

MODELAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE ASFALTENOS BASADO EN  
TEORÍAS DE PERTURBACIÓN DE CADENAS DE MOLÉCULAS

CRISTIAN CAMILO BARREIRO  
GERMÁN MANUEL ESTEBAN HERNÁNDEZ ÁLVAREZ

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERIA DE PETRÓLEOS  
NEIVA - HUILA  
2014

MODELAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE ASFALTENOS BASADO EN  
TEORÍAS DE PERTURBACIÓN DE CADENAS DE MOLÉCULAS

CRISTIAN CAMILO BARREIRO  
GERMÁN MANUEL ESTEBAN HERNÁNDEZ ÁLVAREZ

Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero de Petróleos

Director  
CARMEN PINZÓN TORRES  
QUÍMICA, ESP. EDUCACIÓN MATEMÁTICA CON ÉNFASIS EN LA APLICACIÓN  
DE LOS SISTEMAS DINÁMICOS.

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERIA DE PETRÓLEOS  
NEIVA - HUILA  
2014

## NOTA DE ACEPTACIÓN

---

---

---

---

---

---

---

---

Director del proyecto

CARMEN PINZÓN TORRES

---

Firma del jurado

JAIRO ANTONIO SEPULVEDA

---

Firma del jurado

JAVIER MARTÍNEZ.

Neiva, Marzo de 2014

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios quien siempre ha guiado mis pasos, a mi madre Magdalena Álvarez por ser mi apoyo durante todos estos años, a mi tía Ana Rosa Álvarez quien desde muy pequeño ha apoyado mi formación, a toda mi familia por los valores inculcados, a todas esas valiosas personas que compartieron con migo su tiempo y amistad en estos cinco años. También doy gracias a nuestra directora de tesis Carmen Pinzón por sus valiosos aportes a este trabajo de grado, y por el constante compromiso con la realización de este proyecto.

German Manuel Hernández

Agradecimiento especial a Dios por todo lo que me ha dado y acompañarme en cada momento de mi vida, a mi madre Ernestina Barreiro por su esfuerzo, comprensión, aliento incondicional y amor diario, a mi abuelita Fabiola Chávarro, por brindarme su apoyo y ayuda en mi formación profesional, a toda mi familia, por su total apoyo, a la profesora Carmen Pinzón Torres, directora de este trabajo de grado, por su valiosa colaboración en la realización de esta tesis de grado, a mi compañero de tesis por su contribución y compañerismo, y a cada una de aquellas personas que de una forma u otra han hecho de este proyecto una realidad.

Cristian Camilo Barreiro

## CONTENIDO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>8</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>10</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>12</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>1. ASPECTOS BÁSICOS DEL MODELAMIENTO DE ASFALTENOS CON ECUACIONES BASADAS EN TEORÍAS DE PERTURBACIÓN DE CADENAS DE MOLÉCULAS.....</b>	<b>14</b>
1.1. BASES TEÓRICAS DE LOS ASFALTENOS.....	14
1.1.1. Definición.....	14
1.1.2. Estructura molecular.....	14
1.1.3. Propiedades físicas.....	16
1.1.4. Modelos termodinámicos sobre la distribución de los asfaltenos en el petróleo crudo.....	18
1.2. MODELAMIENTO DE ASFALTENOS CON TEORÍAS DE PERTURBACIÓN (PC-SAFT).....	19
<b>2. CARACTERIZACIÓN CON LA ECUACIÓN PC-SAFT .....</b>	<b>22</b>
2.1. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN SARA .....	22
2.2. METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN.....	24
2.2.1. Caracterización fase gaseosa .....	27
2.2.2. Caracterización fase líquida .....	27
2.2.3. Parámetros PC-SAFT .....	28
<b>3. MODELAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES CON PC-SAFT .....</b>	<b>30</b>
3.1. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO CON PC-SAFT.....	30
3.1.1. Factor de compresibilidad.....	31
3.1.1.1. Contribución de Segmento.....	31
3.1.1.2. Contribución de la cadena.....	33
3.1.1.3. Contribución de los efectos asociativos .....	34

3.2.	CÁLCULOS DEL MODELAMIENTO DE FASE DE ASFALTENOS CON PC - SAFT 34	
3.2.1.	Contribución del segmento <i>Zsegmento</i> .....	35
3.2.1.1.	Contribución <i>Zhs</i> .....	35
3.2.1.2.	Contribución <i>Zdisp</i> .....	38
3.2.1.2.1.	Regla de Mezclas .....	40
3.2.1.3.	Contribución de la Cadena <i>Zhc</i> .....	42
3.3.	ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS .....	44
3.3.1.	Refracción molar .....	45
3.4.	PRESIÓN DE BURBUJA .....	47
<b>4.</b>	<b>MODELAMIENTO CON LA HERRAMIENTA “AspCalc” .....</b>	<b>50</b>
4.1.	INICIAR “AspCalc” .....	50
4.2.	DATOS DE ENTRADA.....	51
4.2.1.	Composición .....	51
4.2.2.	Análisis SARA.....	51
4.2.3.	Datos generales .....	52
4.2.4.	Otros.....	53
4.3.	COMPLEMENTOS.....	53
4.4.	EJECUCIÓN .....	54
4.4.1.	Botón ‘Ok’ .....	54
4.4.2.	Botón ‘Editar’ .....	55
4.4.3.	Botón ‘Ejecutar’.....	55
4.5.	RESULTADOS .....	60
4.5.1.	Validación .....	63
4.5.1.1.	Validación con datos de la literatura .....	63
4.5.1.2.	Validación con pruebas del pozo USCO-14 .....	66
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>71</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.1.</b> Ejemplos de estructuras moleculares de asfaltenos	15
<b>Figura 1.2.</b> Modelo de Yen-Mullins	17
<b>Figura 1.3.</b> Asfaltenos en estado coloidal	19
<b>Figura 1.4.</b> Orientación y distancia correcta para que ocurra asociación	21
<b>Figura 2.1.</b> Separación del petróleo crudo mediante el análisis SARA	22
<b>Figura 2.2.</b> Grupos orgánicos que se obtienen mediante el análisis SARA	23
<b>Figura 4.1.</b> Interfaz de usuario	50
<b>Figura 4.2.</b> <i>Groupbox</i> “Composición”	51
<b>Figura 4.3.</b> <i>Groupbox</i> “Análisis SARA”	52
<b>Figura 4.4.</b> <i>Groupbox</i> “Datos generales”	52
<b>Figura 4.5.</b> Otros <i>groupbox</i>	53
<b>Figura 4.6.</b> Complemento ‘Realizar gráfico’	54
<b>Figura 4.7.</b> Algoritmo del modelamiento PC-SAFT	55
<b>Figura 4.8.</b> Algoritmo para la realización de gráficos.	57
<b>Figura 4.9.</b> Algoritmos para graficar P versus T y/o CO <sub>2</sub> inyectado.	58
<b>Figura 4.9.a.</b> Para temperatura variable.	58
<b>Figura 4.9.b.</b> Para concentración másica de CO <sub>2</sub> variable.	58
<b>Figura 4.9.c.</b> Para temperatura y concentración másica de CO <sub>2</sub> variable.	59
<b>Figura 4.10.</b> Datos ingresados a AspCalc	60
<b>Figura 4.11.</b> Reporte ‘Flash’ de resultados de AspCalc	61
<b>Figura 4.12.</b> Datos de entrada al complemento ‘Realizar gráfico’	61
<b>Figura 4.13.</b> Presión de burbuja versus temperatura	62
<b>Figura 4.14.</b> Presión de burbuja versus inyección másica de CO <sub>2</sub>	62
<b>Figura 4.15.</b> Presión de burbuja versus temperatura a distintos porcentajes de inyección másica de CO <sub>2</sub>	63
<b>Figura 4.16.</b> Presión de burbuja versus temperatura	64
<b>Figura 4.17.</b> Presión de burbuja versus temperatura a 0 y 5% mol de inyección de CO <sub>2</sub>	65
<b>Figura 4.18.</b> Presión de burbuja versus temperatura a 15 y 30% mol de inyección de CO <sub>2</sub>	65
<b>Figura 4.19.</b> Datos de entrada para el pozo USCO-14	68
<b>Figura 4.20.</b> Resultados para el pozo USCO-14	68

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.1.</b> Composición normal de elementos presentes en moléculas de asfaltenos.	15
<b>Tabla 2.1.</b> Composición del fluido.	24
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades y análisis SARA del crudo de referencia.	25
<b>Tabla 2.3.</b> Composición petróleo vivo.	26
<b>Tabla 2.4.</b> Caracterización del fluido de yacimiento.	28
<b>Tabla 2.5.</b> Parámetros PC-SAFT para componentes gaseosos.	28
<b>Tabla 2.6.</b> Parámetros PC-SAFT calculados para el crudo referencia.	29
<b>Tabla 3.1.a</b> Constantes $a_{0i}$ , $a_{1i}$ y $a_{2i}$ .	32
<b>Tabla 3.1.b</b> Constantes $b_{0i}$ , $b_{1i}$ y $b_{2i}$ .	32
<b>Tabla 3.2.a</b> Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase líquida.	35
<b>Tabla 3.2.b</b> Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase gaseosa.	36
<b>Tabla 3.3.</b> Fracciones molares de los componentes gaseosos y líquidos.	36
<b>Tabla 3.4.</b> Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase gaseosa elevados a diferentes potencias.	37
<b>Tabla 3.5.</b> Valores de $\xi_n$ para la fase gaseosa.	37
<b>Tabla 3.6.</b> Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase líquida elevados a diferentes potencias.	37
<b>Tabla 3.7.</b> Valores de $\xi_n$ para la fase líquida.	38
<b>Tabla 3.8.a</b> Valores de las constantes $a_i(\bar{m})$ , $b_i(\bar{m})$ y de las integrales $I_1$ e $I_2$ para la fase gaseosa.	39
<b>Tabla 3.8.b</b> Valores de las constantes $a_i(\bar{m})$ , $b_i(\bar{m})$ y de las integrales $I_1$ e $I_2$ para la fase líquida.	39
<b>Tabla 3.9.a</b> Parámetros de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas ( $\epsilon$ ) para la fase gaseosa.	40
<b>Tabla 3.9.b</b> Parámetros de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas ( $\epsilon$ ) para la fase líquida.	40
<b>Tabla 3.10.</b> Parámetros de interacción binaria entre los diferentes pseudocomponentes	40
<b>Tabla 3.11.</b> Valores de $\epsilon_{ij}$ , $\sigma_{ij}$ , $(\epsilon_{ij}/kT)$ , $\sigma_{ij}^3$ , $(\epsilon_{ij}/kT)^2$ de los pseudocomponentes interactuando.	41
<b>Tabla 3.12.</b> Relación del diámetro del segmento dependiente de la temperatura de los componentes, tanto para la fase gas como para la fase líquida.	42
<b>Tabla 3.13.</b> Resumen de los valores de la Tabla 3.12.	43
<b>Tabla 3.14.a</b> Valores de las variables utilizadas para hallar $Z^{hc}$ de la fase gaseosa.	43
<b>Tabla 3.14.b</b> Valores de las variables utilizadas para hallar $Z^{hc}$ de la fase líquida.	44
<b>Tabla 3.15.</b> Cálculo de densidad	47



<b>Tabla 3.16.</b> Valores de $d_i$ para diferentes temperaturas	48
<b>Tabla 3.17.</b> Presión de burbuja a diferentes temperaturas	48
<b>Tabla 3.18.</b> Presión de burbuja a diferentes porcentajes de inyección de inyección másica CO <sub>2</sub>	49
<b>Tabla 3.19.</b> Presión de burbuja a diferentes temperaturas y porcentajes de inyección másica de CO <sub>2</sub>	49
<b>Tabla 4.1.</b> Correlación porcentaje de inyección molar a porcentaje de inyección másico	64
<b>Tabla 4.2.</b> Composición pozo USCO-14	66
<b>Tabla 4.3.</b> Datos generales y análisis SARA del pozo USCO-14	67

## NOMENCLATURA

$\Delta^{AiBj}$ :	Fuerza de asociación
$a_{0i}$ :	Constante de la ecuación de estado PC-SAFT.
$b_{0i}$ :	Constante de la ecuación de estado PC-SAFT.
AOP:	Presión onset de asfaltenos.
$C_1, C_2$ :	Abreviaciones de compresibilidad.
$C_{9+}$ :	Fracción plus.
$d_i$ :	Diámetro del segmento dependiente de la temperatura.
CED:	Energía de cohesión del petróleo crudo.
EOs:	Ecuación de estado.
$F_{RI}$ :	Índice de refracción.
$g$ :	Distribución radial de la mezcla de esferas duras.
GOR:	Relación gas – petróleo.
l:	Fracción del volumen ocupado por moléculas
k:	Constante de Boltzman
$k_{ij}$ :	Parámetros de interacción binaria
m:	Número de segmentos por molécula.
MW:	Peso molecular.
$\bar{m}$ :	Número de segmentos promedios en la mezcla.
$N_{AV}$ :	Número de Avogadro.
$n_g, n_l$ :	Moles de gas y líquido respectivamente.
P:	Presión.
PC-SAFT:	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory.
PNA:	Aromático polinuclear.
R:	Constante universal de los gases.
SARA:	Saturados, Aromático, Resinas y Asfaltenos.
STO:	Petróleo muerto ( <i>Stock tank oil</i> )
T:	Temperatura.
$U^{rsm}$ :	Energía interna residual.
$V_g, V_o$ :	Volumen de gas y petróleo respectivamente.
$x_i$ :	Fracción molar del componente i en la fase líquida.
$y_i$ :	Fracción molar del componente i en la fase gaseosa.
$z_i$ :	
Z:	Factor de compresibilidad.

## LISTA DE SÍMBOLOS GRIEGOS

$\delta$ :	Parámetro de solubilidad del crudo.
$\sigma$ :	Diámetro de cada segmento en una molécula.
$\varepsilon$ :	Energía de interacción segmento – segmento.
$\rho$ :	Densidad.
$\pi$ :	3,1416...
$\eta$ :	Factor de empaquetamiento.

Y: Aromaticidad.

#### LISTA DE SUBÍNDICES

A: Aromáticos  
asf: Asfaltenos  
i: Componente i  
j: Componente j  
mix: Mezcla  
N: Nafténicos  
P: Parafinas  
n: n<sup>ésimo</sup> componente de la mezcla  
L: Líquido  
V: Vapor

#### LISTA DE SUPERÍNDICES

assoc: Asociación  
att: Atracción  
chain: Cadena  
disp: Dispersión  
GI: Gas ideal  
hc: Cadena rígida  
pert: Perturbación  
rep: Repulsión  
res: Residual

## RESUMEN

Los asfaltenos son conocidos por sus problemas de precipitación durante la producción y el procesamiento de crudo, aumentando los costos dramáticamente en términos de prevención y tratamiento. La industria petrolera predice el comportamiento de fase de este tipo de componentes mediante ecuaciones de estado. Las ecuaciones de estado más utilizadas para el cálculo de las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases en los sistemas de hidrocarburos han sido las ecuaciones de estado cúbicas tales como Peng-Robinson (PR) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) y sus muchas variantes, empleadas ampliamente en la simulación del comportamiento de los fluidos. Sin embargo, la principal limitación de estas ecuaciones de estado es que no describen adecuadamente el comportamiento de fases de mezclas de moléculas con grandes diferencias de tamaño, y que no son capaces de calcular con precisión la densidad de los líquidos.

Ha surgido una nueva generación de ecuaciones de estado basadas en la mecánica estadística, que consideran las asociaciones moleculares como la ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) desarrollada por Gross y Sadowski. Esta ecuación de estado proporciona predicciones precisas acerca del punto de burbuja del aceite, la densidad de las fases gaseosa y líquida, relación gas-aceite e incluso composición de asfaltenos.

En este trabajo se realizó la caracterización del crudo con base en la ecuación de estado PC-SAFT, el cálculo de los parámetros de la ecuación, el factor de compresibilidad, la densidad de saturación, la presión de burbuja y el coeficiente de estabilidad de los asfaltenos y de la mezcla, además de los cambios de la presión de burbuja con variación de la composición del CO<sub>2</sub>. Se diseñó además la herramienta AspCalc que tiene como objeto predecir el comportamiento de fases de un crudo con datos de entrada como temperatura, presión, composición, pesos moleculares, análisis SARA y la relación gas-petróleo GOR. La herramienta permite calcular la presión de burbuja, densidad y parámetros de solubilidad para el crudo objeto del análisis, y además si el usuario lo desea, puede generar gráficos de presión de burbuja versus temperatura o versus composición en masa de CO<sub>2</sub> inyectado. Además calcula los parámetros que deben incluirse en la ecuación de estado como son: el número de segmentos ( $m$ ), el diámetro de los segmentos ( $\sigma$ ), la energía de interacción entre los segmentos ( $\mathcal{E}/k$ ) y cada uno de sus términos término de dispersión, término de la cadena rígida, parámetros que son indispensables en los cálculos realizados con la ecuación de estado PC-SAFT. Los valores obtenidos fueron validados satisfactoriamente con resultados presentados en la literatura y con un análisis PVT de una muestra de fluido de pozo.

Palabras clave:

PC-SAFT, presión de burbuja, parámetros PC-SAFT, SARA, parámetro de solubilidad, CO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

Asphaltenes are known for their precipitation problems during production and processing of crude oil, which they dramatically increase costs in terms of prevention and treatment. Oil industry predicts the phase behavior of such components using Equations of State. The Equations of State are most commonly used in the calculation of the thermodynamic properties and phase behavior of hydrocarbon systems that have been applied is the cubic equations of state such as Peng-Robinson (PR) and Soave-Redlich-Kwong (SRK) and their large variants, they are widely employed in the simulation of the behavior of fluids. However, the principal limitation of these equations of state are not adequately describe in the phase behavior of mixtures of molecules with large differences in size, and they are not able to accurately calculate the density of liquids.

It has emerged a new generation of equations of state based on statistical mechanics; the molecular associations that consider the equation of state as PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) was developed by Gross and Sadowski. This equation of state provides accurate predictions about the oil bubble point, the density of gas and liquid phases, gas-oil ratio and even composition of asphaltenes.

In this study the characterization of the crude was based on the state equation PC-SAFT, which it calculates the parameters of the equation, the compressibility factor, saturation density, bubble pressure, and stability coefficient asphaltenes, and the mixture, besides the changes of the bubble pressure with variation of the composition of CO<sub>2</sub>. It was also designed the AspCalc tool which aims to predict the phase behavior about input data as temperature, pressure, composition, molecular weight, SARA analysis and gas-oil ratio GOR. This software program calculates the bubble pressure, density, and solubility parameters for the analyzed crude; also, if the user wants to either generate graphs of pressure or bubble temperature or composition or mass of CO<sub>2</sub> injected; the user can do it. Also, it calculates the parameters to be included in the equation of state as the number of segments ( $m$ ), the diameter of the segments ( $\sigma$ ), the interaction energy between segments ( $\mathcal{E} / k$ ), and each terms as: term dispersion, term of the rigid chain which are indispensable parameters in the calculation by the equation of state PC-SAFT. The outcomes were validated with results presented in the literature and a PVT analysis in a sample fluid from the well.

Keywords: PC-SAFT, bubble pressure, PC-SAFT parameters, SARA, solubility parameter, CO<sub>2</sub>

# **1. ASPECTOS BÁSICOS DEL MODELAMIENTO DE ASFALTENOS CON ECUACIONES BASADAS EN TEORÍAS DE PERTURBACIÓN DE CADENAS DE MOLÉCULAS**

## **1.1. BASES TEÓRICAS DE LOS ASFALTENOS**

### **1.1.1. Definición**

Los asfaltenos constituyen la fracción de mayor polaridad, aromaticidad y peso molecular promedio del petróleo, se describen como materiales sólidos friables, con coloración que varía desde el negro hasta el café oscuro. Una primera definición fue dada en 1837 por J. B. Boussingault [1], quien definió a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen. Son muchas y variadas las definiciones dadas hasta hoy, la más aceptada es la que define a los asfaltenos según su solubilidad, insolubles en n-alcanos como el n-pentano y n-heptano y solubles en solventes aromáticos como el tolueno y el benceno.

