



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Cálculo de la presión de burbuja  
a partir de una descripción  
composicional con fracciones  
SARA y el modelo PC-SAFT**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Petrolero**

**P R E S E N T A**

David Becerra Reyes

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Teodoro Iván Guerrero Sarabia



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2026



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y  
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL  
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado CALCULO DE LA PRESION DE BURBUJA A PARTIR DE UNA DESCRIPCION COMPOSICIONAL CON FRACCIONES SARA Y EL MODELO PC-SAFT que presenté para obtener el título de INGENIERO PETROLERO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

David B.R.

---

DAVID BECERRA REYES  
Número de cuenta: 317254183

# Agradecimientos

"Dedico este trabajo a quienes me brindaron su apoyo. Siguiendo las palabras de Hudson Hornet, sé que sin su ayuda este título no sería más que una copa vacía."

A mi madre Esperanza Reyes Martínez por haberme apoyado sin poner en duda mis decisiones. A mi familia que me tuvieron paciencia y me dieron apoyo. A Zanya por escucharme y estar durante toda esta travesía.

Agradezco profundamente al Dr. Teodoro Iván Guerrero Sarabia, quien a lo largo de este trabajo se convirtió en un gran amigo. Le doy las gracias por ser un ejemplo de superación y, sobre todo, por su guía constante para desatorarme en los momentos más difíciles del camino.

A mis amigos Adri, David, Haydee, Lili, Mike, Thelma y Volantin, con quienes compartí estos años de evolución, apoyo y crecimiento constante.

Un agradecimiento especial al Grupo de Investigación en Ingeniería Multifásica y Aseguramiento de Flujo (GIIMAF) de la Facultad de Ingeniería por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.



# Resumen

En general, el petróleo es una mezcla de decenas de compuestos hidrocarburos con un comportamiento de fases que puede ser bastante complejo. Así, dependiendo de su composición, la presión y la temperatura, no sólo puede presentarse como un sistema multifásico de líquido y vapor en equilibrio, sino también puede formar una fase sólida, como es el caso con los hidratos, las ceras y los asfaltenos.

La presencia de una fase sólida en yacimientos, pozos o instalaciones superficiales resulta indeseable ya que puede derivar en la formación de depósitos que obstruyen parcial o totalmente el paso de fluidos. Por lo tanto, es importante caracterizar y predecir el comportamiento de fases de los fluidos de yacimiento para establecer medidas oportunas de prevención y/o remediación para esta problemática.

En este contexto, el análisis SARA es una prueba experimental en que se separan y cuantifican las fracciones disueltas en el petróleo crudo que resultan relevantes para evaluar el riesgo de precipitación de sólidos. Estas fracciones SARA corresponden a: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Cabe destacar que diversos autores han señalado la conveniencia de considerarlas en la descripción composicional del aceite.

Por otra parte, existen diversos modelos teóricos para determinar el comportamiento termodinámico del petróleo y su gas asociado. Al respecto, se ha reportado en años recientes que el modelo PC-SAFT ha permitido reproducir con buena aproximación el comportamiento de fases de los aceites con presencia de asfaltenos.

De esta manera, el objetivo de esta tesis es “desarrollar un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja en aceites que presentan asfaltenos, a partir de una descripción composicional con fracciones SARA y el modelo PC-SAFT”.

En el documento, se aborda el comportamiento de fases de los fluidos petroleros, y se discute la problemática que representa la formación de una fase sólida. Se desarrolla el tema de los asfaltenos y se describe en qué consiste un análisis SARA. Por otra parte, se presenta una metodología para describir la composición del aceite considerando las fracciones SARA. Posteriormente, se desarrolla el modelo PC-SAFT, y se presenta el flujo de trabajo objeto de esta investigación, incluyendo ejemplos de cálculo en todos los pasos que lo conforman. Finalmente, se realiza un estudio paramétrico con variables selectas del modelo.

# Prefacio

Los asfaltenos son una fracción pesada presente en solución en diferentes proporciones en el petróleo. Su estudio es de gran relevancia en el ámbito del aseguramiento de flujo en la industria petrolera, ya que pueden precipitarse y formar depósitos en diferentes puntos del sistema integral de producción. Estos depósitos pueden obstruir el flujo de fluidos de manera parcial o total, ocasionando pérdidas económicas significativas, tanto por aspectos operativos y de remediación como por producción diferida.

De esta manera, la caracterización experimental y el modelado matemático del comportamiento termodinámico de los fluidos de yacimiento resultan fundamentales para identificar las condiciones de presión y temperatura en que los asfaltenos se precipitan. Con respecto al rubro experimental, además de los análisis composicionales convencionales mediante cromatografía y destilación fraccionada, existe un estudio específico para cuantificar las fracciones SARA (por el acrónimo de Saturados, Asfaltenos, Resinas y Aromáticos) presentes en una muestra de petróleo crudo; ahora bien, existen criterios ingenieriles basados en los resultados del estudio SARA para evaluar el riesgo de precipitación de asfaltenos.

En cuanto a los métodos de predicción del comportamiento termodinámico de los fluidos de yacimiento, estos pueden diferenciarse en correlaciones empíricas y modelos teóricos. Con relación al enfoque empírico, es claro que la aplicación de correlaciones se restringe al rango de datos utilizados en su desarrollo. En contraparte, los modelos teóricos tienen una aplicación más general debido a que están basados en aspectos fisicoquímicos, permitiendo explorar las condiciones de presión y temperatura en que el fluido se encuentra en fase líquida, gaseosa, sólida o como un sistema multifásico; asimismo, permiten analizar el efecto de los cambios composicionales en el fluido original sobre la estabilidad de los asfaltenos, como ocurre con la inyección de fluidos al yacimiento en algunos procesos de recuperación secundaria y mejorada.

Continuando con los modelos composicionales, cabe destacar que en la industria petrolera tradicionalmente se utilizan ecuaciones de estado cúbicas para predecir el comportamiento de fases, así como la composición y propiedades de éstas en función de la presión y la temperatura. Sin embargo, en otras industrias existen modelos teóricos con enfoques distintos; en este contexto, la ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory, por sus siglas en inglés) ha emergido en la industria química como una herramienta teórica efectiva para modelar el comportamiento de fluidos complejos, como es el caso de las sustancias poliméricas.

Si bien la aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT en la industria petrolera aún es limitada, estudios recientes han demostrado su capacidad para modelar el comportamiento de fases de los fluidos de yacimiento con presencia de asfaltenos. De esta manera, surgió el interés en desarrollar el presente trabajo. Ahora bien, considerando la complejidad del equilibrio de fases en ciertos fluidos de yacimiento con presencia de asfaltenos (pudiendo coexistir hasta en tres fases), la investigación está acotada a la predicción de las condiciones de equilibrio líquido-vapor con el modelo PC-SAFT. Por otra parte, siguiendo un enfoque reciente propuesto por algunos autores en la literatura, se considerarán fracciones SARA en la descripción composicional del fluido. De esta manera, los objetivos de la tesis se refieren a continuación.

## **Objetivo general**

- Desarrollar un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja en aceites que presentan asfaltenos, a partir de una descripción composicional con fracciones SARA y el modelo PC-SAFT.

## **Objetivos específicos**

- Realizar una revisión de la literatura con relación al tema de los asfaltenos presentes en los fluidos petroleros, sus características, la problemática que representa su precipitación y depósito, los modelos de predicción existentes, y los métodos de prevención y remediación más comunes.

- Describir y ejemplificar una metodología propuesta recientemente en la literatura para reagrupar los componentes de un fluido de yacimiento con base en fracciones SARA.
- Documentar a detalle la ecuación de estado PC-SAFT, y ejemplificar su uso para calcular las fugacidades por componente en cálculos de equilibrio.
- Desarrollar un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja mediante cálculos de equilibrio líquido-vapor, utilizando una descripción composicional basada en fracciones SARA y el modelo PC-SAFT.
- Ejemplificar la aplicación del flujo de trabajo desarrollado y verificar los resultados obtenidos.
- Realizar estudios paramétricos con variables selectas del modelo PC-SAFT, para determinar sus efectos sobre el cálculo de la presión de burbuja.

## **Contenido de la tesis**

El capítulo 1 comienza con una discusión acerca del comportamiento de fases que pueden exhibir los fluidos petroleros, y la problemática que representa la formación de una fase sólida. En este contexto, se aborda una prueba experimental, denominada análisis SARA, que permite identificar y cuantificar las fracciones del petróleo que pueden precipitarse. Para finalizar el capítulo, se mencionan algunas correlaciones y modelos teóricos para predecir su comportamiento de fases.

El tema de los asfaltenos asociados al petróleo se presenta en extenso en el capítulo 2. Se mencionan algunas de sus principales características a nivel molecular. Se describen las etapas, mecanismos y factores que afectan el proceso de precipitación. Se mencionan diversas estrategias para prevenir y remediar la formación de depósitos de asfaltenos. Por otra parte, se presenta un panorama general de métodos para predecir las condiciones en que se precipitan.

En el capítulo 3, se presenta una metodología que considera fracciones SARA en la descripción composicional de un fluido de yacimiento, y que constituye una etapa del flujo de trabajo objeto de esta investigación. Al respecto, se describen y ejemplifican los cálculos involucrados en cada paso de esta metodología.

Los antecedentes y la descripción del modelo PC-SAFT se presentan en el capítulo 4. Se indican valores reportados para sus parámetros característicos para algunas sustancias puras comunes, así como correlaciones para calcularlos en el caso de las fracciones SARA. Como última sección del capítulo, se incluye un ejemplo de aplicación para el cálculo de las fugacidades requeridas posteriormente en cálculos de equilibrio.

En el capítulo 5, se presenta el flujo de trabajo producto de esta investigación para calcular la presión de burbuja a partir de una descripción composicional basada en fracciones SARA y la ecuación de estado PC-SAFT. Como parte de éste, se discuten y ejemplifican los cálculos de equilibrio involucrados. Posteriormente, se verifican los resultados obtenidos con la aplicación del flujo de trabajo para un caso reportado en la literatura.

Para determinar el efecto de variables selectas del modelo PC-SAFT sobre el cálculo de la presión de burbuja, en el capítulo 6 se presenta un estudio paramétrico. Como variables de sensibilidad, primero se consideran los parámetros PC-SAFT correspondientes a la fracción asfaltenos. Posteriormente, se analizan los efectos de las constantes de equilibrio entre el metano y las fracciones SARA. Asimismo, el factor de aromaticidad del fluido y los pesos moleculares de las fracciones.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

# Contenido

<b>Resumen</b> .....	II
<b>Prefacio</b> .....	IV
<b>Lista de figuras</b> .....	X
<b>Lista de tablas</b> .....	XII
<b>Nomenclatura</b> .....	XIV
<b>Capítulo 1 Antecedentes</b> .....	<b>1</b>
1.1 Problemática por la formación de depósitos sólidos en los sistemas integrales de producción.....	1
1.2 Análisis experimental de fracciones SARA .....	3
1.3 Modelos de predicción del comportamiento de fases.....	5
<b>Capítulo 2 Asfaltenos</b> .....	<b>8</b>
2.1 Composición y estructura molecular .....	8
2.2 Precipitación.....	10
2.3 Medidas de prevención y remediación .....	19
2.4 Modelos de predicción de precipitación de asfaltenos .....	23
<b>Capítulo 3 Descripción composicional con fracciones SARA</b> .....	<b>31</b>
3.1 Metodología de agrupamiento y sistema analizado .....	31
3.2 Cálculos másicos y molares para el gas y el aceite muerto .....	35
3.3 Agrupamiento de isómeros .....	36
3.4 Cálculos másicos para las fracciones SARA.....	37
3.5 Cálculo de la fracción “Heavy Gas” .....	37
3.6 Distribución de componentes de la fase líquida para las fracciones saturados y A +R .....	41
3.7 Distribución del C9+ en las fracciones saturados y A+R.....	43
3.8 Cálculo del número de moles y peso molecular de las fracciones SARA .....	47

3.9 Descripción composicional del fluido de yacimiento con fracciones SARA.....	48
<b>Capítulo 4 PC-SAFT .....</b>	<b>51</b>
4.1 Antecedentes .....	51
4.2 Correlaciones para calcular $m$ , $\sigma$ , $\epsilon$ .....	52
4.3 Ecuación de estado PC-SAFT .....	54
4.4 Estimación de propiedades .....	57
4.5 Ejemplo de aplicación .....	59
<b>Capítulo 5 Flujo de trabajo .....</b>	<b>66</b>
5.1 Flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja.....	66
5.2 Cálculos de estabilidad .....	70
5.3 Cálculo de la presión de burbuja.....	76
<b>Capítulo 6 Estudios paramétricos .....</b>	<b>79</b>
6.1 Caso base .....	79
6.2 Efecto de $m$ , $\sigma$ y $\epsilon$ de la fracción asfaltenos .....	80
6.3 Efecto de los coeficientes de interacción binaria.....	83
6.4 Efecto del factor de aromaticidad .....	87
6.5 Efecto del peso molecular de los saturados y los asfaltenos .....	88
<b>Conclusiones.....</b>	<b>92</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>93</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>95</b>

# Lista de figuras

<b>Figura 1.1</b> Diagrama de fases genérico para un aceite de yacimiento que exhibe formación de sólidos orgánicos: hidratos de gas, ceras y asfaltenos.....	2
<b>Figura 1.2</b> Vista de la sección transversal de una tubería con depósitos de asfaltenos.....	3
<b>Figura 1.3</b> Ejemplo de la apariencia de las fracciones SARA obtenidas de un petróleo crudo .....	5
<b>Figura 1.4</b> Diagrama de fases para un fluido con precipitación de asfaltenos.....	7
<b>Figura 2.1</b> Estructura tipo isla o continental asfalteno .....	9
<b>Figura 2.2</b> Estructura tipo archipiélago asfalteno .....	9
<b>Figura 2.3</b> Estructura molecular del asfalteno .....	10
<b>Figura 2.4</b> Ciclo de vida de asfaltenos.....	11
<b>Figura 2.5</b> Redisolución de agregados de asfaltenos en el crudo .....	12
<b>Figura 2.6</b> Diagrama de mecanismos de precipitación de asfaltenos .....	12
<b>Figura 2.7</b> Factores que afectan la precipitación.....	14
<b>Figura 2.8</b> Efecto de la presión en la solubilidad de los asfaltenos en el aceite .....	15
<b>Figura 2.9</b> Efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos en un crudo pesado a T= 90°C.....	15
<b>Figura 2.10</b> Efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos en un crudo ligero, a T= 90°C.....	16
<b>Figura 2.11</b> Efecto de la temperatura en la precipitación de los asfaltenos en una muestra de aceite.....	16
<b>Figura 2.12</b> Efecto de nitrógeno, metano y dióxido de carbono en la precipitación de asfaltenos.....	17
<b>Figura 2.13</b> Diagrama de Boer .....	18
<b>Figura 2.14</b> Métodos de prevención para la precipitación/depósito de asfaltenos .....	20
<b>Figura 2.15</b> Métodos de remediación para los depósitos de asfaltenos .....	21

<b>Figura 2.16</b> Diablo .....	22
<b>Figura 2.17</b> Modelos de precipitación de asfaltenos .....	24
<b>Figura 4.1</b> Parámetros PC-SAFT .....	52
<b>Figura 5.1</b> Flujo de trabajo para determinar la presión de burbuja a partir de una descripción composicional basada en fracciones SARA y la ecuación de estado PC-SAFT .....	67
<b>Figura 5.2</b> Ejemplo de hoja de Excel con cálculos automatizados para calcular la presión de burbuja con la ecuación de estado PC-SAFT y una descripción composicional basada en fracciones SARA .....	69
<b>Figura 5.3</b> Ejemplo de código escrito en macros de VBA de Excel para automatizar cálculos involucrados en la ecuación de estado PC-SAFT .....	69
<b>Figura 5.4</b> Comparación de valores de presión de burbuja obtenidos con la aplicación del flujo trabajo (línea roja) y lo reportado por Panuganti et al. ....	78
<b>Figura 6.1</b> Efecto del parámetro $m$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de $P_b$ ...	81
<b>Figura 6.2</b> Efecto del parámetro $\sigma$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de $P_b$ ....	82
<b>Figura 6.3</b> Efecto del parámetro $\epsilon$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de $P_b$ .....	83
<b>Figura 6.4</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/\text{Sat.}$ en el cálculo de $P_b$ .....	84
<b>Figura 6.5</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/A+R$ en el cálculo de $P_b$ ...	85
<b>Figura 6.6</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/\text{Asf.}$ en el cálculo de $P_b$ ....	86
<b>Figura 6.7</b> Efecto del factor de aromaticidad en el cálculo de $P_b$ .....	88
<b>Figura 6.8</b> Efecto del peso molecular de la fracción de saturados en el cálculo de $P_b$ ....	89
.....	89
<b>Figura 6.9</b> Efecto del peso molecular de la fracción de asfaltenos en el cálculo de $P_b$ ...	89
.....	89

# Lista de tablas

<b>Tabla 3.1</b> Análisis SARA para el fluido A .....	32
<b>Tabla 3.2</b> Análisis composicional del gas y aceite muerto del fluido A .....	33-34
<b>Tabla 3.3</b> Ejemplo del agrupamiento de isómeros .....	36
<b>Tabla 3.4</b> Masas calculadas para cada fracción SARA .....	37
<b>Tabla 3.5</b> Componentes considerados en la descripción de la fase gas .....	38
<b>Tabla 3.6</b> Cálculo de la masa por componente en la fase gas .....	38
<b>Tabla 3.7</b> Cálculo de la masa del pseudocomponente “Heavy Gas” .....	39
<b>Tabla 3.8</b> Cálculo del número de moles por componente en la fase gas.....	40
<b>Tabla 3.9</b> Cálculo del número de moles totales del pseudocomponente “Heavy Gas” .	41
<b>Tabla 3.10</b> Cálculo del peso molecular del pseudocomponente “Heavy Gas” .....	41
<b>Tabla 3.11</b> Composición fase líquida .....	42
<b>Tabla 3.12</b> Distribución de componentes en la fase líquida para las fracciones saturados y A+R. ....	43
<b>Tabla 3.13</b> Componentes fracción saturados .....	44
<b>Tabla 3.14</b> Cálculos másicos por componente en la fracción saturados .....	45
<b>Tabla 3.15</b> Cálculo de masa componente C9+ .....	45
<b>Tabla 3.16</b> Cálculo del número de moles por componente en la fracción saturados....	46
<b>Tabla 3.17</b> Cálculo del número de moles del componente C9+ de la fracción Saturados .....	47
<b>Tabla 3.18</b> Componentes agrupados.....	49
<b>Tabla 3.19</b> Cálculo del porcentaje másico global.....	49
<b>Tabla 3.20</b> Descripción composicional final para el fluido de yacimiento considerando fracciones SARA. ....	50
<b>Tabla 4.1</b> Parámetros PC-SAFT componentes puros.....	53

<b>Tabla 4.2</b>	Parámetros $a_n$ en el cálculo de la contribución por dispersión.....	57
<b>Tabla 4.3</b>	Parámetros $b_n$ en el cálculo de la contribución por dispersión.....	57
<b>Tabla 4.4</b>	Fluido con descripción composicional basada en fracciones SARA.....	59
<b>Tabla 4.5</b>	Parámetros de entrada en el ejemplo para el cálculo de fugacidades.....	59
<b>Tabla 4.6</b>	Coefficientes de interacción binaria para el fluido analizado .....	60
<b>Tabla 4.7</b>	Parámetros $m$ , $\sigma$ y $\epsilon$ para componentes puros, "Heavy Gas" y saturados....	60
<b>Tabla 4.8</b>	Parámetros $m$ , $\sigma$ y $\epsilon$ para las fracciones A+R y asfaltenos.....	61
<b>Tabla 4.9</b>	Cálculo de $d_i$ .....	61
<b>Tabla 4.10</b>	Cálculo de parámetros $\zeta_n$ .....	62
<b>Tabla 4.11</b>	Cálculo de la función de distribución radial, $g_{ij}^{hs}$ .....	63
<b>Tabla 4.12</b>	Resultados numéricos para $f'(x) = \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}$ .....	64
<b>Tabla 4.13</b>	Coefficientes de fugacidad por componente .....	65
<b>Tabla 4.14</b>	Fugacidad por componente .....	65
<b>Tabla 5.1</b>	Valores iniciales para las constantes de equilibrio.....	68
<b>Tabla 5.2</b>	Composición de la fase ficticia para el vapor .....	70
<b>Tabla 5.3</b>	Composición normalizada de la fase ficticia .....	71
<b>Tabla 5.4</b>	Cálculo de fugacidades para el líquido y la fase vapor ficticia .....	72
<b>Tabla 5.5</b>	Cálculo de $R_i$ por componente.....	72
<b>Tabla 5.6</b>	Cálculo de $(R_i - 1)^2$ por componente .....	73
<b>Tabla 5.7</b>	Constantes de equilibrio actualizadas.....	74
<b>Tabla 5.8</b>	Cálculo de $\ln K_i$ por componente.....	74
<b>Tabla 5.9</b>	Criterios de estabilidad de fases de acuerdo con el análisis de Michalsen. 75	
<b>Tabla 5.10</b>	Resultados del análisis de estabilidad de fase para dos condiciones.....	77
<b>Tabla 5.11</b>	Comparación de valores calculados y reportados para la presión de burbuja a distintas temperaturas .....	77

<b>Tabla 6.1</b> Valores iniciales de los parámetros de sensibilidad.....	79
<b>Tabla 6.2</b> Efecto del parámetro $m$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb .....	80
<b>Tabla 6.3</b> Efecto del parámetro $\sigma$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.....	81
<b>Tabla 6.4</b> Efecto del parámetro $\varepsilon$ de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb .....	82
<b>Tabla 6.5</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/\text{Sat.}$ en el cálculo de Pb.....	84
<b>Tabla 6.6</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/A+R$ en el cálculo de Pb.....	85
<b>Tabla 6.7</b> Efecto del coeficiente de interacción binaria $C_1/\text{Asf.}$ en el cálculo de Pb.....	86
<b>Tabla 6.8</b> Efecto del factor de aromaticidad en el cálculo de Pb .....	87
<b>Tabla 6.9</b> Efecto del peso molecular de la fracción de saturados en el cálculo de Pb..	89
<b>Tabla 6.10</b> Efecto del peso molecular de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb ... .....	90

## Nomenclatura

$a_{01}, a_{02}, a_{03}$  = constantes de la ecuación PC-SAFT

$b_{01}, b_{02}, b_{03}$  = constantes de la ecuación PC-SAFT

$d_i$  = diámetro del segmento dependiente de la temperatura [Å]

$g$  = función de distribución radial

$k$  = constante de Boltzmann [J/K], coeficiente de interacción binaria

$m$  = Masa [lb], número de segmentos por cadena en la ecuación PC-SAFT

$n$  = Número de moles

$P$  = presión [Pa]

PM = Peso molecular [g/mol], [lb/mol]

R = constante universal de los gases [J/mol K]

RGA = Relación gas aceite [ft<sup>3</sup>/bl]

T = temperatura [°R]

v = volumen molar [ft<sup>3</sup>/lbmol]

x = fracción molar

Z = factor de compresibilidad

### **Letras griegas**

$\gamma$  = Densidad relativa

$\epsilon/k$  = energía de dispersión [J]

$\zeta_n$  = parámetro en la ecuación PC-SAFT (n = 0, ..., 3)

$\eta$  = fracción empacante

$\rho$  = Densidad [lb/ft<sup>3</sup>]

$\sigma$  = diámetro del segmento [Å]

$\phi$  = Coeficiente de fugacidad

### **Subíndices**

A+R = aromáticos + resinas

asf = asfaltenos

ce = condiciones estándar

disp = contribución debida a la atracción dispersiva

fr = fracción SARA

g = gas

hc = contribución residual de cadena dura

HG = heavy gas

hs = contribución residual de esfera dura

i = componente i-ésimo

id = ideal

om = aceite muerto

res = residual

sat =saturados

# Capítulo 1

## Antecedentes

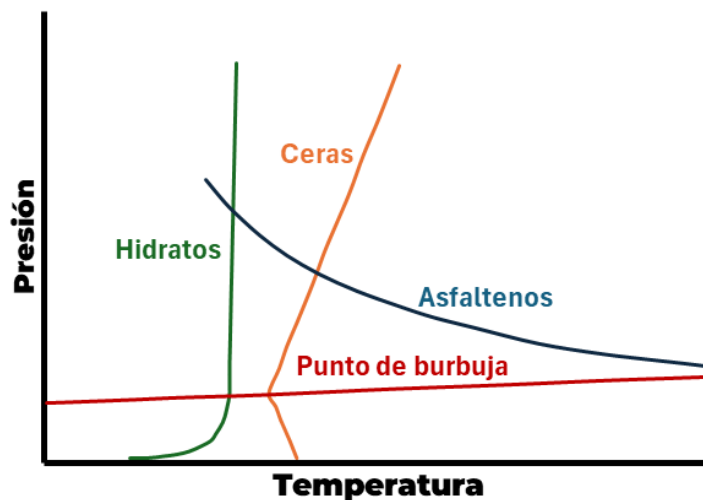
En este capítulo se discute el comportamiento de fases que pueden presentar los fluidos de los yacimientos petroleros, y la problemática que representa la formación de una fase sólida en el sistema integral de producción. Posteriormente, se describe una prueba experimental que permite identificar y cuantificar las fracciones del petróleo que pueden precipitarse. Finalmente, se abordan brevemente los enfoques empíricos y teóricos para predecir su comportamiento de fases.

