Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J.J., Escalier, J.C. y Valentin, P. "QuantitativeCarbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Crude Oil and Petroleum Products. I. Some Rules for Obtaining a set of Reliable Structural Parameters." Fuel, 60, p. 221, (1981).

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

González, G., S.A. Saraiva, and L.C. Marques, "Electrokinetic study of Asphaltene Particles", 2nd ISCOP Conference, Rio de Janeiro, Brasil, (1997).

Goyon, J.C. Shoham, O. y J.P. Brill, "Analysis of Computational Procedures for Multicomponent Flow in Pipelines", SPE 17573, 219-232, (1986).

Gould T.L "Compositional Two-Phase Flow in Pipelines", SPE 5685, (1985).

124

Groenzin, H y Mullins, O. "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". Energy & Fuels, 14, p. 667, (2000).

Gutierrez J. A, Lozada, M. A. y Flores J. D., "Estudio Económico del Impacto de la Depositación de Asfáltenos en el Campo Chinchorro", Jornadas Técnicas AIPM delegación Comalcalco, (Octubre 1996).

Guzman, O.; Dominguez, E.J.M. y García, E.J.L. "Estudio Termogravimétrico de un Asfalteno." Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XVII (3), Julio-Agosto, (1985).

Hammami, M. ; Ferworn, K.A. y Nighswander, J. "Review of Experimental Techniques for th Measuremt of Petroleum Solid Deposition." presented at First Int'l. Sympsium on Colloid Chemistry in Oil Produccion (ISCOP) : Asphaltenes and Wax Deposition, November 26-29, Rio de Janeiro, Brazil, (1995).

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

Hayduk, W. y B.S. Minhas, "Correlations for prediction of Molecular Diffusitivities in Liquids", Can. J. Chem. Eng., 60, 295, (1982).

Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." Soc. Pet. Eng. J., 24, June, p. 283, (1984).

Holder, G.A. y Winkler, J., "Wax Crystallization from Distillate Fuels" Part. 1, Inst. Of Petr., vol. 51, p. 499, July, (1965).

125

Hsienjen, L.; Lin, J. y Yen, T.F. "Peptization Studies of Asphaltene and Solubility Parameter Spectra." Fuel, 73, p. 423, (1994).

Hsu, J.J.C. y Santamaria, M.M., "Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions", SPE 28480, 179-192, (1994).

Huang, S.H. y Radoz, M. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures." Ind. Eng. Chem. Res., 30, p.1994, (1991) a

Huang, S.H. y Radoz, M. "Phase Behavior of Reservoir Fluids V: SAFT Model of CO2 and Bitumen Systems." Fluid Phase Equilibria, 70, p. 33, (1991) b.

Hunt, Jr., "Laboratory study of paraffin deposition". J. Pet. Technol. 225 pp. 1259 1267, (1962).

Katz D.L., Monroe R.R., y Trainer R.P. " Surface Tension of Crude Oils Containing Disolved Gases", Pet. Tech., publicación técnica 1624. (Sept. 1943).

Kawanaka, S.J. Park y Mansoori G.A., "Organic deposition from reservoir fluids". SPE Reservoir Eng. J. pp. 185–192 May. (1991).

Kim, C.; Vimalchand, P.; Donohue, M.D. y Sandler, S.I. "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory." AIChE J. 32, p.1726, (1986).

Kokal, S.L.; Najman J.; Sayegh, S.G. y George A.E. "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection". J. Can. Pet. Technol., 31, p.24, (1992). Koots, J. A. y Speight, J.C., Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes, Fuel, 54, (1975).

Latif H.A.; Al-Ghannam, K.A. y Al-Rawi, J.M. "Chemical Structure of Asphaltenes in Heavy Crude Oils Investigated by N.M.R." Fuel, 69, p. 519, (1990).

Layrisse, I.; Rivas, H.; Acevedo, S.; Medina, R.; Sánchez, M. y Utrera, M. "Composición y Características Físico-Químicas de Crudos Extrapesados." Rev. Tec. Intevep, 4 (1), p. 3, Enero, (1984).

Lee, L.L. Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids. Butterworth Publishers, Boston, (1988).

Leontaritis y G.A. Mansoori, "Asphaltene flocculation during oil recovery and processing: a thermodynamic-colloidal model", Artículo SPE 16258. Presentado en la SPE Symposium on Oil Field Chemistry, Richardson, TX (1987).

Leontaritis, K.J. Asphaltene Deposition: A Thermodynamic-Colloidal Model. Ph. D. Dissertation, Univ. of Illinois at Chicago, (1988).

Leontaritis, K.J. "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes", Fuel Science and Technology INT'L. (1996).

Leontaritis, K.J. "Asphaltene Near-Wellbore Formation Damage Modeling", SPE, Asphwax Inc. (1997).

Lichaa, P.M., y Herrera, L., "Electrical and other effects related to the formation and prevention of asphaltenes deposition", Soc. Pet. Eng. J., paper #5304, (1975).

Lindeloff, N. y K. Krejbjerg, "A Compositional Model Simulating Wax Deposition in Pipeline Systems", Energy and Fuels, 16, 887-891(2002).

Lira-Galeana, C. Firoozabadi, A. y Prausnitz, J.M., "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", AIChE J., 42, 1, 239, (1996).

Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos. M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. Informe Final Proyecto CDA-0807 "Análisis del Comportamiento de la depositación Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, Región Marina Suroeste." Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Octubre, (1997).