### **1.1.2. Estructura molecular**

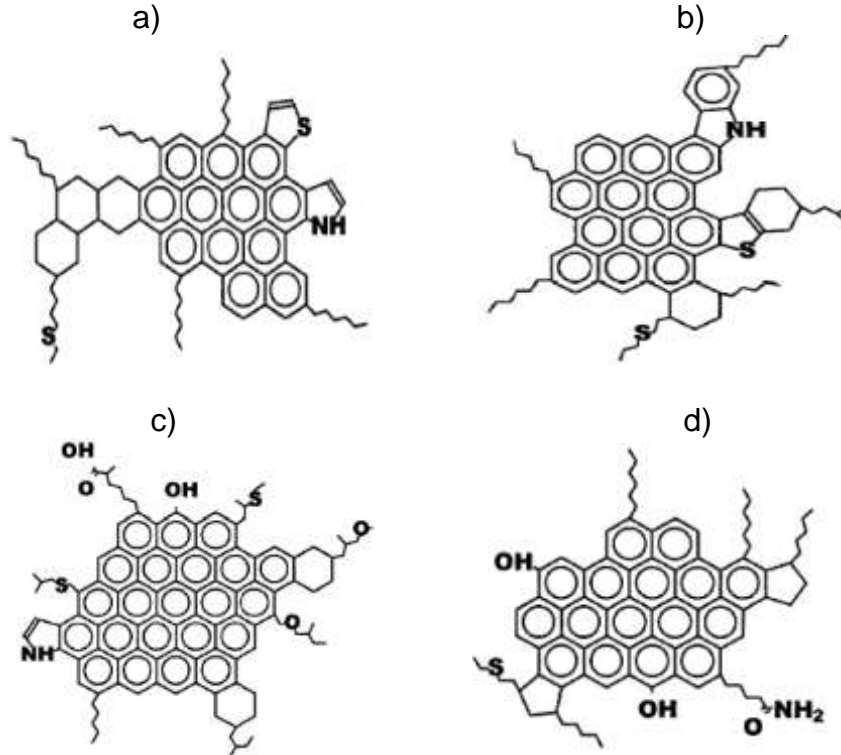
La estructura de los asfaltenos es variada y depende del tipo de crudo. Consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas formando láminas. Varias de estas láminas, cuando están en forma paralela unidas por fuerzas fisicoquímicas forman una molécula de asfalto. Debido a que en los asfaltenos se aprecian hidrocarburos con partes relativamente polares originadas por los anillos aromáticos, diferentes grupos funcionales, y pares no polares constituidas por las cadenas alifáticas, se presenta una dualidad polar – no polar originando propiedades interfaciales. Dependiendo de la polaridad en los asfaltenos, hace que éstos se encuentren en estado de suspensión coloidal, por lo que su estructura también va a depender de ella. [2]

En conclusión, en cuanto la estructura molecular, la mayoría de los investigadores coinciden en que algunos de los átomos de carbono e hidrógeno están unidos en anillos aromáticos, los cuales también contienen heteroátomos y este sistema de anillos, puede dar cierta polaridad a la molécula: la polarizabilidad de los anillos aromáticos fusionados y la separación de cargas inducidas por los heteroátomos provoca que los centros de moléculas vecinas de asfaltenos se unan unas a otras, mientras que por otro lado, las cadenas externas de unas moléculas son rechazadas por cadenas de otras.[3]

Los asfaltenos representan una mezcla compleja de compuestos, pues contienen heteroátomos y metales que están en un estado de agregación en suspensión, rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, no tienen punto de fusión definido.

Además tienen carga eléctrica y su tamaño varía, lo cual los convierte en polidispersos. En la figura 1.1. se presentan ejemplos de estructuras moleculares de asfaltenos.

**Figura 1.1.** Ejemplos de estructuras moleculares de asfaltenos. Fuente [4]



Los heteroátomos que más predominan en los asfaltenos cualquiera que sea el crudo: son azufre, nitrógeno y oxígeno. El nitrógeno hace parte en su mayoría de los conjuntos aromáticos, además el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica y lineal. [5] Los elementos que normalmente están presentes en las moléculas de los asfaltenos se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Composición normal de elementos presentes en moléculas de asfaltenos. Fuente [6]

Elemento	Rango (% peso)	Valores típicos (% peso)
<b>Carbono</b>	78 – 90	82 – 84
<b>Hidrógeno</b>	6,1 – 10,3	6,5 – 7,5
<b>Nitrógeno</b>	0,5 – 3,0	1,0 – 2,0
<b>Azufre</b>	1,9 – 10,8	2,0 – 6,0
<b>Oxígeno</b>	0,7 – 6,6	0,8 – 2,0
<b>Vanadio (ppm)</b>	0 – 1200	100 – 300
<b>H/C</b>	0,8 – 1,5	1,0 – 1,2

Para determinar la estructura molecular de los asfaltenos se emplean diversas técnicas analíticas. Dentro de las más importantes están:

- Difracción de rayos X
- Resonancia magnética nuclear
- Absorción óptica
- Espectroscopía molecular de fluorescencia
- Difracción de neutrones de pequeños ángulos
- Espectrometría de masas
- Ultracentrifugación
- Microscopía de barrido

Los resultados de pruebas realizadas por diferentes autores con las técnicas nombradas anteriormente, muestran que los asfaltenos contienen de 4 a 10 anillos aromáticos (Alayon, 2004). [7]

### 1.1.3. Propiedades físicas

**1.1.3.1. Peso molecular.** Determinar el peso molecular promedio de un asfalteno es bastante complicado, debido a la asociación de las moléculas individuales. Las micelas de asfaltenos se aglomeran en forma de partículas ramificadas producto del precipitante introducido; incluso en soluciones diluidas, los asfaltenos tienden a asociarse [8]; debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Los primeros estudios, dieron resultados que oscilaban entre 1700 y 500000 g/mol [9]. Boduszinski utilizó la espectrometría de masas de ionización de campo (FIMS) y obtuvo un peso molecular medio de 800 g/gmol (Boduszynski 1981, 1988). Estudios realizados empleando técnicas de despolarización fluorescente mostraron que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre 500 y 1000 y diámetro entre 1 y 2 nm. [10]

Diversas investigaciones realizadas, mostraron una mejor descripción de la ciencia de los asfaltenos, plasmada en el modelo modificado de Yen-Mullins. [11] En este modelo se da a conocer el peso molecular de una molécula de asfalteno y también describen a los asfaltenos presentes en el petróleo crudo de tres formas diferentes e independientes:

- Moléculas de asfaltenos: es la molécula normal de asfalteno; posee una masa molar medio de 750 g/gmol; la masa molar oscila entre 500 y 1000 g/gmol, con una longitud de aproximadamente 1,5 nm.
- Nanoagregados de moléculas de asfaltenos individuales: es la estructura siguiente en términos de tamaño. Estas partículas representan un agregado de

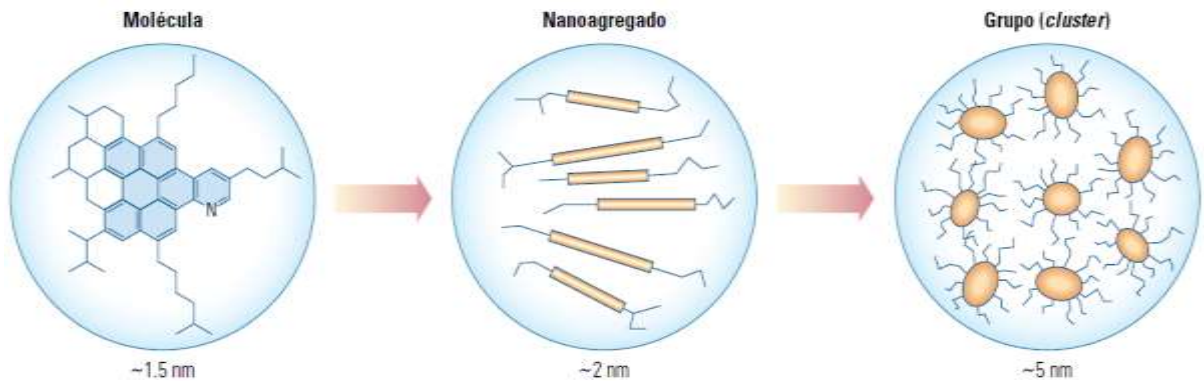


aproximadamente seis moléculas asfálticas en un apilamiento unitario desordenado de unos 2 nm de tamaño.

- Grupos de nanoagregados: la partícula más grande de este modelo es el cluster, que representa un grupo de aproximadamente ocho nanoagregados. Éstos se encuentran débilmente unidos y poseen unos 5 nm de diámetro.

El modelo de Yen-Mullins se resume en la figura 1.2.

**Figura 1.2.** Modelo de Yen-Mullins. Fuente [12]



En general se considera que con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos, se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos.

**1.1.3.2. Densidad.** La densidad de los asfaltenos se encuentra entre 1,13 g/cm<sup>3</sup> y 1,20 g/cm<sup>3</sup>. Se calcula indirectamente de las densidades de las mezclas de asfaltenos en tolueno (Yarranton, 1996).

**1.1.3.3. Características interfaciales y superficiales.** La tensión interfacial y superficial disminuyen a medida que la concentración de asfaltenos aumenta. La conclusión a la que se llegó cuando los asfaltenos fueron puestos en tolueno, fue que los agregados que se observaron no se asemejaban a micelas. [13]

**1.1.3.4. Parámetro de solubilidad.** El comportamiento de fase de los asfaltenos se explica en términos de cambios en los parámetros de la solubilidad del petróleo crudo ( $\delta$ ); se involucra el término energía de cohesión del petróleo crudo (CED).

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{-U^{rsm}}{v}} \quad (1.1)$$

Si la presión del reservorio coincide con la presión de burbuja, el parámetro de solubilidad disminuye, ya que la densidad del petróleo disminuye, lo cual hace disminuir el CED del petróleo y hace a los asfaltenos menos estables. A medida

que la presión disminuye el parámetro de solubilidad aumenta. El incremento en la temperatura disminuye la densidad del petróleo pero al mismo tiempo incrementa la entropía de la solución, que resulta en un efecto de equilibrio (Ting, 2003).

#### **1.1.4. Modelos termodinámicos sobre la distribución de los asfaltenos en el petróleo crudo.**

Existe gran interés en el estudio del comportamiento y la forma cómo están presentes los asfaltenos en el crudo. Muchos investigadores desarrollaron modelos termodinámicos, tratando de explicar el comportamiento de los asfaltenos en el petróleo crudo:

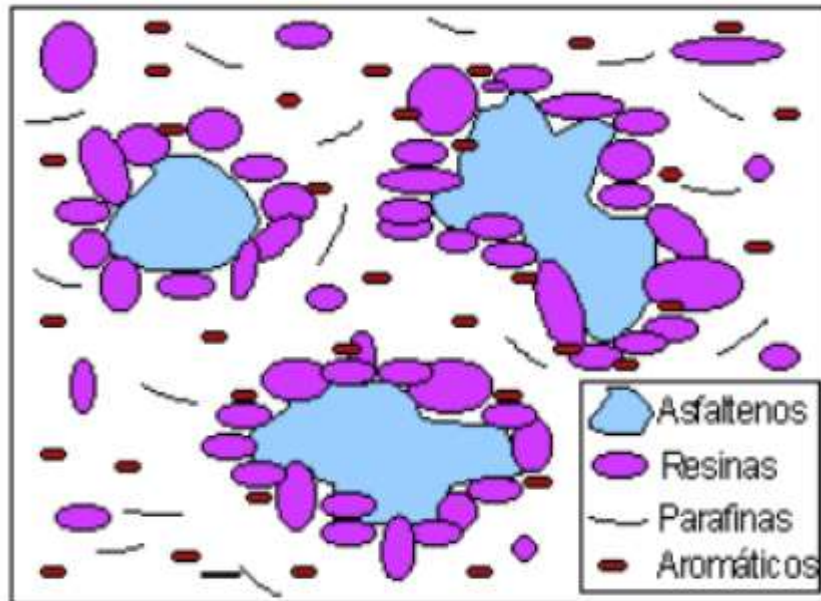
**1.1.4.1. Modelo termodinámico molecular.** Los asfaltenos en disolución se comportan como un componente más de una mezcla que sigue las leyes del equilibrio termodinámico multifásico, por lo cual este modelo se basa en la solubilidad que tienen las moléculas de asfaltenos en el crudo.

Hirschberg et al. modelaron el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico líquido-líquido, de una mezcla de seudocomponentes; los asfaltenos y el resto de las fracciones que constituyen el crudo, llamado disolvente. A determinadas condiciones de presión y temperatura, el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales está constituida solamente por los asfaltenos, mientras que la otra está formada por ambos componentes, pero principalmente por el disolvente. [14]

**1.1.4.2. Modelo termodinámico coloidal.** Este modelo expresa que los asfaltenos no son realmente solubles, sino que están dispersos en el crudo. Se asocian tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. Las resinas se consideran agentes peptizantes, es decir, se adsorben rodeando a los agregados de asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo, tal como se muestra en la figura 1.3.

Los cambios en las condiciones de presión, temperatura, composición u otra variable, hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas en la superficie de los asfaltenos se transfieran a la fase líquida, por lo que los asfaltenos al quedar desprotegidos pueden agregarse y, seguidamente flocular. [15]

**Figura 1.3.** Asfaltenos en estado coloidal. Fuente [16]



**1.1.4.3. Modelo de ecuaciones de estado.** Este modelo tiene cuatro premisas:

- Las moléculas de asfaltenos existen principalmente como monómeros en el crudo y como agregados en un estado asociado en la fase de precipitado.
- La asociación de asfaltenos conduce a la precipitación de los mismos.
- El proceso de precipitación de asfaltenos es termodinámicamente reversible.
- La fase de asfaltenos precipitados es una fase pseudolíquida.

Este modelo combina los términos que describen los efectos químicos y físicos de la asociación de moléculas de asfaltenos. Requiere el peso molecular, el tamaño molecular y la interacción energética de cada componente. [17]

## **1.2. MODELAMIENTO DE ASFALTENOS CON TEORÍAS DE PERTURBACIÓN (PC-SAFT)**

Aunque su uso en la industria del petróleo es aún limitado, la ecuación de estado PC – SAFT, desarrollada por Gross y Sadowski [31], ha dado muy buenos resultados en cuanto al modelamiento del comportamiento de fase de los asfaltenos. PC – SAFT es un modelo basado en la mecánica estadística, desarrollado con base en el trabajo propuesto por Chapman et al. [40]

PC-SAFT muestra el efecto de la polidispersidad de los asfaltenos y las resinas en el comportamiento de fases de los asfaltenos, el cual se explica basándose en el tamaño molecular y la interacción de van der Waals.

Para cualquiera de los dos tipos de interacciones moleculares, solución molecular y coloidal, la ecuación de estado PC – SAFT es válida; el modelamiento de los asfaltenos se realiza para un equilibrio líquido-líquido.

En el tipo de interacción molecular, los asfaltenos son moléculas que se solubilizan en el petróleo y su precipitación se trata como un equilibrio líquido-líquido y líquido-sólido; el tamaño de la molécula y la atracción de van der Waals se relacionan con la polaridad molecular, la cual domina el comportamiento de fases de los asfaltenos en el fluido del yacimiento; las resinas y los aromáticos que son compuestos polarizables solubilizan los asfaltenos, mientras que los saturados, que son menos polarizables, desestabilizan los asfaltenos.

En el tipo de interacción coloidal, los asfaltenos son estabilizados por las resinas a través de interacciones polares-polares; el tamaño molecular y las interacciones no polares de van der Waals dominan el comportamiento de fases de los asfaltenos.

Para el modelamiento de la fase de asfaltenos con PC – SAFT, es necesario caracterizar el crudo que se quiere investigar, para seguidamente observar su comportamiento en función de la temperatura, presión y composición.

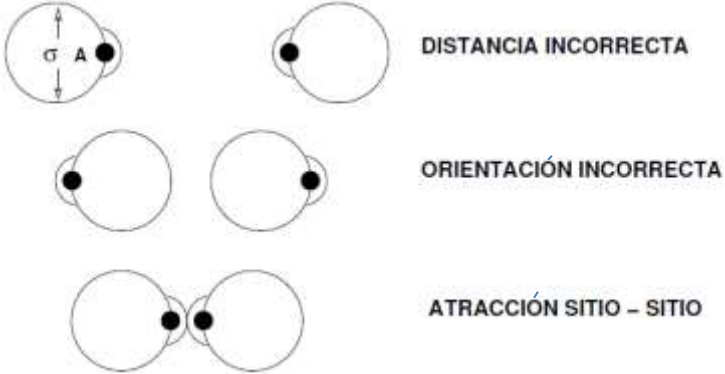
En PC - SAFT, se requieren tres parámetros para cada componente no asociante. Estos parámetros corresponden al diámetro de cada segmento en una molécula ( $\sigma$ ), el número de segmentos por molécula ( $m$ ), y la energía de interacción segmento – segmento ( $\epsilon / k$ ).

Hirasaki y Buckley establecieron que no es la polaridad sino la polarizabilidad quien domina el comportamiento de fase de asfaltenos. El término de asociación de PC - SAFT no se utiliza en este trabajo debido a la suposición de que los asfaltenos son pre-agregados. Además la agregación de los asfaltenos se desprecia, y únicamente las interacciones de van der Waals y el tamaño molecular se consideran como dominantes del comportamiento de las fases en el petróleo crudo. PC-SAFT requiere sólo tres parámetros para caracterizar cada componente. Estos parámetros son el diámetro independiente de la temperatura de cada segmento molecular ( $\sigma$ ), el número de segmentos por molécula ( $m$ ), y la energía de dispersión segmento – segmento ( $\epsilon/k$ ). [27]

Conjuntamente para que se efectúe una asociación entre moléculas es necesario al menos un sitio de asociación por cada molécula con una orientación y distancia adecuada que permita la unión y atracción entre ellas. De igual forma, si la distancia es la correcta y la orientación no es la adecuada, no se efectúa atracción

[18]. Es necesario que tanto la orientación, como la distancia, sean las correctas, así como lo muestra la figura 1.4.

**Figura 1.4.** Orientación y distancia correcta para que ocurra asociación.  
Fuente [19]



## 2. CARACTERIZACIÓN CON LA ECUACIÓN PC-SAFT

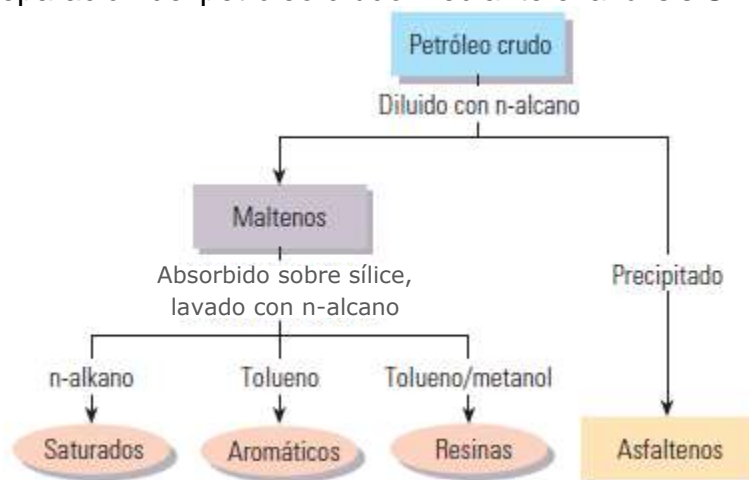
La caracterización descrita en este capítulo tiene como objeto dar una visión más amplia del procedimiento mediante el cual se agrupan los diferentes seudocomponentes de las fases líquida y gaseosa, mediante la correlación de valores de composición de las fases, análisis SARA, GOR, entre otros. Posterior al correcto agrupamiento de los seudocomponentes es pertinente definir desde un principio los parámetros de la ecuación PC-SAFT para cada uno de ellos, pues estos valores son vitales para todos los cálculos relacionados con la ecuación PC-SAFT.

### 2.1. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN SARA

El análisis SARA se utiliza ampliamente en la industria petrolera para caracterizar el crudo: se basa en las diferencias de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo. Estos constituyentes se agrupan en cuatro grupos orgánicos: saturados y aromáticos, que constituyen el grupo de compuestos químicamente definidos, y resinas y asfaltenos, que forman parte del grupo de constituyentes químicamente indefinidos.

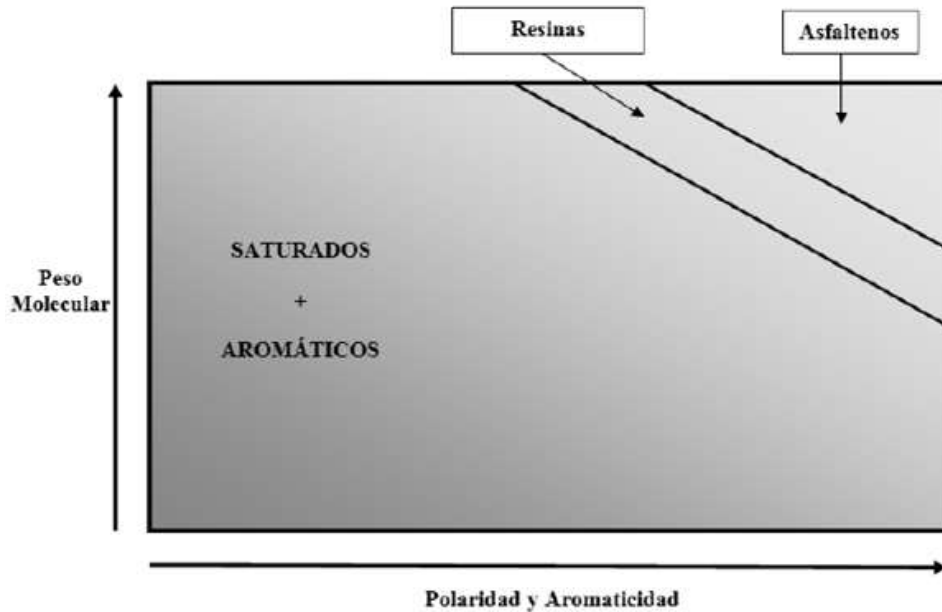
En el análisis SARA, los asfaltenos se separan de los otros componentes presentes en los hidrocarburos al agregar un n-alcano, como n-heptano o n-pentano. Los componentes remanentes, denominados maltenos, son fraccionados haciendo pasar la mezcla a través de una columna. Cada componente se remueve de la columna mediante lavado con diversos solventes. Este procedimiento se ilustra en la figura 2.1.