### 1.1 Problemática por la formación de depósitos sólidos en los sistemas integrales de producción

El petróleo y gas natural de los yacimientos son mezclas constituidas por una gran variedad de compuestos hidrocarburos y algunos otros inorgánicos, como nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Dependiendo de su composición, su comportamiento de fases puede resultar bastante complejo; así, además de presentarse como líquido y/o gas, pueden formar fases sólidas de naturaleza orgánica: hidratos de gas, ceras y asfaltenos.

Para ilustrar cualitativamente lo anterior, en la **Figura 1.1** se presenta un diagrama de fases genérico para una muestra de petróleo de un yacimiento (Ratulowski, 2004). Primeramente, la curva de puntos de burbuja (en rojo) delimita las condiciones de presión y temperatura en que el fluido se presenta como aceite bajosaturado (por encima de la curva) o como un sistema de aceite y gas asociado en equilibrio (por debajo de la curva). Por otra parte, la curva de formación de hidratos se indica en color verde; en el caso de

las ceras, la curva de transición se muestra en naranja; finalmente, la curva en azul corresponde a la precipitación de asfaltenos. En estos tres últimos casos, a la izquierda de las curvas respectivas pueden generarse sistemas multifásicos con una o más fases sólidas en equilibrio con el aceite y/o gas asociado.



**Figura 1.1** Diagrama de fases genérico para un aceite de yacimiento que exhibe formación de sólidos orgánicos: hidratos de gas, ceras y asfaltenos (modificado de Ratulowski, 2004).

Con relación a la **Figura 1.1**, cabe destacar que no todos los fluidos de yacimiento llegan a formar todas las fases sólidas referidas; sin embargo, ejemplifica lo complejo que puede llegar a ser el comportamiento termodinámico de un fluido de yacimiento. Ahora bien, la principal problemática con la presencia de partículas sólidas es que pueden depositarse en diferentes puntos del sistema integral de producción, sea en el yacimiento, el pozo o en las instalaciones superficiales. Esto resulta indeseable ya que ocasiona reducciones en la producción de petróleo y gas debido a las propias obstrucciones o por la necesidad de cerrar pozos y/o ductos para removerlas. Siendo un tema de interés en este trabajo, en la **Figura 1.2** se muestra la sección transversal de una tubería en que se han formado depósitos de asfaltenos.



**Figura 1.2** Vista de la sección transversal de una tubería con depósitos de asfaltenos (Goual, 2012).

Con base en lo expuesto en los párrafos previos, es claro que la caracterización experimental y el modelado matemático del comportamiento termodinámico de los fluidos de yacimiento resultan fundamentales para identificar las condiciones de operación que pueden derivar en la formación de una fase sólida, como se describe más adelante.

## 1.2 Análisis experimental de fracciones SARA

Para determinar y cuantificar los componentes más comunes de los fluidos de los yacimientos petroleros, además de las técnicas convencionales de cromatografía de gases y destilación fraccionada, suele realizarse el análisis SARA (Stratiev, 2019). En esta prueba se diferencian y caracterizan las cuatro fracciones del petróleo crudo que se mencionan a continuación, y que son de interés para evaluar el riesgo de precipitación de sólidos (Alimohammadi et al., 2019):

- **Saturados**: hidrocarburos no polares, entre los cuales se encuentran los alcanos normales, los alcanos ramificados (iso-alcanos) y los cicloalcanos (naftenos). Estos pueden generar depósitos sólidos durante el proceso de producción o refinación de hidrocarburos, refiriéndoseles comúnmente como ceras. Una revisión con relación al tema de la precipitación de las ceras puede consultarse en Méndez (2024).
- **Aromáticos**: hidrocarburos que consisten en cicloalcanos, cadenas alquílicas y cadenas aromáticas. Son considerados buenos solventes para las ceras parafínicas.

- **Resinas:** están constituidas por heteroátomos y grupos parafínicos. Esta fracción es soluble en pentano y heptano e insoluble en propano.
- **Asfaltenos:** constituyen la fracción más pesada y polar del crudo, son solubles en aromáticos, pero insolubles en n-alcanos de bajo número de carbonos. En el capítulo 2 se aborda en extenso el tema de los asfaltenos.

La separación de las fracciones SARA se realiza experimentalmente en función de su solubilidad en diferentes solventes. Los estándares internacionales para su realización son los siguientes:

**ASTM D6560-22.** El objetivo de este procedimiento es la separación de la fracción de asfaltenos, y constituye la primera etapa del análisis. Los pasos generales del experimento son:

1. Se disuelve la muestra de petróleo crudo con n-pentano o n-heptano, promoviendo con ello la precipitación de los asfaltenos.
2. La muestra se deja en reposo.
3. Posteriormente, los asfaltenos precipitados se separan a través de filtración; luego se lavan con más precipitantes para eliminar cualquier contaminante.
4. Por último, los asfaltenos se pesan para cuantificar su fracción; a la muestra que queda sin asfaltenos se le denomina maltenos.

**ASTM D2007-19.** Una vez que se han separado los asfaltenos, el objetivo de este procedimiento es separar las tres fracciones restantes. El procedimiento general es el siguiente:

1. La muestra de maltenos se carga en la parte superior de una columna de gel de sílice o alúmina.
2. Se procede a ingresar un disolvente de baja polaridad, como el n-hexano, el cual remueve los componentes saturados pasando por la columna, y estos son recolectados.
3. Después se cambia de disolvente por uno más polar, como el tolueno o benceno, el cual arrastra a los componentes aromáticos.

4. Posteriormente, se ingresa un disolvente de mayor polaridad como el metanol, el cual remueve a las resinas.
5. Por último, cada fracción recuperada se separa de su disolvente y se cuantifica de acuerdo con el estándar **ASTM D2007-19**.

En la **Figura 1.3** se ejemplifica la apariencia de las fracciones SARA de un petróleo crudo, luego del proceso de separación.



**Figura 1.3** Ejemplo de la apariencia de las fracciones SARA obtenidas de un petróleo crudo (Park, 2022).

### 1.3 Modelos de predicción del comportamiento de fases

Los métodos de predicción del comportamiento de fases de los fluidos de yacimiento pueden clasificarse en correlaciones empíricas y modelos teóricos. Entre las correlaciones PVT (presión-volumen-temperatura) más utilizadas en la industria para estimar la presión de burbuja, destacan Standing (1942), Lasater (1958), Vázquez y Beggs (1980), y Glaso (1980). En general, dependen únicamente de las densidades relativas del aceite y de su gas asociado, la relación gas-aceite y la temperatura. Considerando su naturaleza, su aplicación se restringe al rango de datos utilizados en su desarrollo; por lo tanto, es importante evaluarlas y calibrarlas con datos experimentales antes de utilizarlas en cálculos ingenieriles.

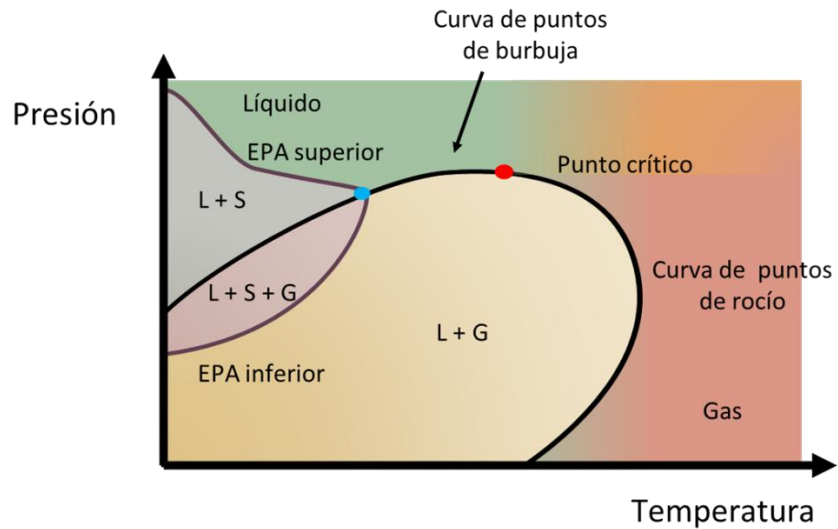
En el caso de la predicción de las curvas de formación de fases sólidas, debido a su complejidad, existen pocas correlaciones. En el caso de los hidratos de metano, pueden mencionarse los trabajos de, Katz (1945), Sloan (2007), y de Bahadori y Vuthaluru (2009), entre otras. Para la curva de precipitación de ceras, pueden mencionarse las correlaciones de Hosseinipour et al. (2019), y Eyitayo et al. (2020). En el caso de los asfaltenos, en la realización de este trabajo no se identificaron correlaciones para predecir su envolvente de precipitación.

A diferencia de las correlaciones empíricas, los modelos teóricos para la predicción del comportamiento de fases de los fluidos de yacimiento tienen una aplicación más general debido a que están basados en principios termodinámicos y consideran su composición. Por lo tanto, además de predecir en qué fase o fases se encuentran en el equilibrio, también permiten determinar la composición de cada una de ellas.

Con respecto al punto anterior, cabe mencionar que en la industria petrolera tradicionalmente se utilizan ecuaciones de estado cúbicas para estudiar el comportamiento termodinámico de los sistemas gas-aceite, siendo las de Soave, Redlich y Kwong (1972) y de Peng y Robinson (1976) las más utilizadas en la práctica. En cuanto a modelos teóricos para predecir la curva de formación de hidratos, en Miguel (2018), se presenta una revisión al respecto. En el caso de los modelos de precipitación de ceras, pueden mencionarse Won (1985), Chung (1992), Pedersen (1995), Lira-Galeana et al. (1996), entre otros; más detalles pueden consultarse en Méndez (2024). Los diferentes enfoques teóricos para modelar la precipitación de los asfaltenos se abordan en extenso en el capítulo 2.

Ahora bien, es conveniente mencionar que en este trabajo se ha optado por modelar el comportamiento de fases con la ecuación de estado PC-SAFT (Gross y Sadowsky 2001), la cual se describe en el capítulo 3. La razón de esto se debe a que solo en años recientes ha comenzado a explorarse su aplicación en el ámbito petrolero y, como se discute en los siguientes capítulos, algunos autores (por ejemplo, Panuganti et al., 2012; Carreón et al., 2021) han reportado resultados exitosos en la predicción de las envolventes superior e inferior de precipitación de asfaltenos (**Figura 1.4**).

Finalmente, también es importante destacar que, por los alcances de la tesis, se considera únicamente la aplicación de la ecuación PC-SAFT para realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor, incorporando el análisis de estabilidad de Michelsen (1982) y una descripción composicional basada en fracciones SARA (Panuganti et al., 2012). En los siguientes capítulos, se abordan estos puntos.



**Figura 1.4** Diagrama de fases para un fluido con precipitación de asfaltenos (modificado de Akzbarzadeh, 2007).

## Capítulo 2

# Asfaltenos

En este capítulo, se abordan aspectos relevantes concernientes a la composición y estructura molecular de los asfaltenos. Se describe su proceso de precipitación, mencionando sus etapas, mecanismos y factores de los que depende. Posteriormente, se indican algunos métodos de prevención y remediación utilizados en la industria para evitar su precipitación/depósito. Finalmente, se presenta una visión general de los diversos métodos teóricos disponibles para predecir la precipitación de los asfaltenos.

### 2.1 Composición y estructura molecular

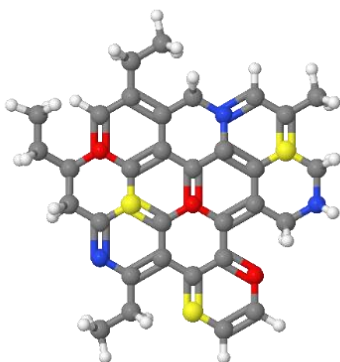
Los asfaltenos son la fracción más pesada y polar del crudo, son solubles en aromáticos como tolueno, xileno o benceno, pero son insolubles en n-alcanos de bajo número de carbonos, como el n-pentano o n-heptano. (Alimohammadi et al., 2019; ASTM D2007).

#### 2.1.1 Composición química

Las moléculas de los asfaltenos están compuestas principalmente por carbono e hidrógeno, pero también presentan heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre, así como hierro, vanadio y níquel en proporciones de ppm. De acuerdo con Alimohammadi et al. (2019), los contenidos de carbono e hidrógeno de los asfaltenos varían en un rango de  $82 \pm 3\%$  y  $8.1 \pm 0.7\%$ , respectivamente. En comparación, los heteroátomos suelen presentarse en los siguientes porcentajes: oxígeno (0.3 a 4.9%), azufre (0.3 a 10.3%) y nitrógeno (0.6 a 3.3%).

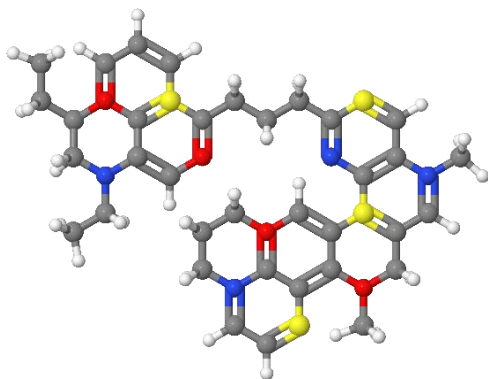
### 2.1.2 Estructura molecular

Existen dos estructuras que son aceptadas para describir la estructura molecular de los asfaltenos: el modelo tipo isla o continental y el tipo archipiélago (Alimohammadi et al., 2019). El modelo tipo isla consiste en un único núcleo compuesto de anillos aromáticos unidos entre sí, en el cual pueden estar anillos saturados y heteroátomos. El núcleo está rodeado por cadenas alquílicas (alcanos). El modelo puede visualizarse en la **Figura 2.1**, donde se indica en color la presencia de heteroátomos para fines ilustrativos.



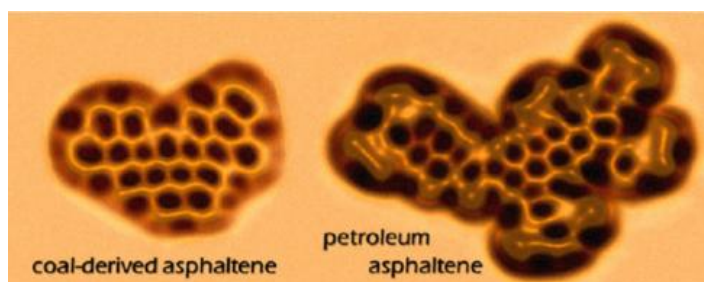
**Figura 2.1** Estructura tipo isla o continental asfalteno (Mohammed 2021).

Por otro lado, el modelo tipo archipiélago no presenta un solo núcleo sino varios núcleos unidos entre sí por cadenas alquílicas. El modelo puede visualizarse en la **Figura 2.2**. (Alimohammadi et al., 2019).



**Figura 2.2** Estructura tipo archipiélago asfalteno (Mohammed 2021).

En 2015, Schuler et al. obtuvieron las primeras imágenes directas de la estructura molecular de los asfaltenos a través de la combinación de AFM (Atomic Force Microscopy) y STM (Scanning Tunelling Microscopy); aplicando está técnica a más de 100 muestras, lograron obtener imágenes como la mostrada en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** Estructura molecular del asfalteno (Alimohammadi et al., 2019).

## 2.2 Precipitación

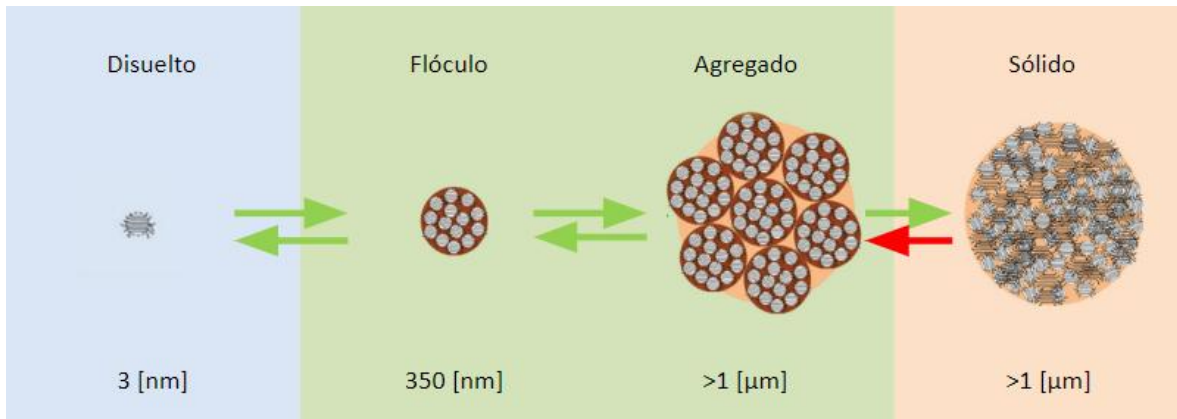
La precipitación de los asfaltenos ocurre cuando las condiciones termodinámicas cambian su solubilidad en el crudo, y constituye un proceso reversible solamente hasta cierto punto. Los mecanismos de precipitación y los factores que la gobiernan se describen en las siguientes secciones.

### 2.2.1 Ciclo de vida de los asfaltenos

El proceso de precipitación de los asfaltenos consta de cuatro etapas, como se muestra en la **Figura 2.4** (Vargas et al., 2014):

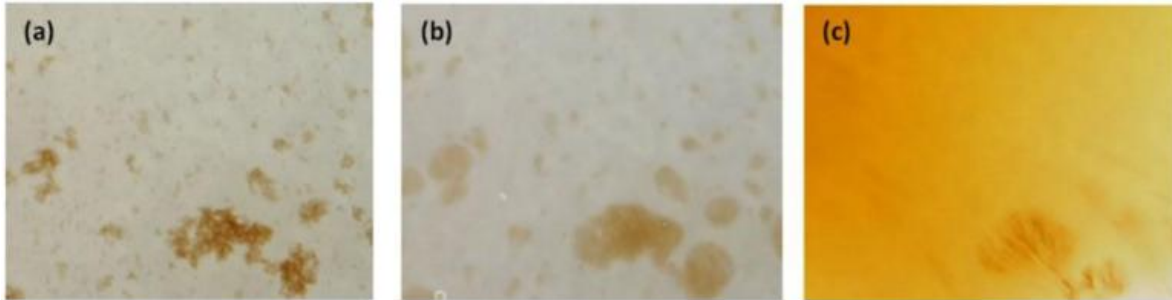
1. Asfalteno disuelto (nanoagregados): en esta etapa, los nanoagregados están compuestos de menos de 10 moléculas de asfalteno, con un tamaño de 3 nm y se encuentran disueltos en el petróleo a condiciones de yacimiento.
2. Fase de floculación (precipita): se forman partículas intermedias (denominadas partículas primarias), con un tamaño de unos pocos cientos de nanómetros.

3. Fase de agregación (agregados): los flóculos antes formados comienzan a unirse, formando cúmulos más grandes; finalmente, la fase precipitada se vuelve más compacta y adquiere una apariencia sólida. Hasta esta etapa, se considera que el proceso es reversible.
4. Fase de envejecimiento o maduración: el asfalteno llega a su última fase, con tamaños de partícula mayores a  $1\mu\text{m}$ , y en la cual ya no hay posibilidad de redisolución.



**Figura 2.4** Ciclo de vida de asfaltenos (modificado de Vargas, 2014).

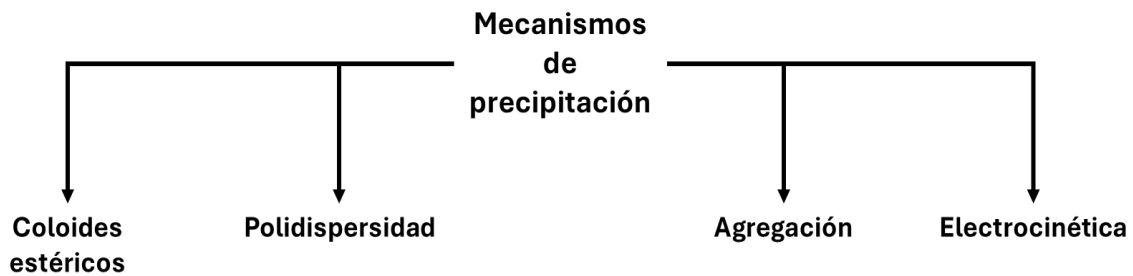
En 2014, Vargas et al. estudiaron experimentalmente la reversibilidad de la precipitación de los asfaltenos; para tal efecto, colocaron una gota de un crudo A en un vidrio y le agregaron una gota de iso-octano. Mediante un microscopio óptico (100x de aumento), identificaron la formación de agregados de asfaltenos. Una vez que el iso-octano se evaporó, observaron que los agregados se disolvieron nuevamente en el crudo. Lo mencionado anteriormente se puede ver en la **Figura 2.5** en donde (a) asfaltenos precipitados en presencia de iso-octano, (b) fase precipitada de asfaltenos y evaporación de iso-octano, (c) asfaltenos que se redisuelven en el mismo crudo del que precipitaron.



**Figura 2.5** Redisolución de agregados de asfaltenos en el crudo (Vargas et al., 2014).

### 2.2.2 Mecanismos de precipitación

De acuerdo con Alimohammadi et al., (2019), se diferencian cuatro mecanismos de precipitación de los asfaltenos, como se indica en la **Figura 2.6**, los cuales se describen a continuación.