Lira-Galeana, C. y A. Hammam, "Wax Precipitation from Petroleum Fluids. A Review, in: Asphaltenes and Asphalts-II", Yen, T.F. and R. Chilingarian Eds., Elsevier Science Publishers, Holland, Chapter 21,(2000).

Lira-Galeana, C., "PIPESOLIDS[©]. Un Simulador para el Análisis de Problemas de Aseguramiento de Flujo por Depositaciones Orgánicas Pesadas en Pozos Productores de Hidrocarburos", Petroquimex, p. 22-27, Julio-Agosto, (2004).

Long, R.B. "The Concept of Asphaltene." En Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series 195. Bunger, J. W., Li, N. C., (Editores.), Am. Chem. Soc., Wash. D.C., p. 17, (1981).

MacMillan D. J., Tackett J. E., Jessee M. A. and Mongermcclure T. G., "A Unified Approach to Asphaltene Precipitation: Laboratory Measurement and Modeling", J. Petrol. Technol. 47, 788, (1995).

Majeed, A. Bringedal, B. y Overa, S., "Model Calculates Wax Deposition for N. Sea oils", Oil and Gas Jour., 18, 63-69, (1990).

Mannistu, K.D.; Yarranton, H.W. y Masliyah, J.H. "Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents." Energy & Fuels, 11, p. 615, (1997).

128

Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E. y Leland, J. "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres." Chem. Phys. 54, p. 1523, (1971).

McCabe, C., Galindo, A. Gil-Villegas, A. y Jackson, G. "Predicting the Hight – Pressure Phase Equilibria of Binary Mixtures of Prefluoro-n-Alkanes + n-Alkanes Using the SAFT-VR Approach." Ind. Eng. Chem. Res. 40, p. 3835, (2001).

Moschopedis, S. E. y Speight, J. G., "Investigation of Hydrogen Bonding by Oxigen Functions in Athabasca Bitumen". Fuel, 55, p. 187, (1976).

Müller, E.A. y Gubbins, K.E. "Molecular – Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches." Ind. Eng. Chem. Res., 40, p. 2193, (2001).

Nagarajan, R. y Ruckenstein, E. "Theory of Sufactant Self – Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach." Langmuir, 7, p.2934, (1991).

Nellensteyn, J.," The constitution of asphalt". J. Inst. Pet. Technol. 10, pp. 311 323, (1924).

Nghiem L.X., y Aziz K. "A Robust Iterative Method for Flash calculations using the Soave-Redlich-Kwong or Peng-Robinson equation of State", SPE 8285, Sept. (1979)

Nghiem, L.X.; Hassam, M.S. y Nutakki, R. "Efficient Modeling of Asphaltene Precipitation.", SPE 26642, presentado en 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, Houston, TX. Octubre 3-6, (1993).

Nghiem, L.X. y Coombe, D.A. "Modeling Asphaltene Precipitation During Primary Depletion", SPE 36106, SPE Journal, **2**, June, p. 170, (1997).
Ortega-Rodriguez, A. Lira-Galeana, C. Cruz-Morales, Y. y Cruz, S.A. "Interaction Energy in Maya Oil Asphaltenes: A Molecular Mechanics Study." Pet. Sci. & Technol., 19, p. 245, (2001).

Pacheco-Sanchez, J.H. y Mansoori, G.A. "In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents." SPE 38966, presented at the Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, in Rio de Janerio, Brazil, 30 August-3 September, (1997).

Pan, H., Firoozabadi, A. y P. Fotland, "Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results", SPE Production and Facilities, Nov., p.250, (1997).

Pan, H. y A. Firoozabadi, "Complex Multiphae Equilibrium Calculations by Direct Minimization of the Gibbs Free Energy by use of Simulated Annealing", SPE Reservoir Evaluation and Engineering, Feb., p. 36, (1998).

Pedersen, K.S. y Ronningsen, H.P., "Effect of Precipitated Wax on Viscosity. A Model for Predicting non-Newtonian Viscosity of Crude Oils", Energy and Fuels, 14, 43-51, (2000).

Peng D.Y., y Robinson D.B. " A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, no.1, pp 59-64, (1976).

Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. "Asphaltic Bitumen as Colloid System." Presented at the Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, California, July 6-8, p. 139, (1939).

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. y Azevedo, G.G. Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fases 3ª ed. Prentice-Hall., Madrid, (2000).

Puvvada, S. y Blankschtein, D. "Theoretical and Experimental Investigation of Micellar Properties of Aqueous Solutions Containing Binary Mixtures of Nonionic Surfactants." J. Phys. Chem. 96, p.5579, (1992).

Ramachandran Venkatesan, J. Ostlund, H. Chawla, P. Wattana, M. Nyden and H. Scott Fogler, "The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils", Energy and Fuels, 17, p 1630-1640, (2003)

Ramírez-Jaramillo, E., "Modelación Matemática de la Depositación de Sólidos Orgánicos (Ceras y Asfaltenos) en Tuberías de Producción y Transporte de Hidrocarburos". Tesis Doctoral, IIM-UNAM, (2001).

Ramirez-Jaramillo, E., Lira-Galeana, C. y Manero, O., "Numerical Model for Wax Deposition in Oil Wells", Petroleum Science and Tech., 19, (5 and 6), 587-608, (2001).

Ramirez-Jaramillo, E., Lira-Galeana, C., and O. Manero, "Modeling Wax Deposition in Pipelines", Petroleum Science. and Tech., 22, 7, p. 821–861, (2004) Ray, R.B., Witherspoon, P.A. y Grim, R.E. "A Study of the Colloidal Characteristics of Petroleum Using the Ultracentrifuge." J. Phys. Chem., 61, p.1296, (1957).