**Figura 2.1.** Separación del petróleo crudo mediante el análisis SARA. Fuente [20]



Los cuatro grupos se observan en la figura 2.2. en función del peso molecular, polaridad y aromaticidad, los asfaltenos se sitúan en la zona de mayor peso molecular, polaridad y aromaticidad.

**Figura 2.2.** Grupos orgánicos que se obtienen mediante el análisis SARA.  
Fuente [21]



Debido a su fácil implementación, el análisis SARA se ha convertido en un medio muy común para comparar los petróleos, pero a menudo, según las técnicas utilizadas, las comparaciones entre laboratorios muchas veces carecen de validez. El petróleo muerto carece de los componentes gaseosos que están disueltos en el petróleo vivo, por lo que los resultados no son los mismos a cómo actuaría el petróleo a condiciones de yacimiento. Además, los métodos de laboratorio difieren cuantiosamente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Lo anterior significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA, dependiendo del precipitante utilizado.

Además el análisis SARA provee una caracterización insuficiente tanto para las necesidades de refinación del petróleo como para los problemas del sector de exploración y producción, donde se necesitan las propiedades de los petróleos vivos. [22]

## 2.2. METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN

El crudo objeto de la caracterización con la ecuación de estado PC-SAFT fue tomado del trabajo de Panuganti et al [23] y es referenciado como un crudo liviano de oriente medio. La composición de este crudo se presenta en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Composición del fluido. Fuente [24]

Componente	MW (g/gmol)	Densidad (g/cc)	Gas		Petróleo muerto	
			% masa	% mol	% masa	% mol
<b>N<sub>2</sub></b>	28,04	0,809	0,270	0,280	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	44,01	0,817	5,058	3,340	0	0
<b>H<sub>2</sub>S</b>	34,08	0,786	0	0	0	0
<b>C<sub>1</sub></b>	16,04	0,300	31,858	57,716	0	0
<b>C<sub>2</sub></b>	30,07	0,356	13,341	12,981	0,044	0,279
<b>C<sub>3</sub></b>	44,10	0,508	17,571	11,581	0,296	1,294
<b>iC<sub>4</sub></b>	58,12	0,567	5,280	2,640	0,251	0,825
<b>nC<sub>4</sub></b>	58,12	0,586	11,74	5,871	0,923	3,066
<b>iC<sub>5</sub></b>	72,15	0,625	4,593	1,850	0,999	2,673
<b>nC<sub>5</sub></b>	72,15	0,631	5,139	2,070	1,589	4,250
<b>C<sub>6</sub></b>	84,00	0,690	3,497	1,210	3,593	8,254
<b>Metil-ciclo-C<sub>5</sub></b>	84,16	0,749	0	0	0,447	1,024
<b>Benceno</b>	78,11	0,876	0	0	0,143	0,354
<b>Ciclo-C<sub>6</sub></b>	84,16	0,779	0	0	0,322	0,739
<b>C<sub>7</sub></b>	96,00	0,727	1,222	0,370	3,604	7,245
<b>Metil-ciclo-C<sub>6</sub></b>	98,19	0,770	0	0	0,619	1,217
<b>Tolueno</b>	92,14	0,867	0	0	0,702	1,471
<b>C<sub>8</sub></b>	107,00	0,749	0,258	0,070	3,805	6,862
<b>Etil-benceno</b>	106,17	0,866	0	0	0,224	0,407
<b>m&amp;p Xileno</b>	106,17	0,860	0	0	0,644	1,171
<b>o-Xileno</b>	106,17	0,860	0	0	0,038	0,069
<b>C<sub>9</sub></b>	121	0,768	0,083	0,020	3,936	6,277
<b>C<sub>10</sub></b>	134	0,782	0	0	4,605	6,632
<b>C<sub>11</sub></b>	147	0,793	0	0	3,787	4,971
<b>C<sub>12</sub></b>	161	0,804	0	0	3,241	3,885
<b>C<sub>13</sub></b>	175	0,815	0	0	3,096	3,414
<b>C<sub>14</sub></b>	190	0,826	0	0	2,929	2,975
<b>C<sub>15</sub></b>	206	0,836	0	0	2,830	2,651
<b>C<sub>16</sub></b>	222	0,843	0	0	2,437	2,150
<b>C<sub>17</sub></b>	237	0,851	0	0	2,356	1,918
<b>C<sub>18</sub></b>	251	0,856	0	0	2,128	1,636
<b>C<sub>19</sub></b>	263	0,861	0	0	2,231	1,637
<b>C<sub>20</sub></b>	275	0,866	0	0	2,193	1,539
<b>C<sub>21</sub></b>	291	0,871	0	0	1,900	1,260
<b>C<sub>22</sub></b>	300	0,876	0	0	1,805	1,161
<b>C<sub>23</sub></b>	312	0,881	0	0	1,628	1,007
<b>C<sub>24</sub></b>	324	0,885	0	0	1,512	0,900



**Tabla 2.1.(Continuación) Composición del fluido. Fuente [24]**

C <sub>25</sub>	337	0,888	0	0	1,417	0,811
C <sub>26</sub>	349	0,892	0	0	1,377	0,761
C <sub>27</sub>	360	0,896	0	0	1,269	0,680
C <sub>28</sub>	372	0,899	0	0	1,280	0,664
C <sub>29</sub>	382	0,902	0	0	1,079	0,545
C <sub>30</sub>	394	0,903	0	0	1,031	0,505
C <sub>31</sub>	404	0,907	0	0	0,937	0,448
C <sub>32</sub>	415	0,910	0	0	0,883	0,411
C <sub>33</sub>	426	0,913	0	0	0,803	0,364
C <sub>34</sub>	437	0,916	0	0	0,694	0,307
C <sub>35</sub>	445	0,919	0	0	0,666	0,289
C <sub>36+</sub>	594	0,941	0	0	27,673	0,991

La caracterización del crudo se hace con base en el análisis SARA; los componentes que tengan el mismo peso molecular y tengan igual naturaleza orgánica dentro del análisis se unen en un solo pseudocomponente; por ejemplo el iC<sub>4</sub> y el nC<sub>4</sub> tienen el mismo peso molecular y pertenecen a la fracción saturados del análisis SARA, por tanto pueden unirse como un solo pseudocomponente.

**Tabla 2.2. Propiedades y análisis SARA del crudo de referencia [25]**

<b>Propiedades</b>	
<b>GOR (scf/stb)</b>	787
<b>MW fluido de yacimiento (g/gmol)</b>	97,750
<b>MW gas (g/gmol)</b>	29,064
<b>MW petróleo muerto (g/gmol)</b>	193
<b>Densidad petróleo muerto (g/cc)</b>	0,823
<b>Análisis SARA</b>	
<b>Componente</b>	(% masa)
<b>Saturados</b>	66,26
<b>Aromáticos</b>	25,59
<b>Resinas</b>	5,35
<b>Asfaltenos</b>	2,8

La composición del petróleo vivo se obtiene relacionando las fases gas y líquido con el GOR, densidad y peso molecular del petróleo muerto. Se toma como base de cálculo X pies cúbicos estándar / 1 barril estándar. El procedimiento se detalla en las ecuaciones 2.1 → 2.4.

$$GOR = \frac{V_g}{V_o} \quad (2.1)$$

$$n_g = \frac{V_g * P}{R * T} \quad (2.2)$$

$$n_l = \frac{350 * \rho_{STO}}{MW_{STO}} \quad (2.3)$$

$$z_i = \frac{n_g * y_i + n_l * x_i}{n_g + n_l} \quad (2.4)$$

Donde,

*GOR*: Relación gas – petróleo (scf/stb)

$V_g, V_o$ : Volumen de gas y volumen de petróleo muerto respectivamente (SCF, STB)

*P*: Presión (psi)

*T*: Temperatura (R)

$Y_{STO}$ : Gravedad específica del petróleo muerto

$MW_{STO}$ : Peso molecular del petróleo muerto

$n_g, n_l$ : Moles de gas y petróleo muerto respectivamente (lbmol)

$z_i, y_i, x_i$ : Fracción molar del petróleo vivo, gas y petróleo muerto respectivamente

*R*: Constante universal de los gases (10,73 psia \* ft<sup>3</sup>/R\*lbmol)

Con las ecuaciones 2.1 → 2.4 y agrupando la fracción plus como C<sub>9+</sub>, se obtiene la composición resumida en la tabla 2.3. Las condiciones de T y P usadas fueron de 60°F y 14,7 psi respectivamente, siendo estas las condiciones a las cuales se deben reportar los análisis de composición.

**Tabla 2.3.** Composición petróleo vivo

Componente	MW (g/gmol)	Gas %mol	Petróleo muerto %mol	Petróleo vivo %mol
<b>N<sub>2</sub></b>	28,04	0,280	0	0,166
<b>CO<sub>2</sub></b>	44,01	3,340	0	1,985
<b>H<sub>2</sub>S</b>	34,08	0	0	0
<b>C<sub>1</sub></b>	16,04	57,717	0	34,309
<b>C<sub>2</sub></b>	30,07	12,981	0,279	7,829
<b>C<sub>3</sub></b>	44,1	11,581	1,294	7,409
<b>C<sub>4</sub></b>	58,12	8,511	3,901	6,641
<b>C<sub>5</sub></b>	72,15	3,920	6,923	5,137
<b>C<sub>6</sub></b>	84	1,210	8,254	4,066
<b>Metil-ciclo-C<sub>5</sub></b>	84,16	0	1,024	0,415
<b>Benceno</b>	78,11	0	0,354	0,143
<b>Ciclo-C<sub>6</sub></b>	84,16	0	0,739	0,299
<b>C<sub>7</sub></b>	96	0,37	7,245	3,158
<b>Metil-ciclo-C<sub>6</sub></b>	98,19	0	1,217	0,493
<b>Tolueno</b>	92,14	0	1,471	0,596
<b>C<sub>8</sub></b>	107	0,07	6,862	2,824
<b>Etil-benceno</b>	106,17	0	0,407	0,165
<b>Xileno</b>	106,17	0	1,240	0,503
<b>C<sub>9+</sub></b>	268,4	0,020	58,790	24,656

La composición y MW de la fracción plus se obtienen como lo indican las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente

$$z_{C9+} = \sum_9^n Z_i \quad (2.5)$$

$$MW_{C9+} = \sum_9^n Z_i * MW_i \quad (2.6)$$

### 2.2.1. Caracterización fase gaseosa

La fase gaseosa se agrupa en 7 seudocomponentes, aunque ilógico desde el punto de vista de reducción de cálculos, ayuda en gran medida a obtener mejores predicciones del comportamiento del sistema y en especial de las asociadas a asfaltenos, dado que los componentes de la fase gaseosa son los que mayor influencia tienen en la inestabilidad de los asfaltenos, de esta manera cambios en cualquiera de estos componentes desembocan en cambios relevantes en el comportamiento de fase de los asfaltenos. Los seudocomponentes de la fase gaseosa son: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y un componente de gas pesado denominado *heavy gas*. [26]

La fracción *heavy gas* corresponde a las fracciones a partir del C<sub>4</sub> que estén presentes en la fase gaseosa, la fracción y el peso molecular para este componente se halla de manera análoga a como se hallan para el C<sub>9+</sub>.

### 2.2.2. Caracterización fase líquida

La fase líquida se agrupa en 3 seudocomponentes: saturados, aromáticos + resinas y asfaltenos, tomando como base la composición del petróleo muerto y el análisis SARA. [26]

El seudocomponente aromáticos + resinas, está definido en términos del grado de aromaticidad (Y) el cual determina su tendencia para comportarse como un aromático polinuclear (PNA) (Y=1), o como un derivado de benceno (Y=0). [26]

Para calcular el peso molecular de los seudocomponentes saturados y aromáticos + resinas valiéndose únicamente del valor de la fracción molar, es necesario obtener el porcentaje en peso de estos seudocomponentes como se describe en la ecuación 2.7.

$$\% \text{ masa}_i = \frac{x_i * MW_i}{\sum_i^n x_i * MW_i} \quad (2.7)$$

Se toma como base de cálculo 100 g de petróleo muerto, con el objeto de que la composición del análisis SARA corresponda a la masa de dicho seudocomponente.

Dentro del procedimiento para calcular el peso molecular de saturados y aromáticos + resinas, es necesario calcular la masa de sus respectivas fracciones C<sub>9+</sub>, ésta se calcula restando a la masa total de la fracción, lo correspondiente a las fracciones más livianas como se describe en las ecuaciones 2.8 y 2.9.

$$masa_{C_{9+}seudocomp} = masa_{seudocomp} - masa_{Comp\ C1-C8} \quad (2.8)$$

$$MW_{seudocomp} = \frac{masa_{seudocomp}}{mol_{seudocomp}} \quad (2.9)$$

La masa de los componentes entre C<sub>1</sub> y C<sub>8</sub> para cada componente se calcula según la naturaleza de los componentes comprendidos, una parte pertenecerá a la fracción saturados y la otra a los componentes aromáticos + resinas.

**Tabla 2.4.** Caracterización del fluido de yacimiento

Componente	MW (g/gmol)	z <sub>i</sub> (%mol)
<b>N<sub>2</sub></b>	28,04	0,166
<b>CO<sub>2</sub></b>	44,01	1,985
<b>C<sub>1</sub></b>	16,04	34,309
<b>C<sub>2</sub></b>	30,07	7,829
<b>C<sub>3</sub></b>	44,01	7,409
<b>Heavy gas</b>	65,79	8,383
<b>Saturados</b>	173,92	30,257
<b>Aromáticos + Resinas</b>	259,74	10,177
<b>Asfaltenos</b>	1700	0,133

### 2.2.3. Parámetros PC-SAFT

González et al. proponen ajustar los parámetros para asfaltenos como: m = 33, σ (Å) = 4,3, ε/k (K) = 400. [28] Los parámetros para gases desde N<sub>2</sub> hasta C<sub>3</sub> fueron definidos en los trabajos de González y Gross, y se representan en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Parámetros PC-SAFT para componentes gaseosos. Fuente [29]

Componente	m	σ (Å)	ε/k (K)
<b>N<sub>2</sub></b>	1,206	3,313	90,96
<b>CO<sub>2</sub></b>	2,073	2,785	169,21
<b>H<sub>2</sub>S</b>	1,6517	3,0737	227,34
<b>C<sub>1</sub></b>	1,000	3,704	150,03
<b>C<sub>2</sub></b>	1,607	3,520	191,42
<b>C<sub>3</sub></b>	2,002	3,618	208,11

Para la fracción *heavy gas* y los componentes de la fracción líquida, saturados, aromáticos + resinas y asfaltenos, Gonzalez y Ting [30] obtuvieron las correlaciones para los tres parámetros en función de su peso molecular, y se enumeran desde la ecuación 2.10 hasta la 2.15

- Saturados y *heavy gas*

$$m = (0,0257 * MW) + 0,8444 \quad (2.10)$$

$$\sigma(A) = 4,047 - \frac{4,8013 * \ln(MW)}{MW} \quad (2.11)$$

$$\ln(\varepsilon/k) = 5,5769 - \frac{9,523}{MW}, K \quad (2.12)$$

- Aromáticos + resinas

$$m = (1 - \gamma)(0,0223 * MW + 0,751) + \gamma(0,0101 * MW + 1,7296) \quad (2.13)$$

$$\sigma(A) = (1 - \gamma) \left( 4,1377 - \frac{38,1483}{MW} \right) + \gamma \left( 4,6169 - \frac{93,98}{MW} \right) \quad (2.14)$$

$$\varepsilon/k = (1 - \gamma)(0,00436 * MW + 283,93) + \gamma \left( 508 - \frac{234100}{(MW)^{1,5}} \right), K \quad (2.15)$$

Para el crudo analizado en este trabajo, los parámetros obtenidos con las anteriores correlaciones se resumen en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Parámetros PC-SAFT calculados para el crudo referencia

Componente	m	$\sigma$ (A)	$\varepsilon/k$ (K)
<b>Heavy gas</b>	1,206	3,313	90,96
<b>Saturados</b>	2,073	2,785	169,21
<b>Aromáticos + resinas</b>	1,6517	3,0737	227,34

### 3. MODELAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES CON PC-SAFT

El modelamiento del comportamiento de la fase de los asfaltenos es un tema de intensa investigación por parte del mundo académico y las industrias en los últimos años. A pesar de las predicciones satisfactorias de la precipitación de asfaltenos hechas por varios modelos, todavía existen controversias entre los investigadores debido a la naturaleza compleja de los fluidos asfálticos.

PC – SAFT es una ecuación de estado reciente y prometedora basada en la mecánica estadística, la cual puede modelar con precisión las mezclas de diferentes tamaños moleculares. Esta EoS cumple muy bien, en cuanto a las limitaciones de las ecuaciones de estado cúbicas. PC – SAFT modela excelentemente la densidad del líquido, la cual es esencial para predecir el equilibrio líquido-líquido y sus correspondientes parámetros tales como el parámetro de solubilidad, en un amplio rango de condiciones.

Además, la EoS PC-SAFT puede proporcionar predicciones muy precisas de la estabilidad de fase de asfaltenos, del punto de burbuja del aceite, relación Gas-Oil, composición del gas liberado e incluso la composición de asfaltenos.

La importancia de modelar el comportamiento de fase de los asfaltenos, yace en poder predecir su estabilidad, saber a qué presión y temperatura se precipitan y cómo afectan los distintos cambios en composición. En este trabajo se analiza la influencia de los cambios de composición de CO<sub>2</sub>.

#### 3.1. PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO CON PC-SAFT

PC - SAFT (Perturbed - Chain Statistical Associating Fluid Theory), teoría estadística de fluidos asociativos con cadena perturbada, una ecuación de estado desarrollada por Gross y Sadowski [31], en la cual se aplica la teoría de perturbación para la dispersión de moléculas constituidas por cadenas, ajustando las constantes apropiadas al modelo.

PC-SAFT combinada con los términos de asociación, es capaz de modelar sistemas muy complicados. La ecuación de estado PC-SAFT tiene en cuenta las fuerzas de repulsión de esferas duras, las fuerzas de dispersión, la formación de cadenas moleculares y los efectos asociativos.

La ecuación de estado PC-SAFT es la representación de la suma de 3 elementos: contribución del gas ideal (*id*), contribución de cadena dura (*hc*), y contribución de perturbación (*disp*), tal como es descrita en la ecuación 3.1.

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3.1)$$

Donde:

Z: Factor de compresibilidad

### 3.1.1. Factor de compresibilidad

Se hace necesario evaluar varias contribuciones al factor de compresibilidad para calcular las propiedades PC – SAFT del petróleo crudo en cuestión.

#### 3.1.1.1. Contribución de Segmento

$Z^{seg}$ , que es la contribución del segmento, se expresa como la suma de la contribución residual de esfera dura  $Z^{hs}$ , más las fuerzas de dispersión y atracción entre las moléculas  $Z^{disp}$ , como lo muestra la ecuación 3.2.

$$Z^{seg} = Z^{hs} + Z^{disp} \quad (3.2)$$

Donde el cálculo de  $Z^{hs}$  se hace como lo describen las expresiones 3.3 y 3.4.

$$Z^{hs} = \frac{\xi_3}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^3} \quad (3.3)$$

$\xi_n$  se define en la ecuación 3.4:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n, n = 0,1,2,3 \quad (3.4)$$

Y el procedimiento para evaluar  $Z^{disp}$  es descrito por la ecuación 3.5

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (3.5)$$

Donde las integrales  $I_1$  e  $I_2$ , así como sus derivadas se expresan en las ecuaciones 3.6 → 3.9.

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i \bar{m} \eta^i \quad (3.6)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i \bar{m} \eta^i \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (3.9)$$

$C_1$  y  $C_2$  como abreviaciones de compresibilidad, se definen por medio de las ecuaciones 3.10 y 3.11.

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} = 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^4}{[(1-\eta)(1-\eta)]^2} \quad (3.10)$$

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left( \bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1 - \bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (3.11)$$

Y donde los coeficientes  $a_i$  y  $b_i$  dependen de la longitud de cadena, así como se muestra en las ecuaciones 3.12 y 3.13.