**Figura 2.6** Diagrama de mecanismos de precipitación de asfaltenos.

El primer mecanismo corresponde a la formación de **coloides estéricos**. Aunque no constituye un mecanismo propiamente, se le considera así ya que es el paso anterior a la precipitación, y tiene que ver con la tendencia de los asfaltenos en auto-asociarse, derivando en la formación de coloides estéricos. Estas estructuras permanecen suspendidas si hay agentes peptizantes presentes, como las resinas. Los factores de estabilidad son:

1. La concentración del agente peptizante.
2. El número de sitios de superficie ocupados por este.

### 3. La proporción entre el agente peptizante y las partículas coloidales.

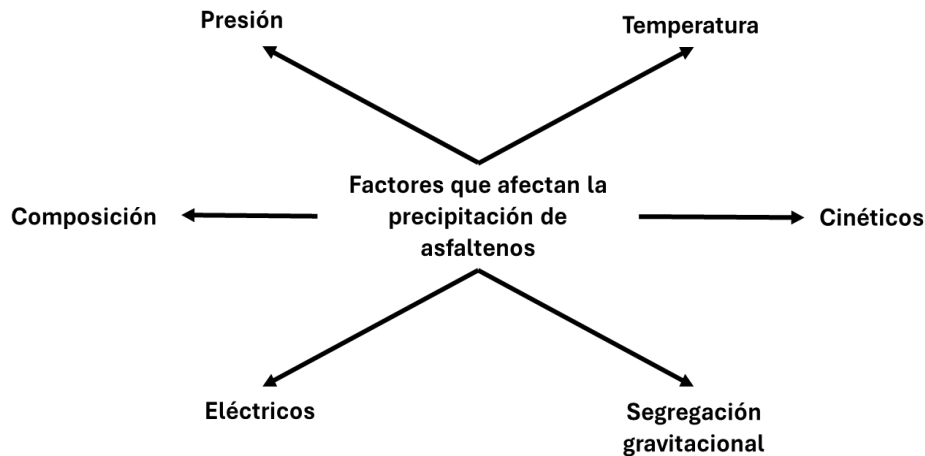
El segundo mecanismo es el **equilibrio de polidispersidad**; este es un factor que determina la estabilidad del petróleo, dependiendo de la relación de componentes polares/no polares y ligeros/pesados. Las condiciones termodinámicas y de operación, como la presión, temperatura o la adición de un disolvente (aromático o parafínico) puede producir precipitación o depósito de asfaltenos. La naturaleza del disolvente importa ya que, si se adiciona un disolvente aromático al crudo, da como resultado la formación de agregados de tipo micelar que no crecen. Si se añade un disolvente parafínico provoca la separación de estructuras micelares, formando la fase de agregado sólido, la floculación y un posible depósito.

El tercer mecanismo es el **efecto de la agregación**, el cual se puede explicar con base en la concentración del agente peptizante. Cuando la concentración del agente peptizante es óptima, éste cubre completamente la superficie de las partículas e inhibe su agregación; ahora bien, si la concentración del agente disminuye, entonces no podrá cubrir completamente la superficie de las partículas, ocasionando desestabilización, agregación y precipitación de los asfaltenos.

El cuarto mecanismo es el **efecto electrocinético**. Este mecanismo es el resultado de la diferencia de potencial eléctrico en el conducto debido al movimiento de las partículas coloidales en la mezcla de aceite, lo que provoca el depósito de asfaltenos. Factores como las características del ducto, condiciones termodinámicas, el régimen de flujo y las propiedades del crudo, influyen de manera considerable en este mecanismo.

#### **2.2.3 Factores que afectan la precipitación**

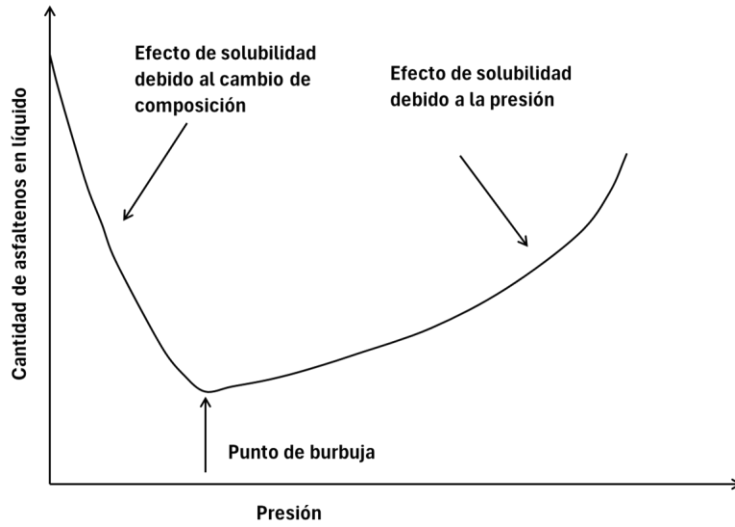
Los principales factores que afectan la precipitación de asfaltenos se indican en la **Figura 2.7**, y se describen a continuación (Alimohammadi et al., 2019; Padilla y Watt, 2015).



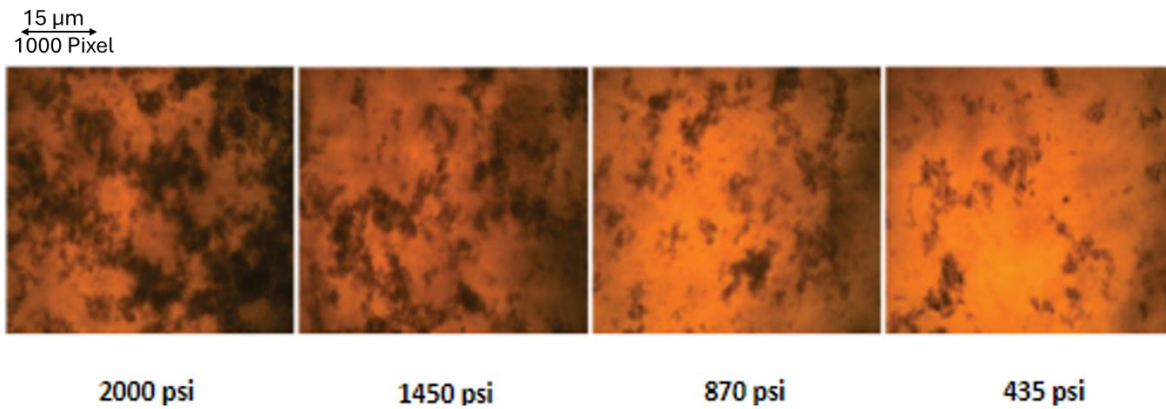
**Figura 2.7** Factores que afectan la precipitación.

**a) Presión.** La presión está directamente relacionada con la solubilidad de los asfaltenos (Alimohammadi et al., 2019). Considerando condiciones isotérmicas por encima del punto de burbuja, una disminución en la presión provoca una reducción en la densidad del aceite; ahora bien, con el incremento del volumen, las interacciones moleculares se debilitan porque habrá una mayor separación entre ellas; como resultado, la solubilidad de los asfaltenos disminuye, facilitando su precipitación. Por otra parte, en condiciones de saturación (debajo del punto de burbuja), la densidad del aceite se incrementa por la liberación de sus componentes más ligeros; en consecuencia, éste se hace más pesado, favoreciendo la estabilidad de los asfaltenos en disolución.

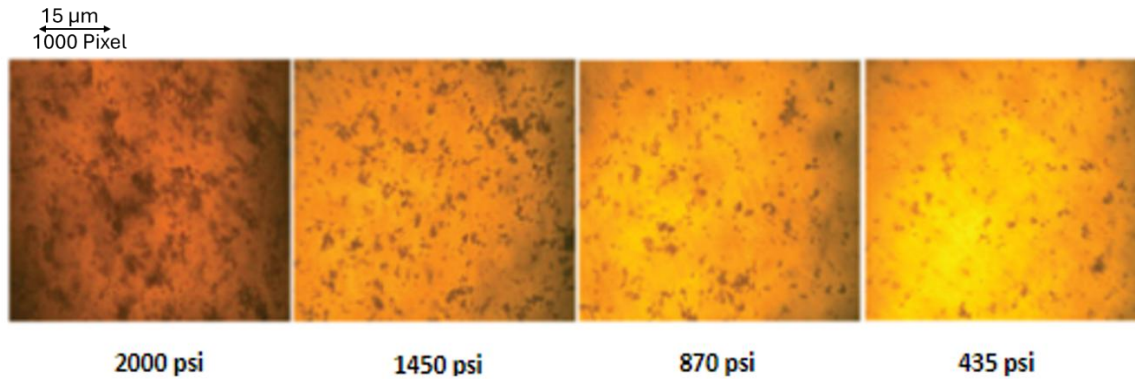
Por lo tanto, es de esperar que los efectos más relevantes de la presión sobre la precipitación de los asfaltenos ocurran cerca del punto de burbuja como se logra ver en la **Figura 2.8**, y serán más pronunciados en tanto exista una mayor proporción de fracciones ligeras o el aceite sea más ligero. En las **Figuras 2.9** y **2.10** se muestra el efecto de la presión sobre la precipitación de los asfaltenos en un crudo pesado y en un crudo ligero, respectivamente.



**Figura 2.8** Efecto de la presión en la solubilidad de los asfaltenos en el aceite (modificado de Alimohammadi et al., 2019).

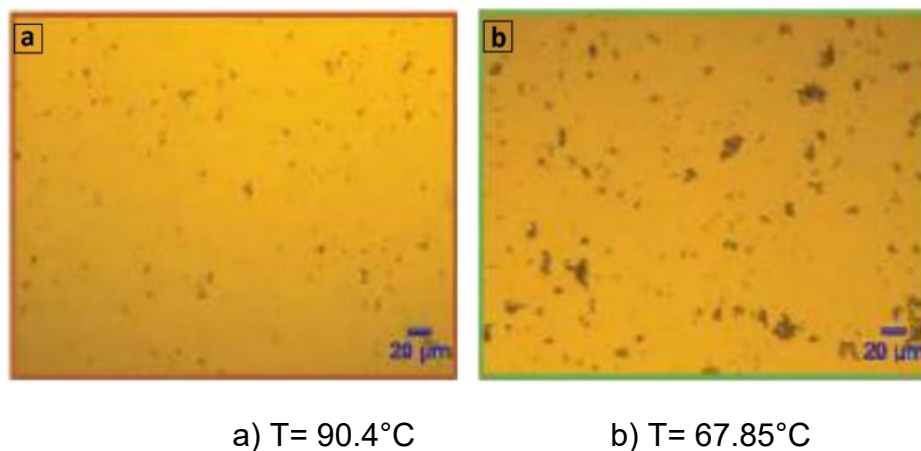


**Figura 2.9** Efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos en un crudo pesado a T= 90°C (Alimohammadi et al., 2019).



**Figura 2.10** Efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos en un crudo ligero, a  $T= 90^{\circ}\text{C}$  (Alimohammadi et al., 2019).

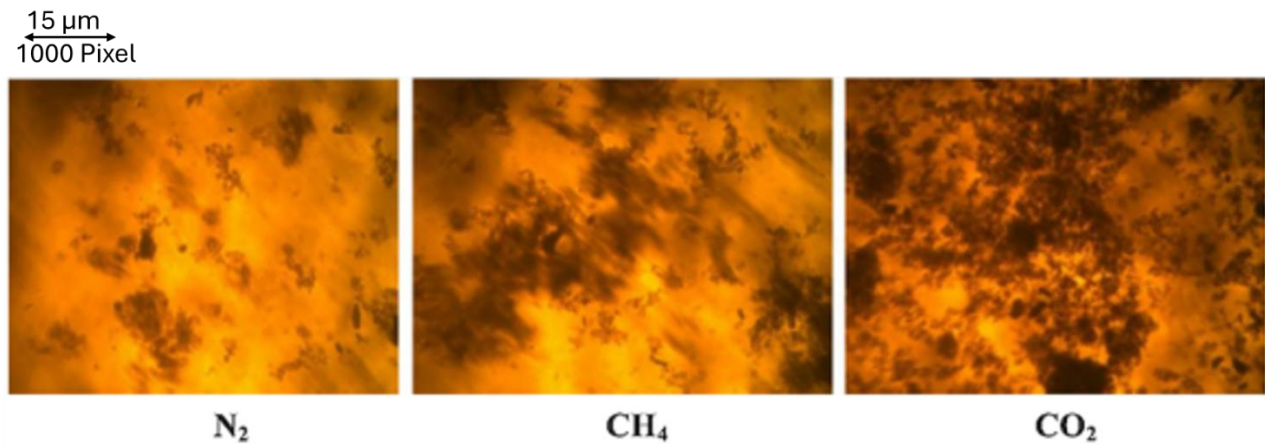
**b) Temperatura.** La temperatura comparte una relación directa con la capacidad de solubilización de los componentes del petróleo. Leontaritis (1996) concluyó que la solubilidad de los asfaltenos se incrementa si la temperatura aumenta, en tanto que la temperatura de operación sea menor que la temperatura del yacimiento. Por el contrario, la solubilidad del asfalteno decrece si hay un incremento de temperatura cuando la temperatura de operación es mayor a la del yacimiento. (Alimohammadi et al, 2019; Padilla y Watt, 2015). En las **Figuras 2.11 a** y **b** se muestra que la precipitación de los asfaltenos en una muestra de petróleo crudo se incrementa conforme la temperatura disminuye.



**Figura 2.11** Efecto de la temperatura en la precipitación de los asfaltenos en una muestra de aceite (Alimohammadi et al., 2019).

**c) Composición.** La composición de un crudo tiene un papel fundamental en la tendencia de la precipitación de asfaltenos. Contrariamente a lo que podría pensarse, los crudos pesados, a pesar de su mayor contenido de asfaltenos, suelen mostrar una menor tendencia a la precipitación. Esta estabilidad es causada por la relación resinas/asfaltenos, donde las resinas forman estructuras micelares con los asfaltenos, previniendo su agregación.

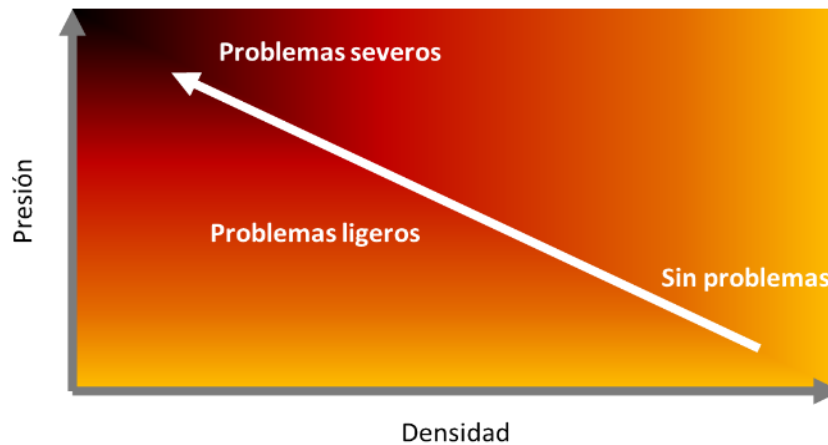
Por otra parte, la presencia o adición de fluidos miscibles incompatibles causa la agregación de asfaltenos y la separación de fases. Estos fluidos compiten por los sitios de adsorción en los asfaltenos, lo que debilita la estructura micelar (Alimohammadi et al., 2019). Las **Figuras 2.12 a-c** muestran cómo afecta la adición de nitrógeno, metano y dióxido de carbono en la precipitación de asfaltenos en una muestra de petróleo crudo, respectivamente; se observa que la mayor precipitación ocurre con la adición de dióxido de carbono.



**Figura 2.12** Efecto de nitrógeno, metano y dióxido de carbono en la precipitación de asfaltenos (Alimohammadi et al., 2019).

El riesgo de la precipitación de los asfaltenos por los efectos de la presión y la densidad (que depende de la composición) puede visualizarse en el diagrama de Boer en la **Figura**

**2.13.** En este diagrama se observa que el riesgo de precipitación de los asfaltenos se incrementa conforme la densidad del aceite disminuye y la presión aumenta. Por lo tanto, aceites ligeros son más propensos a la precipitación de asfaltenos en comparación con los pesados.



**Figura 2.13** Diagrama de Boer (modificado de Deepstar, 2001).

**d) Efectos eléctricos.** Con el flujo del petróleo pueden generarse cargas eléctricas por el contacto con la superficie de confinamiento, las cuales pueden alterar la carga intrínseca del sistema resina-asfalteno, afectando su estabilidad. De esta manera, los efectos electrocinéticos serán más importantes en las zonas del sistema de producción donde se presenten las velocidades más altas (Padilla y Watt, 2015).

**e) Factores cinéticos.** Aumentos o disminuciones en la velocidad de flujo del crudo generan cambios en la energía cinética del fluido. Estos cambios pueden romper las micelas, desestabilizando el sistema y permitiendo que los asfaltenos precipiten. A su vez estos cambios en el flujo también inducen variaciones locales en la presión, incrementando este efecto (Padilla y Watt, 2015).

**f) Segregación gravitacional.** Al ser los componentes más pesados del petróleo, los asfaltenos tienden a aglomerarse por su propio peso debido a la acción de la gravedad; por lo tanto, este efecto es más notable cuando el petróleo fluye a bajas velocidades o

cuando se encuentra totalmente en reposo, como ocurre en los tanques de almacenamiento (Padilla y Watt, 2015).

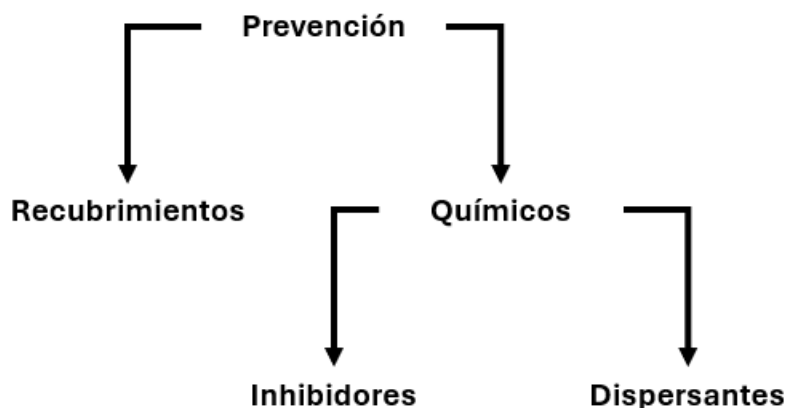
## **2.3 Medidas de prevención y remediación**

En esta sección se abordan algunos de los métodos de prevención más comunes utilizados en la industria para controlar o evitar la precipitación/depósito de los asfaltenos, así como para remover parcial o totalmente los depósitos que llegan a formar. Una descripción extensa al respecto puede consultarse en Alimohammadi et al. (2019) y Padilla y Watt (2015).

### **2.3.1 Prevención**

Los principales métodos para prevenir la precipitación/depósito de asfaltenos en los sistemas integrales de producción pueden clasificarse en dos grupos: recubrimientos y tratamientos químicos, como se indica en la **Figura 2.14**.

En el caso de los recubrimientos que se utilizan sobre la superficie interna de las tuberías que transportan petróleo, su función es formar una barrera que impide el contacto con los asfaltenos, reduciendo los puntos de nucleación donde pueden comenzar a aglomerarse. Entre los materiales más comunes utilizados como recubrimientos, pueden mencionarse los siguientes: resinas epóxicas, poliuretano, politetrafluoroetileno (PTFE), alcano de perfluoroalcoxilo o perfluoroalcoxi (PFA).



**Figura 2.14** Métodos de prevención para la precipitación/deposición de asfaltenos.

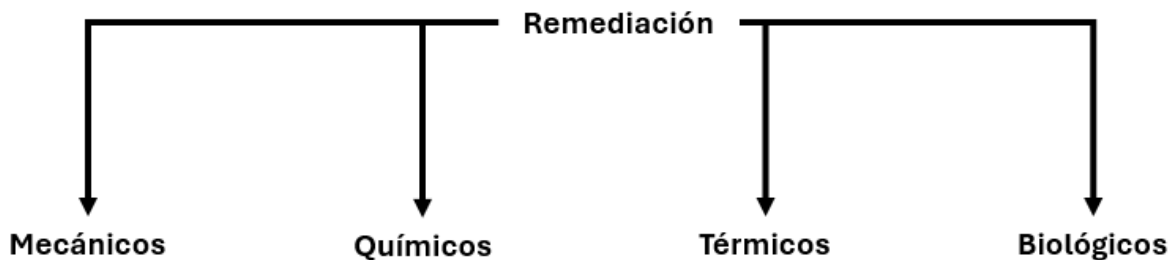
En cuanto al uso de productos químicos para evitar la precipitación/deposición de asfaltenos, tienen la ventaja de que pueden inyectarse prácticamente en cualquier punto del sistema integral de producción, incluyendo el propio yacimiento. Entre la desventaja de los agentes químicos, puede mencionarse que suelen conllevar riesgos para el personal, el medioambiente y/o las instalaciones, pues pueden ser inflamables, tóxicos y/o contaminantes. Dependiendo de su mecanismo de acción, se clasifican en dispersantes e inhibidores, como se describe a continuación. En el caso de los inhibidores, estos interactúan a nivel molecular con las moléculas de asfalto, alterando su estructura y evitando que se asocien entre sí. Esto bloquea la formación de agregados y su posterior precipitación. Los inhibidores se utilizan principalmente en sistemas donde la precipitación es un riesgo potencial, pero aún no ha comenzado. Algunos ejemplos de inhibidores (Alimohammadi et al., 2019): nanopartículas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), nanopartículas de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y resina de nonilfenol formaldehído (NPFR).

Por otro lado, los dispersantes no impiden la precipitación de los asfaltenos, sino que controlan su tamaño y distribución en el fluido, impidiendo su aglomeración. Actúan sobre la superficie de las partículas de asfalto, rodeándolas y estabilizándolas, manteniéndolas dispersas en el fluido. Se utilizan principalmente en sistemas donde ya hay precipitación de asfaltenos, pero es necesario evitar que formen aglomeraciones más grandes y se depositen. Algunos ejemplos de productos dispersantes son

(Alimohammadi et al., 2019): 4-dodecil resorcinol (DR), 4-dodecil fenol (DP) y ácido 4-dodecil benceno sulfónico (DBSA).

### 2.3.2 Remediación

Una vez que se han formado depósitos de asfaltenos, las técnicas de remediación pueden agruparse en cuatro grupos presentados en la **Figura 2.15**: mecánicos, químicos, térmicos y biológicos.



**Figura 2.15** Métodos de remediación para los depósitos de asfaltenos.

#### a) Métodos mecánicos

Tienen como objetivo remover físicamente los depósitos de asfaltenos de las tuberías; usualmente, su implementación puede resultar costosa y de alto riesgo operativo, particularmente en sistemas costa afuera. En este rubro, pueden mencionarse los elementos limpieza interna (conocidos coloquialmente como diablos o “pigs”; **Figura 2.16**), los scrapers y el uso de tubería flexible.



**Figura 2.16** Diablo (Padilla y Watt, 2015).

### **b) Métodos térmicos**

Para eliminar los depósitos de asfaltenos suelen ser eficaces y de respuesta rápida. En yacimientos, pueden mencionarse la combustión in situ, la inyección de fluidos calientes (aceite, vapor o gas), la generación de reacciones químicas exotérmicas o el uso de microondas; ahora bien, su implementación debe ser planeada y ejecutada cuidadosamente porque pueden ocasionar daño a la formación. En cuanto a los métodos térmicos utilizados en tuberías para evitar la pérdida de calor y mantener la temperatura de los fluidos transportados, puede mencionarse el uso de recubrimientos externos aislantes; asimismo, pueden implementarse estaciones de recalentamiento o el calentamiento mediante resistencias eléctricas cuando las condiciones ambientales lo ameritan.

### **c) Métodos químicos**

Consisten en la inyección de solventes para fragmentar los depósitos de asfaltenos en pedazos más pequeños y tratar de disolverlos nuevamente en el petróleo; por lo general, se trata de metanol o solventes aromáticos, como el etilbenceno, tolueno y xileno. Cabe mencionar que estos químicos pueden ocasionar daños a la salud del personal y/o al medioambiente, o afectaciones en la integridad de tuberías.