Reporte proyecto CDA-0800 IMP. Comportamiento de inhibidores de Depositación Orgánica en aceites crudos del activo Bellota-Chinchorro a condiciones de yacimiento", (Julio 1999).

Reyes-Reza, PG. y I.M. Méndez-López, "Kanaab-101 Well. A Downhole Application of Magnetic Fluid Conditioners (MFC'S) Offshore Mexico". ISCOP'99, Nov 13-17, Huatulco Oax., Mexico, (1999).

Ribeiro, F. S. Souza Mendez, P.R. y Braga, S. L., "Obstruction of Pipelines Due to Paraffin Deposition During the Flow of Crude Oils". Int. J. Heat Mass Transfer, 1-10, (1997). Ronningsen, H.P., "Rheological Behaviour of Gelled, Waxy North Sea Crude Oils", J. Pet. Sci Eng., 7, 177-213, (1991).

Salazar, B. M.; Tejeda, F.P.; y Lozada, A. M. "Experiencias, estrategias de control y trabajos futuros", Revista Boletín informativo AIPM No.23 p,5-8 delegación Comalcalco, (2000).

Sheu, E. Y.; Liang, K. S. Sinha; S. K. y Overfield, R. E. "Polydispersity Analysis of Asphaltene Solutions in Toluene". J. Colloid & Interface Sci., 153, p. 399, (1992b).

Sheu, E.Y. y Acevedo, S. "Effect of Pressure and Temperature on Collidal Structure of Furrial Crude Oil." Energy & Fuels, 15, p. 702, (2001).

Simkin, E.M., A.I., Sergeer y A.B. Skeinmann, "Experimental Studies of Operating Characteristics of a Downhole Electric Heater" Neft. Khoz., No. 6, June, p.39, (1967).

Singh P., Venkatesan, R., Fogler, H.S. y N. Nagarajan, "Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels", AIChE J., 46, 5, 1059-1074, (2000).

Singh P., Venkatesan, R., Fogler, H.S. y N. Nagarajan, "Morphological Evolution of Thick Wax Deposits During Aging", AIChE J., 47, 1, 6-18, (2001a).

Singh P., Youyen A. y H. S. Fogler, "Existence of a Critical Number in the Aging of a Wax-Oil Gel", AIChE J., 47, 9, 2111-2124, (2001b).

Snyder, R.G., Goh, M.C., Srivastsavoj, V.J.P., Strauss, H.L. y D.L. Dorset, "Kinetics of Microphase Demixing of Short and Long n-Alkanes", J. Phys. Chem., 1992, 96, p. 10008, (1991).

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

Snyder, R.G., G. Conti, H.L. Strauss, and D.L. Dorset, "Thermally-induced Mixing in Partially Microphase Segregated Binary n-Alkanes Crystals", J. Phys. Chem., 97, p. 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, p. 674, (1994).

Soave G. "Equilibrium Constants from modified Redlich-Kwong equation of State", Chem. Eng. Science, vol. 27, pp 1197-1203, (1972).

Solaimany, A.R., Dabir, B., "Experimental and Mathematics Modeling of Wax Deposition and Propagation in Pipes Transporting Crude Oil", SPE 67328, (2001).

Speight, J.G. "A Structural Investigation of the Constituents of Athabasca Bitumen by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy." Fuel, 49, p. 76, (1984).

Speight, J. G.; Wenick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. y Savage, D.W. "Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review." Revue du L'Institute Francais du Petrole, 40 (1), p. 51, (1985).

Speight, J.G. en Capítulo 2 de Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petrolueum Science. T.F. Yen y G.V. Chilingarian (editores), Elsevier Science, p. 7, (1994).

Speight, J. G. The Chemistry an Technology of Petroleum, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).

Storm, D. A.; Sheu, E. Y. y De Tar, M. M. "Macroestructure of Aphaltenenes in Vacum Residue by Small-Angle X-ray Scattering". Energy & Fuels, 8, p. 567, (1994).

Strausz, O.P. en capítulo 3 de AOSTRA Technical Handbook on Oils Sands, Bitumens and Heavy Oils. L.G. Hepler, C. Hsui. (editores), AOSTRA, Edmonton, (1989).

Strausz, O. P.; Mojelsky, T.W. y Lown, E.M. "The Molecular Structure of Asphaltene: an Unfolding Story." Fuel, 71, p.1355, (1992).

Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Faraji, F.; Lown E.M. y Peng, P. "Additional Structrual Details on Athabasca Asphaltenes and Their Ramifications". Energy & Fuels, 13, p. 207, (1999a).

Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Lown E.M.; Kowalewski, I. y Behar, F. "Structrual Features of Boscan and Duri Asphaltenes". Energy & Fuels, 13, p. 228, (1999b).

Suzuki, T.; Itoh, Y.; Takegami, Y. y Watanabe, Y. "Chemical Structure of Tar-sand bitumens by 13C and 1H N.M.R. Spectroscope Methods." Fuel, 61, p. 402, (1982).

Svendsen, J.A., "Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems", AIChE J., 39, 8, 1377-1388, (1993).

Taitel Y., Duckler A.E. " A Model for Predicting Flow Regimen Trasitions in Horizontal and Near Horizontal Gas-Liquid Flow", AICHE Journal, vol. 22, no.1, pp 47-55, (Enero 1976).

Vázquez M. J. " Evaluación del Desempeño de la Herramienta MFC en el Pozo Kanaab 101", Iscop. (2000). Victorov, A. I. y Firoozabadi, A., "Thermodynamic of Asphaltene Precipitation in Petroleum Fluids by a Micellization model", Alchej 42, 1753, (1996).