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (3.12)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (3.13)$$

PC-SAFT, incluye las constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  y  $b_{2i}$ , las cuales fueron determinadas a partir de regresiones de propiedades termofísicas de n-alcános puros, las cuales se presentan en las tablas 3.1.a y 3.1.b:

**Tabla 3.1.a** Constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$  y  $a_{2i}$ . Fuente [42]

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$
0	0,910563145	-0,30840169183	-0,09061483510
1	0,636128145	0,18605311592	0,45278428064
2	2,68613478914	-2,50300472559	0,59627007280
3	-26,5473624915	21,4197936297	-1,72419829131
4	97,7492087835	-65,2558853304	-4,13021125312
5	-159,591540866	83,3186804809	13,7766318697
6	91,2977740839	-33,7469229297	-8,67284703680

**Tabla 3.1.b** Constantes  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  y  $b_{2i}$ . Fuente [42]

i	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0,72409469413	-0.57554980753	0.09768831158
1	2,23827918609	0.69950955214	-0.25575749816
2	-4.00258494846	3.89256733895	-9.15585615297
3	-21.00357681490	-17.21547164780	20.6420759744
4	26.85564136270	192.67226446500	-38.8044300521
5	206.55133840700	-161.8264616490	93.6267740770
6	-355.6023561220	-165.2076933456	-29.6669055852

Para hallar  $Z^{disp}$  es necesario utilizar una variación de las reglas de mezclado de van der Waals para fluidos asociantes, las cuales se muestran en las ecuaciones 3.14 y 3.15.



$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (3.14)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.15)$$

Debido a que toda regla de mezclado tiene en cuenta la contribución de interacciones entre moléculas diferentes, los términos  $\varepsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$ , cuando ( $i \neq j$ ) deben ser evaluados por medio de una apropiada regla de combinación; en las ecuaciones 3.16 y 3.17, se muestran las propuestas por Lorentz y Berthelot:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) = \varepsilon_{ji} \quad (3.16)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) = \sigma_{ji} \quad (3.17)$$

El parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$ , se utiliza para corregir las interacciones segmento-segmento debido a la presencia de cadenas moleculares diferentes.

### 3.1.1.2. Contribución de la cadena

Para hallar su valor se procede a evaluar la ecuación 3.18.

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (3.18)$$

Donde el número de segmentos promedios en la mezcla  $\bar{m}$ , se describe en la ecuación 3.19.

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3.19)$$

Y la distribución radial de la mezcla de esferas duras se muestra en la ecuación 3.20.

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (3.20)$$

Además el término  $\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$  es descrito en la ecuación 3.21.

$$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_3}{(1-\xi_3)^3} \right) \quad (3.21)$$

El diámetro del segmento dependiente de la temperatura di del componente i está dado por la ecuación 3.22.

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp \left( -3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (3.22)$$

Para fluidos asociantes se debe incluir un término que relacione estas asociaciones como se ve en el numeral 3.1.1.3.

### 3.1.1.3. Contribución de los efectos asociativos

Gross et al. (2003), modificaron el término asociativo según la ecuación 3.23.

$$Z^{assoc} = \rho_i \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \quad (3.23)$$

La fracción de moléculas i no enlazadas al sitio de la mezcla con otros componentes  $X^{A_i}$ , se muestra en la ecuación 3.24.

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + N_{AV} \sum_i \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3.24)$$

Donde  $N_{AV}$  es el número de Avogadro y  $\Delta^{A_i B_j}$  es la fuerza de asociación dada por la ecuación 3.25.

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} K^{A_i B_j} \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (3.25)$$

Y  $g_{ij}(d_{ij})^{seg} = g_{ij}^{hs}$  y la variable  $\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho}$  definida por la ecuación 3.26.

$$\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} = -(X^{A_i}) \left[ N_{AV} \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_j B_i} + \sum_k \sum_{B_k} N_{AV} \rho k \left[ \Delta^{A_j B_k} \left( \frac{\partial X^{E_{os} Pr B Func^{B_k}}}{\partial \rho} \right)_{T, \rho} + X^{B_k} \left( \frac{\partial \Delta^{A_j B_k}}{\partial \rho} \right)_{T, \rho} \right] \right] \quad (3.26)$$

## 3.2. CÁLCULOS DEL MODELAMIENTO DE FASE DE ASFALTENOS CON PC - SAFT

Para el modelamiento con PC – SAFT, es necesario evaluar el factor de compresibilidad, el cual está expresado según la ecuación 3.1 como la suma de 3 elementos: la contribución del gas ideal ( $Z^{id} = 1$ ), la contribución de la cadena rígida

( $Z^{hc}$ ) y la contribución de la dispersión ( $Z^{disp}$ ); inicialmente se debe obtener el valor de la densidad de moléculas ( $\rho$ ) según la ecuación 3.27.

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta (\sum x_i m_i d_i^3)^{-1} \quad (3.27)$$

Los valores de densidad reducida deben variarse hasta obtener el mejor ajuste de los valores de densidad y presión de burbuja, un valor inicial deseable para la fase líquida es de 0.5, sin llegar a ser mayor a 0.7405; mientras que para la fase de vapor puede utilizarse un valor inicial de  $1 \cdot 10^{-8}$  [31]. Los valores que dieron los mejores resultados para calcular densidad y presión de burbuja fueron para la fase líquida y la fase gas, 0.407 y  $1 \cdot 10^{-4}$  respectivamente.

En primer lugar se calcula el valor de la contribución Z del segmento.

### 3.2.1. Contribución del segmento $Z^{segmento}$

$$Z^{seg} = Z^{hs} + Z^{disp}$$

#### 3.2.1.1. Contribución $Z^{hs}$

Para hallar su valor se procede de la siguiente manera:

- Se halla el diámetro del segmento dependiente de la temperatura,  $d_i$ , con la ecuación (3.22)

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp \left( -3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right]$$

Para la fase gaseosa:

$$d_i = 3.313 \left[ 1 - 0,12 \exp \left( -3 \frac{90,96}{288,88} \right) \right]$$

$$d_i = 3,1584$$

**Tabla 3.2.a** Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase gaseosa

Componente	MW(g/gmol)	Parámetros PC-SAFT			
		m	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)	$d_i$
<b>N<sub>2</sub></b>	28,04	1,206	3,313	90,960	3,158416843
<b>CO<sub>2</sub></b>	44,01	2,073	2,785	169,210	2,727343397
<b>C1</b>	16,04	1,000	3,704	150,030	3,610416576

**Tabla 3.2.a (Continuación)** Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase gaseosa

<b>C2</b>	30,07	1,607	3,520	191,420	3,462137559
<b>C3</b>	44,1	2,002	3,618	208,110	3,567990933
<b>Heavy gas</b>	65,49	2,530	3,740	228,510	3,698174095

Para la fase líquida,

$$d_i = 3,9 \left[ 1 - 0,12 \exp \left( -3 \frac{249,66}{288,88} \right) \right]$$

$$d_i = 3.8653$$

**Tabla 3.2.b** Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase líquida

	<b>MW (g/gmol)</b>	<b>m</b>	<b><math>\sigma(A)</math></b>	<b>e/k</b>	<b>di</b>
<b>Saturados</b>	167,68	5,15377	3,9003365	249,661809	3,86531
<b>A+R</b>	253,79	6,41051	3,9873855	285,036524	3,96259
<b>Asfaltenos</b>	1700	32,998	4,203	353,5	32,89722

La temperatura debe estar en Kelvin (K), que a condiciones normales es 288,88 K (60 °F)

- Se halla la fracción molar para ambas fases, y, gaseosa y x, líquida.

$$\text{Fracción molar de cada fase} = \frac{\% \text{ mol}}{\Sigma \% \text{ mol}}$$

**Tabla 3.3.** Fracciones molares de los componentes gaseosos y líquidos.

<b>Componente</b>	<b>mol%</b>	<b>Fracción molar</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	0,163	0,002800495
<b>CO<sub>2</sub></b>	1,944	0,033399766
<b>C1</b>	33,600	0,577279912
<b>C2</b>	7,557	0,129836437
<b>C3</b>	6,742	0,115833963
<b>Heavy gas</b>	8,198	0,140849426
<b><math>\Sigma</math></b>	58,204	
<b>Saturados</b>	31,743	0,759710887
<b>A+R (Y=0)</b>	9,907	0,237106
<b>Asfaltenos</b>	0,133	0,003183113
<b><math>\Sigma</math></b>	41,783	

- El valor  $d_i$  es elevado a las potencias de 0, 1, 2 y 3, tanto para la fase gaseosa como líquida, para hallar  $\xi_n$ , como se muestra en las tablas 3.4 y 3.6.

Fase gaseosa,

**Tabla 3.4.** Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase gaseosa elevados a diferentes potencias.

Componente	$d_i^0$	$d_i^1$	$d_i^2$	$d_i^3$
<b>N<sub>2</sub></b>	1	3,158416843	9,97559695	31,50709343
<b>CO<sub>2</sub></b>	1	2,727343397	7,438402	20,28707659
<b>C1</b>	1	3,610416576	13,0351079	47,06216946
<b>C2</b>	1	3,462137559	11,9863965	41,49855344
<b>C3</b>	1	3,567990933	12,7305593	45,42252016
<b>Heavy gas</b>	1	3,698174095	13,6764916	50,5780471

Teniendo estos valores se halla densidad:

$$\rho = \frac{6}{\pi} 1 * 10^{-4} (65,8945)^{-1}$$

$$\rho = 2,89835 * 10^{-6}$$

Se calcula  $\xi_n$  con la ecuación (3.4), generando los resultados que se muestran en la tabla 3.5:

**Tabla 3.5.** Valores de  $\xi_n$  para la fase gaseosa.

$\xi_0$	2,20E-06
$\xi_1$	7,82E-06
$\xi_2$	2,79E-05
$\xi_3$	1,00E-04

Para la fase líquida, los valores se muestran en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura para la fase líquida elevados a diferentes potencias.

	$d_i^0$	$d_i^1$	$d_i^2$	$d_i^3$
<b>Saturados</b>	1	3,865319534	14,9406951	57,7505606
<b>A+R</b>	1	3,962593053	15,7021437	62,2212055
<b>Asfaltenos</b>	1	4,190164487	17,55747843	73,5687226

Se halla densidad,

$$\rho = \frac{6}{\pi} 0,407(328,37275)^{-1}$$

$$\rho = 0,002366$$

Y después  $\xi_n$  para la fase líquida, resultando los valores que se muestran en la tabla 3.7.

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n ; n = 0,1,2,3$$

**Tabla 3.7.** Valores de  $\xi_n$  para la fase líquida.

$\xi_0 =$	0,006866076
$\xi_1 =$	0,026765095
$\xi_2 =$	0,104358893
$\xi_3 =$	0,407

- Cálculo del valor de  $Z^{hs}$  con la ecuación (3.3)

Para la fase gaseosa

$$Z^{hs} = 3,98 * 10^{-4}$$

Y para la fase líquida

$$Z^{hs} = 6,215$$

### 3.2.1.2. Contribución $Z^{disp}$

- Con las constantes de las tablas (3.1 a – b), tomadas del trabajo de Guerrieri [10] y con el  $\bar{m}$  que se halla con la ecuación (3.19) para ambas fases, se hallan las constantes  $a_i$  y  $b_i$  (ecuaciones 3.12 y 3.13) y el valor de las integrales  $I_1$  e  $I_2$  (ecuaciones 3.6 – 3.9):

$$\bar{m} \text{ para líquido: } 5,540$$

$$\bar{m} \text{ para gas: } 1,446$$

Los valores de las integrales  $I_1$  e  $I_2$  para la fase gaseosa y la fase líquida se muestran en las tablas 3.8.a y 3.8.b respectivamente.

**Tabla 3.8.a** Valores de las constantes  $a_i(\bar{m})$ ,  $b_i(\bar{m})$  y de las integrales  $I_1$  e  $I_2$  para la fase gaseosa. Fuente [10]

$a_i(\bar{m})$	$b_i(\bar{m})$	$I_1$	$I_2$	$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta}$	$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta}$
0,82602399	0,53482105	8,26E-01	5,35E-01	0,82602399	0,53482104
0,64011867	2,48449853	6,40E-05	2,48E-04	0,00012802	0,0004969
1,84276068	-1,71936356	1,84E-08	-1,72E-08	5,5282E-08	-5,158E-08
-19,729011	-28,7574229	-1,97E-11	-2,88E-11	-7,891E-11	-1,150E-10
78,0849092	90,9378301	7,81E-15	9,09E-15	3,9045E-14	4,5468E-14
-135,48824	145,521290	-1,35E-18	1,46E-18	-8,129E-18	8,7312E-18
81,9003188	-403,117868	8,19E-23	-4,03E-22	5,733E-22	-2,821E-21
	$\Sigma$	0,826088	0,535069	0,82615207	0,53531789

**Tabla 3.8.b** Valores de las constantes  $a_i(\bar{m})$ ,  $b_i(\bar{m})$  y de las integrales  $I_1$  e  $I_2$  para la fase líquida.

$a_i(\bar{m})$	$b_i(\bar{m})$	$I_1$	$I_2$	$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta}$	$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta}$
0,6104230	0,3036190	0,61042302	0,30361900	0,61042302	0,30361900
1,0255940	2,6775866	0,41741676	1,08977775	0,83483353	2,17955549
0,9472688	-5,605655	0,15691413	-0,9285711	0,47074241	-2,7857134
-9,898315	-24,30491	-0,6673359	-1,6386159	-2,6693437	-6,5544638
42,115922	164,42080	1,15564367	4,51163957	5,77821843	22,5581978
-84,10795	122,95855	-0,9393104	1,37319049	-5,6358624	8,23914299
59,105373	-506,5044	0,26865406	-2,3022352	1,88057846	-16,115647
	$\Sigma$	1,00240533	2,4088044	1,26958968	7,82469105

- Se hallan las expresiones de compresibilidad  $C_1$  y  $C_2$ , definidas por las ecuaciones (3.10 y 3.11), con los valores de  $\eta$  que es 0.407 para líquido y 0.0001 para gas

Para gases

$$C_1 = 1,000934457$$

$$C_2 = -9,365798342$$

Para líquidos

$$C_1 = 0,00842909$$

$$C_2 = -0,07440293$$

### 3.2.1.2.1. Regla de Mezclas

Debido a que el término dispersión  $Z^{disp}$ , utiliza una variación de las reglas de mezclado de van der Waals para fluidos asociantes propuesta por Lorentz y Berthelot, los términos cruzados  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$ , (ecuaciones 3.16 y 3.17) teniendo en cuenta que  $i$  debe ser diferente de  $j$ .

Para obtener resultados de las anteriores ecuaciones, es necesario obtener el parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas ( $\epsilon$ ), el cual se obtiene multiplicando el parámetro de energía de dispersión ( $\epsilon/k$ ) con la constante de Boltzmann ( $1.3806488 \text{ E-23 J/K}$ ), los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 3.9.a y 3.9.b. para las fases líquida y gas respectivamente

**Tabla 3.9.a** Parámetros de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas ( $\epsilon$ ) para la fase líquida.

Componente	$\epsilon /k$ (K)	$\epsilon$ (J)
<b>Saturados</b>	249,6618099	3,45E-21
<b>A + R</b>	285,0365244	3,94E-21
<b>Asfaltenos</b>	353,5	4,88E-21

**Tabla 3.9.b** Parámetros de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas ( $\epsilon$ ) para la fase gaseosa.

Componente	$\epsilon /k$ (K)	$\epsilon$ (J)
<b>N<sub>2</sub></b>	90,960	1,26E-21
<b>CO<sub>2</sub></b>	169,210	2,34E-21
<b>C1</b>	150,030	2,07E-21
<b>C2</b>	191,420	2,64E-21
<b>C3</b>	208,110	2,87E-21
<b>Heavy gas</b>	228,510	3,15E-21

Se hace necesario evaluar los parámetros de interacción binaria entre los diferentes pseudocomponentes, como se resume en la tabla 3.10:

**Tabla 3.10.** Parámetros de interacción binaria entre los diferentes pseudocomponentes

Componente	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C1	C2	C3	Heavy Gas	Saturados	A+R	Asfaltenos
<b>N<sub>2</sub></b>	0	0	0,03	0,04	0,06	0,075	0,14	0,158	0,16
<b>CO<sub>2</sub></b>		0	0,05	0,097	0,1	0,12	0,13	0,1	0,1
<b>C1</b>			0	0	0	0,03	0,03	0,029	0,07
<b>C2</b>				0	0	0,02	0,012	0,025	0,06
<b>C3</b>					0	0,015	0,01	0,01	0,01



**Tabla 3.10. (Continuación) Parámetros de interacción binaria entre los diferentes seudocomponentes**

<b>Heavy gas</b>						0	0,005	0,012	0,01
<b>Saturados</b>							0	0,007	-0,004
<b>A+R</b>								0	0
<b>Asfaltenos</b>									0

Evaluando las anteriores ecuaciones, para los seudocomponentes de la fase líquida y la fase gaseosa se obtuvieron los siguientes resultados para ambas fases:

**Tabla 3.11. Valores de  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $(\varepsilon_{ij}/kT)$ ,  $\sigma_{ij}^3$ ,  $(\varepsilon_{ij}/kT)^2$  de los seudocomponentes interactuando**

<b>Par interactuando</b>	$\varepsilon_{ij}$	$\sigma_{ij}$	$\varepsilon_{ij}/kT$	$\sigma_{ij}^3$	$(\varepsilon_{ij}/kT)^2$
<b>Sat - N2</b>	1,789E-21	3,60666825	0,4486237	46,9157423	0,20126327
<b>Sat - CO2</b>	2,468E-21	3,34266825	0,6190003	37,3490733	0,38316135
<b>Sat - C1</b>	2,592E-21	3,80216825	0,6498593	54,9659824	0,42231717
<b>Sat - C2</b>	2,982E-21	3,71016825	0,7476687	51,0717589	0,55900844
<b>Sat - C3</b>	3,115E-21	3,75916825	0,7811605	53,1221071	0,61021166
<b>Sat - Heavy gas</b>	3,281E-21	3,82016825	0,8226863	55,7503340	0,67681276
<b>A+R - N2</b>	1,871E-21	3,65019278	0,4693211	48,6348305	0,22026231
<b>A+R - CO2</b>	2,728E-21	3,38619278	0,6842082	38,8271076	0,46814092
<b>A+R - C1</b>	2,772E-21	3,84569278	0,6950900	56,8753080	0,48315016
<b>A+R - C2</b>	3,144E-21	3,75369278	0,7883717	52,8903178	0,62153001
<b>A+R - C3</b>	3,329E-21	3,80269278	0,8346693	54,9887341	0,69667287
<b>A+R - Heavy gas</b>	3,481E-21	3,86369278	0,8728555	57,6776769	0,76187665
<b>Asfaltenos - N2</b>	2,079E-21	3,758	0,5214129	53,0725955	0,27187138
<b>Asfaltenos - CO2</b>	3,039E-21	3,494	0,7619610	42,6548778	0,5805846
<b>Asfaltenos - C1</b>	2,956E-21	3,9535	0,7413943	61,7938465	0,54966549
<b>Asfaltenos - C2</b>	3,375E-21	3,8615	0,846445	57,5795303	0,71646914
<b>Asfaltenos - C3</b>	3,707E-21	3,9105	0,9295204	59,7994061	0,86400808
<b>Asf. - Heavy gas</b>	3,884E-21	3,9715	0,9740136	62,6417239	0,94870255

Con los datos obtenidos de los seudocomponentes interactuando mostrados en la tabla (3.11), las fracciones molares ( $x_i$ ,  $y_i$ ), y los valores de ( $m$ ) de cada seudocomponente en la fase líquida y la fase gaseosa se obtienen los valores de las ecuaciones (3.14 y 3.15), tanto para la fase líquida como gaseosa, respectivamente:

$$\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} = 321,9810318$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = 242,1906934$$

Con todas las ecuaciones resueltas para el cálculo de la contribución al factor de compresibilidad de las fuerzas de atracción y repulsión entre los segmentos de las cadenas  $Z^{disp}$ , se muestran los resultados obtenidos para las fases gaseosa y líquida.

Para gases:

$$Z^{disp} = -0,006552153$$

Para líquidos:

$$Z^{disp} = -6,0102834$$

### 3.2.1.3. Contribución de la Cadena $Z^{hc}$

La contribución residual de cadena dura para el factor de compresibilidad está dada por la ecuación (3.18), donde el término distribución radial de la mezcla de esferas duras ( $g_{ij}^{hs}$ ) exige evaluar un parámetro  $\left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)$  el cual relaciona el diámetro del segmento dependiente de la temperatura de los componentes, tanto para la fase gas como para la fase líquida.

Se toma en cuenta la interacción de los seudocomponentes de las dos fases, así como lo muestra la tabla 3.12.

**Tabla 3.12.** Relación del diámetro del segmento dependiente de la temperatura de los componentes, tanto para la fase gas como para la fase líquida.