#### **d) Métodos biológicos**

Están basados en la biodegradación del asfaleno a hidrocarburos más ligeros. Para tal efecto, se pueden usar bacterias anaeróbicas, aeróbicas o microorganismo como hongos (como el *Neosartorya fischeri*), que degradan el depósito, produciendo carbono, energía, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>. Cabe destacar que el proceso es lento y puede requerir de meses o años hasta que se degrade una cantidad significativa de asfalenos. En la selección de los microorganismos debe considerarse que no representen un riesgo para la salud o al medioambiente.

### **2.4 Modelos de predicción de precipitación de asfalenos**

Como se ha mencionado en secciones previas, la predicción de las condiciones en que los asfalenos comienzan a precipitarse resulta de amplio interés en la industria de los hidrocarburos. Para tal efecto, se han propuesto distintos modelos termodinámicos, los cuales pueden agruparse en dos grandes grupos según el enfoque con que se aborda el fenómeno: de solubilidad y coloidales. Al respecto, en la **Figura 2.17** se presenta un panorama general de los distintos modelos en cada grupo (Rashid et al., 2019). A continuación, se describen las características generales de cada grupo y se describen brevemente algunos modelos.

#### **2.4.1 Teoría coloidal**

La base de la teoría coloidal es considerar que las moléculas de los asfalenos existen en forma de pequeñas partículas coloidales en suspensión en el aceite, y que están estabilizadas por resinas absorbidas en sus superficies. Algunos modelos relevantes en esta categoría son los siguientes:

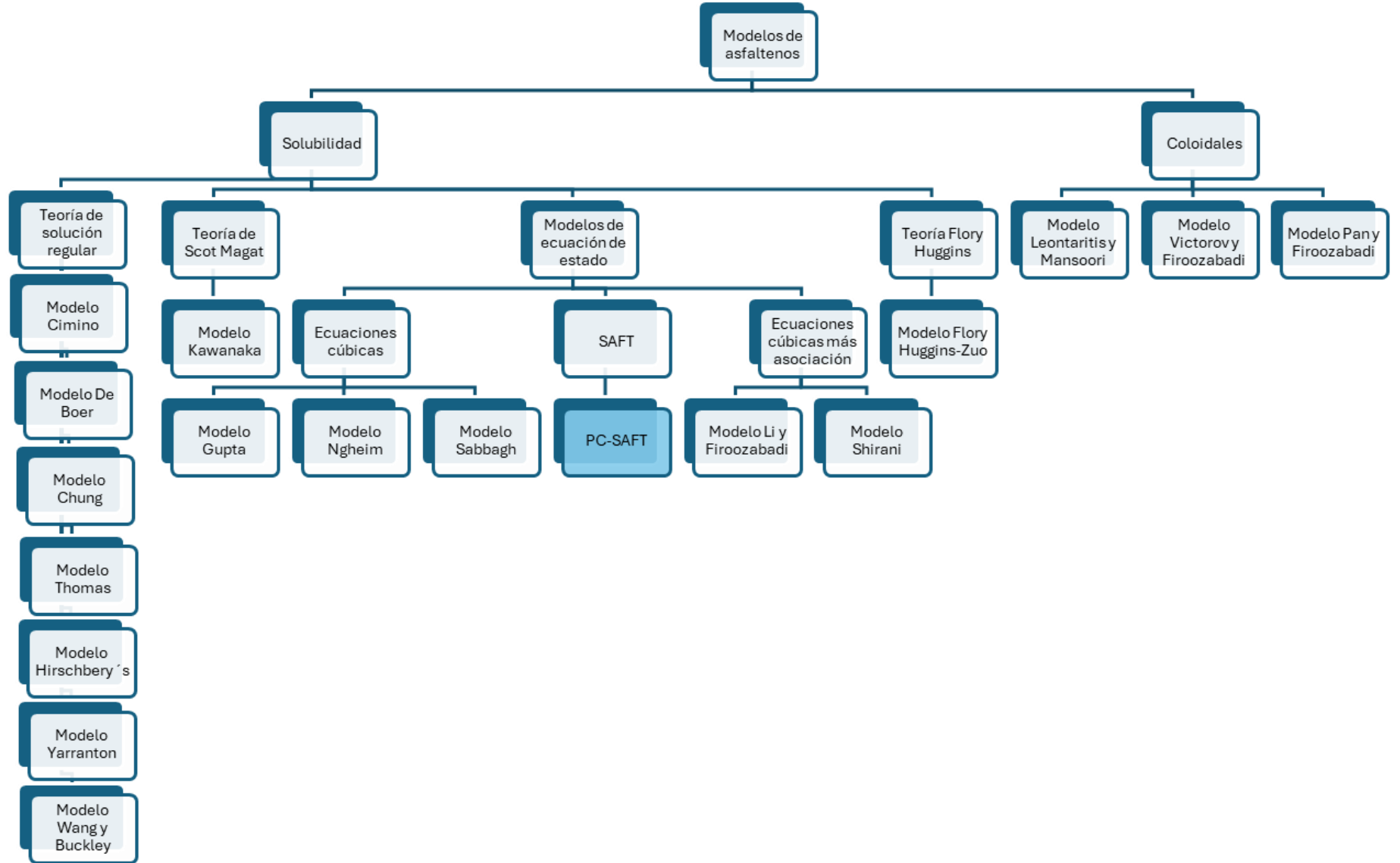


Figura 2.17 Modelos de precipitación de asfaltenos (modificado de Rashid et al., 2019).

### a) Leontaritis y Mansoori (1987)

Propusieron un modelo para predecir la floculación de los asfaltenos debido a cambios en la composición o por efectos electrocinéticos. En este modelo se define una concentración crítica de resinas en la fase oleosa, tal que resulta suficiente para mantener las partículas del asfalteno totalmente recubiertas por resinas. En la ecuación 2.1, se presenta la forma general de la ecuación propuesta por estos autores.

$$\frac{\Delta\mu_R}{RT} = \ln(\Phi_R) + 1 - \frac{V_R}{V_m} + X_R, \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

donde:

$$\ln(\Phi_R) = \text{Entropía de mezclado ideal},$$

$$1 - \frac{V_R}{V_m} = \text{Entropía de Flory Huggins},$$

$$X_R = \text{Parámetro de interacción}.$$

### b) Victorov y Firoozabadi (1996)

Los autores consideraron que el asfalteno coloidal está conformado por un núcleo formado por  $n_1$  moléculas de agregados de asfaltenos (referidas por los autores como micelas) y  $n_2$  moléculas de resinas dipolares adheridas al núcleo. En su modelo, utilizaron la ecuación de estado de Peng y Robinson para calcular la fugacidad del asfalteno. La forma general del modelo es la siguiente:

$$\Delta G_M^{00} = n_1(\mu_{ai}^* - \mu_a^M) + n_2(\mu_{ri}^* - \mu_r^M) - \sigma A_\Sigma, \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

donde:

$$\Delta G_M^{00} = \text{Energía libre},$$

$$\mu_a^M = \text{Potencial químico del asfalteno},$$

$$\mu_r^M = \text{Potencial químico de las resinas},$$

$$\mu_{a1}^M = \text{Potencial químico de la especie asfalteno},$$

$$\mu_{r1}^M = \text{Potencial químico de la especie resinas}.$$

**c) Pan y Firoozabadi (2000)**

Propusieron un modelo termodinámico de micelización para la inhibición de la precipitación de asfaltenos. Continúan con la concepción de las micelas, pero mencionan que las resinas fungen como una molécula surfactante muy parecida a una molécula anfifílica. A su vez, utilizaron el principio de la minimización de la energía libre de Gibbs. La energía total del sistema está compuesta por una fase líquida ligera nombrada L<sub>1</sub> y una segunda que va a precipitar de la primera y formar una segunda fase llamada L<sub>2</sub>. Si una fase vapor apareciera se necesitaría añadir su respectivo término de energía libre de Gibbs, G<sup>v</sup>. En la ecuación 2.3 se presenta la forma general de la ecuación presentada por los autores, y la 2.4 ejemplifica la ecuación para el cálculo de uno de los términos.

$$G = G^{L_1} + G^{L_2} , \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

donde:

$$\begin{aligned} G^{L_1} = & \sum_{i=1}^{N_c} N_i^{L_1} \mu_i^0(T) + kT \sum_{i=1}^{N_c-2} N_i^{L_1} \ln f_i^{L_1} \\ & + kT(N_{a1}^{L_1} \ln x_{a1}^{L_1} + N_{r1}^{L_1} \ln x_{r1}^{L_1} + N_m^{L_1} \ln x_m^{L_1}) + N_m^{L_1} \Delta G_M^{00} \quad \dots\dots\dots (2.4) \\ & + kT(N_a^{L_1} \ln \phi_a^{L_1} p + N_r^{L_1} \ln \phi_r^{L_1} p), \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} N_i^{L_1} \mu_i^0(T) = \text{Energía libre de Gibbs de los componentes puros,}$$

$$kT \sum_{i=1}^{N_c-2} N_i^{L_1} \ln f_i^{L_1} = \text{Fugacidad de componentes ligeros,}$$

$$kT(N_{a1}^{L_1} \ln x_{a1}^{L_1} + N_{r1}^{L_1} \ln x_{r1}^{L_1} + N_m^{L_1} \ln x_m^{L_1}) = \text{Contribución ideal de los componentes pesado,}$$

$$N_m^{L_1} \Delta G_M^{00} = \text{Energía de formación de micelas,}$$

$$\mu_{r1}^M = \text{Fugacidad de componentes intermedios.}$$

## 2.4.2 Teoría de solubilidad

Los modelos en este grupo comenzaron con la teoría de las soluciones regulares para predecir si dos sustancias se disuelven entre sí, basándose en su energía de interacción. Cabe mencionar que la teoría de las soluciones regulares no considera diferentes tamaños de moléculas; sin embargo, distintos autores continuaron desarrollando la teoría de solubilidad para eliminar esta limitante en el caso del modelado de fluidos complejos.

Los modelos en esta categoría son los más utilizados para predecir la precipitación de asfaltenos, y parten de la concepción de que el petróleo está conformado por dos fases: una corresponde a los asfaltenos y la segunda es el aceite sin asfaltenos. Involucran el cálculo de la energía libre de Gibbs para analizar el equilibrio de las fases. A continuación, se ejemplifica la ecuación de Hildebrand y Scott (1924):

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} \left[ \frac{1}{n_A + n_B} \right] = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \frac{v_m}{RT} \Phi_A \Phi_B (\delta_A - \delta_B)^2, \quad \dots \quad (2.5)$$

Donde:

$n_a$  y  $n_b$  = son los moles del componente A y B,

$x_a$  y  $x_b$  = son las fracciones molares del componente A y B,

$\Phi_a$  y  $\Phi_b$  = son las fracciones volumétricas del componente A y B,

$\delta_A$  y  $\delta_B$  = son los parámetro de solubilidad.

### a) Ecuaciones de estado cúbicas

En la categoría de los modelos de solubilidad, las ecuaciones de estado cúbicas se han utilizado tradicionalmente para calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos petroleros. Este tipo de ecuaciones fue propuesto inicialmente por Van der Waals (1873), como una mejora a la ecuación de estado de los gases ideales, y permiten explicar el comportamiento de una sustancia en la región líquido/vapor; asimismo, consideran el tamaño finito de las moléculas y las fuerzas intermoleculares de atracción/repulsión (Duque y Gracia-Fradique, 2015; Subramanian et al., 2015). La ecuación de Van der Waals es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \dots\dots (2.6)$$

Dentro de las ecuaciones de estado cúbicas, las dos más utilizadas en la práctica, son la de Soave, Redlich y Kwong (1972), y la de Peng y Robinson (1976), las cuales se hicieron muy populares por su relativa sencillez y buena aproximación.

La ecuación de Soave, Redlich y Kwong (SRK) es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad \dots\dots (2.7)$$

Donde:

$$a = 0.42747 * \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \dots\dots (2.8)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}, \quad \dots\dots (2.9)$$

$$v = z \frac{RT}{p}. \quad \dots\dots (2.10)$$

Expresando la ecuación 2.7 en términos del factor de compresibilidad, Z, se obtiene:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0, \quad \dots\dots (2.11)$$

Donde:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad \dots\dots (2.12)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad \dots\dots (2.13)$$

Por otra parte, la ecuación de Peng y Robinson (PR) es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad \dots\dots (2.14)$$

Donde:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad \dots\dots (2.15)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots\dots (2.16)$$

En término del factor de compresibilidad, la ecuación de PR se expresa como:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0, \quad \dots\dots (2.17)$$

Donde:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad \dots\dots (2.18)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad \dots\dots (2.19)$$

### b) Ecuación de estado CPA

Como extensión de las ecuaciones de estado cúbicas, Kontogeorgis et al., (1996), propusieron una modificación para describir las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de fluidos asociantes. La ecuación de estado se denomina CPA, por sus siglas en inglés, Cubic Plus Association, y se expresa como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - x_{A_i}) \quad \dots\dots (2.20)$$

Donde:

$$\frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left( 1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - x_{A_i}) = \text{Término de asociación.}$$

### c) Ecuaciones de estado SAFT

En 1989, Chapman et al., desarrollaron la ecuación de estado SAFT (por sus siglas en inglés, Statistical Associating Fluid Theory). En su desarrollo, los autores conceptualizaron a las moléculas como esferas duras, perfectamente rígidas, que no se pueden superponer. Estas esferas pueden juntarse para formar cadenas, las cuales representan moléculas grandes y largas; finalmente, las cadenas pueden formar segmentos más grandes. Debido a sus características, la ecuación de estado SAFT se ha utilizado exitosamente para modelar el comportamiento termodinámico de fluidos con estructuras moleculares complejas, como es el caso de los polímeros.

Partiendo de la concepción original de la ecuación de estado SAFT, han surgido diversas variantes, por ejemplo: SAFT-HS (Hard Sphere), SAFT-LJ (Lennard-Jones), SAFT-VR (Potentials of Variable Range), y la PC-SAFT (Perturbed Chain), entre otras. Al respecto, es conveniente mencionar que la ecuación PC-SAFT se ha utilizado en años recientes en la industria petrolera para predecir la precipitación de los asfaltenos, como se aborda a detalle en el capítulo cuatro.

## Capítulo 3

# Descripción composicional con fracciones SARA

En este capítulo, se presenta la metodología de agrupamiento utilizada en este trabajo para expresar de manera compacta la composición de un fluido de yacimiento, considerando fracciones SARA. Para tal efecto, se utilizan datos composicionales del gas total y del aceite muerto, así como resultados de una prueba SARA. Se describen las etapas del proceso de cálculo, y se ejemplifica su uso con base en datos de un fluido. Cabe destacar que estas etapas constituyen las primeras del flujo de trabajo objeto de esta tesis, como se describe en el capítulo 5.

### 3.1 Metodología de agrupamiento y sistema analizado

En la descripción composicional de los fluidos de yacimiento, usualmente se diferencian más de 30 compuestos y familias de hidrocarburos, así como  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ . De esta manera, el realizar cálculos composicionales resulta complejo y demanda tiempos computacionales que pueden resultar prohibitivos. Por lo tanto, en cálculos ingenieriles es necesario reagrupar componentes para describir la composición del fluido original; usualmente, se utilizan alrededor de 10 a 12 componentes y pseudocomponentes.

Ahora bien, en el contexto del presente trabajo, se considera la metodología de reagrupamiento propuesta por Panuganti et al. (2012), en la cual se toman en consideración las fracciones SARA. Como resultado, la composición del fluido de yacimiento se describe a partir de:  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , HG (heavy gas), saturados, aromáticos/resinas, y asfaltenos.

Los cálculos que se describen en este capítulo pueden agruparse en las siguientes etapas:

1. Cálculos másicos y molares para el gas total y el aceite muerto.
2. Agrupamiento de isómeros.
3. Cálculos másicos para las fracciones SARA.
4. Cálculo de la fracción "Heavy Gas".
5. Distribución de componentes en la fase líquida para las fracciones saturados y A+R.
6. Distribución del C9+ en las fracciones saturados y A+R.
7. Cálculo del número de moles y peso molecular de las fracciones SARA.
8. Descripción composicional del fluido de yacimiento con fracciones SARA.

Como sistema analizado se considera el fluido identificado como A en Panuganti et al., (2012). Los resultados del análisis SARA reportados para este fluido se indican en la **Tabla 3.1**. Por otra parte, las composiciones del gas total y del aceite muerto del fluido original, se indican en la **Tabla 3.2**. La densidad del aceite muerto es 40 °API ( $\gamma_o = 0.823$ ). La relación gas-aceite, RGA, es 787 pies<sup>3</sup>/bl. Los pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos y saturados son 1700 g/mol y 250 g/mol, respectivamente. A continuación, se presentan las ecuaciones involucradas en los cálculos correspondientes a cada etapa y se ejemplifican los resultados obtenidos.

**Tabla 3.1** Análisis SARA para el fluido A (Panuganti et al., 2012).

SARA	% masa
Saturados	66.26
Aromáticos	25.59
Resinas	5.35
Asfaltenos	2.8

**Tabla 3.2** Análisis composicional del gas y aceite muerto del fluido A (modificado de Panuganti et al., 2012).

Componente	PM (g/mol)	Masa gas [%]	Mol gas [%]	Masa sto [%]	Mol sto [%]
N <sub>2</sub>	28.04	0.27	0.28	0	0
CO <sub>2</sub>	44.01	5.058	3.34	0	0
H <sub>2</sub> S	34.08	0	0	0	0
C <sub>1</sub>	16.04	31.858	57.716	0	0
C <sub>2</sub>	30.07	13.431	12.981	0.044	0.279
C <sub>3</sub>	44.1	17.571	11.581	0.296	1.294
iC <sub>4</sub>	58.12	5.28	2.64	0.251	0.835
nC <sub>4</sub>	58.12	11.74	5.871	0.923	3.066
iC <sub>5</sub>	72.15	4.593	1.85	0.999	2.673
nC <sub>5</sub>	72.15	5.139	2.07	1.589	4.25
C <sub>6</sub>	84	3.497	1.21	3.593	8.254
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0	0	0.447	1.024
Benceno	78.11	0	0	0.143	0.354
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0	0	0.322	0.739
C <sub>7</sub>	96	1.222	0.37	3.604	7.245
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0	0	0.619	1.217
Tolueno	92.14	0	0	0.702	1.471
C <sub>8</sub>	107	0.258	0.07	3.805	6.862
Etil-benceno	106.17	0	0	0.224	0.407
m&p Xileno	106.17	0	0	0.644	1.171
o-Xileno	106.17	0	0	0.038	0.069
C <sub>9</sub>	121	0.083	0.02	3.936	6.277

**Tabla 3.2 (Cont.)** Análisis composicional del gas y aceite muerto del fluido A  
(modificado de Panuganti et al., 2012).

Componente	PM (g/mol)	Masa gas [%]	Mol gas [%]	Masa sto [%]	Mol sto [%]
C <sub>10</sub>	134	0	0	4.605	6.632
C <sub>11</sub>	147	0	0	3.787	4.971
C <sub>12</sub>	161	0	0	3.241	3.885
C <sub>13</sub>	175	0	0	3.096	3.414
C <sub>14</sub>	190	0	0	2.929	2.975
C <sub>15</sub>	206	0	0	2.83	2.651
C <sub>16</sub>	222	0	0	2.437	2.15
C <sub>17</sub>	237	0	0	2.356	1.918
C <sub>18</sub>	251	0	0	2.128	1.636
C <sub>19</sub>	263	0	0	2.231	1.637
C <sub>20</sub>	275	0	0	2.193	1.539
C <sub>21</sub>	291	0	0	1.9	1.26
C <sub>22</sub>	300	0	0	1.805	1.161
C <sub>23</sub>	312	0	0	1.628	1.007
C <sub>24</sub>	324	0	0	1.512	0.9
C <sub>25</sub>	337	0	0	1.417	0.811
C <sub>26</sub>	349	0	0	1.377	0.761
C <sub>27</sub>	360	0	0	1.269	0.68
C <sub>28</sub>	372	0	0	1.28	0.664
C <sub>29</sub>	382	0	0	1.079	0.545
C <sub>30</sub>	394	0	0	1.031	0.505
C <sub>31</sub>	404	0	0	0.937	0.448
C <sub>32</sub>	415	0	0	0.883	0.411
C <sub>33</sub>	426	0	0	0.803	0.364
C <sub>34</sub>	437	0	0	0.694	0.307
C <sub>35</sub>	445	0	0	0.666	0.289
C <sub>36+</sub>	594	0	0	27.673	8.991

### 3.2 Cálculos másicos y molares para el gas y el aceite muerto

En esta etapa es necesario determinar la masa y número de moles totales del gas liberado y del aceite muerto, a partir de sus respectivos análisis composicionales. Cabe destacar que todos los cálculos se realizan con base en un barril de aceite muerto ( $V_{om} = 1 \text{ bl}$ ).

#### Para el gas:

1) Calcular la masa molecular del gas:

$$PM_g = \sum_i^n \frac{\%Mol_i * PM_i}{100}. \quad \dots\dots (3.1)$$

$$PM_g = 29.06 \frac{g}{gmol}.$$

2) Calcular la densidad relativa del gas:

$$\gamma_g = \frac{PM_g}{PM_{aire}}. \quad \dots\dots (3.2)$$

$$\gamma_g = 1.004.$$

3) Calcular la densidad del gas a condiciones estándar:

$$\rho_{g@ce} = \gamma_g * \rho_{aire@ce}. \quad \dots\dots (3.3)$$

$$\rho_{g@ce} = 0.077 \text{ lbm}/\text{pie}^3.$$

4) Calcular la masa del gas:

$$m_g = \rho_{g@ce} * RGA. \quad \dots\dots (3.4)$$

$$m_g = 60.3 \text{ lb}.$$

5) Calcular el número de moles totales de gas:

$$n_g = \frac{m_g}{PM_g}. \quad \dots\dots (3.5)$$

$$n_g = 2.076 \text{ moles}.$$

**Para el aceite muerto:**

6) Calcular la densidad del aceite muerto:

$$\rho_{om} = \rho_{agua} * \gamma_o \dots\dots\dots (3.6)$$

$$\rho_{om} = 51.38 \text{ lb}/\text{pie}^3.$$

7) Calcular la masa del aceite muerto:

$$m_{om} = V_{om} * \rho_{om} \dots\dots\dots (3.8)$$

$$m_{om} = 288.47 \text{ lb}.$$

8) Calcular el número de moles totales del aceite muerto:

$$n_{om} = \frac{m_{om}}{PM_{om}} \dots\dots\dots (3.8)$$

$$n_{om} = 1.49 \text{ adim}.$$

**3.3 Agrupamiento de isómeros**

Los isómeros reportados para cada alcano normal deben agruparse en un solo pseudocomponente. Al tratarse de isómeros, la masa molecular es la misma; por otra parte, la fracción molar y masa del pseudocomponente resultante se calcula como la suma de las fracciones molares y las masas de los isómeros, respectivamente. Como ejemplo, en la **Tabla 3.3** se muestra el caso correspondiente al nC<sub>4</sub> y iC<sub>4</sub>, los cuales se agrupan en una fracción C<sub>4</sub>; los resultados se marcan en color amarillo.