Wardhaugh, L.T., Boger, D.V. y Tonner, S.P., "Rheology of Waxy Crude Oils". SPE 17625, 803-810, (1988).

Weingarten J.S., Euchner J.A., "Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition" SPE Production Engineering, p. 121, (1988).

Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces I. Statistical Thermodynamics." J. Stat. Phys., 35, p 19, (1984)a.

Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations." J. Stat. Phys., 35, p. 35, (1984)b.

Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces III. Multiple Attraction Sites." J. Stat. Phys., 42, p.459, (1986)a.

Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces IV. Equilibrium Polymerization." J. Stat. Phys., 42, p. 477, (1986)b.

Wertheim, M. S., "Fluids of Dimerizing Hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres." J. Chem. Phys., 85, p. 2929, (1986)c.

Wertheim, M. S., "Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization." J. Chem. Phys., 87, p. 7323, (1987).

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

Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular-Thermodynamic Framework for Asphatene-Oil Equilibria". AIChE J., 44, p. 1188, (1998).

Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids." AIChE J., 46, p. 197, (2000).

Yen, T.F y Erdeman J.G. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Analysis." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., Wash. D.C., 7(1), p. 5, March (1962a).

Yen, T.F y Erdeman J.G. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr. Wash. D.C., 7(3), p. 99, March (1962b).

Yen, T.F.; Erdeman, J.G. y Pollack, S.S. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction." Anal. Chem. 33, p. 1587, (1961).

Yen, T.F. "Present Status of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr. Wash. D.C., 17 (4), p. 102, (1972).

Yen, T.F. "The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt." Fuel Sci. & Tech. Int, 10 (4-6), p. 723, (1992).

Yu, M.L. y Chen, Y.P. "Correlation of Liquid – Liquid Phase Equilibria Using the SAFT Equation of State." Fluid Phase Equilibria, 94, p. 149, (1994).

Zajac, G.W.; Sethi, N.k. y Joseph, J.T. "Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of Structure from 13C and Proton Nuclear Magnetic Resonance Data." Scannin g Microscopy, 8, p.463, (1994).

Zapata-González, C.; Lira-Galeana, C.; Firó-Reyes J.; Lucero-Aranda, F. y García-Hernández, F. "Metodología para la Predicción y Control de la Depositación de Asfaltenos en Pozos", Ingeniería Petrolera (Aceptado para su Publicación), (1998a).

Zwanzig, R.W. y J. Chem. Phys. 22, p. 1420, (1954).

ANEXO I

En este anexo, se presenta, en forma general, la descripción del simulador PIPESOLIDS (figura 1.1), desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Este simulador, guarda las mismas características que cualquier paquete comercial, por lo que se describirá la parte de captura de la información inicial, la entrega de reporte y la graficación de los resultados.



Figura 1.1 Ventana de bienvenida al Simulador PIPESOLÍDS v.1.0

La información termodinámica del sistema se captura en el de configuración. En este menú de comandos, se asignan los parámetros necesarios para el funcionamiento de las ecuaciones de estado SAFT-VR y Peng-Robinson que resuelven el 'equilibrio de fases líquido-vapor-sólido, así como los parámetros de la geometría y los datos de producción del pozo a simular. (Figura 1.2).

rchivo Editar	Configuración Simulación	Ventana Ayuda
	Datos generales	
	Caso a estudior Sistema a estudiar	
	Composición de la Mezcia	
STREET, STREET	Geometria del pozo	
	Dalos de producción	

Figura 1.2 Menú de comandos que asignan el conjunto de parámetros requeridos en un cálculo de simulación de un pozo.

En la sección de caso a estudiar es posible seleccionar el tipo de compuesto que constituye el depósito del tubo de producción, Asfaltenos o Ceras (Figura 1.3). También esta opción está relacionada con las características de formato en la captura de los datos de las propiedades de la mezcla; por ejemplo, para el caso de los <u>Datos para Asfalteno</u>, la ecuación de estado SAFT-VR requiere de las propiedades físicas y los parámetros moleculares para el componente asfalteno.

Archen Eutra Configuración Sanutación Ventana Agada Delos generales Definir volto: Caso e estudior 8 la Marcalterios Sistema a estudior 6 Cares Composición de la Marca Composición de la Marca Datos de producción	- Prayecto #0									
Definir volko Osfinir volko Caso a estudior Sistema a estudior Composición de la Mercia Geometría del producción	Archan Eules	Configuración Simulación Ventana Agada								
Oufinir solido Caso a sutudior Sisteme a celudior Composición Composición de la Marcia Geornatria del poso Datos de producción		Dutos generales	アイト アイト シントモルター・イン							
Caso a estudior 8 # Astrahenoa Sistema a estudior 9 © Cares Composición de la Marcia Geornatria ale paco Datos de producción		Definir solida								
Sisteme a celucior Corres Composición de la Mercia Geometria del pozo Datos de producción		Caso a estudiar 🕴	IP Astalience							
Composición de la Mercla Geomotria del pozo Datos de producción		Sistema a osludiar >	Cures							
Geomotria del pozo Datos de producción	the state	Composición de la Mercia	and the second							
Datos de producción		Geometria del pozo								
	1 - Aller	Datos de producción								
	and the second second									
	17-11-16/5									
	Service States									
	10-10-0010									
	the second second									

Figura 1.3. Selección del tipo de material depositado en el pozo.