	<b>1</b>			<b>2</b>	
	$d_i + d_j$	$d_i d_j$		$d_i + d_j$	$d_i d_j$
<b>N<sub>2</sub>/Saturados</b>	7,02341	12,2072	CO <sub>2</sub> /Sat	6,5923	10,5411
<b>N<sub>2</sub>/A+R</b>	7,12359	12,5236	CO <sub>2</sub> /A+R	6,6925	10,8144
<b>N<sub>2</sub>/Asfaltenos</b>	7,34858	13,2342	CO <sub>2</sub> /Asf	6,9175	11,4280
	21,4955	37,9652		20,202	32,7836
	<b>3</b>			<b>4</b>	
	$d_i + d_j$	$d_i d_j$		$d_i + d_j$	$d_i d_j$
<b>C1/Saturados</b>	7,47541	13,9542	C2/Sat	7,3271	13,3811
<b>C1/A+R</b>	7,57559	14,3159	C2/A+R	7,4273	13,7280
<b>C1/Asfaltenos</b>	7,80058	15,1282	C2/Asf	7,6523	14,5069
	22,8515	43,3984		22,406	41,6160

**Tabla 3.12. (Continuación)** Relación del diámetro del segmento dependiente de la temperatura de los componentes, tanto para la fase gas como para la fase líquida.

5			6		
	$d_i + d_j$	$d_i d_j$		$d_i + d_j$	$d_i d_j$
<b>C3/Saturados</b>	7,432987	13,7902	Heavy gas/Sat.	7,56317	14,2934
<b>C3/A+R</b>	7,533172	14,1477	Heavy gas/A+R	7,66335	14,6639
<b>C3/Asfaltenos</b>	7,75815	14,9504	Heavy gas/Asf.	7,88833	15,4959
	22,7243	42,8884		23,1148	44,4533

En la tabla 3.13 se consolidan los valores obtenidos en la tabla 3.12.

**Tabla 3.13.** Resumen de los valores de la Tabla 3.12.

	$d_i + d_j$	$d_i d_j$
<b>1</b>	21,49559313	37,96525253
<b>2</b>	20,20237279	32,78360202
<b>3</b>	22,85159233	43,39844417
<b>4</b>	22,40675528	41,61607959
<b>5</b>	22,7243154	42,88847341
<b>6</b>	23,11486489	44,45331962

Posteriormente se evalúa la distribución radial de la mezcla de esferas duras ( $g_{ij}^{hs}$ ) y el término  $\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$ , utilizando las ecuaciones (3.20 y 3.21) respectivamente, obteniendo los resultados de los anteriores 6 pares interactuando, que se muestran en las tablas 3.14.a y 3.14.b para las fases gas y líquida respectivamente.

Fase gaseosa

**Tabla 3.14.a** Valores de las variables utilizadas para hallar  $Z^{hc}$  de la fase gaseosa.

$g_{ij}^{hs}$	$(g_{ij}^{hs})^{-1}$	$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	$\sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$
1,000248001	0,99975206	0,000596567	3,44075E-07
1,000235983	0,99976407	0,000530238	1,89982E-05
1,000259142	0,99974092	0,000662157	0
1,000255636	0,99974443	0,000641089	5,05118E-05
1,000258153	0,99974191	0,000656174	7,61396E-05
1,000261154	0,99973891	0,000674421	0,0001453
			0,000291293

Fase líquida

**Tabla 3.14.b** Valores de las variables utilizadas para hallar  $Z^{hc}$  de la fase líquida.

$g_{ij}^{hs}$	$(g_{ij}^{hs})^{-1}$	$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	$\sum_i x_i(m_i - 1)(g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$
3,584315336	0,27899331	11,80215458	10,38129507
3,405880877	0,293609799	10,42182155	9,647407546
3,753558686	0,266413844	13,16315365	4,498384246
3,699897828	0,270277734	12,72638186	4,412198352
3,738382752	0,267495349	13,03914477	4,474094494
3,784509509	0,264235034	13,41723762	0,36110073
			28,91499546

Se calcula  $Z^{hc}$  para ambas fases con la ecuación 3.18; el valor obtenido de  $Z^{hs}$  y el número de segmentos promedios en la mezcla, se obtiene finalmente la contribución de la cadena  $Z^{hc}$ :

Para gases

$$Z^{hc} = 0,000285067$$

Para líquidos

$$Z^{hc} = 5,501372663$$

Finalmente el factor de compresibilidad del gas y del líquido se obtiene mediante la ecuación 3.1:

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

$$Z_v = 1 + 0,000285067 + (-0,006552153)$$

$$Z_v = 0,993732914$$

$$Z_l = 1 + 5,501372663 + (-6,0102834)$$

$$Z_l = 0,491089263$$

### 3.3. ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS

En este trabajo la estabilidad de los asfaltenos está definida en función de su solubilidad, estando afectada por cambios en presión, temperatura y composición. Como se expresó en capítulos anteriores, el comportamiento de fase de los asfaltenos se describe en términos de los cambios del parámetro de solubilidad del

crudo, descrito para fluidos no polares por Hildebrand en 1964 [32]. Y se muestra según la ecuación 3.28.

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{-U^{rsm}}{v}} \quad (3.28)$$

Donde  $CED$  es la energía cohesiva del crudo,  $U^{rsm}$  es la energía interna residual y  $v$  es el volumen molar de líquido puro.

El parámetro de solubilidad se hace menor en cuanto la presión caiga hasta el punto de burbuja debido a la disminución de la densidad, la cual es proporcional a la energía cohesiva del crudo; luego de alcanzar el punto de burbuja, las fracciones más livianas se liberan haciendo que la densidad aumente y por consiguiente haciendo más estables a los asfaltenos. Un incremento en la temperatura lleva a una disminución de la densidad, pero también hará que la entropía de la solución aumente, resultando un efecto balancín. [33]

Los cambios en la densidad afectan significativamente la estabilidad de los asfaltenos, por tanto, cambios composicionales que aumenten la densidad del crudo mejorarán la solubilidad de los asfaltenos, mientras que cambios en la composición que disminuyan la densidad tendrán un efecto contrario. Un fenómeno similar ocurre con la polarizabilidad, la adición de componentes con baja polarizabilidad como hidrocarburos livianos hará que la energía de cohesión del petróleo disminuya, incrementando la probabilidad de que los asfaltenos floculen, mientras que la adición de componentes con alta polarizabilidad como el tolueno, hace que los asfaltenos sean más estables dentro de la solución. [34]

La separación ocurre si el parámetro de solubilidad de la especie precipitante se hace mucho mayor al parámetro de solubilidad de la mezcla. [35]

El grado de polarizabilidad determina la tendencia de un componente para actuar como un solvente o un precipitante de asfaltenos. Por ejemplo, tolueno, benceno,  $CS_2$  y compuestos aromáticos de alto peso molecular tienen una polarizabilidad relativamente alta y actúan como solventes de los asfaltenos, mientras que el nitrógeno y el dióxido de carbono muestran valores muy bajos de polarizabilidad, siendo éstos unos fuertes precipitantes de asfaltenos.

### 3.3.1. Refracción molar

La refracción molar en términos prácticos representa el volumen ocupado por las moléculas por unidad de mol y está definida según el modelo de Lorentz – Lorentz [36] como lo expresa la ecuación 3.29.

$$R_m = \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \frac{MW}{\rho} = F_{RI} \frac{MW}{\rho} \quad (3.29)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción,  $MW$  es el peso molecular,  $\rho$  la densidad y  $F_{RI}$  la función del índice de refracción

Una relación para diferentes hidrocarburos fue descrita en 1984 por Bykov, esta relación indica que del gráfico de refracción molar versus el peso molecular de diferentes hidrocarburos, resulta una pendiente igual a un tercio, lo que se traduce en la expresión 3.30.

$$\frac{F_{RI}}{\rho} = 1/3 \quad (3.30)$$

Años más tarde Wang y Buckley [37] validaron esta relación para diferentes crudos con gravedades API entre 9,9 y 41,3 y a la vez propusieron unas expresiones para relacionar el parámetro de solubilidad  $\delta$  con la función de índice de refracción  $F_{RI}$  y con la densidad  $\rho$  a 20 °C, como se describe en las ecuaciones 3.31 y 3.32.

$$\delta = 50,042 F_{RI} + 2,904 \quad (3.31)$$

$$\delta = 17,347 \rho + 2,904 \quad (3.32)$$

Donde  $\delta$  está en unidades de  $\text{MPa}^{0.5}$  y  $\rho$  en  $\text{g/cc}^3$

Es importante mencionar que no todos los componentes de aceite satisfacen esta relación. Sustancias ligeras tales como metano, etano y propano, no obedecen a la regla de un tercio.

La densidad se calcula a 20°C (293K), tanto para la mezcla como para los asfaltenos según la ecuación 3.27

$$\begin{aligned} \rho_{mix} &= 0,719 \text{ g/cc} \\ \rho_{asf} &= 0,904 \text{ g/cc} \end{aligned}$$

Posteriormente se aplica la expresión 3.32 para calcular el parámetro de solubilidad de los asfaltenos y de la mezcla, obteniendo los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \delta_{mix} &= 15,382 \text{ MPa}^{0.5} \\ \delta_{asf} &= 18,591 \text{ MPa}^{0.5} \end{aligned}$$

Los valores del parámetro de solubilidad no son muy diferentes uno del otro, considerando que los asfaltenos pueden llegar a tener valores de hasta  $24 \text{ MPa}^{0.5}$  [41], puede considerarse la mezcla estable a esta temperatura.

### 3.4. PRESIÓN DE BURBUJA

La presión de burbuja se define como la presión a la cual la primera burbuja de gas se forma [38]. Ting concluyó a partir de experiencias de campo representativas, que la contribución de la presión a la separación de fase de los asfaltenos en crudos livianos es más pronunciada cerca al punto de burbuja [39]. Puesto que la mayoría de los problemas de precipitación de asfaltenos se presentan en crudos livianos, es importante el cálculo de la presión de burbuja y su representación en un gráfico P, T.

Como se mencionó en este capítulo, PC-SAFT modela la densidad con resultados bastante precisos; se calcula la densidad del fluido de yacimiento que corresponde a la densidad de saturación, es decir cuando está disuelto todo el gas en el petróleo; bajo esta premisa es posible determinar la presión de burbuja mediante la expresión 3.33 [31]:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m}\right)^3 \quad (3.33)$$

Donde,

$P$ : Presión (Pa)

$Z$ : Factor de compresibilidad

$k$ : Constante de Boltzmann ( $\text{JK}^{-1}$ )

$\rho$ : Densidad ( $\text{\AA}^{-3}$ )

Para calcular la presión de burbuja es necesario calcular la densidad del petróleo subsaturado, por tanto se deben calcular los valores de  $d_i$  a partir de la ecuación 3.27 y posteriormente  $d_i^3$  para luego realizar los cálculos de la densidad de la mezcla, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.15.

**Tabla 3.15.** Cálculo de densidad

Componente	mol%	$d_i$	$x_i m_i d_i^3$
<b>N<sub>2</sub></b>	0,163	3,158416843	0,061944067
<b>CO<sub>2</sub></b>	1,940	2,727343397	0,817657629
<b>C1</b>	33,519	3,610416576	15,81494488
<b>C2</b>	7,656	3,462137559	5,040280649
<b>C3</b>	7,268	3,567990933	6,131694511
<b>Heavy gas</b>	8,190	3,698174095	10,49172633
<b>Saturados</b>	31,279	3,864996296	94,39715514
<b>A+R (Y=0)</b>	10,521	3,965181818	39,59551289
<b>Asfaltenos</b>	0,137	4,190164487	3,229155331
<b>Σ</b>	100	-	175,5800714

Con lo anterior es posible calcular la densidad del líquido saturado

$$\rho_{sat} = \frac{6}{\pi} 0.407 (175,5801)^{-1}$$

$$\rho_{sat} = 0,00442$$

Se calcula la presión de burbuja de acuerdo con la ecuación 3.33:

$$P = 0,433 * 1,38 * 10^{-23} * 273 * 0,00442 \left( 10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3$$

$$P = 7645539,59 \text{ Pa} = 1109,01 \text{ psi}$$

Para realizar la curva de puntos de burbuja es necesario evaluar  $d_i$  para las temperaturas que se desea que aparezcan en el gráfico. En este trabajo se realizó la curva para valores entre 280 y 500 K. Los valores de  $d_i$  para cinco temperaturas se muestran en la tabla 3.15.

**Tabla 3.16.** Valores de  $d_i$  para diferentes temperaturas

$d_i$				
@ 280 K	@ 335 K	@ 390 K	@ 445 K	@ 500 K
3,1630	3,1369	3,1155	3,0977	3,0827
2,7305	2,7116	2,6941	2,6782	2,6639
3,6149	3,5880	3,5638	3,5423	3,5233
3,4657	3,4439	3,4231	3,4038	3,3861
3,5713	3,5507	3,5304	3,5113	3,4934
3,7012	3,6820	3,6626	3,6438	3,6261
3,8678	3,8500	3,8314	3,8131	3,7954
3,9674	3,9527	3,9365	3,9199	3,9034
4,1916	4,1817	4,1697	4,1565	4,1425

Con los datos anteriores se obtienen los siguientes resultados de presión de burbuja luego de calcular la densidad y utilizar la ecuación 3.33

**Tabla 3.17.** Presión de burbuja a diferentes temperaturas

Temperatura (K)	Presion de burbuja (psi)
280	1072,52
335	1301,64
390	1537,79
445	1780,26
500	2028,33



También se obtuvieron las presiones de burbuja para la temperatura de 288,88 K y variaciones en la concentración de CO<sub>2</sub>. Puesto que los cálculos de inyección de CO<sub>2</sub> se hacen en porcentajes en masa, los cálculos realizados en este trabajo se hacen con porcentajes máxicos de inyección de CO<sub>2</sub>. A continuación se presentan los resultados obtenidos para porcentajes de inyección de CO<sub>2</sub> entre el 5 y el 30%, para cada caso se calcula la nueva concentración  $z_i$  del sistema, la densidad y la presión de burbuja como se muestra en la tabla 3.18.

**Tabla 3.18.** Presión de burbuja a diferentes porcentajes de inyección de inyección másica CO<sub>2</sub>

Concentracion CO <sub>2</sub> (% masa)	Presion de burbuja (psi)
5	1201,05
10	1288,40
15	1371,42
20	1450,41
25	1525,66
30	1597,43

Este procedimiento también fue realizado para el mismo rango de temperaturas y dos concentraciones de inyección másica de CO<sub>2</sub> (5 – 30%), los resultados se muestran en la tabla 3.19.

**Tabla 3.19.** Presión de burbuja a diferentes temperaturas y porcentajes de inyección másica de CO<sub>2</sub>

5% inyección CO <sub>2</sub>		30% inyección CO <sub>2</sub>	
Temperatura (K)	Presión (psi)	Temperatura (K)	Presión (psi)
280	1161,49	280	1544,61
335	1409,87	335	1876,29
390	1665,85	390	2218,13
445	1928,68	445	2569,02
500	2197,55	500	2927,85

Los correspondientes gráficos para las presiones de burbuja mostradas en las tablas 3.17, 3.18 y 3.19 son realizados por la herramienta 'AspCalc' y se muestran en el capítulo 4.

## 4. MODELAMIENTO CON LA HERRAMIENTA “AspCalc”

La herramienta AspCalc desarrollada en la versión Express de Microsoft Visual Studio 2012, tiene como objeto predecir el comportamiento de fases de un crudo, alimentando el programa con datos de entrada como temperatura, presión, composición de la fase gaseosa y del petróleo muerto, pesos moleculares, análisis SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y la relación gas – petróleo GOR.

La herramienta se encarga de calcular la presión de burbuja para el crudo objeto del análisis y además si el usuario lo desea, puede generar gráficas de presión de burbuja versus temperatura o versus composición en masa de CO<sub>2</sub> inyectado.

AspCalc se vale de las ecuaciones presentadas por Gross y Sadowski y que se resumen en el capítulo 2 de este trabajo, mediante las cuales se realizan los cálculos pertinentes a la metodología PC-SAFT. Panuganti et al. detallan el proceso de caracterización [23].

### 4.1. INICIAR “AspCalc”

AspCalc está diseñado para ser amigable y además de fácil interacción con el usuario, ésto se logra mediante una interfaz por medio de la cual se tiene acceso a todas las entradas requeridas por el programa, sin tener que interactuar múltiples ventanas, lo cual es un procedimiento engorroso para el usuario.

Figura 4.1. Interfaz de usuario

The screenshot shows the AspCalc software interface with the following sections:

- Composición:** A table with columns for Componente, Gas (l/mol), and STO (l/mol). Components listed include CO2, N2, H2S, C1 through C6, Metil-ciclo-C5, Benceno, Ciclo-C6, C7, Metil-ciclo-C6, Tolueno, C8, Etil-benceno, Xileno, and Cn+.
- Análisis SARA:** Includes a checkbox for "Realizar gráfico" and input fields for Pseudocomponente (l/mol), Saturados, Aromáticos, Resinas, and Asfaltenos.
- Datos generales:** Input fields for GOR (pcf/stb), MW Reservor fluid (g/mol), MW STO (g/mol), MW Flashed gas (g/mol), STO Density (g/cc), and Aromaticidad.
- Presión:** Input fields for Psi and K.
- Temperatura:** Input fields for Psi and K.
- Densidad reducida:** Input fields for η líquido and η gas.
- Buttons:** "Editar", "Ejecutar", and "OK".

La figura 4.1. muestra la interfaz que aparece tan pronto se ejecute la aplicación; una vez allí, el usuario debe ingresar los datos que la herramienta requiere para realizar los cálculos.

## 4.2. DATOS DE ENTRADA

Los datos de entrada que se detallan a continuación son obligatorios para la correcta ejecución de la herramienta, así mismo los valores ingresados deben tener significado físico para obtener predicciones acertadas.

### 4.2.1. Composición

La composición de las fases gas y petróleo muerto así como la fracción Cn+, es registrada en el *groupbox* “Composición”. Los datos corresponden a valores porcentuales del aporte de cada componente a cada fase, teniendo en cuenta que tanto composiciones como los valores ingresados del análisis SARA deberán sumar 100, para que el programa continúe con la ejecución.

Figura 4.2. *Groupbox* “Composición”

Componente	Gas (Tmol)	STO (Tmol)	MW (g/mol)
CO2			
N2			
H2S			
C1			
C2			
C3			
C4			
C5			
C6			
Metil-ciclo-C5			
Benceno			
Ciclo-C6			
C7			
Metil-ciclo-C6			
Tolueno			
C8			
Etil-benceno			
Xileno			
Cn+			

### 4.2.2. Análisis SARA

El porcentaje en peso de los componentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos debe insertarse dentro del *groupbox* “Análisis SARA” el cual se muestra en la figura 4.3.

**Figura 4.3. Groupbox “Análisis SARA”**

The screenshot shows the 'AspCalc' software window. On the left is a 'Composición' table with columns for 'Componente', 'Gas (l/mol)', and 'STO (l/mol)'. The components listed are CO2, N2, H2S, C1, C2, C3, C4, C5, C6, Metil-ciclo-C5, Benceno, Ciclo-C5, C7, Metil-ciclo-C6, Tolueno, C8, Etil-benceno, Xileno, and Cn+. The 'Análisis SARA' groupbox, highlighted with a red border, contains fields for 'Pseudocomponente (l/mol)', 'Saturados', 'Aromáticos', 'Resinas', and 'Asfaltos'. Below this is the 'Datos generales' section with fields for 'GOR (scf/stb)', 'MW Reservoir fluid (g/mol)', 'MW STO (g/mol)', 'MW Flashed gas (g/mol)', 'STO Density (g/cc)', and 'Aromaticidad'. Further down are fields for 'Presión (Pa)', 'Temperatura (K)', and 'Densidad reducida' (liquid and gas). On the right, there is a 'Realizar gráfico' checkbox and 'Editar', 'Ok', and 'Cancelar' buttons.

#### 4.2.3. Datos generales

El *groupbox* “Datos generales” pide al usuario datos como la relación gas petróleo (GOR), peso molecular del fluido de yacimiento, petróleo muerto y gas, densidad del petróleo muerto y un valor de aromaticidad que satisfaga las condiciones definidas en el numeral 2.2.2. del capítulo 2.

**Figura 4.4. Groupbox “Datos generales”**

This screenshot is identical to Figure 4.3, showing the 'AspCalc' software window. The 'Datos generales' groupbox, which includes fields for 'GOR (scf/stb)', 'MW Reservoir fluid (g/mol)', 'MW STO (g/mol)', 'MW Flashed gas (g/mol)', 'STO Density (g/cc)', and 'Aromaticidad', is now highlighted with a red border. The 'Análisis SARA' groupbox is no longer highlighted. The rest of the interface, including the composition table and other input fields, remains the same.

#### 4.2.4. Otros

En la parte inferior del *groupbox* “Datos generales” se encuentran otros dos *groupbox* dentro de los cuales es posible fijar los valores de temperatura y presión, generalmente estos valores corresponden a las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas de superficie. En el otro *groupbox* deben ajustarse los valores de densidad reducida para gas y líquido, valores que para este trabajo fueron fijados en el capítulo 3; cabe aclarar que estos valores deben ser ajustados para que los resultados obtenidos sean razonables.