**Tabla 3.3** Ejemplo del agrupamiento de isómeros.

Componente	PM (g/mol)	Masa gas [%]	Mol gas [%]	Masa sto [%]	Mol sto [%]
iC <sub>4</sub>	58.12	5.28	2.64	0.251	0.835
nC <sub>4</sub>	58.12	11.74	5.871	0.923	3.066
C <sub>4</sub>	58.12	17.02	8.51	1.17	3.90

### 3.4 Cálculos másicos para las fracciones SARA

Con base en las fracciones másicas reportadas en el análisis SARA y la masa total de aceite muerto, se procede a calcular la masa de saturados, aromáticos+resinas (A+R), y asfaltenos. De esta manera, se tiene que:

$$m_{fr} = \frac{\%m_{fr} * m_{om}}{100} . \quad \dots\dots (3.9)$$

Los resultados calculados para el fluido analizado se indican en la **Tabla 3.4**.

**Tabla 3.4** Masas calculadas para cada fracción SARA.

Masa Saturados [lb]	191.14
Masa Aromáticos [lb]	73.82
Masa Resinas [lb]	15.43
Masa Asfaltenos [lb]	8.08

### 3.5 Cálculo de la fracción “Heavy Gas”

Mediante el uso de la metodología planteada por Panuganti et al. en el 2012, se procede a dividir la mezcla en fase gas y fase líquida. La fase gas está conformada por los componentes 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 pseudocomponente denominado “Heavy Gas”, el cual agrupa los componentes del C<sub>4</sub> en adelante.

1) Primeramente, se organizan los componentes a considerar en la descripción composicional del gas, como se muestran en la **Tabla 3.5**. El problema consiste en calcular la masa y número de moles por cada uno de ellos.

**Tabla 3.5** Componentes considerados en la descripción de la fase gas.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04		
CO2	44.01		
H2S	34.08		
C1	16.04		
C2	30.07		
C3	44.10		
Heavy gas			

2) Posteriormente, se procede a calcular la masa de los componentes a través de la ecuación **3.10**, a excepción del pseudocomponente “Heavy Gas”.

$$m_i = \frac{\%m_i}{100} * m_g. \quad \dots\dots (3.10)$$

Los resultados se muestran en amarillo en la **Tabla 3.6**.

**Tabla 3.6** Cálculo de la masa por componente en la fase gas.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04	0.16	
CO2	44.01	3.05	
H2S	34.08	0.00	
C1	16.04	19.22	
C2	30.07	8.10	
C3	44.10	10.60	
Heavy gas			

3) En cuanto al pseudocomponente “Heavy Gas”, su masa debe corresponder a la diferencia de la masa total del gas y la masa acumulada al momento para los componentes conocidos. De esta manera, se tiene que:

$$m_{HG} = m_g - \sum_1^6 m_i \quad \dots\dots (3.11)$$

El resultado se indica en la **Tabla 3.7**.

**Tabla 3.7** Cálculo de la masa del pseudocomponente “Heavy Gas”.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04	0.16	
CO2	44.01	3.05	
H2S	34.08	0.00	
C1	16.04	19.22	
C2	30.07	8.10	
C3	44.10	10.60	
Heavy gas		19.20	

4) A continuación, se procede a calcular la masa de todos los componentes a través de la expresión **3.12** a excepción del pseudocomponente “Heavy Gas” ya que se desconoce su porcentaje molar en este momento. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.8**.

$$n_i = \frac{\%Mol_i * n_g}{100} \quad \dots\dots (3.12)$$

**Tabla 3.8** Cálculo del número de moles por componente en la fase gas.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04	0.16	0.01
CO2	44.01	3.05	0.07
H2S	34.08	0.00	0.00
C1	16.04	19.22	1.20
C2	30.07	8.10	0.27
C3	44.10	10.60	0.24
Heavy gas		19.20	

5) El número de moles del pseudocomponente “Heavy Gas” se determina a partir de un balance molar como la diferencia del número total de moles y el número de moles acumulados al momento para los componentes conocidos. De esta manera, se tiene que:

$$n_{HG} = n_g - \sum_1^6 n_i. \quad \dots\dots (3.13)$$

El número de moles calculado para esta fracción se indica en la **Tabla 3.9**.

6) Como último paso, se procede a calcular la masa molecular del “Heavy Gas”:

$$PM_{HG} = \frac{m_{HG}}{n_{HG}}. \quad \dots\dots (3.14)$$

Los resultados se muestran en la **Tabla 3.10**.

**Tabla 3.9** Cálculo del número de moles totales del pseudocomponente “Heavy Gas”.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04	0.16	0.01
CO2	44.01	3.05	0.07
H2S	34.08	0.00	0.00
C1	16.04	19.22	1.20
C2	30.07	8.10	0.27
C3	44.10	10.60	0.24
Heavy gas		19.20	0.29

**Tabla 3.10** Cálculo del peso molecular del pseudocomponente “Heavy Gas”.

Componente	PM (g/mol)	mg [lb]	ng [adim]
N2	28.04	0.16	0.01
CO2	44.01	3.05	0.07
H2S	34.08	0.00	0.00
C1	16.04	19.22	1.20
C2	30.07	8.10	0.27
C3	44.10	10.60	0.24
Heavy gas	65.56	19.20	0.29

### 3.6 Distribución de componentes en la fase líquida para las fracciones saturados y A+R

Primeramente, con base en la información de la **Tabla 3.2**, en la **Tabla 3.11** se indican los componentes de la fase líquida. Observar que todos los componentes a partir del C9 se han agrupado en un solo pseudocomponente C9+, siguiendo la metodología indicada en la sección 3.3.

Ahora bien, de acuerdo con la metodología de Panunganti et al. (2012), las fracciones SARA forman parte únicamente de la fase líquida. Se consideran tres: 1) fracción saturados, la cual agrupa a todos los n-alcanos, iso-alcanos y cicloalcanos; 2) fracción Aromáticos + Resinas (A+R), que contiene a los componentes de naturaleza aromática: benceno, etil-benceno, tolueno y xileno; y 3) fracción asfaltenos. De esta manera, en la **Tabla 3.12** se indica la distribución de componentes en las fracciones saturados y A+R, excepto el C9+.

**Tabla 3.11** Composición de la fase líquida.

Componente	PM (g/mol)	m sto [%]	Mol sto [%]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024
Benceno	78.11	0	0
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217
Tolueno	92.14	0	0
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862
Etil-benceno	106.17	0	0
Xileno	106.17	0	0
C <sub>9+</sub>	250		

**Tabla 3.12** Distribución de componentes en la fase líquida para las fracciones saturados y A+R.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m A+R [%]	Mol A+R [%]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0	0	0
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279	0	0
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294	0	0
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901	0	0
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923	0	0
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254	0	0
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024	0	0
Benceno	78.11	0	0	0.143	0.354
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739	0	0
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245	0	0
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217	0	0
Tolueno	92.14	0	0	0.702	1.471
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862	0	0
Etil-benceno	106.17	0	0	0.224	0.407
Xileno	106.17	0	0	0.682	1.24
C <sub>9+</sub>	250				

### 3.7 Distribución del C9+ en las fracciones saturados y A+R

Con relación al componente C9+, debe determinarse en qué proporción se dividirá en las fracciones saturados y A+R. Siendo el mismo procedimiento de cálculo, a continuación, se ejemplifica únicamente el caso de los saturados mostrado en la **Tabla 3.13**. El objetivo es determinar el número de moles del C9+ en los saturados.

**Tabla 3.13** Componentes de la fracción saturados.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m sat [lb]	n sat [adim]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0		
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279		
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294		
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901		
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923		
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254		
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024		
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739		
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245		
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217		
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862		
C <sub>9+</sub>	250				

1) Primero, se calcula la masa por componente, excepto el C9+:

$$m_i = \frac{\%m_i * m_{om}}{100} \dots\dots\dots (3.15)$$

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 3.14**.

2) La masa del C9+ debe corresponder a la diferencia de la masa total de la fracción y la masa acumulada correspondiente a los demás componentes. Se tiene que:

$$m_{C9+Sat} = m_{Sat} - \sum_1^{12} m_i \dots\dots\dots (3.16)$$

En la **Tabla 3.15** se indica el resultado.

**Tabla 3.14** Cálculos másicos por componente en la fracción saturados.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m sat [lb]	n sat [adim]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0	0.00	
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279	0.13	
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294	0.85	
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901	3.39	
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923	7.47	
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254	10.36	
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024	1.29	
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739	0.93	
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245	10.40	
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217	1.79	
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862	10.98	
C <sub>9+</sub>	250				

**Tabla 3.15** Cálculo de masa componente C<sub>9+</sub>.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m sat [lb]	n sat [adim]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0	0.00	
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279	0.13	
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294	0.85	
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901	3.39	
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923	7.47	
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254	10.36	
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024	1.29	
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739	0.93	
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245	10.40	
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217	1.79	
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862	10.98	
C <sub>9+</sub>	250			143.6	

3) El número de moles de los componentes se calcula mediante la siguiente ecuación 3.17. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.16**.

$$n_i = \frac{\%Mol_{sto} * n_{sto}}{100} \quad \dots\dots (3.17)$$

**Tabla 3.16** Cálculo del número de moles por componente en la fracción saturados.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m sat [lb]	n sat [adim]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0	0.00	0
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279	0.13	0.0042
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294	0.85	0.0193
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901	3.39	0.0583
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923	7.47	0.1035
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254	10.36	0.1234
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024	1.29	0.0153
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739	0.93	0.011
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245	10.40	0.1083
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217	1.79	0.0182
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862	10.98	0.1026
C <sub>9+</sub>	250			143.6	

4) El número de moles del componente C9+ de la fracción saturados se determina como:

$$n_{Sat} = \frac{m_{Sat}}{PM_{Sat}} \quad \dots\dots (3.18)$$

Los resultados se muestran en la **Tabla 3.17**.

**Tabla 3.17** Cálculo del número de moles del componente C9+ en la fracción saturados.

Componente	PM (g/mol)	m Saturados [%]	Mol Saturados [%]	m sat [lb]	n sat [adim]
C <sub>1</sub>	16.04	0	0	0.00	0
C <sub>2</sub>	30.07	0.044	0.279	0.13	0.0042
C <sub>3</sub>	44.1	0.296	1.294	0.85	0.0193
C <sub>4</sub>	58.12	1.174	3.901	3.39	0.0583
C <sub>5</sub>	72.15	2.588	6.923	7.47	0.1035
C <sub>6</sub>	84	3.593	8.254	10.36	0.1234
Metil ciclo-C <sub>5</sub>	84.16	0.447	1.024	1.29	0.0153
Ciclo-C <sub>6</sub>	84.16	0.322	0.739	0.93	0.011
C <sub>7</sub>	96	3.604	7.245	10.40	0.1083
Metil ciclo-C <sub>6</sub>	98.19	0.619	1.217	1.79	0.0182
C <sub>8</sub>	107	3.805	6.862	10.98	0.1026
C <sub>9+</sub>	250			143.6	0.5743

### 3.8 Cálculo del número de moles y peso molecular de las fracciones SARA

1) El número de moles de asfaltenos se calcula como:

$$n_{asf} = \frac{m_{asf}}{PM_{asf}} \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

$$n_{asf} = 0.005 \text{ moles} .$$

2) El número de moles de saturados se calcula a partir de los resultados obtenidos en la **Tabla 3.17**, mediante:

$$n_{sat} = \sum_1^n n_{isat} \quad \dots\dots\dots (3.20)$$

$$n_{sat} = 1.138 \text{ moles} .$$

3) El número de moles de A+R se obtiene mediante un balance molar como la diferencia del número de moles totales y los correspondientes a saturados y asfaltenos. Se tiene que:

$$n_{A+R} = n_{sto} - n_{sat} - n_{asf}. \quad \dots\dots (3.21)$$

$$n_{A+R} = 0.352 \text{ moles.}$$

4) El peso molecular de los saturados se calcula como:

$$M_{sat} = \frac{m_{sat}}{n_{sat}}. \quad \dots\dots (3.22)$$

$$M_{sat} = 167.91 \frac{g}{gmol}.$$

5) El peso molecular de A+R se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$M_{A+R} = \frac{m_{A+R}}{n_{A+R}}. \quad \dots\dots (3.23)$$

$$M_{A+R} = 253.81 \frac{g}{gmol}.$$

### 3.9 Descripción composicional del fluido de yacimiento con fracciones SARA

Como última etapa, se reconstituye la composición del fluido de yacimiento a partir de la composición compacta obtenida para la fase gas mostrada en la **Tabla 3.10** y los resultados másicos y molares calculados para las fracciones SARA en la fase líquida (**sección 3.8**). En la **Tabla 3.18** se concentran los resultados obtenidos hasta el momento.

A continuación, se describe el procedimiento para obtener la descripción composicional final para el fluido de yacimiento, considerando las fracciones SARA.

**Tabla 3.18** Componentes agrupados

Componente	PM (g/mol)	MASA [lb]	MASA [%]	MOL [adim]	MOL [%]
N2	0.000	0.163		0.006	
CO2	44.010	3.052		0.069	
C1	16.040	19.223		1.198	
C2	30.070	8.104		0.270	
C3	44.100	10.602		0.240	
Heavy gas	65.560	19.195		0.293	
Saturados	167.909	191.145		1.138	
A+R	253.811	89.255		0.352	
Asfaltenos	1700.000	8.077		0.005	

1) Primero, se calculan las fracciones másicas (%) por componente mediante la ecuación **3.24**. Los resultados se presentan en la **Tabla 3.19**.

$$\%m_i = \frac{m_i}{m_{sto} + m_g} * 100 . \quad \dots\dots (3.24)$$

**Tabla 3.19** Cálculo del porcentaje másico global

Componente	PM (g/mol)	MASA [lb]	MASA [%]	MOL [adim]	MOL [%]
N <sub>2</sub>	0.000	0.163	0.047	0.006	
CO <sub>2</sub>	44.010	3.052	0.875	0.069	
C <sub>1</sub>	16.040	19.223	5.511	1.198	
C <sub>2</sub>	30.070	8.104	2.323	0.270	
C <sub>3</sub>	44.100	10.602	3.039	0.240	
Heavy gas	65.560	19.195	5.503	0.293	
Saturados	167.909	191.145	54.798	1.138	
A+R	253.811	89.255	25.588	0.352	
Asfaltenos	1700.000	8.077	2.3156	0.005	

2) Como último paso, se calculan las fracciones molares (%) por componente:

$$\%n_i = \frac{n_i}{n_{sto} + n_g} * 100 \quad \dots\dots\dots (3.25)$$

De esta manera, la descripción composicional final para el fluido de yacimiento considerando fracciones SARA se presenta en la **Tabla 3.20**.

**Tabla 3.20** Descripción composicional final para el fluido de yacimiento considerando fracciones SARA.

Componente	PM (g/mol)	MASA [lb]	MASA [%]	MOL [adim]	MOL [%]
N <sub>2</sub>	0.000	0.163	0.047	0.006	0.163
CO <sub>2</sub>	44.010	3.052	0.875	0.069	1.942
C <sub>1</sub>	16.040	19.223	5.511	1.198	33.557
C <sub>2</sub>	30.070	8.104	2.323	0.270	7.547
C <sub>3</sub>	44.100	10.602	3.039	0.240	6.733
Heavy gas	65.560	19.195	5.503	0.293	8.199
Saturados	167.909	191.145	54.798	1.138	31.879
A+R	253.811	89.255	25.588	0.352	9.848
Asfaltenos	1700.000	8.077	2.3156	0.005	0.1331

## Capítulo 4

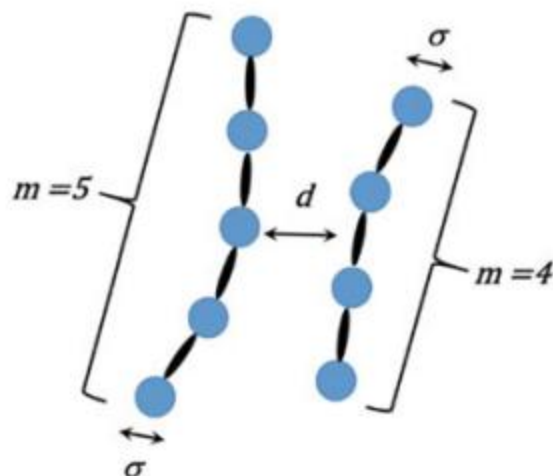
### PC-SAFT

En este capítulo, se presenta y describe la ecuación de estado PC-SAFT. Se indican valores reportados de sus parámetros característicos  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ , para algunas sustancias puras comunes, así como correlaciones para calcularlos en el caso de las fracciones SARA. Se presenta el desglose de los cálculos requeridos para evaluar la energía libre residual de Helmholtz y otras propiedades termodinámicas con la ecuación PC-SAFT. Se presenta un ejemplo de aplicación para el cálculo de la fugacidad por componente.

#### 4.1 Antecedentes

En el capítulo 1, se mencionó la existencia de varias ecuaciones de estado SAFT (Statistical Associating Fluid Theory, por sus siglas en inglés), a partir de la teoría inicial de Chapman et al. (1988). En general, éstas tienen como característica el que toman en cuenta los efectos de los enlaces de hidrógeno para describir el comportamiento termodinámico de sustancias puras o mezclas - fluidos asociantes; asimismo, permiten representar las propiedades de fluidos donde tales efectos no están presentes - sistemas no asociantes (Carreón et al., 2020).

En los modelos SAFT, la estructura molecular de una sustancia se conceptualiza como un conjunto de esferas rígidas, segmentos de cadenas y cadenas. Estos elementos están caracterizados por tres parámetros ejemplificados en la **Figura 4.1**: el primero indica el número de segmentos por cadena, y se simboliza como “ $m$ ”; el segundo parámetro, “ $\sigma$ ”, es el diámetro del segmento [Å]; y el tercer parámetro corresponde a la energía del segmento “ $\epsilon$ ” [J]. Estos parámetros dependen del peso molecular de la sustancia.



**Figura 4.1** Parámetros PC-SAFT (en Carreón et al., 2020).

Dentro del rubro de los modelos SAFT, Gross y Sadowski desarrollaron la ecuación de estado PC-SAFT (PC-Perturbed Chain) en el año 2001. Esta ecuación se ha aplicado exitosamente en la industria química para modelar la termodinámica de sustancias de alto peso molecular, como es el caso de los polímeros. Por esta razón, algunos autores (Carreón et al., 2020; Subramanian et al., 2015) la han visualizado como una alternativa a las ecuaciones cúbicas para modelar el comportamiento de fluidos hidrocarburos, particularmente cuando presentan componentes pesados, como los asfaltenos. En las siguientes secciones se describen sus detalles.

## 4.2 Correlaciones para calcular $m$ , $\sigma$ , $\epsilon$

Los parámetros  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$  de la ecuación de estado PC-SAFT están documentados en la literatura para diversas sustancias puras. Al respecto, en Carreón et al. (2020) pueden consultarse sus valores para compuestos hidrocarburos comunes; como ejemplo, en la **Tabla 4.1** se presentan los correspondientes a metano, etano, propano,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ .

Por otra parte, también se han propuesto correlaciones para estimar el valor de estos parámetros, como se indica a continuación para las fracciones SARA.

**Tabla 4.1** Parámetros PC-SAFT para componentes puros (Panuganti et al., 2012).

	m	$\sigma$	$\varepsilon/k$
N <sub>2</sub>	1.206	3.313	90.96
CO <sub>2</sub>	2.073	2.7852	169.21
C <sub>1</sub>	1	3.7039	150.03
C <sub>2</sub>	1.6069	3.5206	191.42
C <sub>3</sub>	2.002	3.6184	208.11

#### 4.2.1 Correlaciones para la fracción de saturados

Las correlaciones para calcular los parámetros  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  para la fracción SARA dependen de su peso molecular (Panuganti et al., 2012):

$$m = 0.0257M + 0.8444 . \quad \dots\dots (4.1)$$

$$\sigma = 4.047 - 4.8013 \frac{\ln(PM)}{PM} . \quad \dots\dots (4.2)$$

$$\ln\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) = 5.5769 - \frac{9.523}{PM} . \quad \dots\dots (4.3)$$

#### 4.2.2 Correlaciones para la fracción de aromáticos + resinas

En el caso de la fracción aromáticos + resinas (A+R), las correlaciones para calcular los parámetros  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  dependen del peso molecular y el factor aromaticidad,  $\gamma$ . Este factor indica la naturaleza aromática de la fracción y varía en el rango de cero a uno; el valor de cero indica que está conformada solamente por saturados; por otra parte, si la fracción está constituida únicamente por aromáticos polinucleares, entonces vale uno. Las correlaciones son (Panuganti et al., 2012):

$$m = (1 - \gamma)(0.0257PM + 0.8444) + \gamma \cdot (0.0101PM + 1.7296). \quad \dots\dots (4.4)$$

$$\sigma = (1 - \gamma) \left( 4.047 - 4.8013 \frac{\ln(PM)}{PM} \right) + \gamma \cdot \left( 4.6169 - \frac{93.98}{PM} \right). \quad \dots\dots (4.5)$$

$$\ln\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) = (1 - \gamma)e^{5.5769 - \frac{9.523}{M}} + \gamma \cdot \left( 508 - \frac{234100}{PM^{1.5}} \right). \quad \dots\dots (4.6)$$

### 4.3 Ecuación de estado PC-SAFT

En el desarrollo de la ecuación PC-SAFT, Gross y Sadowski (2001) partieron de la premisa de que la energía libre residual de Helmholtz,  $\tilde{a}^{res}$ , está conformada por la contribución dos términos: uno de cadena rígida ( $\tilde{a}^{hc}$ ) y otro por dispersión ( $\tilde{a}^{disp}$ ), que en término reducidos se expresa como:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp}. \quad \dots\dots (4.7)$$

A continuación, se presentan y describen las ecuaciones para determinar ambos términos de contribución.

#### 4.3.1 Contribución de cadena dura

La contribución de cadena dura,  $\tilde{a}^{hc}$ , se calcula a partir de la ecuación 4.8. Depende de las fracciones molares de los componentes ( $x_i$ ), la contribución de esfera rígida ( $\tilde{a}^{hs}$ ), la función de distribución radial de esfera rígida ( $g_{ii}^{hs}$ ), el parámetro  $\sigma$ , y el promedio del número de segmentos ( $\bar{m}$ ); este último se calcula con la regla de mezclado indicada en la ecuación 4.9.

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}). \quad \dots\dots (4.8)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i. \quad \dots\dots (4.9)$$

La contribución de esfera dura,  $\tilde{a}^{hs}$ , se determina con la ecuación 4.10. Como puede observarse, es función de seis parámetros,  $\zeta_n$ , los cuales dependen de la densidad

molecular ( $\rho$ ), así como de la fracción molar, el parámetro  $m$ , y el diámetro del segmento dependiente de la temperatura ( $d_i$ ), por componente.

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right], \quad \dots\dots (4.10)$$

donde

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n. \quad \dots\dots (4.11)$$

El diámetro del segmento dependiente de la temperatura,  $d_i$ , se calcula como:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT}\right) \right]. \quad \dots\dots (4.12)$$

Por otra parte, la función de distribución radial,  $g_{ii}^{hs}$ , se determina como:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}. \quad \dots\dots (4.13)$$

### 4.3.2 Contribución por dispersión

La contribución por dispersión,  $\tilde{a}^{disp}$ , se expresa como se indica en la ecuación 4.14:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}, \quad \dots\dots (4.14)$$

donde

$$C_1 = \left( 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1}. \quad \dots\dots (4.15)$$

En la ecuación 4.14, los parámetros  $\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}$  y  $\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$  se calculan con las reglas de mezclado indicadas en las ecuaciones 4.16 y 4.17, respectivamente. Observar que el cálculo de  $\epsilon_{ij}$  (ecuación 4.19), involucra los coeficientes de interacción binaria,  $k_{ij}$ .