Para la caracterización del fluido del pozo, se utiliza la sección composición de la mezcla, en la cual se designan los componentes que integran la mezcla fluyente. Para ello, se seleccionan de la base de datos los componentes manteniendo oprimida la tecla [Ctrl] y con el ratón se seleccionan los componentes en el orden que se establece en la figura 1.4. Posteriormente, se asignan a la matriz de datos pulsando el Adiciona desplegándose el espacio de captura por columnas.

El parámetro de la composición molar que guardan todos los componentes de la mezcla, se deberá ingresar manualmente en la última columna de la tabla de datos. De esta forma, la suma de estas fracciones molares deberá ser igual a la unidad. En caso contrario, se desplegará una ventana de advertencia que permite al simulador normalizar las composiciones internamente, o en su defecto el usuario deberá reingresar los valores de composiciones corregidas.





Para el caso de los parámetros de interacción binaria (k_{ij}) , el simulador. PIPESOLIDS v.1.0 contiene algunos valores de k_{ij} obtenidos de la literatura o ajustados de algunos datos experimentales de estudios PVT composicionales, mediante algoritmos de minimización. Sin embargo, es recomendable que el usuario introduzca los parámetros de interacción binaria obtenidos de estudios experimentales, correspondientes al tipo de aceite del pozo a simular (Figura 1.5).

	Lista i Helio Argán Criptán Xanón Oxigano Hindusido de C Propano Libutano	de compone arbono	ntes dispanible		Tel 19	Notas, 1 - El e Ser 2 - Pan nero 3 - La * table	rden de el sigun s adiciar s de la s compos a que ce	Salignaci Inte CO Inte CO Into	ión de compues y, Nz, HrS, Ci, C. has componente click en el bolón e editarà por el u a abajo (ver ultim	is deba s saleccii "Adicioni juano en a column	5- 17 13	
Componente CO2 N2 H2S C1 C2	Nombra Didxido de Carbono Nitrogeno Sulturo de Hidrógeno Metano Etano	Formula CO2 N2 H2S CH4 C2HB	PM[olomol] 44.01 28.013 34.08 16.043 30.07 Iriz de kij (Par	Tubl) 5 304 2 126 2 373 2 190 6 205 4 6mm1ro	2010ari 738 33.9 89.4 46 48.8 48.8	Velem3/gmail 99 8 98 8 98 8 98 8 99 2 148 1 eracción filinar	We 0.239 0.039 0.081 0.081 0.011 0.099 is de la	1794 218 6 63 3 189 8 90 7 89 9 105	294ifcai/gmoil 502 938 93 555 140 912 76 771 142 876	Tref 0 0 0 0	p:@Tref 0 0 0 0 0 0 0 0 0	D 02 02 02 02
			C02 N2 H2S C1 C2	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	N 50 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	2 1125 00 0 00 0 00 0 00 0 00 0	C1 0 0 0 0 0 0 0 0	C2 10 10 10 10				
Nota Los par para er cálculo axignaran inte	ametros de interacción o del equilibrio de fase imamente. De otra for	i binana a se ma,		Ace	pter	Canceller	_	fra	cción mel attibu	Ϣ		10

Figura 1.5 Captura de los parámetros de interacción binaria *k*_{ij} usados por las ecuaciones de estado SAFT-VR y *Peng-Robinson*.

Si se requiere simplificar el número de componentes en la mezcla fluyente, agrupando en pseudo componentes puros algunas fracciones del aceite crudo, se utiliza la opción *Adicionar pseudocomponentes*. En este caso, se deben ingresar directamente el nombre del pseudocomponente y dos de sus propiedades físicas promedio, como son el peso molecular promedio (PM, g/gmol) y su composición mol, en la forma que se observa en la figura 1.6.

	Argen Argen Digeden Digeden Digenen Montheme en C Promis Liter					Hotan I - El a kor 2: Para nalo 3- Le h tapa	idan de el trigue 1 telectri 2 de la l 1 telectri 1 telectri 2	atogese ester CO lar 1 A e clar v de couet ve	van die combrues 4, Nr. HTS, Ex. C. Mat (Smb-Saanse Click de di Batan 4 waters gen al o 8 activit gen al o 8 activit gen al o	tse sese L *Alicion Licens en Licens en	0- 2- 1.4		
Componente (c)2 H2 H2 C1 C2 C2	Nombre Doution de Clarbono nortigio de récintigeno Sulfano de récintigeno Merano Etano	1 formula CO2 H12 H13 CH4 C2H5 CH4 C2H5	Prejagramod J 44 ort 36 ort 36 ort 39 ort 46 pag 30 ort 46 pag 30 ort 46 pag 30 ort 46 pag 30 ort 46 pag 30 ort 46 pag 30 ort 30	Tep (101.2 126.3 170.3 170.5 190.6 100.5 Hando Hando Konto Accesto	Priluadi 739 339 84 498 498 498 498	Vetter Sramoti 93 9 93 8 94 8 94 8 92 748 3	9.4 9.7 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0 9.0	19+1 210 4 617 1992 7 992 7 992 7	24 ft, ergmod, 502 934 93 555 360 571 16 771 • 42 528	5 at 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	্য বহুগালা	5 1 0 0 0 C	22222
Nota: Los pa pars el célou asignaran int	Armetros de Interacuión o Ver equiliono de face amanuence. Da utra ture ar Manucle	Gregoria 184 NA,		Adician	e Pusu	discomponenties		112	catales must sufficient		C	Time	،، [_ مح

Figura 1.6 Ingreso de la descripción de propiedades de los pseudocomponentes presentes en el aceite de petróleo.