Figura 4.5. Otros *groupbox*

The screenshot shows the AspCalc software interface. On the left, there is a 'Composición' table with columns for 'Componente', 'Gas (l/mol)', and 'STO (l/mol)'. The components listed are CO2, N2, H2S, C1, C2, C3, C4, C5, C6, Metil-ciclo-C5, Benceno, Ciclo-CE, C7, Metil-ciclo-C5, Tolueno, C8, Et-benceno, Xileno, and Cn+. Below this table is a 'MW (g/mol)' field. To the right, there is an 'Análisis SARA' section with fields for 'Fseudocomponente (l/mol)', 'Saturador', 'Aromáticos', 'Resinas', and 'Asfaltenos'. Below that is a 'Datos generales' section with fields for 'GOR (scf/stb)', 'MW Reservoir fluid (g/mol)', 'MW STO (g/mol)', 'MW Reshed gas (g/mol)', 'STO Density (g/cc)', and 'Aromaticidad'. At the top right, there is a 'Realizar gráfico' checkbox. At the bottom right, there are 'Editar', 'Ok', and 'Cancelar' buttons. A red box highlights the 'Otros' groupbox, which contains fields for 'Presión' (Pa), 'Temperatura' (K), 'Densidad reducida' (n liquido), and 'n gas'.

#### 4.3. COMPLEMENTOS

AspCalc además de realizar la caracterización del petróleo, permite realizar diagramas de presión versus temperatura; el usuario puede visualizar el comportamiento de la presión de burbuja con variaciones de temperatura y porcentajes en masa de inyección de CO<sub>2</sub>. El usuario debe hacer clic en el *checkbox* 'Realizar gráfico' el cual habilitará el complemento como se muestra en la figura 4.6. Allí se encontrará con dos *checkbox*, en el primero de ellos habilitará la opción definir un rango de temperatura entre T1 y T2 (siendo T1 menor que T2), el segundo *checkbox* habilitará la opción ingresar porcentajes de inyección de CO<sub>2</sub>. Para estas dos opciones el usuario debe definir el número de puntos que desea que aparezcan desde el valor inicial hasta el valor final del rango, siendo dos el valor mínimo en el cual sólo se realizarán los cálculos para el valor inicial y el valor final del rango.

**Figura 4.6.** Complemento ‘Realizar gráfico’

Realizar gráfico

Rango de temperatura

T1  - T2  K

Puntos

Concentración de CO2

Hasta  % Masa

Puntos

El usuario puede obtener tres gráficos diferentes según seleccione los *checkbox* de temperatura y/o concentración de CO<sub>2</sub>:

- Seleccionando el *checkbox* rango de temperatura, generará un gráfico de presión de burbuja versus temperatura.
- Seleccionando el *checkbox* concentración de CO<sub>2</sub> obtendrá un gráfico de presión de burbuja versus concentración de CO<sub>2</sub> inyectado.
- Seleccionando los dos *checkbox* obtendrá un gráfico presión de burbuja versus temperatura, en el cual se observarán diferentes curvas para cada una de las concentraciones de CO<sub>2</sub> inyectado.

#### **4.4. EJECUCIÓN**

Para la ejecución de la herramienta AspCalc deben tenerse en cuenta los botones ‘Ok’, ‘Editar’ y ‘Ejecutar’.

##### **4.4.1. Botón ‘Ok’**

El botón ‘Ok’ se usa justo después de haber ingresado los datos de entrada tanto obligatorios como los complementarios; este botón se encarga de alimentar el código con los datos digitados y alertar al usuario si hay errores en los datos ingresados. Si los datos se ingresan de manera correcta justo después de presionar el botón ‘Ok’, el botón ejecutar estará habilitado.

#### 4.4.2. Botón 'Editar'

Con la ayuda de este botón se corrigen errores o inconformidades con los valores ingresados inicialmente, o para modificar variables que afecten los resultados obtenidos.

#### 4.4.3. Botón 'Ejecutar'

Este botón abarca el grueso de los cálculos del programa; al hacer clic en este botón se obtiene un reporte 'flash', donde se observan los resultados de la caracterización, factores de compresibilidad, presión de burbuja, densidad y parámetro de solubilidad de la mezcla.

El procedimiento se presenta esquemáticamente en la figura 4.7.

**Figura 4.7.** Algoritmo del modelamiento PC-SAFT

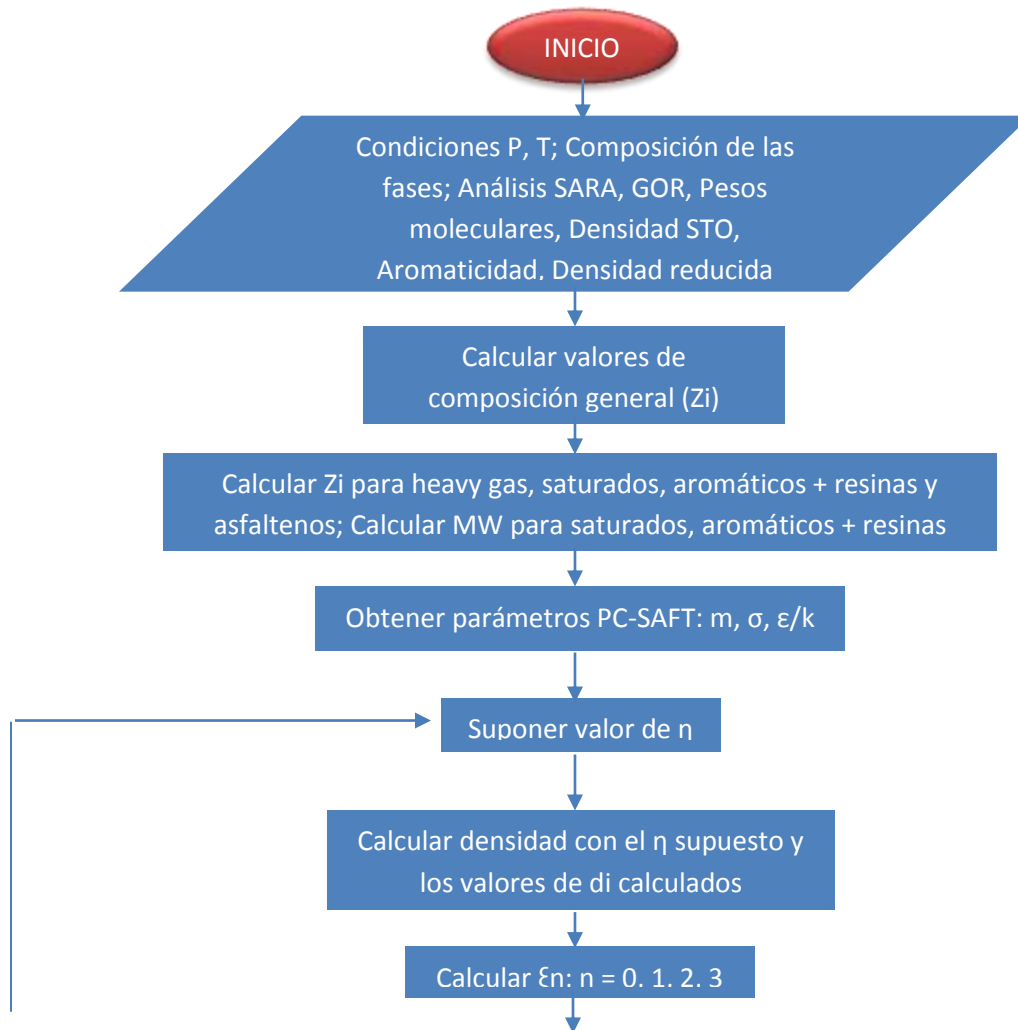
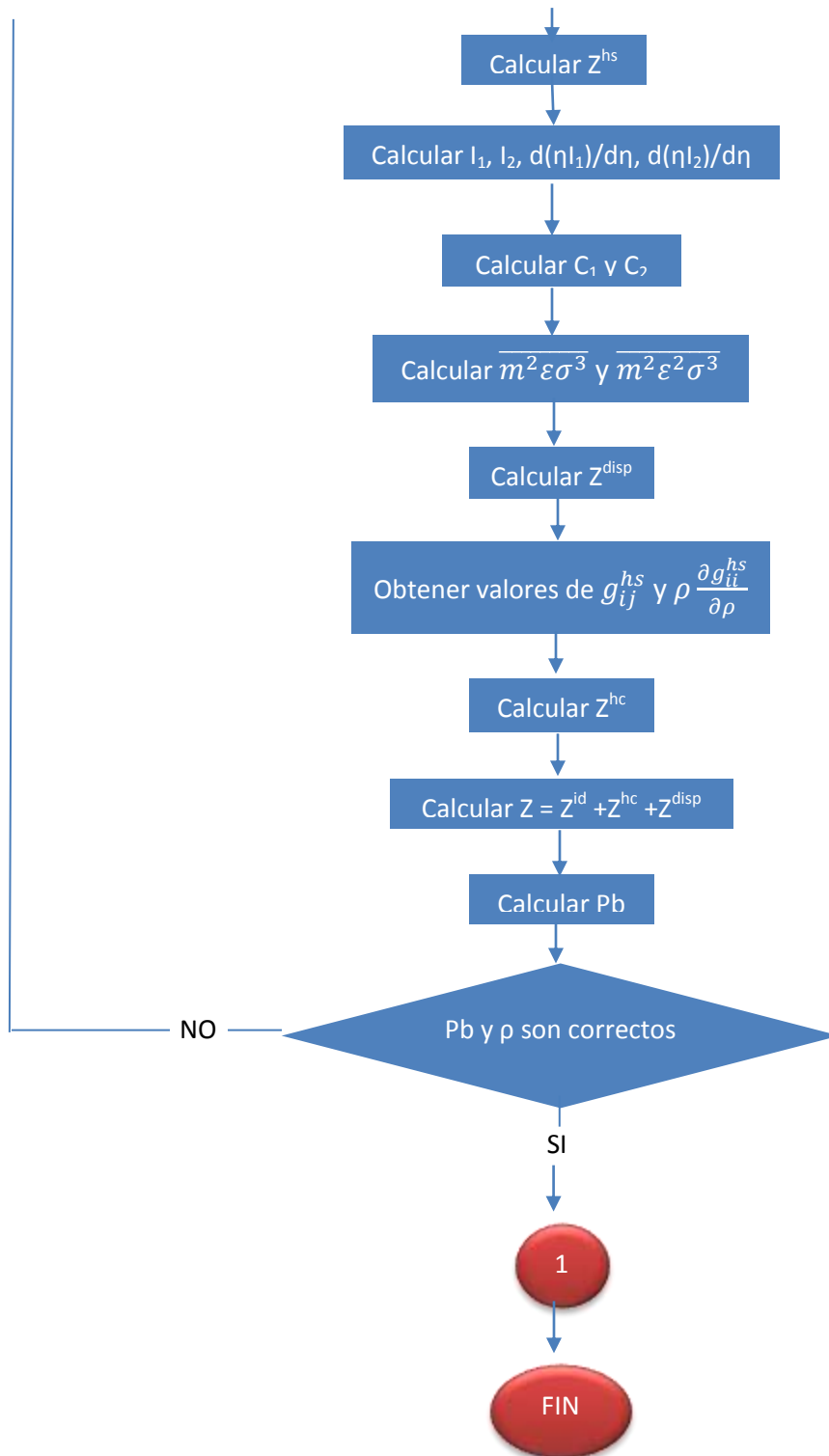


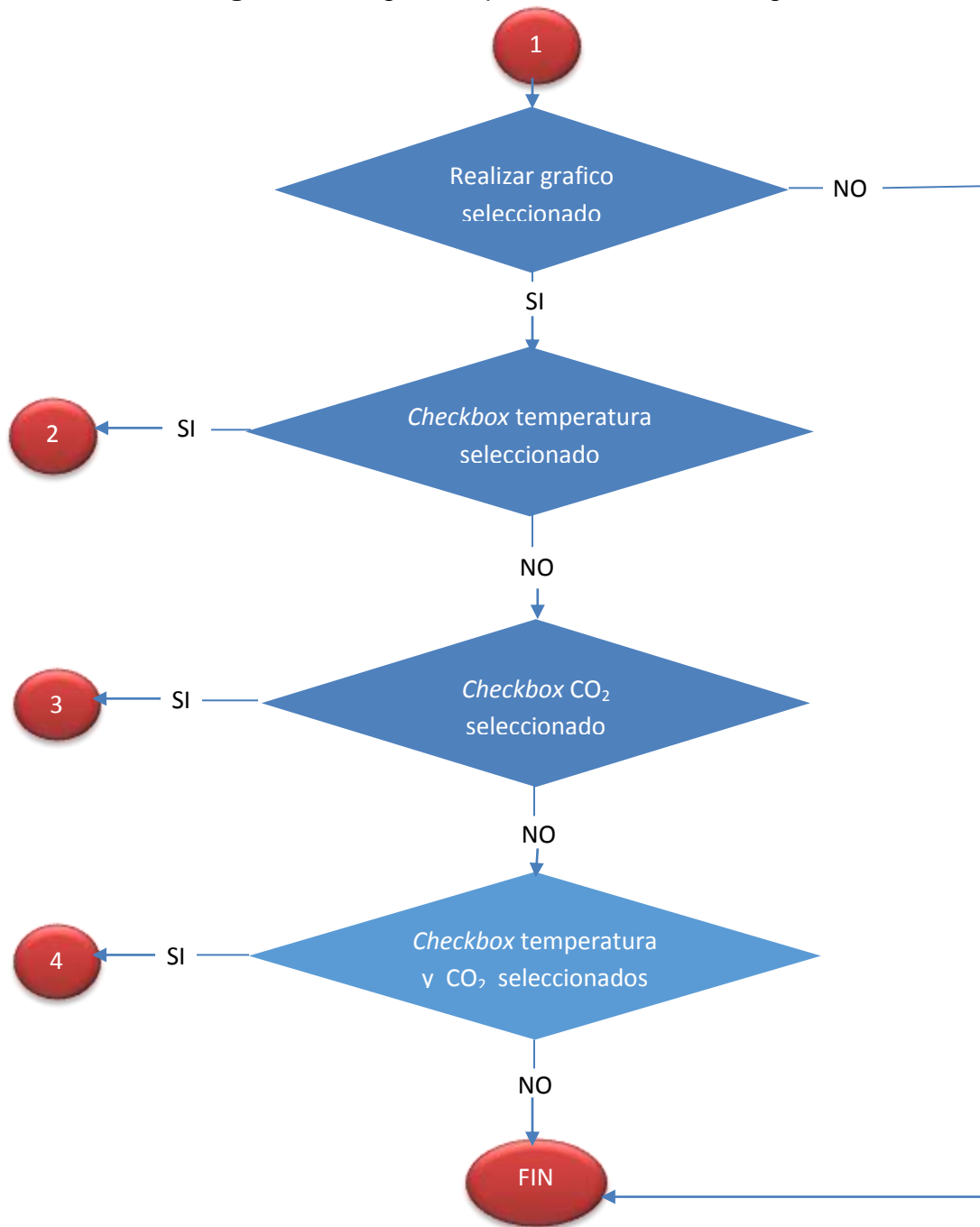
Figura 4.7. (Continuación) Algoritmo del modelamiento PC-SAFT





Dentro del algoritmo mostrado en la figura 4.7. se observa una continuación del procedimiento referenciada con el número 1, tal continuación incluye dentro del código el complemento para realizar gráficos del cual se expresó anteriormente. Puesto que los valores de densidad reducida y factor de compresibilidad ya han sido calculados, éstos se dejan constantes para los cálculos presentados a continuación en la figura 4.8.

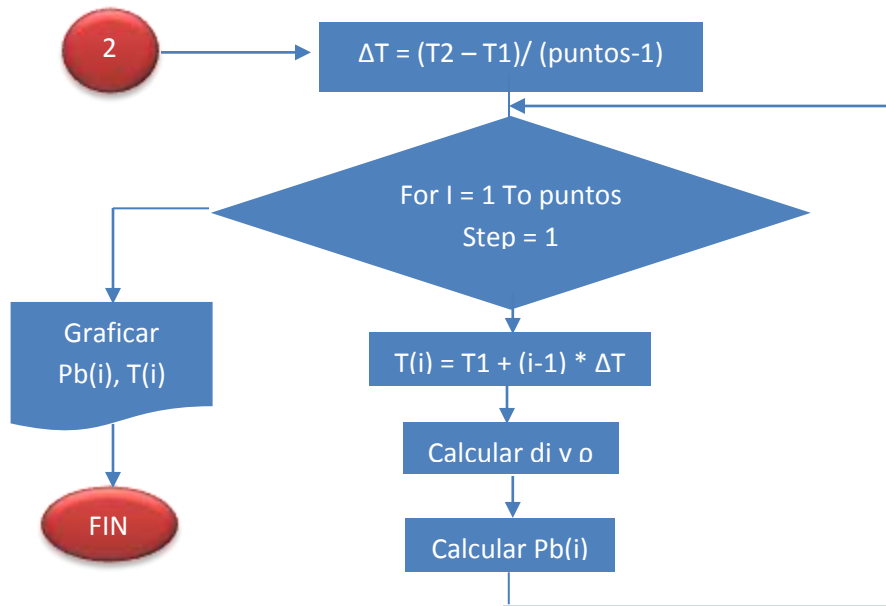
**Figura 4.8.** Algoritmo para la realización de gráficos



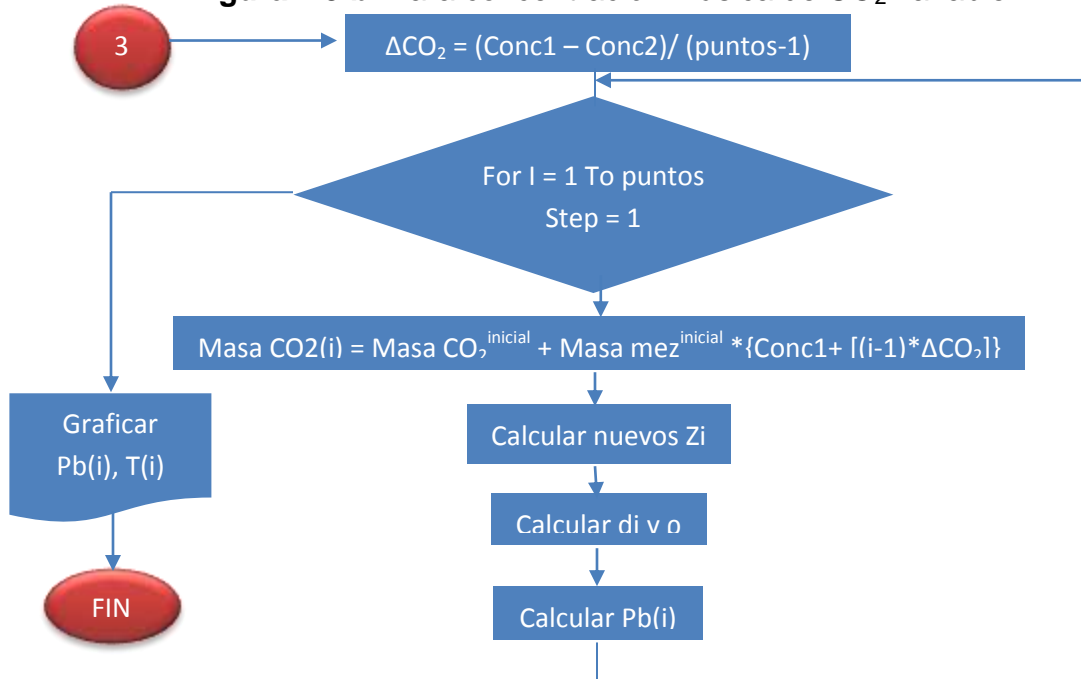
La figura 4.8. muestra tres continuaciones del algoritmo que corresponden a los gráficos presión versus temperatura y/o concentración de CO<sub>2</sub> descritos en el numeral 4.3. Dichas continuaciones del algoritmo se desglosan en las figuras 4.9.a., 4.9.b., y 4.9.c.