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3, \quad \dots\dots (4.16)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3, \quad \dots\dots (4.17)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad \dots\dots (4.18)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}). \quad \dots\dots (4.19)$$

Por otra parte,  $I_1(\eta, \bar{m})$  y  $I_2(\eta, \bar{m})$  se calculan de acuerdo con las ecuaciones 4.20 y 4.21, respectivamente:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i, \quad \dots\dots (4.20)$$

y

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i. \quad \dots\dots (4.21)$$

donde

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i}, \quad \dots\dots (4.22)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i}, \quad \dots\dots (4.23)$$

y

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left( \sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1}. \quad \dots\dots (4.24)$$

Los valores de los parámetros  $a_n$  y  $b_n$  se indican en las **Tablas 4.2 y 4.3**, respectivamente. El parámetro  $\eta$  es la fracción empacante, y puede tomar valores de 0 a 0.7404. Al respecto, Gross y Sadowski (2001) indican que los valores más bajos se asocian a los gases, en tanto que los altos a líquidos.

**Tabla 4.2** Parámetros  $a_n$  en el cálculo de la contribución por dispersión.

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$
0	0.9105631445	-0.3084016918	-0.0906148351
1	0.6361281449	0.1860531159	0.4527842806
2	2.6861347891	-2.5030047259	0.5962700728
3	-26.5473624910	21.4197936290	-1.7241829131
4	97.7592087840	-65.2558853300	-4.1302112531
5	-159.5915408700	83.3186804810	13.7766318700
6	91.2977740840	-33.7469229300	-8.6728470368

**Tabla 4.3** Parámetros  $b_n$  en el cálculo de la contribución por dispersión.

i	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
0	0.7240946941	-0.5755498075	0.0976883116
1	2.2382791861	0.6995095521	-0.2557574982
2	-4.0025849485	3.8925673390	-9.1558561530
3	-21.0035768150	-17.2154716480	20.6420759740
4	26.8556413630	192.6722644700	-38.8044300520
5	206.5513384100	-161.8264616500	93.6267740770
6	-355.6023561200	-165.2076934600	-29.6669055850

## 4.4 Estimación de propiedades

En esta sección, se presentan ecuaciones para calcular algunas propiedades termodinámicas de las sustancias con base en el modelo PC-SAFT.

### 4.4.1 Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad del fluido puede calcularse a partir de la energía libre residual de Helmholtz y la fracción empacante, como:

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} . \quad \dots \quad (4.25)$$

En la ecuación 4.25, la derivada de la energía residual con respecto a la fracción empacante debe obtenerse numéricamente. Para tal efecto, puede utilizarse un esquema de diferencias finitas centrales de cuarto orden:

$$f'(x) = \frac{f(x - 2h) - 8f(x - h) + 8f(x + h) - f(x + 2h)}{12h}. \quad \dots\dots (4.26)$$

#### 4.4.2 Presión

En el modelo PC-SAFT, la presión se considera una propiedad intensiva en función de la temperatura y la densidad molecular, de tal forma que:

$$P = ZkT\rho \left( 10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3. \quad \dots\dots (4.27)$$

#### 4.4.3 Coeficientes de fugacidad

Los coeficientes de fugacidad,  $\varphi_k$ , se calculan en términos del potencial químico residual,  $\mu_k^{res}$ , como:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z, \quad \dots\dots (4.28)$$

$$\frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, v, x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_j} \right)_{T, v, x_{i \neq j}} \right]. \quad \dots\dots (4.29)$$

Las derivadas en la ecuación 4.29 pueden calcularse numéricamente con un esquema como el indicado en la ecuación 4.26. Una vez calculados los coeficientes de fugacidad, la fugacidad puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$f_i = \varphi_i * x_i * P. \quad \dots\dots (4.30)$$

## 4.5 Ejemplo de aplicación

Considerando que las fugacidades constituyen una parte fundamental en los cálculos de equilibrio de fases que se abordarán más adelante, en esta sección se ejemplifica cómo calcularlas mediante la aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT.

En el ejemplo, se consideran los datos composicionales del fluido utilizado en el capítulo tres, los cuales se presentan nuevamente aquí en la **Tabla 4.4** para mantener la continuidad de las discusiones. También se necesitan los parámetros PC-SAFT para componentes puros presentados en la **Tabla 4.1**, además de los parámetros PC-SAFT para los asfaltenos, presentados por Panuganti et al., 2012. Otros datos de entrada requeridos en el modelo se presentan en la **Tabla 4.5**. Los coeficientes de interacción binaria utilizados se indican la **Tabla 4.6** (Panuganti et al., 2012).

**Tabla 4.4** Fluido con descripción composicional basada en fracciones SARA.

Componente	PM (g/mol)	Xi
N <sub>2</sub>	0.000	0.002
CO <sub>2</sub>	44.010	0.019
C <sub>1</sub>	16.040	0.336
C <sub>2</sub>	30.070	0.075
C <sub>3</sub>	44.100	0.067
Heavy gas	65.560	0.082
Saturados	167.909	0.319
A+R	253.811	0.098
Asfaltenos	1700.000	0.001331

**Tabla 4.5** Parámetros de entrada en el ejemplo para el cálculo de fugacidades.

Parámetro	Valor
Presión	20 [kPa]
Temperatura	289 [K]
Fracción empacante	0.38
Factor de aromaticidad	0

**Tabla 4.6** Coeficientes de interacción binaria para el fluido analizado (modificado de Panuganti et al., 2012).

kij	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	HG	Sat	A+R	Asf
N <sub>2</sub>	0	0	0.03	0.04	0.06	0.075	0.14	0.158	0.16
CO <sub>2</sub>		0	0.05	0.097	0.1	0.12	0.13	0.1	0.1
C <sub>1</sub>			0	0	0	0.03	0.03	0.029	0.07
C <sub>2</sub>				0	0	0.02	0.012	0.025	0.06
C <sub>3</sub>					0	0.015	0.01	0.01	0.01
HG						0	0.005	0.012	0.01
Sat							0	0.007	-0.004
A+R								0	0
Asf									0

#### 4.5.1 Procedimiento

- 1) Cálculo de parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$ . Para los componentes puros, se utilizaron los valores de la **Tabla 4.1**. Por otra parte, se utilizaron las correlaciones de las ecuaciones **4.1** a **4.3** para calcular los correspondientes a las fracciones “Heavy Gas” y saturados. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 4.7**.

**Tabla 4.7** Parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$  para componentes puros, “Heavy Gas” y saturados.

Componente	PM (g/mol)	$\xi_i$	$m_i$	$\sigma_i$	$\epsilon_i/k$
N <sub>2</sub>	28.04	0.0016	1.21	3.31	90.96
CO <sub>2</sub>	44.01	0.0194	2.07	2.79	169.21
C <sub>1</sub>	16.04	0.3356	1.00	3.70	150.03
C <sub>2</sub>	30.07	0.0755	1.61	3.52	191.42
C <sub>3</sub>	44.10	0.0673	2.00	3.62	208.11
Heavy gas	65.56	0.0820	2.53	3.74	228.52
Saturados	167.91	0.3188	5.16	3.90	249.68
A+R	253.81	0.0985			
Asfaltenos	1700.00	0.0013	33.00	4.30	400.00

- 2) Para las fracciones aromáticos + resinas (A +R), los parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$  se calculan con las correlaciones presentadas en las ecuaciones 4.4 a 4.6. Los resultados se resaltan en la **Tabla 4.8**.

**Tabla 4.8** Parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$  para las fracciones A+R y asfaltenos.

Componente	PM (g/mol)	$X_i$	$m_i$	$\sigma_i$	$\epsilon_i/k$
N <sub>2</sub>	28.04	0.0016	1.21	3.31	90.96
CO <sub>2</sub>	44.01	0.0194	2.07	2.79	169.21
C <sub>1</sub>	16.04	0.3356	1.00	3.70	150.03
C <sub>2</sub>	30.07	0.0755	1.61	3.52	191.42
C <sub>3</sub>	44.10	0.0673	2.00	3.62	208.11
Heavy gas	65.56	0.0820	2.53	3.74	228.52
Saturados	167.91	0.3188	5.16	3.90	249.68
A+R	253.81	0.0985	6.41	3.99	285.04
Asfaltenos	1700.00	0.0013	33.00	4.30	400.00

- 3) Con base en la ecuación 4.12, se calculan los diámetros de los segmentos dependientes de la temperatura,  $d_i$ . Se obtienen los resultados mostrados en la **Tabla 4.9**.

**Tabla 4.9** Cálculo de  $d_i$ .

Componente	PM (g/mol)	$X_i$	$m_i$	$\sigma_i$	$\epsilon_i/k$	$d_i$
N <sub>2</sub>	28.04	0.0016	1.21	3.31	90.96	3.16
CO <sub>2</sub>	44.01	0.0194	2.07	2.79	169.21	2.73
C <sub>1</sub>	16.04	0.3356	1.00	3.70	150.03	3.61
C <sub>2</sub>	30.07	0.0755	1.61	3.52	191.42	3.46
C <sub>3</sub>	44.10	0.0673	2.00	3.62	208.11	3.57
Heavy gas	65.56	0.0820	2.53	3.74	228.52	3.70
Saturados	167.91	0.3188	5.16	3.90	249.68	3.87
A+R	253.81	0.0985	6.41	3.99	285.04	3.96
Asfaltenos	1700.00	0.0013	33.00	4.30	400.00	4.29

- 4) La densidad molecular se determina con la ecuación, Cálculo de la densidad molecular con la expresión **4.24**, de donde se obtiene que:

$$\rho = 4.25 \cdot 10^{-3} \left( \frac{1}{\text{\AA}^3} \right).$$

- 5) Los parámetros  $\zeta_n$  se calculan con la ecuación **4.11**. Los valores obtenidos se indican en la **Tabla 4.10**.

**Tabla 4.10** Cálculo de parámetros  $\zeta_n$ .

$\zeta_0$	0.00360
$\zeta_1$	0.01275
$\zeta_2$	0.04537
$\zeta_3$	0.16177

- 6) Mediante a ecuación **4.8**, el valor calculado para la energía libre de Helmholtz por la contribución de esfera rígida es:

$$\tilde{a}^{hs} = 2.92 .$$

- 7) El valor de  $\bar{m}$  se obtiene a partir de la ecuación **4.9**.

$$\bar{m} = 3.16 .$$

- 8) En cuanto a la función de distribución radial,  $g_{ij}^{hs}$ , al aplicar la ecuación **4.13** se obtienen los resultados mostrados en la **Tabla 4.11**.

- 9) El término correspondiente a la energía libre de Helmholtz para la cadena rígida se determina con la ecuación **4.8**, de tal manera que se obtiene:

$$\tilde{a}^{hc} = 6.51.$$

- 10) El parámetro  $C_1$  se determina con la ecuación **4.15**, de donde:

$$C_1 = 0.018 .$$

**Tabla 4.11** Cálculo de la función de distribución radial,  $g_{ij}^{hs}$ .

Componente	PM (g/mol)	Xi	ghsii
N <sub>2</sub>	28.04	0.0016	3.34
CO <sub>2</sub>	44.01	0.0194	3.08
C <sub>1</sub>	16.04	0.3356	3.62
C <sub>2</sub>	30.07	0.0755	3.52
C <sub>3</sub>	44.10	0.0673	3.59
Heavy gas	65.56	0.0820	3.67
Saturados	167.91	0.3188	3.78
A+R	253.81	0.0985	3.84
Asfaltenos	1700.00	0.0013	4.06

11) Los parámetros  $I_1$  y  $I_2$  se determinan a partir de las ecuaciones **4.20** y **4.21** respectivamente. Se obtienen los siguientes resultados:

$$I_1 = 1.$$

y

$$I_2 = 2.022.$$

12) Los términos  $\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}$  y  $\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}$  se calculan con las ecuaciones **4.16** y **4.17**, obteniéndose, respectivamente:

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = 418.79,$$

y

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = 312.29.$$

13) La energía libre de Helmholtz asociada a la contribución por dispersión se calcula con la ecuación **4.14**:

$$\tilde{a}^{disp} = -11.67.$$

14) Con la ecuación **4.7**, se calcula la energía libre residual de Helmholtz:

$$\tilde{a}^{res} = -5.16.$$

15) Cálculo del factor de compresibilidad Z. Aplicando el esquema numérico indicado en la ecuación **4.26** para calcular la derivada parcial de la energía libre residual de Helmholtz con respecto a la fracción empacante en la ecuación **4.25**, se obtiene (considerando  $h = 0.0001$ ):

$$Z = 1.04 .$$

16) Aplicando la ecuación 4.27, el valor calculado para la presión del sistema es:

$$P = 2 \cdot 10^7 [Pa].$$

17) Para calcular las derivadas parciales de la energía libre residual de Helmholtz con respecto a las fracciones molares por componente en la ecuación **4.29**, se aplica la misma aproximación numérica de la ecuación **4.26**. En la **Tabla 4.12**, se presentan los resultados obtenidos numéricamente.

**Tabla 4.12** Resultados numéricos para  $f'(x) = \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k}$ .

Componente	$f'(x)$
N <sub>2</sub>	1.85
CO <sub>2</sub>	-0.31
C <sub>1</sub>	0.74
C <sub>2</sub>	-0.75
C <sub>3</sub>	-1.71
Heavy gas	-3.16
Saturados	-9.47
A+R	-15.31
Asfaltenos	-145.59

18) Una vez obtenidas las derivadas parciales del paso 17, se procede a calcular los coeficientes de fugacidad por componente con la ecuación **4.28**. Se obtienen los resultados indicados en la **Tabla 4.13**.

**Tabla 4.13** Coeficientes de fugacidad por componente.

Componente	$f'(x)$	$\phi$
N <sub>2</sub>	1.85	4.91E+00
CO <sub>2</sub>	-0.31	5.70E-01
C <sub>1</sub>	0.74	1.63E+00
C <sub>2</sub>	-0.75	3.67E-01
C <sub>3</sub>	-1.71	1.40E-01
Heavy gas	-3.16	3.29E-02
Saturados	-9.47	6.00E-05
A+R	-15.31	1.74E-07
Asfaltenos	-145.59	4.57E-64

19) Finalmente, se procede a calcular la fugacidad por componente mediante la ecuación **4.30**. En la **Tabla 4.14** se presentan los resultados finales.

**Tabla 4.14** Fugacidad por componente.

Componente	$f'(x)$	$\phi$	Fugacidad
N <sub>2</sub>	1.85	4.91E+00	1.60E+05
CO <sub>2</sub>	-0.31	5.70E-01	2.22E+05
C <sub>1</sub>	0.74	1.63E+00	1.09E+07
C <sub>2</sub>	-0.75	3.67E-01	5.54E+05
C <sub>3</sub>	-1.71	1.40E-01	1.88E+05
Heavy gas	-3.16	3.29E-02	5.39E+04
Saturados	-9.47	6.00E-05	3.82E+02
A+R	-15.31	1.74E-07	3.42E-01
Asfaltenos	-145.59	4.57E-64	1.22E-59

## Capítulo 5

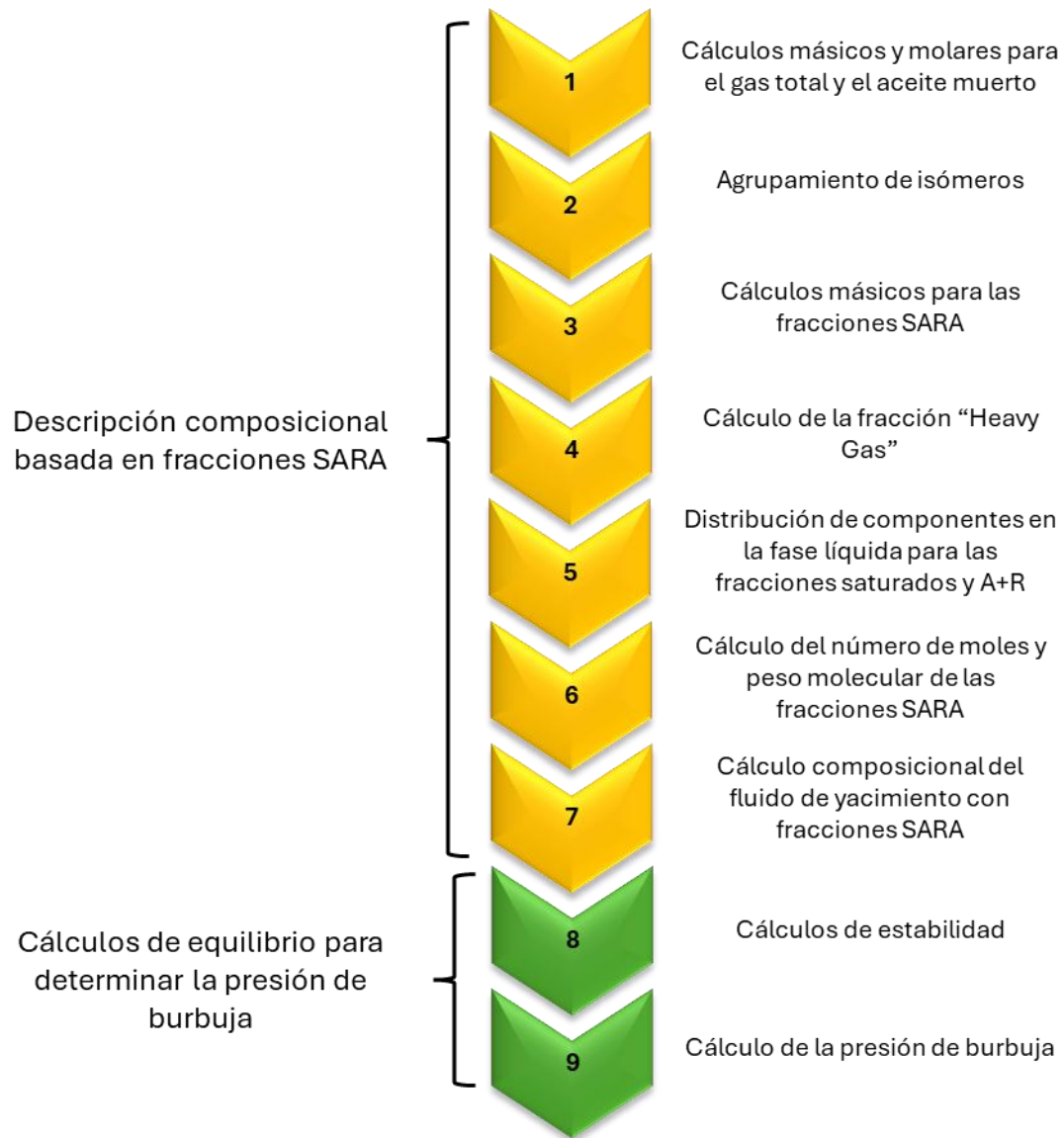
### Flujo de trabajo

En este capítulo, se propone un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja a partir de una descripción composicional basada en fracciones SARA y la ecuación de estado PC-SAFT. Se discuten y ejemplifican los cálculos de equilibrio involucrados. Posteriormente, se presenta y discute la verificación de los resultados obtenidos con la aplicación del flujo de trabajo.

#### 5.1 Flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja

Conforme a los objetivos de la presente tesis, se integró un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja con la ecuación de estado PC-SAFT. El resultado se presenta en la **Figura 5.1**. Como puede observarse, se diferencian dos grandes etapas: “Descripción composicional basada en fracciones SARA” - en color amarillo, y “Cálculos de equilibrio para determinar la presión de burbuja” - en color verde.

La primera etapa del flujo de trabajo está orientada a obtener la descripción composicional del fluido considerando las fracciones SARA; está conformada por los ocho pasos que se presentaron y ejemplificaron en el capítulo 3. En cuanto a la segunda etapa, en este capítulo se describen los dos pasos que la conforman y que tienen como objetivo el cálculo de la presión de burbuja.



**Figura 5.1** Flujo de trabajo para determinar la presión de burbuja a partir de una descripción composicional basada en fracciones SARA y la ecuación de estado PC-SAFT.

### 5.1.1 Datos de entrada para determinar la presión de burbuja

Con la finalidad de ejemplificar los cálculos correspondientes a la segunda etapa del flujo de trabajo, se continuará utilizando el fluido con la descripción composicional basada en fracciones SARA que se determinó en el capítulo 3, y que también se consideró en el ejemplo de aplicación para el cálculo de fugacidades con la ecuación PC-SAFT en el capítulo 4.

De esta manera, los datos utilizados en las siguientes secciones pueden consultarse en las **Tablas 3.20, 4.4, 4.5 y 4.6**. Como información adicional, y como se indica más adelante, se requieren estimaciones iniciales de las constantes de equilibrio líquido-vapor,  $K_i$ . Los valores utilizados se indican en **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1** Valores iniciales para las constantes de equilibrio.

Comp	Zi	K
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02
HG	0.08199	1.61E-02
Sat	0.31879	3.09E-05
A+R	0.09848	6.33E-04
Asf	0.00133	1.81E-05

Para finalizar esta sección, es importante destacar que se desarrollaron subrutinas computacionales para automatizar cálculos iterativos involucrados en la determinación de la presión de burbuja. Al respecto, se utilizaron hojas de Excel como interfaz de usuario para la entrada de datos e impresión de resultados como se logra ver en la **Figura 5.2**. Como lenguaje de programación, se utilizaron macros de VBA mostrados en la **Figura 5.3**.

Componente	MM (g/gmol)	Xi	kij	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	HG	Sat	A+R	Asf
N <sub>2</sub>	28.04	0.00163	N <sub>2</sub>	0	0	0.03	0.04	0.06	0.075	0.14	0.158	0.16
CO <sub>2</sub>	44.01	0.01942	CO <sub>2</sub>	0	0	0.05	0.097	0.1	0.12	0.13	0.1	0.1
C <sub>1</sub>	16.04	0.33557	C <sub>1</sub>	0.03	0.05	0	0	0	0.03	0.03	0.029	0.07
C <sub>2</sub>	30.07	0.07547	C <sub>2</sub>	0.04	0.097	0	0	0	0.02	0.012	0.025	0.06
C <sub>3</sub>	44.1	0.06733	C <sub>3</sub>	0.06	0.1	0	0	0	0.015	0.01	0.01	0.01
Heavy gas	65.56013602	0.08199	HG	0.075	0.12	0.03	0.02	0.015	0	0.005	0.012	0.01
Saturados	167.9093986	0.31879	Sat	0.14	0.13	0.03	0.012	0.01	0.005	0	0.007	-0.004
A+R	253.8112551	0.09848	A+R	0.158	0.1	0.029	0.025	0.01	0.012	0.007	0	0
Asfaltenos	1700	0.00133	Asf	0.16	0.1	0.07	0.06	0.01	0.01	-0.004	0	0

Parametros		ares	z	P	f(x)	f(x) * Xi	φ	Fuga
Aromaticidad (y)	0	-6.710339	0.633480	1.1040E+07	1.78E+00	2.89E-03	7.82E+00	1.40E+05
Fracción empacante	4.03E-01				-8.84E-01	-1.72E-02	5.46E-01	1.17E+05
Temperatura	289				4.64E-01	1.56E-01	2.10E+00	7.78E+06
Incremento	0.0001				-1.44E+00	-1.09E-01	3.12E-01	2.60E+05
					-2.71E+00	-1.83E-01	8.75E-02	6.51E+04
					-4.61E+00	-3.78E-01	1.31E-02	1.19E+04
Boltzman	1.38E-23				-1.29E+01	-4.12E+00	3.21E-06	1.13E+01
					-2.03E+01	-2.00E+00	1.94E-09	2.11E-03
					-1.85E+02	-2.46E-01	6.09E-81	8.94E-77
								-6.90E+00

**Figura 5.2** Ejemplo de hoja de Excel con cálculos automatizados para calcular la presión de burbuja con la ecuación de estado PC-SAFT y una descripción composicional basada en fracciones SARA.

```

(General)
Principal
Option Explicit
Public Const Pi As Double = 3.14159265358979
Public Const Bolt As Double = 1.380649E-23
'Esta subrutina sirve para calcular el equilibrio de fases liquido-vapor para nueve componentes
Sub Principal()
'Estos datos se leeran de la hoja PC-SAFT
Dim MM(1 To 9) As Double 'Masa molecular
Dim Xi(1 To 9) As Double 'Fracción molar
Dim Fm(1 To 9) As Double 'Parametro PC-SAFT m
Dim Fs(1 To 9) As Double 'Parametro PC-SAFT sigma
Dim Fe(1 To 9) As Double 'Parametro PC-SAFT epsilon
Dim Fa(1 To 9) As Double 'Factor acentrico
Dim Tc(1 To 9) As Double 'Temperatura critica
Dim Pc(1 To 9) As Double 'Presión critica
Dim Tk As Double 'Temperatura en kelvin
Dim Pa As Double 'Presión en pascales
Dim At As Double 'Factor de aromaticidad
Dim Kij(1 To 9, 1 To 9) As Double 'Coeficientes de interacción binaria
Dim empacante As Double 'Fracción empacante
Dim coefab(1 To 7, 1 To 6) As Double 'Matriz de coeficientes a,b
Dim incremento As Double 'Incremento usado para las derivadas]
'Contadores y variables reutilizables
Dim i As Integer
Dim suma As Double
Dim Fresa As Worksheet
'Definimos hoja de lectura de datos
Set Fresa = ThisWorkbook.Sheets("PC-SAFT")
'Procedimiento general
'Lectura de datos
Call Lectura(Fresa, MM, Xi, Fm, Fs, Fe, Fa, Tc, Pc, Tk, Pa, At, Kij, empacante, coefab, incremento)
'Esta función estima las fugacidades usando la edo PC-SAFT
Call Fugacidades(At, MM, Xi, Fa, Tc, Pc, Tk, Pa, Fm, Fs, Fe, Kij, empacante, coefab, incremento)
End Sub

```

**Figura 5.3** Ejemplo de código escrito en macros de VBA de Excel para automatizar cálculos involucrados en la ecuación de estado PC-SAFT.