En la sección Datos para Asfalteno (se activa solo en el caso de haber seleccionado, en la opción <u>Caso a estudiar</u>: Asfaltenos), se incorpora la <u>información</u> relacionada a los asfaltenos y resinas. Al dar clic en el botón, <u>Asfalteno</u> se despliega la pantalla para ingresar los parámetros de la fracción de asfaltenos (Figura 1.7), teniendo la siguiente descripción: Caracterización del componente "Asfalteno" para el cálculo del equilibrio de fases y Composición. Se requiere ingresar para el pozo a simular la fracción en peso de asfalteno proveniente del análisis S.A.R.A. del petróleo.



Figura 1.7. Parámetros de fracción en peso del asfalteno proveniente de un análisis S.A.R.A.

Propiedades físicas. Asigna el diámetro molecular promedio obtenido de datos experimentales. Enseguida, fija el valor de la longitud de cadena de asfaltenos, siendo 1 por el tipo de modelo usado (SAFT-VR). El Simulador PIPESOLIDS v.1.0 contiene valores adecuados para las propiedades físicas de asfaltenos. Sin embargo, si el usuario posee otros datos mejor caracterizados para el tipo de aceite estudiado, se pueden introducir para los cálculos del equilibrio de fases líguido-vapor-sólido y el balance de materia (Figura 1.8).



Figura 1.8. Ingreso de las propiedades físicas del componente asfalteno.

Parámetros de la ecuación de estado. Según la aproximación utilizada en el modelo de fluido de la ecuación SAFT-VR, se requiere establecer el valor de la constante de Hamaker, obtenida de un ajuste de datos de precipitación de asfaltenos en varios tipos de aceites de petróleo, así como el alcance del potencial de interacción, la energía de asociación entre los asfaltenos y entre asfaltenos y resinas, así como el número de sitios de asociación necesarios para la formación de agregados estables de asfaltenos. Finalmente, los parámetros *a* y *b*, son parámetros ajustados a las condiciones de precipitación del aceite para el mejoramiento del proceso de convergencia del equilibrio líquido-sólido (Figura 1.9). Como en el caso del ingreso de las propiedades físicas, los valores reales para estos parámetros son los adecuados para el buen funcionamiento del simulador, pero el usuario puede ingresar otros parámetros de acuerdo a la disponibilidad y calidad de éstos.



Figura 1.9 Parámetros moleculares requeridos en la ecuación de estado SAFT-

VR.

Al dar clic en el botón Resina ,se muestra la ventana para ingresar los parámetros de la caracterización del componente "Resina", necesarios para el cálculo del equilibrio de fases líquido-vapor-sólido (Figura 1.10).

Composición. Se requiere ingresar la fracción en peso de resina proveniente del análisis S.A.R.A., del aceite presente en el pozo a simular



Figura 1.10. Ingreso de la fracción en peso del componente resinas.

Propiedades físicas. Asigna el diámetro molecular promedio obtenido de datos experimentales. A diferencia con el caso para la fracción de asfalteno, siguiendo el modelo de fluido de la ecuación de estado SAFT-VR, el valor de la longitud de cadena de resinas puede ser mayor a 1. Enseguida se establece el valor del peso molecular promedio y finalmente, la densidad de la fracción de resinas, ambas medidas obtenidas experimentalmente. Como para el caso del componente Asfalteno, el Simulador PIPESOLIDS v.1.0 contiene valores adecuados para las propiedades fisicas de modelos de resinas. Sin embargo, el usuario puede ingresar otros valores más apropiados si tiene la disponibilidad para caracterizar estas propiedades (Figura 1.11).



Figura 1.11. Captura de las propiedades físicas del componente Resina, requeridos en la ecuación de estado SAFT-VR.

Parámetros de la ecuación de estado. Para el caso de resinas, se requieren los parámetros de la constante de Hamaker y del alcance del potencial de interacción, cuyos valores se obtienen a partir de datos de precipitación. Como en los casos anteriores, en caso de que no se disponga de esta información, el usuario puede modificar los valores de estos parámetros, por otros disponibles. Sin embargo los valores generales que contiene el programa, funcionan adecuadamente para la caracterización de este tipo de componente (Figura 1.12).



Figura 1.12 Parámetros moleculares del componente Resina, usados en la ecuación de estado SAFT-VR.

En la sección de geometría de pozos y de acuerdo a la opción elegida en el comando Sistema a estudiar, la descripción geométrica de un pozo vertical u horizontal se puede considerar en dos formas: primeramente una descripción detallada, en donde se ingresan todos los parámetros geométricos que definen a un pozo típico. O en otro caso, una descripción simplificada con los parámetros más representativos del pozo a simular.

Para el caso de la descripción detallada de una tubería vertical, se tiene el conjunto siguiente de parámetros geométricos mostrados en la figura 1.13:

B Niram	10	
MC MC	mm	
DICE	mm vôtor	A _
BLTPI	m	
n (
2rs	mm	m
>r•	mm 1-5	
) kr	BTUAN-R-F	
kcem	BTUME-11-F V T.P. Yes	1 miesto
) kan	BTUAR A.F T An ular	•
) kw	BTUAr A-F -	
) ks	BTUhr A: F	
and the second s	DCE: SLTP	h (
	DCE: SUTP	۲ [
•	DCEs BLTP	3
•	DICE + BLTP	•
s	DCE: BLTP	3
: <u> </u>	BUTP	٠ [
r	OCE# BLTP	
	DCE: BLTP	•
	DCE; BLTP	•

Figura 1.13. Descripción detallada de las tuberías verticales.