**Figura 4.9.** Algoritmos para graficar P versus T y/o CO<sub>2</sub> inyectado

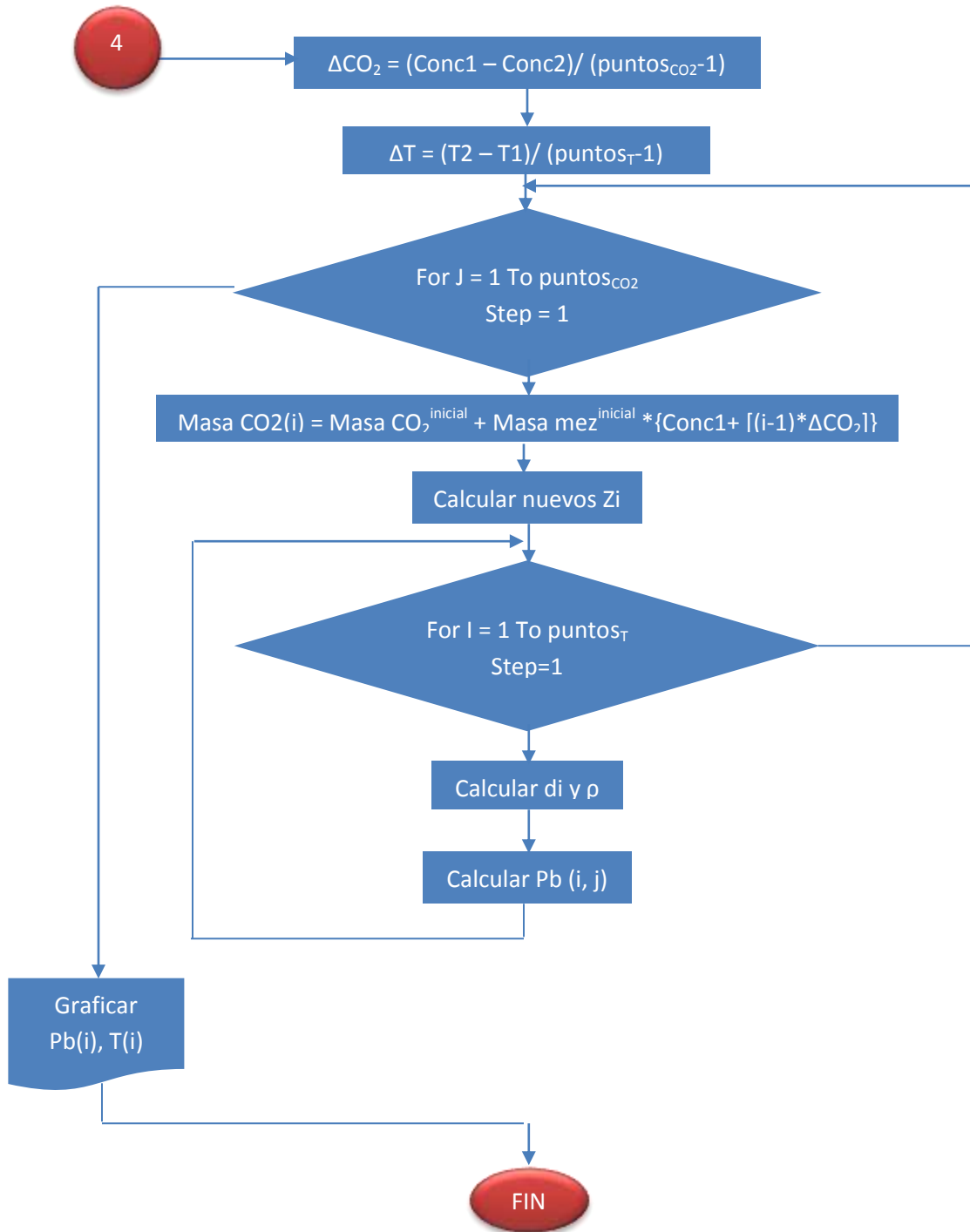
**Figura 4.9.a.** Para temperatura variable



**Figura 4.9.b.** Para concentración másica de CO<sub>2</sub> variable



**Figura 4.9.c.** Para temperatura y concentración másica de CO<sub>2</sub> variable



## 4.5. RESULTADOS

Luego de hacer clic en el botón ejecutar y de que se desarrolle el algoritmo del programa, se muestra un reporte 'flash' con los resultados de la caracterización, factor de compresibilidad, densidad, presión de burbuja y parámetro de solubilidad; los datos de entrada se muestran en la figura 4.10; de igual forma en caso de ser seleccionada la opción de realizar el gráfico, es posible ver cualquiera de las tres gráficas posibles, según los datos de entrada del usuario al *groupbox* 'Realizar gráfico'. Se presentan los resultados para los calculos realizados en el numeral 3.4. del capítulo anterior en la figura 4.11. Los datos de entrada al complemento 'Realizar gráfico' se muestran en la figura 4.12.

**Figura 4.10.** Datos ingresados a AspCalc

The screenshot shows the AspCalc software interface with the following data:

Composición			
Componente	Gas (%mol)	STO (%mol)	
CO2	3,34	0	
N2	0,28	0	
H2S	0	0	
C1	57,716	0	
C2	12,981	0,279	
C3	11,581	1,294	
C4	8,511	3,901	
C5	3,92	6,923	
C6	1,21	8,254	
Metil-ciclo-C5	0	1,024	
Benceno	0	0,354	
Ciclo-C6	0	0,739	
C7	0,37	7,245	
Metil-ciclo-C6	0	1,217	
Tolueno	0	1,471	
C8	0,07	6,862	
Etil-benceno	0	0,407	
Xileno	0	1,24	MW (g/mol)
Cn+	0,021	58,79	268,4

Análisis SARA	
Pseudocomponente	(%wt)
Saturados	66,26
Aromáticos	25,59
Resinas	5,35
Asfaltenos	2,8

Datos generales	
GOR (scf/stb)	787
MW Reservoir fluid (g/mol)	97,75
MW STO (g/mol)	193
MW Flashed gas (g/mol)	29,064
STO Density (g/cc)	0,823
Aromaticidad	0

Presión	14,7	Psi
Temperatura	288,88	K

Densidad reducida	
$\eta$ liquido	0,407
$\eta$ gas	0,0001

Buttons: Editar, Ejecutar, Ok

Checkbox: Realizar gráfico

Figura 4.11. Reporte 'Flash' de resultados de AspCalc

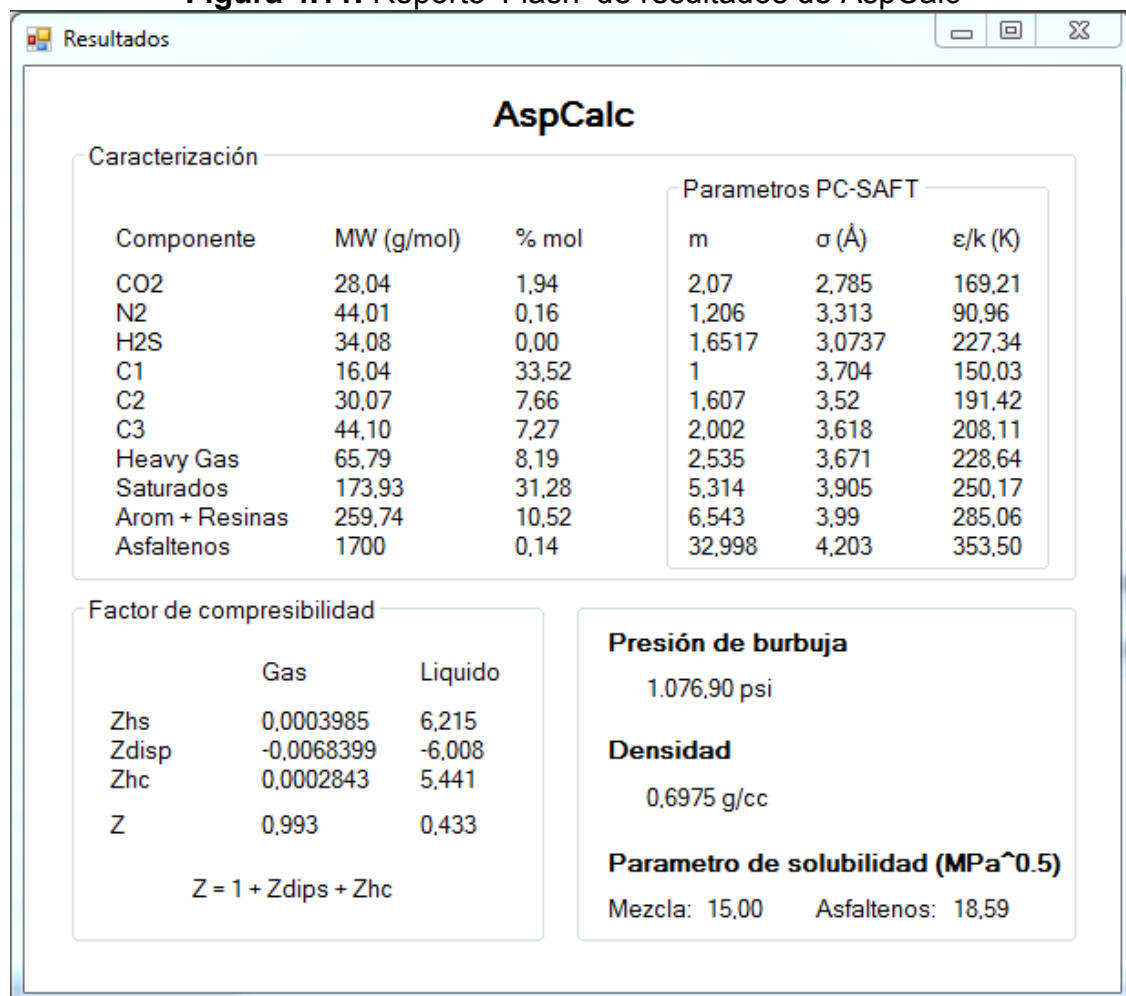


Figura 4.12. Datos de entrada al complemento 'Realizar gráfico'

A) B) C)

Realizar gráfico

Rango de temperatura  
T1: 280 - T2: 500 K  
Puntos: 5

Concentración de CO2  
Hasta: % Masa  
Puntos: 5

Realizar gráfico

Rango de temperatura  
T1: - T2: K  
Puntos:

Concentración de CO2  
5 Hasta 30 % Masa  
Puntos: 6

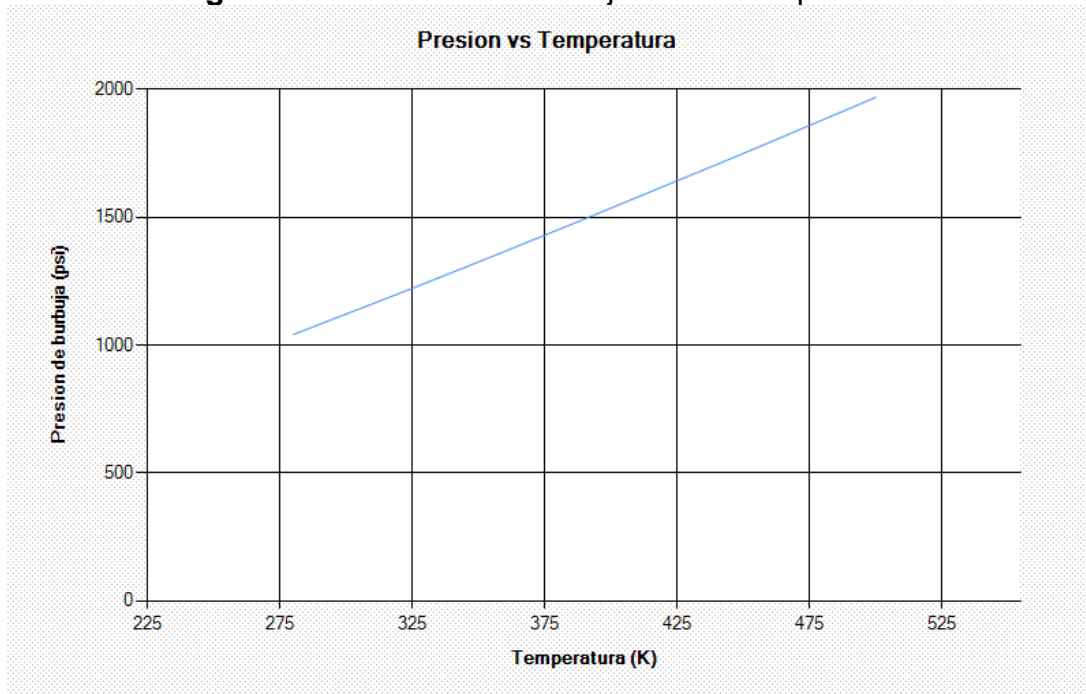
Realizar gráfico

Rango de temperatura  
T1: 280 - T2: 500 K  
Puntos: 5

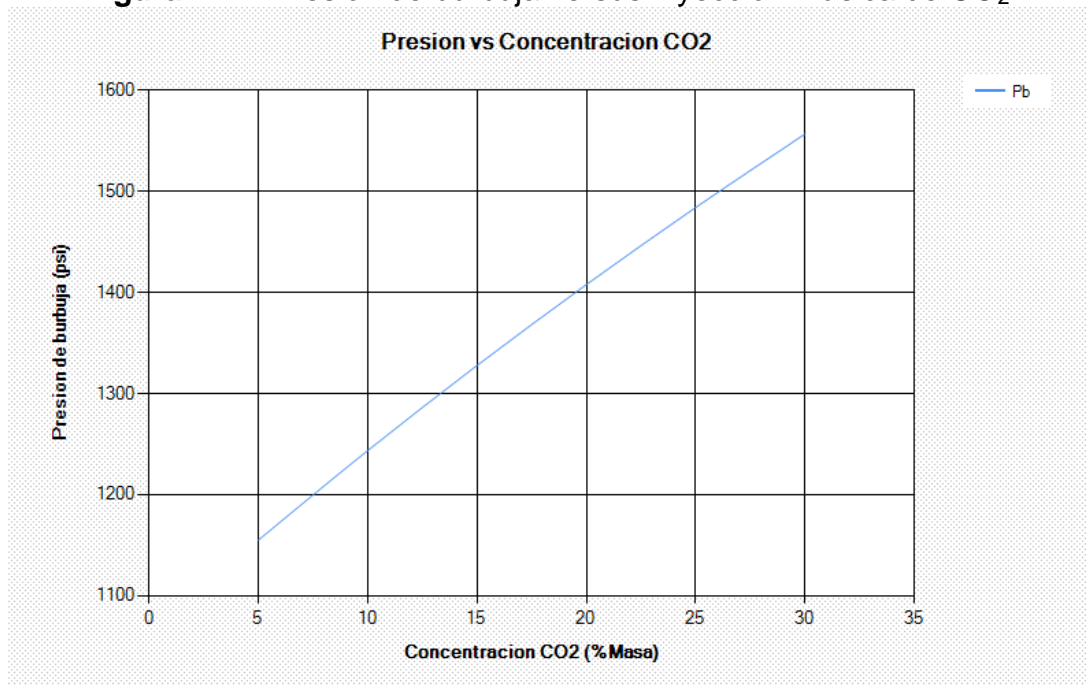
Concentración de CO2  
5 Hasta 30 % Masa  
Puntos: 2

A, B, C de la figura 4.12 muestran los datos de entrada para los algoritmos presentados en la figura 4.9.a, b y c respectivamente. Las gráficas para cada procedimiento se muestran en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15.

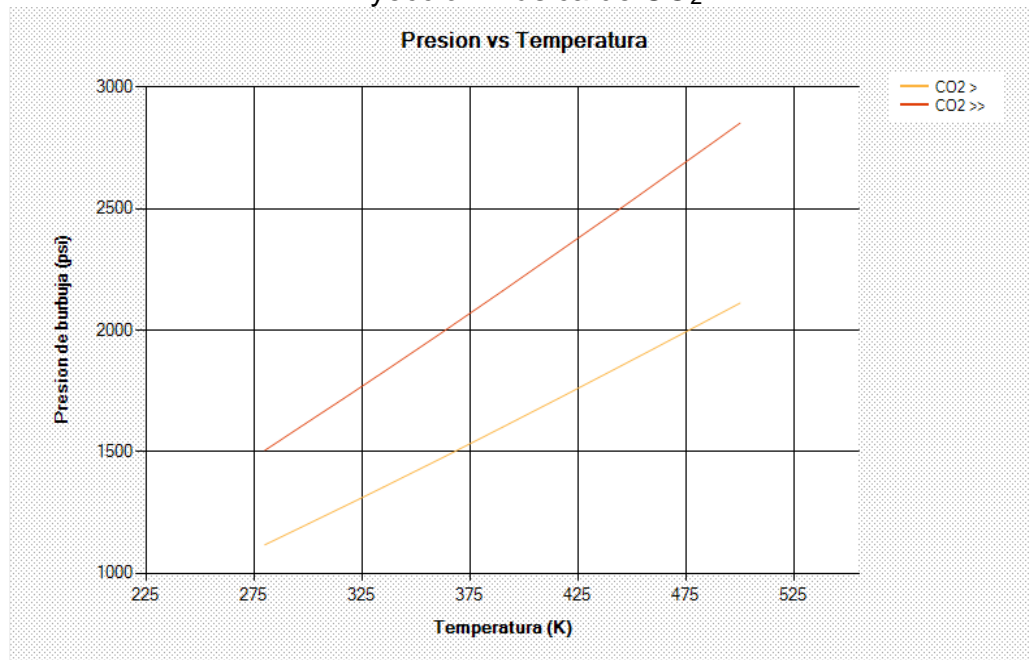
**Figura 4.13.** Presión de burbuja versus temperatura



**Figura 4.14.** Presión de burbuja versus inyección másica de CO<sub>2</sub>



**Figura 4.15.** Presión de burbuja versus temperatura a distintos porcentajes de inyección másica de CO<sub>2</sub>



La línea amarilla representa y la línea roja representan los valores de presión de burbuja para un porcentaje en masa de inyección de CO<sub>2</sub> del 5% y 30% respectivamente. Los resultados poseen gran concordancia y sentido físico, como es de esperar los valores de presión de burbuja aumentan a medida que la temperatura y el porcentaje de CO<sub>2</sub> inyectado se hace mayor.

#### 4.5.1. Validación

La validación se llevó a cabo con información tomada de la literatura y con resultados de un análisis PVT de un crudo de un campo colombiano.

##### 4.5.1.1. Validación con datos de la literatura

Los resultados del trabajo de Panuganti et al. [23] se muestran únicamente a través de curvas de presión de burbuja y de AOP, tanto para las condiciones iniciales como para distintos escenarios de inyección de CO<sub>2</sub>. Las gráficas de presión de burbuja se presentan en porcentajes de inyección de CO<sub>2</sub> de 0, 5, 15 y 30% en mol; puesto que AspCalc realiza cálculos para porcentajes de inyección en masa, se deben hacer las equivalencias.

Para la muestra de cálculo tomada inicialmente equivalente al GOR (787 pies cúbicos y 1 barril) se tienen 3,659 libras mol que equivalen a 348,19 libras, teniendo estos dos datos, los valores de inyección de CO<sub>2</sub> de porcentaje en mol a

porcentaje en masa pueden correlacionarse; los resultados se muestran en la tabla 4.1.

Para 5% en mol de inyección:

$$mol\ CO_{2\ INY} = 3,659\ lb\ mol * 0,05 = 0,183\ lb\ mol$$

$$masa\ CO_{2\ INY} = 0,183 * 44,0 = 18,051\ lb$$

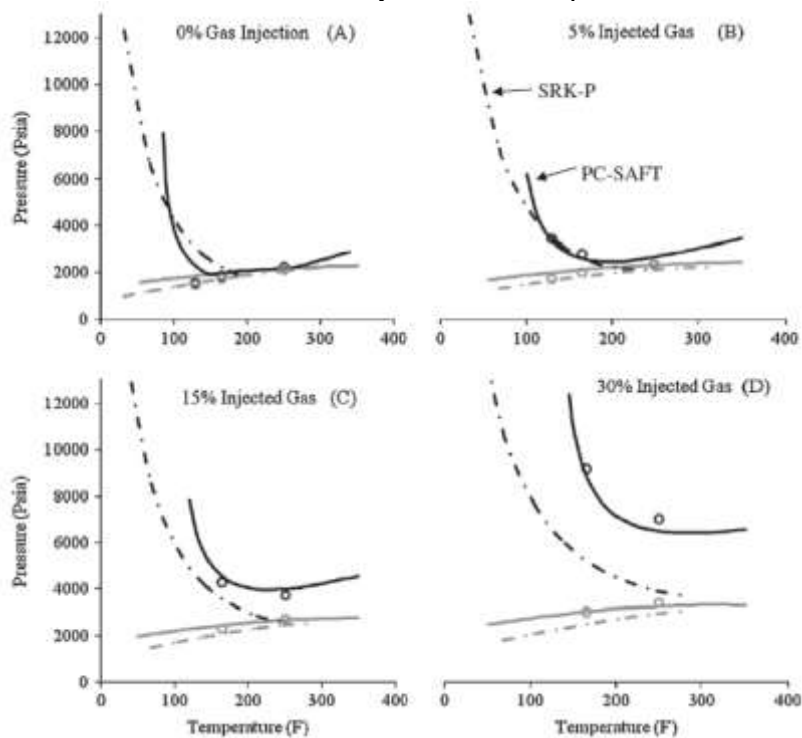
$$\% \text{ masa } CO_{2\ INY} = \frac{18,051\ lb}{348,19\ lb} * 100 = 2,312\ \%$$

**Tabla 4.1.** Correlación porcentaje de inyección molar a porcentaje de inyección másico

% Inyección molar	Mol CO <sub>2</sub> inyectado	Masa CO <sub>2</sub> inyectado	% Inyección másico
5	0,18295	8,0516295	2,312424108
15	0,54885	24,1548885	6,937272323
30	1,0977	48,309777	13,87454465

Los gráficos presentados por Panuganti et al. se muestran en la figura 4.16. y se compararan con los obtenidos por medio AspCalc.