## 5.2 Cálculos de estabilidad

El primer paso de la segunda etapa del flujo de trabajo consiste en determinar si el fluido se encuentra en una o más fases a las condiciones de presión y temperatura de interés. Para tal efecto, en este trabajo se considera el análisis de estabilidad de fases de Michelsen (1982), descrito en Whitson y Brulé (2000).

### 5.2.1 Procedimiento

1) El primer paso consiste en calcular el número de moles por componente para una fase ficticia similar a un gas,  $(Y_i)_v$ . A partir de las fracciones molares y constantes de equilibrio de los componentes del fluido, se tiene que:

$$(Y_i)_v = Z_i \cdot K_i \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

Los resultados se indican en la **Tabla 5.2**.

**Tabla 5.2** Composición de la fase vapor ficticia.

Comp	Zi	K	Yiv
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	8.52E-03
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	1.15E-02
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	7.43E-01
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	2.75E-02
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	6.43E-03
HG	0.08199	1.61E-02	1.32E-03
Sat	0.31879	3.09E-05	9.85E-06
A+R	0.09848	6.33E-04	6.24E-05
Asf	0.00133	1.81E-05	2.41E-08

2) Se procede a calcular en número total de moles de la fase vapor ficticia,  $S_v$ :

$$S_v = \sum_{j=1}^N (Y_j)_v, \quad \dots\dots (5.2)$$

de donde

$$S_v = 7.98 \cdot 10^{-1}.$$

3) Posteriormente, se normaliza la composición de la fase vapor ficticia, ya que debe sumar la unidad:

$$(y_i)_v = \frac{(Y_i)_v}{S_v}. \quad \dots\dots (5.3)$$

Los resultados se muestran en la **Tabla 5.3**.

**Tabla 5.3** Composición normalizada de la fase vapor ficticia.

Comp	Zi	K	Yiv	Yn
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	8.52E-03	1.07E-02
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	1.15E-02	1.43E-02
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	7.43E-01	9.31E-01
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	2.75E-02	3.45E-02
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	6.43E-03	8.05E-03
HG	0.08199	1.61E-02	1.32E-03	1.65E-03
Sat	0.31879	3.09E-05	9.85E-06	1.23E-05
A+R	0.09848	6.33E-04	6.24E-05	7.81E-05
Asf	0.00133	1.81E-05	2.41E-08	3.02E-08

4) Una vez que se normalizó la composición de la fase vapor ficticia, se procede a calcular las fugacidades de cada componente en el fluido original y en el vapor. El cálculo de fugacidades con la ecuación de estado PC-SAFT se ejemplificó en el capítulo 4. En la **Tabla 5.4** se indican los resultados obtenidos.

**Tabla 5.4** Cálculo de fugacidades para el líquido y la fase vapor ficticia.

Comp	Zi	K	Yiv	Yn	FZ	FY
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	8.52E-03	1.07E-02	1.60E+05	2.45E+05
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	1.15E-02	1.43E-02	2.22E+05	1.69E+05
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	7.43E-01	9.31E-01	1.09E+07	1.51E+07
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	2.75E-02	3.45E-02	5.54E+05	3.09E+05
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	6.43E-03	8.05E-03	1.88E+05	4.50E+04
HG	0.08199	1.61E-02	1.32E-03	1.65E-03	5.39E+04	5.19E+03
Sat	0.31879	3.09E-05	9.85E-06	1.23E-05	3.82E+02	1.91E+00
A+R	0.09848	6.33E-04	6.24E-05	7.81E-05	3.42E-01	9.42E-01
Asf	0.00133	1.81E-05	2.41E-08	3.02E-08	1.22E-59	4.17E-26

5) A continuación, se calcula el parámetro  $(R_i)_v$  con la ecuación 5.4, y el cual involucra el cociente de las fugacidades y  $S_v$ , Los resultados se indican en la **Tabla 5.5**.

$$(R_i)_v = \frac{f_{zi}}{(f_{yi})_v} * \frac{1}{S_v} \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

**Tabla 5.5** Cálculo de  $R_i$  por componente.

Comp	Zi	K	Yiv	Yn	FZ	FY	Riv
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	8.52E-03	1.07E-02	1.60E+05	2.45E+05	8.19E-01
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	1.15E-02	1.43E-02	2.22E+05	1.69E+05	1.64E+00
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	7.43E-01	9.31E-01	1.09E+07	1.51E+07	9.05E-01
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	2.75E-02	3.45E-02	5.54E+05	3.09E+05	2.25E+00
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	6.43E-03	8.05E-03	1.88E+05	4.50E+04	5.23E+00
HG	0.08199	1.61E-02	1.32E-03	1.65E-03	5.39E+04	5.19E+03	1.30E+01
Sat	0.31879	3.09E-05	9.85E-06	1.23E-05	3.82E+02	1.91E+00	2.51E+02
A+R	0.09848	6.33E-04	6.24E-05	7.81E-05	3.42E-01	9.42E-01	4.55E-01
Asf	0.00133	1.81E-05	2.41E-08	3.02E-08	1.22E-59	4.17E-26	0.00E+00

6) Posteriormente, se verifica si la convergencia es alcanzada mediante:

$$\Pi = \sum_{i=1}^N (R_i - 1)^2. \quad \dots\dots (5.5)$$

Si el acumulado es menor a  $1 \cdot 10^{-12}$ , pasar al punto 11. Los resultados se presentan en la **Tabla 5.6**, obteniéndose que:

$$\Pi = 2.75 \cdot 10^2.$$

**Tabla 5.6** Cálculo de  $(R_i - 1)^2$  por componente.

Comp	Zi	K	Yiv	Yn	FZ	FY	Riv	$(Riv-1)^2$
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	8.52E-03	1.07E-02	1.60E+05	2.45E+05	8.19E-01	3.28E-02
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	1.15E-02	1.43E-02	2.22E+05	1.69E+05	1.64E+00	4.08E-01
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	7.43E-01	9.31E-01	1.09E+07	1.51E+07	9.05E-01	9.08E-03
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	2.75E-02	3.45E-02	5.54E+05	3.09E+05	2.25E+00	1.55E+00
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	6.43E-03	8.05E-03	1.88E+05	4.50E+04	5.23E+00	1.79E+01
HG	0.08199	1.61E-02	1.32E-03	1.65E-03	5.39E+04	5.19E+03	1.30E+01	1.44E+02
Sat	0.31879	3.09E-05	9.85E-06	1.23E-05	3.82E+02	1.91E+00	2.51E+02	6.23E+04
A+R	0.09848	6.33E-04	6.24E-05	7.81E-05	3.42E-01	9.42E-01	4.55E-01	2.97E-01
Asf	0.00133	1.81E-05	2.41E-08	3.02E-08	1.22E-59	4.17E-26	0.00E+00	0.00E+00

7) Al no cumplirse el criterio del paso 6, se procede a actualizar los valores de las constantes de equilibrio conforme a la siguiente ecuación. Los resultados se indican en la **Tabla 5.7**.

$$K_i^{n+1} = K_i^n R_i. \quad \dots\dots (5.6)$$

8) Calcular el siguiente acumulado:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^N (\ln K_i)^2 < 10^{-4}. \quad \dots\dots (5.7)$$

Los resultados se muestran en la **Tabla 5.8**, de donde:

$$\Lambda = 9.56 \cdot 10^1.$$

**Tabla 5.7** Constantes de equilibrio actualizadas.

Comp	Zi	K	FZ	FY	(Riv-1) <sup>2</sup>	K2
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	1.60E+05	2.45E+05	3.28E-02	4.28E+00
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	2.22E+05	1.69E+05	4.08E-01	9.67E-01
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	1.09E+07	1.51E+07	9.08E-03	2.00E+00
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	5.54E+05	3.09E+05	1.55E+00	8.19E-01
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	1.88E+05	4.50E+04	1.79E+01	4.99E-01
HG	0.08199	1.61E-02	5.39E+04	5.19E+03	1.44E+02	2.09E-01
Sat	0.31879	3.09E-05	3.82E+02	1.91E+00	6.23E+04	7.74E-03
A+R	0.09848	6.33E-04	3.42E-01	9.42E-01	2.97E-01	2.88E-04
Asf	0.00133	1.81E-05	1.22E-59	4.17E-26	0.00E+00	0.00E+00

**Tabla 5.8** Cálculo de  $\ln K_i$  por componente.

Comp	Zi	K	FZ	FY	(Riv-1) <sup>2</sup>	K2	$\ln(K_i)^2$
N <sub>2</sub>	0.00163	5.23E+00	1.60E+05	2.45E+05	3.28E-02	4.28E+00	2.12E+00
CO <sub>2</sub>	0.01942	5.90E-01	2.22E+05	1.69E+05	4.08E-01	9.67E-01	1.15E-03
C <sub>1</sub>	0.33557	2.21E+00	1.09E+07	1.51E+07	9.08E-03	2.00E+00	4.83E-01
C <sub>2</sub>	0.07547	3.65E-01	5.54E+05	3.09E+05	1.55E+00	8.19E-01	3.97E-02
C <sub>3</sub>	0.06733	9.55E-02	1.88E+05	4.50E+04	1.79E+01	4.99E-01	4.82E-01
HG	0.08199	1.61E-02	5.39E+04	5.19E+03	1.44E+02	2.09E-01	2.45E+00
Sat	0.31879	3.09E-05	3.82E+02	1.91E+00	6.23E+04	7.74E-03	2.36E+01
A+R	0.09848	6.33E-04	3.42E-01	9.42E-01	2.97E-01	2.88E-04	6.64E+01
Asf	0.00133	1.81E-05	1.22E-59	4.17E-26	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

9) Si  $\Lambda < 10^{-4}$ , entonces se encontró una solución trivial y se pasa al punto 11.

10) Al no cumplirse la desigualdad del punto 9, regresar al punto 1 y realizar una nueva iteración con los valores actualizados de las constantes de equilibrio.

11) Repetir todo el procedimiento, pero considerando ahora una fase líquida ficticia. En este caso, se utilizan las ecuaciones siguientes en los pasos correspondientes:

$$(Y_i)_L = \frac{Z_i}{K_i} \quad \dots\dots (5.8)$$

$$S_L = \sum_{j=1}^N (Y_j)_L, \quad \dots\dots (5.9)$$

$$(y_i)_L = \frac{(Y_i)_L}{S_L} \quad \dots\dots (5.10)$$

$$(R_i)_L = \frac{(f_{yi})_v}{f_{zi}} * S_L \quad \dots\dots (5.11)$$

12) Con base en criterios de la **Tabla 5.9**, si se determina que el fluido es inestable, entonces se encuentra en dos fases; caso contrario, se encuentra monofásico. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente sección.

**Tabla 5.9** Criterios de estabilidad de fases de acuerdo con el análisis de Michaelson (modificado de Whitson y Brulé, 2000).

	Vapor ficticio	Líquido ficticio
Estable	TS	TS
	$S_V \leq 1$	TS
	TS	$S_L \leq 1$
	$S_V \leq 1$	$S_L \leq 1$
Inestable	$S_V > 1$	TS
	TS	$S_L > 1$
	$S_V > 1$	$S_L > 1$
	$S_V > 1$	$S_L \leq 1$
	$S_V \leq 1$	$S_L > 1$

TS = Solución trivial

## 5.3 Cálculo de la presión de burbuja

A continuación, se describe el procedimiento para calcular la presión de burbuja. En los cálculos, se considera que la temperatura permanece constante.

### 5.3.1 Procedimiento

1. Primeramente, se establece un valor de presión suficiente “grande”,  $P_1$ , y se procede a realizar el análisis de estabilidad de fases descrito en la sección **5.2**, en función de  $S_V$  y  $S_L$ . Si resulta un sistema inestable, entonces deberá incrementarse la presión hasta que resulte una condición monofásica.
2. Tomando como referencia  $P_1$ , se establece ahora un segundo valor de presión más bajo,  $P_2$ , para buscar que el sistema sea inestable. Si el sistema continúa en una condición monofásica, deberá reducirse más la presión, actualizando previamente el valor de  $P_1$  con  $P_2$ .
3. Una vez que se identificaron valores de presión  $P_1$  y  $P_2$ , en los cuales resultó una condición estable (líquido) y una inestable (líquido/vapor), respectivamente, se procede a reducir el intervalo  $\Delta P = P_1 - P_2$ , mediante un método de bisección.
4. El proceso termina cuando  $\Delta P$  es menor que la tolerancia establecida (por ejemplo, 1 psi). El valor final de  $P_1$  corresponderá a la presión de burbuja a la temperatura de interés.

Los resultados del análisis de estabilidad de fases para dos condiciones de presión se presentan en la **Tabla 5.10**. Considerando las respectivas condiciones de estabilidad e inestabilidad, la presión de burbuja debe encontrarse entre ambos valores. Aplicando el procedimiento descrito, luego de 28 iteraciones, se determinó una presión de burbuja de  $1.257 \cdot 10^7$  [Pa].

**Tabla 5.10** Resultados del análisis de estabilidad de fase para dos condiciones.

Presión	$S_V$	$S_L$	Condición
2e7 [Pa]	0.827	0.999	Estable
1.1e7 [Pa]	1.076	0.999	Inestable

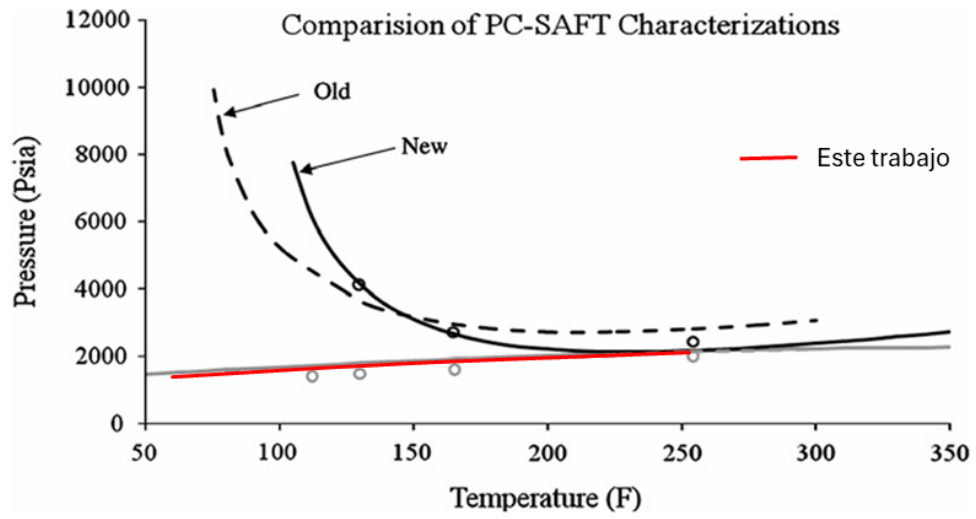
### 5.3.2 Verificación de resultados

Para verificar los resultados de la aplicación del flujo de trabajo, se calcularon presiones de burbuja a distintas temperaturas y se compararon con los valores reportados para el fluido analizado (Panuganti et al., 2012); cabe mencionar que estos últimos fueron presentados originalmente de forma gráfica, por lo que se estimaron a partir de software de procesamiento de imágenes.

En la **Tabla 5.11**, se presentan los valores calculados aplicando el flujo de trabajo y los reportados por Panuganti et al. (2012), y se muestran gráficamente en la **Figura 5.4**. Como puede observarse, las presiones de burbuja calculadas reproducen bien los valores reportados, con errores relativos de 2%.

**Tabla 5.11** Comparación de valores calculados y reportados para la presión de burbuja a distintas temperaturas.

T [F]	P [Pa] Panuganti et al	P [Pa] Calculados	Error relativo [%]
60	1.06E+07	1.07E+07	2%
112	1.20E+07	1.22E+07	1%
130	1.25E+07	1.26E+07	0%
165	1.33E+07	1.33E+07	0%
254	1.50E+07	1.49E+07	1%



**Figura 5.4** Comparación de valores de presión de burbuja obtenidos con la aplicación del flujo trabajo (línea roja) y lo reportado por Panuganti et al. (2012).

## Capítulo 6

### Estudios paramétricos

En este capítulo se presentan estudios paramétricos con variables selectas de la ecuación de estado PC-SAFT sobre el cálculo de la presión de burbuja. Las variables consideradas son: los parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$  de la fracción de asfaltenos, los coeficientes de interacción binaria del metano con las fracciones SARA, el factor de aromaticidad, y los pesos moleculares de las fracciones de saturados y asfaltenos.

#### 6.1 Caso base

En los estudios paramétricos que se presentan en las siguientes secciones, se consideró la descripción composicional basada en fracciones SARA obtenida en el capítulo 3, y que corresponde al fluido A reportada en Panuganti et al. (2012). Como referencia, los valores iniciales de los parámetros considerados en el estudio se indican en la **Tabla 6.1**.

**Tabla 6.1** Valores iniciales de los parámetros de sensibilidad.

Peso molecular de asfaltenos	1700 [g/mol]
Peso molecular de saturados	250 [g/mol]
Factor de aromaticidad	0
Coefficiente de interacción binaria $C_1$ -Sat	0.3
Coefficiente de interacción binaria $C_1$ -Sat	0.029
Coefficiente de interacción binaria $C_1$ -Sat	0.07
Parámetro PC-SAFT $m$ , $\sigma$ y $\epsilon$ de asfaltenos	33, 4.3 [Å] y 400 [J]

## 6.2 Efecto de $m$ , $\sigma$ y $\varepsilon$ de la fracción asfaltenos

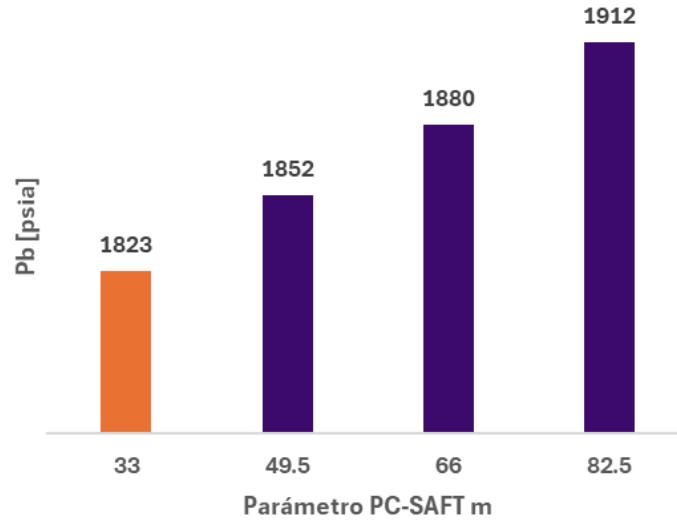
Se analizó el efecto de los parámetros  $m$ ,  $\sigma$  y  $\varepsilon$  correspondientes a la fracción de asfaltenos sobre la presión de burbuja. En cada caso, se consideración incrementos de 1.5, 2 y 2.5 veces el valor original considerado en el modelo. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

### 6.2.1 Efecto del parámetro $m$

Los valores considerados para el parámetro  $m$  y los resultados en el cálculo de la presión de burbuja se presentan en la **Tabla 6.2** y la **Figura 6.1**. Entre paréntesis se identifican el caso base (b) y los incrementos considerados en el estudio, así mismo en las figuras se identifica el caso base en color naranja. De los resultados mostrados, se observa que la presión de burbuja se incrementa linealmente con el incremento del parámetro  $m$  de la fracción de los asfaltenos; como referencia, la presión de burbuja se incrementó en aproximadamente 60 psia al duplicar el valor de  $m$ , de 33 a 66 unidades. Considerando la máxima variación de  $m$  (2.5 veces), la presión de burbuja se incrementó en aproximadamente 5%.

**Tabla 6.2** Efecto del parámetro  $m$  de la fracción de asfaltenos en el cálculo de  $P_b$ .

$m$ [adim]	$P$ [psia]
33 (b)	1823
49.5 (1.5)	1852
66 (2)	1880
82.5 (2.5)	1912



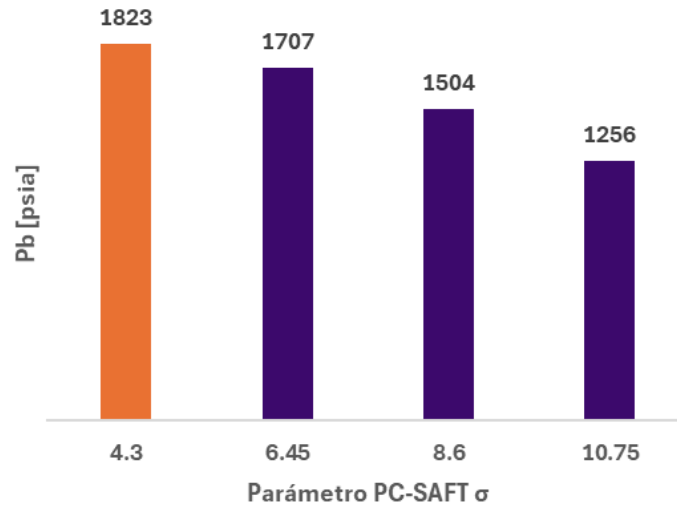
**Figura 6.1** Efecto del parámetro m de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

### 6.2.2 Efecto del parámetro $\sigma$

Los valores considerados para el parámetro  $\sigma$  de la fracción de asfaltenos y los valores calculados para la presión de burbuja se presentan en la **Tabla 6.3** y la **Figura 6.2**. Como puede observarse, el parámetro  $\sigma$  tiene un efecto significativo sobre el valor de la presión de burbuja. Primeramente, se observa que la presión disminuye conforme  $\sigma$  aumenta. Considerando el máximo incremento de  $\sigma$  (en 2.5 veces), la presión de burbuja se redujo aproximadamente en un 30%.