Donde el significado de los parámetros es el siguiente:

- Ntram, = número de secciones del tubo de producción que conforman el pozo vertical, su valor oscila entre 1 y 10. De esta forma, si se elige más de una sección de tubo, se deberán ingresar los parámetros geométricos de cada sección.
- D_i, = diámetro interno de cada sección del tubo de producción.
- D_{CEi}, = diámetro externo de cada sección del tubo de producción.
- BLTPI, = la longitud de cada sección del tubo de producción.
- r₂, = radio interno del espacio anular en el tubo de producción.
- r₃, = radio externo del espacio anular en el tubo de producción.
- r₄, = espesor de la cementación.
- kr, = la conductividad térmica de la formación.
- kcem, = la conductividad térmica de la cementación.
- kan, = la conductividad térmica del espacio anular.
- kw, = la conductividad térmica de la tubería.
- ks, = la conductividad térmica de la capa de depósitos sólidos.

En el menú de Simulación se realiza la ejecución de los cálculos de simulación del pozo estudiado y la presentación de las gráficas de los resultados obtenidos, como se muestra en la figura 1.14.

Proye	cto 40			
rchivo	Editor	Configuración	Simulación Ventane	Ayuda
			Ejecutar	
			S Ver gränces	
			Raporte	
			W 1 Proyecto #0	
	-			

Figura 1.14. Menú Simulación para la ejecución de los cálculos y despliegue de resultados.

Si se escoge la opción de ejecutar, el simulador realizará los cálculos correspondientes a la información ingresada. Para finalizar el proceso, se requiere desplegar los resultados a través de gráficas, mediante la opción ver gráficas, tal como se presenta en la figura 1.15.

Opciones de visualiza	ación de gráficas 🕅 🕅	
Al final de la simular	tión	
ΔZ vs PM	🗇 ΔZ vs TM	
ΔZ vs ΔPF	Δ2 V3 ΔΡΕ	
ΔΖ νε ΔΡΤ	AZ VS pL, pV	
DAZ VS VSL, VSG	🔲 ΔΖ vs ηL	
ΔZ vs HL	🖂 AZ vs Rw	
🗆 AZ vs h	🗋 AZ vs MwT	
	🔲 Todas las gráficas	
Tarran		
Aceptar	Cancelar	

Figura 1.15. Selección de resultados a ser visualizados.

Donde:

∆Z vs. PM,	=	gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la
		presión media del segmento estudiado [kg/cm ²].
ΔZ vs ΔPF,	=	gráfica que resulta de la longitud acumulada (m) contra la
		calda de presión por fricción [kg/m].
ΔZ vs ΔPT,	=	gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la
		caída de presión total [kg/m].
∆Z vs VSL, VS	G, =	gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la
		velocidad superficial del líquido [m/s] y la velocidad
		superficial del vapor [m/s].

- ∆Z vs HL, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra el colgamiento del líquido.
- ∆Z vs. h, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra el grosor de la capa depositada [mm].
- ΔZ vs. mwT, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la masa total depositada en la pared del tubo de producción por unidad de superficie [kg/m²].
- ∆t vs. h@∆Z, = gráfica del tiempo de simulación (días] contra el grosor de la capa de depósito (mm] en la longitud acumulada (m].
- ∆t vs. mwT@∆Z, = gráfica que resulta del tiempo de simulación [días] contra la masa total depositada en la pared del tubo de producción [kg] por unidad de superfície [m²], en la longitud acumulada.
- ∆Z vs. TM, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la temperatura medía del segmento estudiado [°C].
- ΔZ vs. ΔPE, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la caída de presión por elevación. [kg/m].
- ΔZ vs. ρL , ρV , = gráfica de la longitud acumulada [m] contra la densidad de la fase líquida [kg/m³] y la densidad de la fase vapor [kg/m³].
- ΔZ vs. ηL, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la viscosidad del líquido [cP].
- ∆Z vs. Rw, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra el radio efectivo (con sólidos acumulados) [m].
- ∆Z vs. MwT, = gráfica que resulta de la longitud acumulada [m] contra la masa total depositada en la pared del tubo de producción [kg].
- $\Delta t vs. Rw@\Delta Z$, = gráfica del tiempo de simulación [días] contra el radio efectivo (con sólido depositados) [m] en la longitud acumulada [m].
- ∆t vs. MwT@∆Z, = gráfica del tiempo de simulación [dlas] contra la masa total depositada en la pared del tubo de producción [kg] en la longitud acumulada [m]

En la sección de reporte, se puede mostrar el reporte final de la simulación del pozo estudiado, como se observa en la figura 1.16. El despliegue de la información en pantalla es el contenido del archivo que contiene los resultados obtenidos de la simulación.