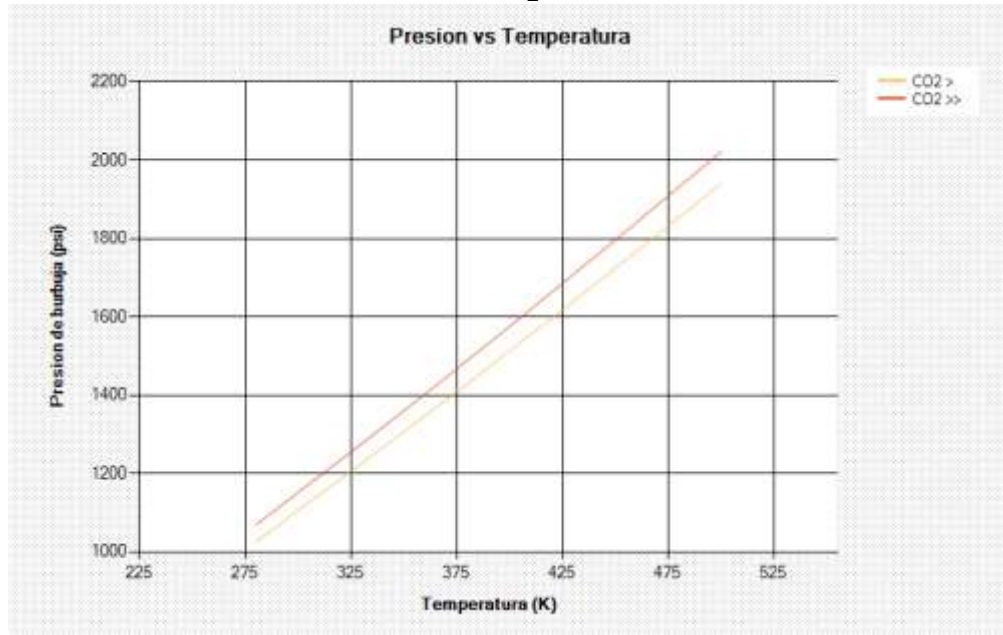
**Figura 4.16.** Presión de burbuja versus temperatura. Fuente [23]



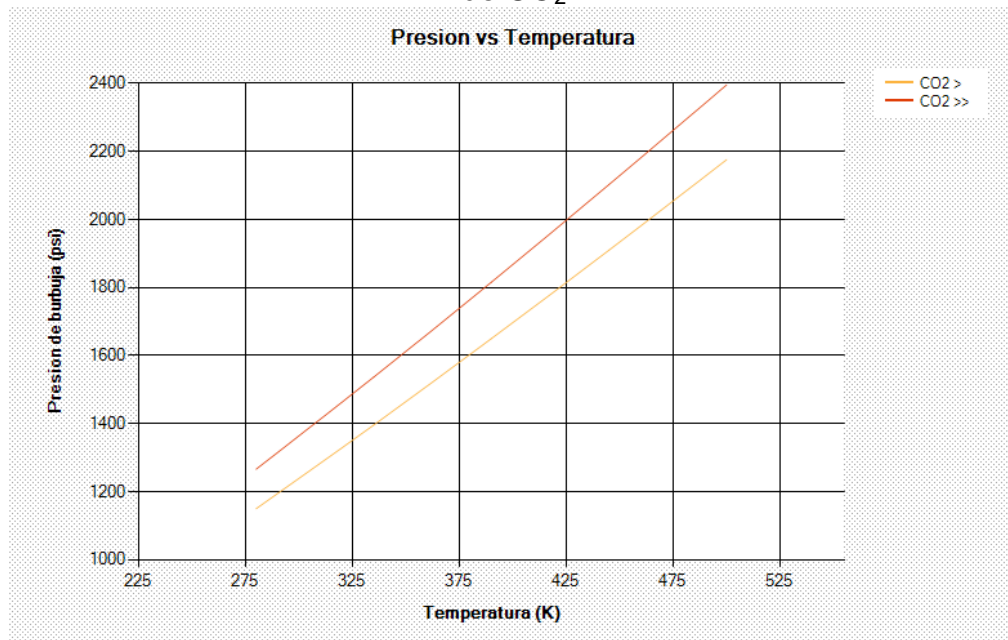


El rango de temperatura también es tomado entre 280 y 500 K; se realizaron dos gráficos, uno con los equivalentes a los porcentajes de inyección de CO<sub>2</sub> del 0 y 5% en mol y el otro para 15 y 30% en mol. Los resultados se muestran en las figuras 4.17. y 4.18 respectivamente.

**Figura 4.17.** Presión de burbuja versus temperatura a 0 y 5 % mol de inyección de CO<sub>2</sub>



**Figura 4.18.** Presión de burbuja versus temperatura a 15 y 30% mol de inyección de CO<sub>2</sub>



Los resultados mostrados por Panuganti et al. fueron simulados por el software VLXE, un software comercial que requiere de licencia para poder ser adquirido. Puesto que en las instalaciones de la universidad no se cuenta con dicha herramienta, la validación de los resultados se limitó a la comparación de los gráficos que se muestran. A pesar de la escala de los gráficos tomados en la literatura va de 0 a 12000 psi y la de los gráficos mostrados por AspCalc está entre los 1000 y 2500 psi, se puede hacer una comparación entre los gráficos para validar la información. Por ejemplo para una temperatura de 100°F (311 K) en el gráfico presentado por la literatura para un porcentaje de inyección de gas de 0% el valor de presión de burbuja es de 1300 psi aproximadamente y el valor observado en el gráfico presentado por AspCalc es cercano a los 1190 psi, con un porcentaje de error del 8,46%.

#### 4.5.1.2. Validación con pruebas del pozo USCO-14

La herramienta AspCalc también se validó con pruebas PVT realizadas a una muestra de fluido obtenida del pozo USCO-14. En la tabla 4.2. se muestran los datos de composición obtenidos para el pozo USCO-14. A su vez en la tabla 4.3. se muestran los datos generales y el análisis SARA.

**Tabla 4.2.** Composición pozo USCO-14

Componente	Gas (% mol)	Líquido (% mol)	MW (g/gmol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
N <sub>2</sub>	1,0185	0,0000	28,01	0,8080
CO <sub>2</sub>	88,7505	0,0000	44,01	0,8270
C <sub>1</sub>	3,5427	0,0000	16,04	0,3000
C <sub>2</sub>	0,7979	0,0010	30,07	0,3560
C <sub>3</sub>	1,8766	0,0286	44,10	0,5080
i-C <sub>4</sub>	0,5238	0,0372	58,12	0,5630
n-C <sub>4</sub>	1,4632	0,1736	58,12	0,5840
i-C <sub>5</sub>	0,4936	0,2338	72,15	0,6250
n-C <sub>5</sub>	0,5209	0,3463	72,15	0,6310
C <sub>6</sub>	0,4016	0,9656	84,00	0,6850
C <sub>7</sub>	0,3247	2,2212	96,00	0,7220
C <sub>8</sub>	0,1487	3,0350	107,00	0,7450
C <sub>9</sub>	0,0641	3,0923	121,00	0,7640
C <sub>10</sub>	0,0295	3,0551	134,00	0,7780
C <sub>11</sub>	0,0157	2,6639	147,00	0,7890
C <sub>12</sub>	0,0066	2,3123	161,00	0,8000
C <sub>13</sub>	0,0005	2,6362	175,00	0,8110
C <sub>14</sub>	0,0000	3,0300	190,00	0,8220
C <sub>15</sub>	0,0000	2,9241	206,00	0,8320

**Tabla 4.2.** Composición pozo USCO-14

<b>C<sub>16</sub></b>	0,0000	2,8761	222,00	0,8390
<b>C<sub>17</sub></b>	0,0000	2,8320	237,00	0,8470
<b>C<sub>18</sub></b>	0,0000	2,6959	251,00	0,8520
<b>C<sub>19</sub></b>	0,0000	2,6578	263,00	0,8570
<b>C<sub>20</sub></b>	0,0000	2,5460	275,00	0,8620
<b>C<sub>21</sub></b>	0,0000	2,4517	291,00	0,8670
<b>C<sub>22</sub></b>	0,0000	2,2631	305,00	0,8720
<b>C<sub>23</sub></b>	0,0000	2,0274	318,00	0,8770
<b>C<sub>24</sub></b>	0,0000	1,9803	331,00	0,8810
<b>C<sub>25</sub></b>	0,0000	1,8671	345,00	0,8850
<b>C<sub>26</sub></b>	0,0000	1,8860	359,00	0,8890
<b>C<sub>27</sub></b>	0,0000	1,8482	374,00	0,8930
<b>C<sub>28</sub></b>	0,0000	1,7769	388,00	0,8960
<b>C<sub>29</sub></b>	0,0000	1,7143	402,00	0,8990
<b>C<sub>30+</sub></b>	0,0000	41,5873	580,00	1,0221
<b>Benceno</b>	0,0088	0,0372	78,10	0,8840
<b>Tolueno</b>	0,0120	0,1965	92,20	0,8720

**Tabla 4.3.** Datos generales y análisis SARA del pozo USCO-14

<b>Datos generales</b>	
<b>MW fluido de yacimiento (g/gmol)</b>	515,9
<b>MW petróleo muerto (g/gmol)</b>	145,3
<b>MW <i>flashed</i> gas (g/gmol)</b>	260,85
<b>Densidad petróleo muerto (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,895
<b>Presión de burbuja (psia)</b>	1577
<b>Análisis SARA</b>	
<b>Saturados (% masa)</b>	70,469
<b>Aromáticos (% masa)</b>	9,507
<b>Resinas (% masa)</b>	13,464
<b>Asfaltenos (% masa)</b>	6,56

Los datos de entrada luego de la agrupar los componentes de la misma naturaleza y la fracción plus siguiendo el procedimiento enunciado en el capítulo 2, se muestran en la figura 4.19. Los valores de densidad reducida que mejores resultados presentaron fueron para líquido 0,3998 y para gas 0,0001. Los resultados presentados en el reporte 'Flash' se muestran en la figura 4.20.

Figura 4.19. Datos de entrada para el pozo USCO-14

AspCalc

Composición

Componente	Gas (Vmol)	STO (Vmol)
CO2	88,732	0
N2	1,0183	0
H2S	0	0
C1	3,5419	0
C2	0,79757	0,0083
C3	1,6762	0,1693
C4	1,9866	0,9463
C5	1,0143	2,0973
C6	0,4015	2,9984
Metil-ciclo-C5	0	0
Benceno	0,00678	0,1243
Ciclo-C6	0	0
C7	0	0
Metil-ciclo-C6	0	0
Tolueno	0,01197	0,5561
C8	0	0
Bif-benceno	0	0
Xleno	0	0
Cn+	0,61078	93,160

MW (g/mol) 273,18

Análisis SARA

Realizar gráfico

Falsocomponente (wt)

Saturados 70,469

Aromáticos 9,507

Resinas 13,464

Asfaltenos 6,56

Datos generales

GOR (scf/stb) 515,9

MW Reservoir fluid (g/mol) 145,3

MW STO (g/mol) 260,85

MW Rashed gas (g/mol) 43,84

STO Density (g/cc) 0,856

Aromaticidad 0

Presión 14,7 Psi

Temperatura 288,88 K

Densidad reducida

$\rho$  líquido 0,3998

$\rho$  gas 0,0001

Editar

Cancelar

OK

Figura 4.20. Resultados para el pozo USCO-14

Resultados

AspCalc

Caracterización

Componente	MW (g/mol)	% mol
CO2	28,04	47,046
N2	44,01	0,540
H2S	34,08	0,000
C1	16,04	1,878
C2	30,07	0,427
C3	44,10	1,074
Heavy Gas	96,93	2,139
Saturados	255,93	35,647
Arom + Resinas	274,42	11,154
Asfaltenos	1700	0,502

Parametros PC-SAFT

m	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)
2,07	2,785	169,21
1,206	3,313	90,96
1,6517	3,0737	227,34
1	3,704	150,03
1,607	3,52	191,42
2,002	3,618	208,11
3,336	3,772	239,52
7,422	3,943	254,60
6,871	4,00	285,13
32,998	4,203	353,50

Factor de compresibilidad

	Gas	Líquido
Zhs	0,0003930	5,915
Zdisp	-0,0110238	-5,668
Zhc	0,0001147	5,538
Z	0,989	0,869

$Z = 1 + Z_{dips} + Z_{hc}$

Presión de burbuja

1.571,54 psi

Densidad

0,7544 g/cc

Parametro de solubilidad (MPa<sup>0.5</sup>)

Mezcla: 15,99    Asfaltenos: 18,31

Según lo mostrado en el reporte, se observa una correcta predicción de la herramienta AspCalc, teniendo en cuenta que la presión de burbuja reportada en las pruebas de laboratorio para el pozo USCO-14 fue 1577 psia y el valor mostrado por la herramienta fue de 1571,54 psi. El valor de densidad muestra un valor de 0,7544 g/cm<sup>3</sup>, que comparado con la densidad del petróleo muerto de 0,895 g/cm<sup>3</sup> es un valor acertado, puesto que es de esperar que cuando se tiene gas en solución la densidad sea menor. De igual manera los valores del parámetro de solubilidad se encuentran dentro de los valores aceptables para crudo y para asfaltenos.

## CONCLUSIONES

- Se investigó el estado del arte de la ecuación de estado PC – SAFT, encontrando avances significativos a lo largo de poco más de una década de investigación de su exactitud al modelar sistemas que contienen compuestos de alto peso molecular como polímeros y que ha sido implantada con gran éxito al modelar con gran precisión sistemas de petróleo. Esta ecuación ha sido objeto de modificaciones en pro de disminuir el número de cálculos que deben ser hechos, puesto que para ser competitiva en términos de simulación debe ser más eficiente.
- Pudo evidenciarse la gran precisión que tiene la ecuación de estado PC – SAFT para predecir el comportamiento de fase de muestras de crudo, además se da crédito al procedimiento propuesto por Panunganti et al. de tomar los componentes de la fase gaseosa de manera individual debido a su gran influencia en el comportamiento de fase de mezclas de hidrocarburos.
- Se logró describir el comportamiento de la curva de puntos de burbuja para una muestra de crudo de oriente medio mediante el cálculo de la densidad de saturación con la ecuación de estado PC – SAFT obteniendo resultados de densidad, presión de burbuja y parámetro de solubilidad satisfactorios con los valores reportados en la literatura.
- Fue desarrollada la herramienta AspCalc en la versión Express del paquete Visual Studio, herramienta capaz de realizar la caracterización a una muestra de crudo con la entrada de datos como composición, análisis SARA, GOR, entre otros. Los resultados obtenidos mediante esta herramienta están acorde con trabajos presentados anteriormente por autores que se han destacado en sus investigaciones de la ecuación de estado PC – SAFT. Las predicciones de punto de burbuja son válidas para valores de temperatura menos a la temperatura que coincide con el punto cricondenbarico.
- Fue posible notar la influencia de la densidad reducida en los resultados obtenidos luego de realizar los cálculos, por ello este valor de densidad reducida es dejado a consideración del usuario que es quien tiene el criterio para juzgar los valores obtenidos.
- Se describió el comportamiento de la curva de puntos de burbuja del sistema en varios escenarios de inyección de CO<sub>2</sub> obteniendo resultados acorde a los obtenidos mediante el software VLXE por Panuganti et al.
- Con la validación realizada fue posible comparar los datos obtenidos por medio de la herramienta con datos presentados en la literatura y en análisis PVT de un campo colombiano, mostrando porcentajes de error relativamente bajos.

## RECOMENDACIONES

Es recomendable para futuros trabajos hacer una investigación detallada de la mejor forma de obtener el valor de densidad reducida, puesto que este valor tiene gran influencia en los resultados obtenidos. Del mismo modo se recomienda indagar en nuevas investigaciones metodologías para el cálculo de la presión de precipitación *onset* (AOP).

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Akbarzadeh, A.; Hammami, A.; Kharrat, A.; Zhang, D. “Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial”. Oilfield Review. Houston, Texas. 2007. P 25.

[2] Ramírez Ledesma, N. A. “Efecto del diámetro del estrangulador sobre la depositación de asfaltenos en líneas superficiales. caso de aplicación”. Tesis. Universidad Autónoma de México. México D.F. 2009. P 3.

[3] García, R. “Estudio cinético de la agregación de asfaltenos de crudos de petróleo”. Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2010. P 16.

[4] Delgado, J. G. “Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación”. Universidad de Los Andes. Mérida. 2006. P 3 - 4.

[5] Ramírez Ledesma, N. A. “Efecto del diámetro del estrangulador sobre la depositación de asfaltenos en líneas superficiales. Caso de aplicación”. Tesis. Universidad Autónoma de México. México D.F. 2009. P 4.

[6] Chirita, M. A. “Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo”. Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 14.

[7] Delgado, J. G. “Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación”. Universidad de Los Andes. Mérida. 2006. P 5.

[8] Delgado, J. G. “Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación”. Universidad de Los Andes. Mérida. 2006. P 3 - 4.

[9] Ballard Andrews, A.; Mullins, O. C.; Pomerantz, A. E. “La ciencia de los asfaltenos revela secretos de los yacimientos” Oilfield Review. Massachusetts. 2013. P 16.

[10] Ramírez Ledesma, N. A. “Efecto del diámetro del estrangulador sobre la depositación de asfaltenos en líneas superficiales. Caso de aplicación”. Tesis. Universidad Autónoma de México. México D.F. 2009. P 6.

[11] Ballard Andrews, A.; Mullins, O. C.; Pomerantz, A. E. “La ciencia de los asfaltenos revela secretos de los yacimientos” Oilfield Review. Massachusetts. 2013.



[12] Ballard Andrews, A.; Mullins, O. C.; Pomerantz, A. E. "La ciencia de los asfaltenos revela secretos de los yacimientos" Oilfield Review. Massachusetts. 2013. P 19.

[13] Gonzalez, D. L. "Modelling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2008. P 10.

[14] Chirita, M. A. "Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo". Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 15.

[15] Chirita, M. A. "Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo". Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 16.

[16] Chirita, M. A. "Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo". Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 17.

[17] Chirita, M. A. "Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo". Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 18.

[18] Aranda S., V. "Representación de las propiedades volumétricas y de equilibrio de mezclas conteniendo CO<sub>2</sub> + alcoholes mediante ecuaciones de estado". Tesis. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2006. P 27.

[19] Aranda S., V. "Representación de las propiedades volumétricas y de equilibrio de mezclas conteniendo CO<sub>2</sub> + alcoholes mediante ecuaciones de estado". Tesis. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2006. P 28.

[20] Akbarzadeh, A.; Hammami, A.; Kharrat, A.; Zhang, D. "Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial". Oilfield Review. Houston, Texas. 2007. P 25.

[21] Chirita, M. A. "Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo". Tesis. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid. 2011. P 12.

[22] Akbarzadeh, A.; Hammami, A.; Kharrat, A.; Zhang, D. "Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial". Oilfield Review. Houston, Texas. 2007. P 26.

[23] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER, Fuel 93 (2012) 658–669.

[24] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 2.

[25] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 6.

[26] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 3.

[27] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 3.

[28] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 4.

[29] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 5.

[30] Panuganti S. R., Vargas F. M., González D. L., Kurup A. S., Chapman W. G. "PC-SAFT characterization of crude oils and modelling of asphaltene phase behavior" ELSEVIER. 2012. P 6.

[31] Gross J., Sadowski G. "Perturbed – Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules" Eng. Chem. 2001. P 1 – 17.

[32] Gonzalez, D. L. "Modelling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2008. P 85.

[32] Gonzalez, D. L. "Modelling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2008. P 17.

[33] Gonzalez, D. L. "Modelling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2008. P 17.

[34] Gonzalez, D. L. "Modelling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2008. P 14.

[35] Ting P. D., "Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2003. P 15.

[36] Vargas F. M., González D. L., Creek J. L., Wang J., Buckley J., Hirasaki G. J., Chapman W. G., "Development of a general method for modeling asphaltene stability" Energy & Fuels. 2009. P 2.

[37] Vargas F. M., González D. L., Creek J. L., Wang J., Buckley J., Hirasaki G. J., Chapman W. G., "Development of a general method for modeling asphaltene stability" Energy & Fuels. 2009. P 3.

[38] Ahmed T. "Equations of state and PVT analysis" Gulf publishing company. Houston, USA. 2007. P 402.

[39] Ting P. D., "Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2003. P 10.

[40] Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M., "SAFT: Equation of state solution model for associating fluids" ELSEVIER. 1989.

[41] Ting P. D., "Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures". Ph.D thesis. Rice University. Houston, USA. 2003. P 31.

[42] Guerrieri Y., "Modelagem Simulação do equilíbrio de fases em plantas de polietileno utilizando a equação de estado PC-SAFT". Universidade estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química. 2007. P 100.