"'Properta#0		6 6 5
Arcaha Ediar	Configuración Simulación Ventrena Aguain	
Properto at	The second state of the second	f C 🖸
14	RESULTADOS DE LA SINULACIÓN DE FLUIC MULTIFASICO	
A	DATOS OF ENTRADA	
14-5		
6650 **		
Car I	DENSIOND RELATIVA GEL CT- = 7 27000000000000000000000000000000000	
West of	NUMERO DE COMPONENTES DE LA MEZOLA	
25-2010	PROPIEDADES CRITICAS ACCOUNTING	
13000	a pre tr pr vrs ve	
St. Calm		
100 - 200	1 18.0000E-00 19.1E-01 16.0E-00 99.0E-00 12.0E-07	
1	2 30.0800E+00 30.0E+01 40.7E+00 14.8E+01 53.0E+03 2 41.00800E+00 22.0E+01 40.7E+00 14.8E+01 55.0E+02	
Sec. Sec. 14		
Secure 10753		
A Contract	E DE PORTELINE AL MELLOI DE LE DI LE DI LE DI LE DE LE DI LE DE LE DI LE	
1	7 14 2000E+01 81 6E+01 35 1E+00 29 0E+01 59 0E+07	
DISPLACE IN THE	8 29 2000 E-01 27 0E-01 14 2E-00 97 8E-01 10 8E-01	
1.21.0	9 13.0D00E+01 79.9E+01 12.1E+00 99.9E+D1 12.6E-01	
	W TY DIT PARA COMP NOMBRE	
1.1292.75	1 90.0000E+00 22.5E+01 39.7E+00 51.5E-02 CH4	
0.02124124	2 90,0000E+00 59 8E+01 84 7E+00 73,5E-03 C2H8	
Prov 622-5	3 65.0000E+00 86.1E+01 13.7E+01 50.8E-03 C3+0	
	4 13.8000E+01 90.5E+01 16.4E+01 44.1E-03 nC4H10	
11121 11	5 87 0000E+00 98.6E+01 13.0E+01 44.1E-03 nC5H12	
Hold Stewart	6 14.3000E+01 17.5E+02 27.3E+01 53.6E+03 C6H14	
Frank State	7 22.8700E+01 46.3E+02 43.1E+01 59.2E+03 Ptat	
THE R. P. M.	8 28.5600E+01 11 9E+03 74 2E+01 72 5E 03 P663	
5 55	8 30100006-01 (#/E-03 #338-01 (#15-03 PK64	
是中国		
1.52	EL NUMERO DE CORRIDA ER.	
Sec. 12	EL NOMBRE DE LA LINEA À MUALIZAR ES? CARMITO	
間的設計		
0.000.000		

Figura 1.16. Reporte de los resultados de la simulación.

Básicamente, esta es la descripción general del simulador PIPESOLIDS, el cual fue utilizado en esta tesis.

ANEXO II

En este anexo se describen los criterios que se establecieron en la selección de los pozos del campo para la aplicación de la metodología.

La alta complejidad que presenta el sistema yacimiento – pozo – instalaciones superficiales del campo, aunado a la escasa información que se tiene del mismo, como por ejemplo, su comportamiento del yacimiento, y de sus fluidos producidos, pues debido al riego que ha representado en la introducción de herramientas al interior de los pozos, no ha sido posible, calibrar, sensar presión – temperatura, y mucho menos para recuperar muestras de fondo preservadas.

Así mismo, las altas presiones estáticas, de fondo fluyendo y de cabeza de los pozos, la gran profundidad en la que están perforados, los diámetros reducidos de las tuberías de explotación, de los aparejos de producción, los ángulos severos de desviación de los pozos direccionales, entre otros, generan condiciones nulas o poco favorables para la seguridad establecida en la toma de información.

Por lo tanto, el proceso de selección fue bastante crítico, ya que se tuvieron que evaluar todas las consideraciones técnico –operativas para lograr el objetivo de seleccionar a los pozos que se pudieran muestrear en superficie, para posteriormente simularlos de acuerdo a la metodología expuesta en este trabajo.

La primera restricción que se presentó, fue que operativamente no se debia introducir herramienta alguna a los pozos para tomar muestras presurizadas preservadas, ya que era muy probable que se quedara atrapada la herramienta y se ocasionará un pescado en pozos altamente productivos.

Por esta restricción operativa, se buscaron pozos que estuvieran produciendo en una sola fase hasta la cabeza del pozo; esto es, que su presión en la cabeza (antes del estrangulador) debería de estar por arriba de la presión de burbuja. Segundo, que operativamente los árboles de válvulas de los pozos y las peras permitieran la instalación del equipo muestreador para altas presiones de la compañía de servicio.

Posteriormente, se debía de seleccionar un pozo productor por cada formación productora (3) presente en el Yacimiento (Capitulo I).

Tomando en cuentas estas consideraciones específicas, se seleccionaron a los pozos Puerto Ceiba 107, 110, y 130, los cuales cumplieron operativamente durante el muestreo preservado en superficie.

A continuación se presenta información complementaria, característica del campo y de los pozos seleccionados.



Figura 2.1 Ubicación de los pozos en el Campo.



Figura 2.2 Configuración estructural de la formación JSK del Campo



Figura 2.3 Sección estructural del Campo.



Figura 2.4 Grafica del comportamiento de presiones de las formaciones Productoras

Petrofísicas

- Área : 34 km² (Kl), 12 km² (JSK).
- Tipos de Yac's.: Naturalmente Fracturados Roca : Calizas, Dolomías y Brechas.
- · Porosidad (%) : 9 (KI), 5 (JSK), 11 (Brecha)
- Permeabilidad (mD): 5 1,000 mD
- Espesor bruto (m): 135 (KI), 500(JSK), 30 (Brecha)
- Espesor neto (m): 100 (KI), 300 (JSK), 24 (Brecha)
- Profundidad (mV): 6,100







- Jurásico Superior Kimmeridgiano (46 %)
- Cretácico Inferior (49%)
- Brecha-KS (6%)



Figura 2.6 Formaciones productoras y riesgos técnicos del Campo



Figura 2.7 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba-107.



Figura 2.8 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba -110.

POZO: PTO. CEIBA Nº 130



Figura 2.9 Estado mecánico del pozo Puerto Ceiba -130. II.10