**Tabla 6.3** Efecto del parámetro  $\sigma$  de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

$\sigma$ [Å]	P [psia]
4.3 (b)	1823
6.45 (1.5)	1707
8.6 (2)	1504
10.75 (2.5)	1256



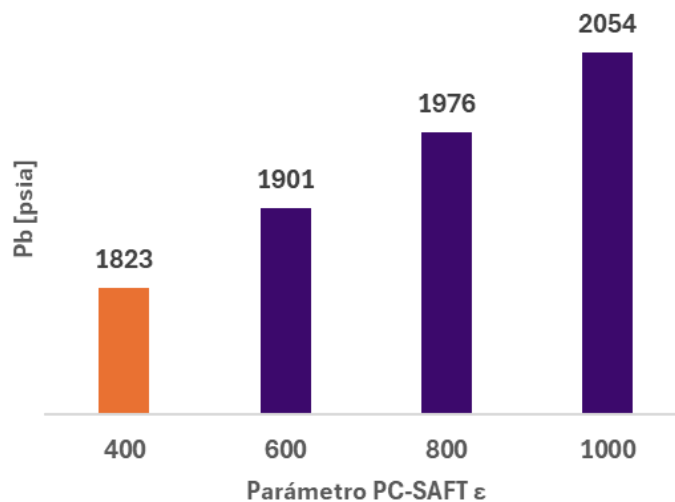
**Figura 6.2** Efecto del parámetro  $\sigma$  de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

### 6.2.3 Efecto del parámetro $\epsilon$

Los resultados sobre la presión de burbuja con el incremento del parámetro  $\epsilon$  se presentan en la **Tabla 6.4** y la **Figura 6.3**. De acuerdo con los resultados obtenidos, la presión de burbuja se incrementa de forma lineal con el incremento de  $\epsilon$ . En este caso, con el incremento de 2.5 veces en el valor  $\epsilon$ , la presión de burbuja se incrementó en 231 psia, lo que representa un incremento de 12.7% con respecto a su valor original.

**Tabla 6.4** Efecto del parámetro  $\epsilon$  de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

$\epsilon$ [J]	P [psia]
400 (b)	1823
600 (1.5)	1901
800 (2)	1976
1000 (2.5)	2054



**Figura 6.3** Efecto del parámetro  $\epsilon$  de la fracción de asfaltenos en el cálculo de  $P_b$ .

### 6.3 Efecto de los coeficientes de interacción binaria

Como se menciona en el capítulo 4, la ecuación de estado PC-SAFT involucra coeficientes de interacción binaria. Considerando que los coeficientes correspondientes al metano con las fracciones pesadas suelen utilizarse como parámetros de calibración en los modelos composicionales, se investigó su efecto sobre el cálculo de la presión de burbuja.

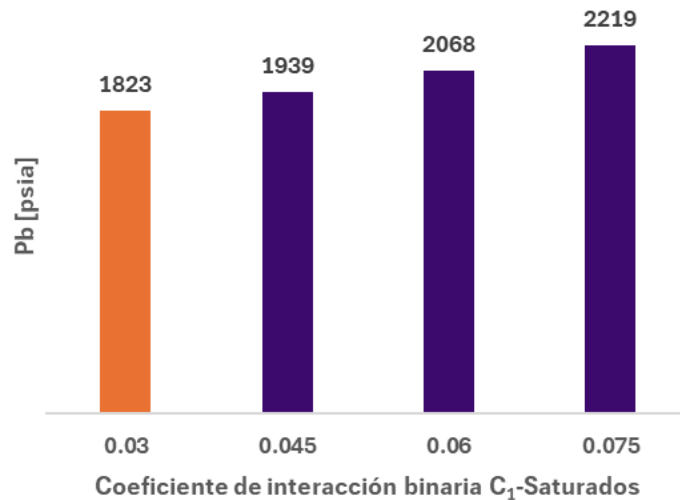
#### 6.3.1 Efecto del coeficiente de interacción binaria metano/saturados

En esta sección se aborda el efecto del coeficiente de interacción binaria metano/saturados (C1/Sat.) en la presión de burbuja. Se consideraron incrementos de 1.5, 2 y 2.5 veces. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 6.5** y la **Figura 6.4**. Como puede observarse, el incremento del coeficiente de interacción binaria C1-Sat., deriva en el incremento de la presión de burbuja. La variación observada es ligeramente no lineal, de tal manera que la presión aumenta un poco más cada vez para un mismo incremento en el coeficiente de interacción binaria (0.015 unidades). Con el incremento máximo analizado de 2.5 veces con respecto al valor original de este

coeficiente, los resultados indican que la presión aumentó casi en 400 psia, lo que representa una variación de 22%.

**Tabla 6.5** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1$ /Sat. en el cálculo de  $P_b$ .

$C_1$ -Sat [adim]	P [psia]
0.03 (b)	1823
0.045 (1.5)	1939
0.06 (2)	2068
0.075 (2.5)	2219



**Figura 6.4** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1$ /Sat. en el cálculo de  $P_b$ .

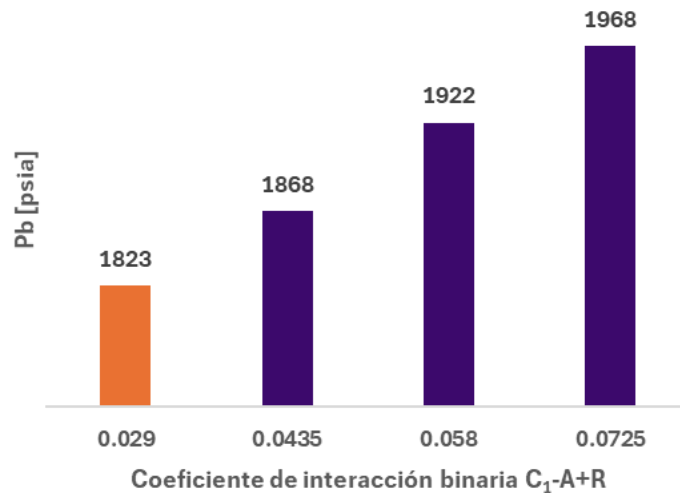
### 6.3.2 Efecto del coeficiente de interacción binaria metano/aromáticos+resinas

Como se presentó en el capítulo 3, en la descripción composicional del fluido con base en las fracciones SARA se considera a los aromáticos y las resinas (A+R) como un solo pseudocomponente. Por lo tanto, se investigó el efecto del coeficiente de interacción binaria entre el metano y este pseudocomponente. Los valores considerados y los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 6.6** y la **Figura 6.5**.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el incremento del coeficiente de interacción binaria hace que la presión de burbuja aumente de manera lineal, con una variación de aproximadamente 50 psia por cada incremento de 0.0145 unidades en el coeficiente de interacción binaria. La máxima variación calculada para la presión fue de 145 psia (incremento de 8%), al aumentar el coeficiente en 2.5 veces.

**Tabla 6.6** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1/A+R$  en el cálculo de  $P_b$ .

$C_1-A+R$ [adim]	$P$ [psia]
0.029 (b)	1823
0.0435 (1.5)	1868
0.058 (2)	1922
0.0725 (2.5)	1968



**Figura 6.5** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1/A+R$  en el cálculo de  $P_b$ .

### 6.3.3 Efecto del coeficiente de interacción binaria metano/asfaltenos

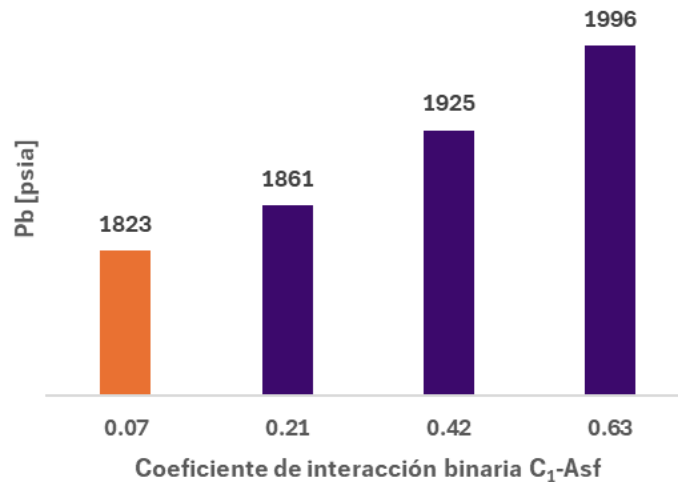
Finalmente, se analizó el efecto del coeficiente de interacción binaria entre el metano y la fracción de asfaltenos ( $C_1/Asf.$ ). En este estudio paramétrico se consideraron incrementos de 3, 6 y 9 veces el valor base de este coeficiente para observar cambios

significativos en el valor de la presión de burbuja. En la **Tabla 6.7** y en la **Figura 6.6** se presentan los resultados obtenidos.

En general, se observa que este coeficiente no tiene un efecto significativo sobre la presión de burbuja en el fluido analizado. Ahora bien, el efecto es que la presión se incrementa de manera no lineal con el incremento de este coeficiente. Como puede observarse, al aumentar tres veces el coeficiente, la presión se incrementó solo en 38 psia. Considerando el caso extremo, la presión se incrementó 10% cuando el valor del coeficiente aumentó nueve veces.

**Tabla 6.7** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1/\text{Asf}$ . en el cálculo de  $P_b$ .

$C_1\text{-Asf}$ [adim]	P [psia]
0.07 (b)	1823
0.21 (3)	1861
0.42 (6)	1925
0.63 (9)	1996



**Figura 6.6** Efecto del coeficiente de interacción binaria  $C_1/\text{Asf}$ . en el cálculo de  $P_b$ .

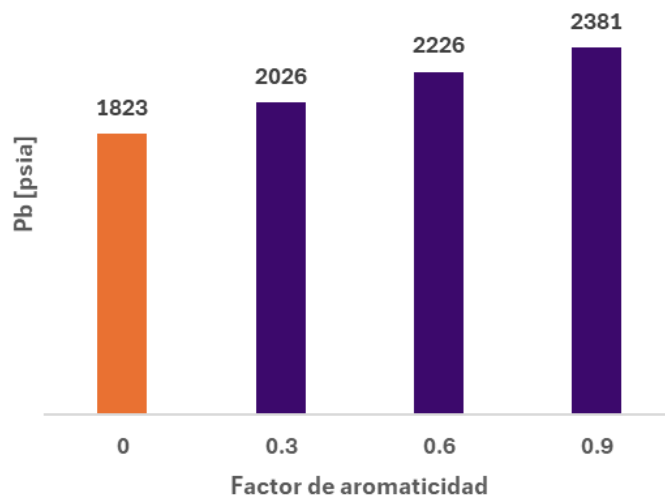
## 6.4 Efecto del factor de aromaticidad

De acuerdo con Panuganti et al. (2012), el factor de aromaticidad puede utilizarse como parámetro de calibración de la ecuación PC-SAFT. Por lo tanto, se investigó su efecto en el cálculo de la presión de burbuja. Se consideraron valores de 0.3, 0.6 y 0.9, ya que su rango de variación es de 0 a 1. En el modelo original para el fluido analizado, se consideró un factor de aromaticidad de cero. En la **Tabla 6.8** y en la **Figura 6.7** se presentan los resultados obtenidos.

A partir de los resultados mostrados, la presión de burbuja se incrementa conforme aumenta el factor de aromaticidad, con una tendencia ligeramente lineal. En el rango analizado, la máxima presión de burbuja calculada corresponde al factor de aromaticidad de 0.9; en este caso, la presión se incrementó un 31% con respecto a su valor inicial.

**Tabla 6.8** Efecto del factor de aromaticidad en el cálculo de  $P_b$ .

Factor de aromaticidad [adim]	P [psia]
0 (b)	1823
0.3	2026
0.6	2226
0.9	2381



**Figura 6.7** Efecto del factor de aromaticidad en el cálculo de Pb.

## 6.5 Efecto del peso molecular de los saturados y los asfaltenos

Debido a la incertidumbre en el valor de los pesos moleculares para las fracciones SARA, se investigó su efecto sobre el cálculo de la presión de burbuja. En el estudio, solo se analizaron los pesos moleculares de dos de tres fracciones: saturados, asfaltenos y resinas+aromáticos; esto se debe a que el peso molecular de la tercera fracción queda definido por balance de materia, de acuerdo con la metodología de Panuganti et al. (2012). Al respecto, es importante mencionar que los cambios en los pesos moleculares de estas fracciones derivan en cambios en la composición global del sistema; esto limita llegar a conclusiones generales definitivas, pero se consideró interesante investigar su efecto sobre la presión de burbuja. A continuación, se analizan los casos correspondientes a las fracciones de saturados y asfaltenos.

### 6.5.1 Efecto del peso molecular de la fracción de saturados

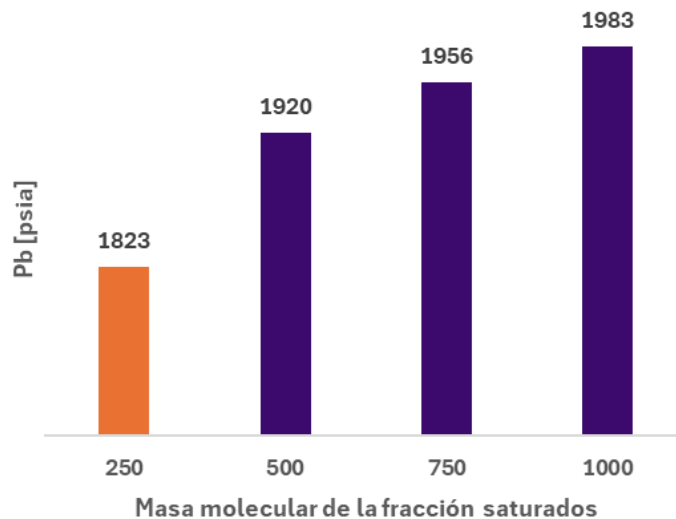
En este análisis, se consideraron incrementos de 2, 3 y 4 veces el valor inicial del peso molecular de la fracción de saturados. Se seleccionaron estos incrementos para observar

un cambio significativo en los valores calculados para la presión de burbuja. Los resultados se presentan en la **Tabla 6.9** y la **Figura 6.8**.

Con base en la **Tabla 6.9** y la **Figura 6.8**, la presión de burbuja se incrementa conforme el peso molecular de la fracción de saturados se incrementa. Puede observarse una tendencia aparentemente asintótica hacia un valor constante de presión, ya que su tasa de crecimiento se reduce progresivamente conforme aumenta el valor del peso molecular de la fracción. En el rango analizado, la presión se incrementó 10% al aumentar cuatro veces el valor del peso molecular.

**Tabla 6.9** Efecto del peso molecular de la fracción de saturados en el cálculo de Pb.

M sat [g/mol]	P [psia]
250 (b)	1823
500 (2)	1920
750 (3)	1956
1000 (4)	1983



**Figura 6.8** Efecto del peso molecular de la fracción de saturados en el cálculo de Pb.

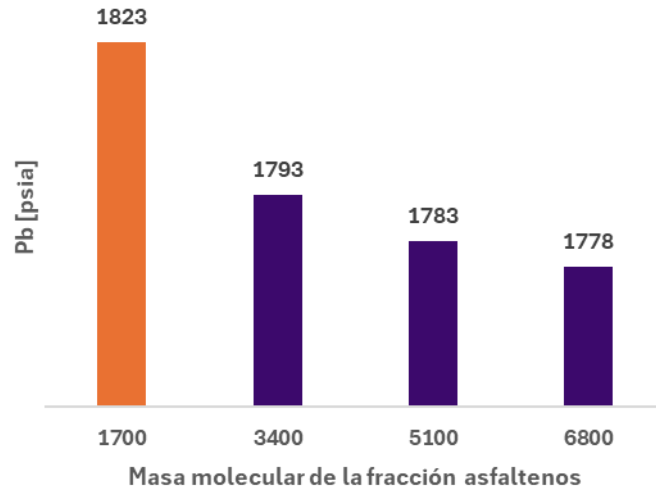
### 6.5.2 Efecto del peso molecular de la fracción asfaltenos

Los valores calculados para la presión de burbuja por efecto de la variación del peso molecular de la fracción correspondiente a los asfaltenos se presentan en la **Tabla 6.10** y la **Figura 6.9**. Se consideraron incrementos de 2, 3 y 4 veces el valor inicial del peso molecular.

A diferencia del efecto de la fracción correspondiente a los saturados, en este caso la presión de burbuja se reduce conforme el peso molecular de los asfaltenos se incrementa. Para el fluido analizado, la presión decrece con una tendencia exponencial, aunque no de forma significativa. De esta manera, el efecto del incremento del peso molecular de los asfaltenos sobre la reducción de la presión de burbuja disminuye progresivamente. La máxima variación que se determinó fue una reducción del 2.5% al incrementar cuatro veces el peso molecular de los asfaltenos.

**Tabla 6.10** Efecto del peso molecular de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

M <sub>asf</sub> [g/mol]	P [psia]
1700 (b)	1823
3400 (2)	1793
5100 (3)	1783
6800 (4)	1778



**Figura 6.9** Efecto del peso molecular de la fracción de asfaltenos en el cálculo de Pb.

# Conclusiones y recomendaciones

## Conclusiones

1. Se realizó una revisión de la literatura con relación al tema de los asfaltenos y la problemática que ocurre cuando se depositan en los sistemas integrales de producción.
2. Se presentó la metodología utilizada para reagrupar los componentes de un fluido de yacimiento con base en fracciones SARA, y se ejemplificó su implementación con base en datos de un fluido reportado en la literatura.
3. Se describió a detalle la ecuación de estado PC-SAFT y ejemplificó su uso para la determinación de las fugacidades en cálculos de equilibrio.
4. Se desarrolló un flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja mediante cálculos de equilibrio líquido-vapor, utilizando una descripción composicional basada en fracciones SARA y el modelo PC-SAFT.
5. Se verificaron los resultados obtenidos con la aplicación del flujo de trabajo para calcular la presión de burbuja para el fluido analizado. Se obtuvo un buen acuerdo con los valores reportados (error relativo menor de 2%).
6. Se realizaron estudios paramétricos para determinar el efecto de variables selectas del modelo PC-SAFT sobre el cálculo de la presión de burbuja. Para el fluido analizado, se obtuvieron los siguientes resultados:
  - a) El parámetro  $m$  de la ecuación PC-SAFT tiene poco efecto sobre la presión de burbuja, pero ésta crece linealmente conforme  $m$  crece.
  - b) El parámetro  $\sigma$  de la ecuación PC-SAFT tiene un efecto significativo sobre la presión de burbuja. Conforme  $\sigma$  aumenta, la presión de burbuja disminuye.

- c) La presión de burbuja se incrementa moderadamente conforme crece el parámetro  $\epsilon$  del modelo PC-SAFT.
- d) El incremento del coeficiente de interacción binaria del metano/saturados tiene un efecto significativo en la estimación del punto de burbuja, haciendo que su valor se incremente.
- e) El coeficiente de interacción binaria correspondiente al metano/aromáticos más resinas tiene un efecto bajo sobre la presión de burbuja; esta crece casi linealmente con el incremento de este coeficiente.
- f) El incremento del coeficiente de interacción binaria metano/asfaltenos prácticamente no afecta la presión de burbuja, aunque esta tiende a crecer.
- g) La presión de burbuja crece de manera significativa con el incremento del factor de aromaticidad, con una tendencia aproximadamente lineal.
- h) El peso molecular de la fracción saturados tiene un efecto de bajo a moderado sobre la presión burbuja; esta crece con el peso molecular siguiendo una tendencia no lineal aparentemente asintótica hacia un valor constante de presión.
- i) La presión de burbuja disminuye con el incremento del peso molecular de la fracción asfaltenos, aunque no de manera significativa en comparación con el efecto del peso molecular de la fracción saturados.

## Recomendaciones

1. Aplicar el flujo de trabajo para otros aceites y continuar validando sus resultados.
2. Verificar con otros aceites que se presenten los mismos efectos sobre la presión de burbuja identificados con las variables de consideradas en el estudio paramétrico.

3. Desarrollar un flujo de trabajo para determinar la curva de precipitación de asfaltenos, utilizando la descripción composicional con fracciones SARA y el modelo PC-SAFT.
4. Investigar la aplicación del modelo PC-SAFT para predecir la curva de puntos de rocío.
5. Realizar una herramienta computacional con interfaz gráfica de usuario para generar la curva de puntos de burbuja, aplicando el flujo de trabajo desarrollado en este trabajo.

## Referencias bibliográficas

1. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S. J., Shah, K., Jamaluddin, A. J., Marshall, A. G., Rodgers, R. P., Mullins, O. C., & Solbakken, T. (2007). Asphaltenes: Problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 19(2), 22-43.
2. Alimohammadi, S., Zendejboudi, S., & James, L. (2019). A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*, 247, 322-346. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
3. Arya, A., Liang, X., von Solms, N., & Kontogeorgis, G. M. (2017). Modeling of asphaltene precipitation from crude oil with the Cubic Plus Association equation of state. *Energy & Fuels*, 31(2), 2063-2075. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02767>
4. Bahadori, A., & Vuthaluru, H. B. (2009). A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(4), 453-457. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60143-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60143-7)
5. Carreón, C. B., Uribe, V. V., & Pablo, A. J. (2021). *Thermophysical properties of heavy petroleum fluids*. Springer.
6. Chapman, W. G., Jackson, G., & Gubbins, K. E. (1988). Phase equilibria of associating fluids. *Molecular Physics*, 65(5), 1057-1081. <https://doi.org/10.1080/00268978800101601>
7. Chung, T. H. (1992). *Thermodynamic modeling for organic solid precipitation*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, D.C. <https://doi.org/10.2118/24851-MS>
8. Deepstar IV Project. (2001). *Flow assurance design guideline*. Intec Engineering.
9. Duque, P. R., & Gracia, F. J. (2015). Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado. *Educación Química*, 26(3), 220-230. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.05.003>
10. Eyitayo, S. I., Lawal, K. A., Guobadia, K. O., Ovuru, M. I., Okoh, O. M., Yadua, A. U., y Matemilola, S. (2020). A comparative evaluation of selected correlations for

estimating wax-appearance temperature of crude oils.  
<https://doi.org/10.2118/203618-ms>.

11. Flory, P. J. (1942). Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10(1), 51-61. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723621>
12. Glaso, O. (1980). Generalized pressure-volume-temperature correlations. *Journal of Petroleum Technology*, 32(05), 785-795.
13. Goual, L. (2012). Petroleum asphaltenes. En *Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization*. IntechOpen.
14. Gross, J., & Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(4), 1244-1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>
15. Havens, J. H., & Daniels, W. F. (1945). *Constitution and characterization of paving asphalts*. Kentucky Department of Highways.
16. Hildebrand, J. H., & Scott, R. L. (1950). *The solubility of nonelectrolytes* (3ra ed.). Reinhold Publishing Corporation.
17. Hosseinipour, A., Japper-Jaafar, A. B., y Yusup, S. (2019). Calculation of wax appearance temperature directly from hydrocarbon compositions of crude oil. *International journal of advanced and applied sciences*, 6, 90–94. <https://doi.org/10.21833/ijaas.2019.01.012>.
18. Katz, D. L. (1945). Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases. *Transactions of the AIME*, 160(01), 140-149. <https://doi.org/10.2118/945140-G>
19. Lasater, J. A. (1958). Bubblepoint pressure correlation. *Transactions of the AIME*, 213, 379-381.
20. Leontaritis, K. J., & Mansoori, G. A. (1987). *Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model*. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas.
21. Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., y Prausnitz, J. M. (1996). Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*. American Institute of Chemical Engineers, 42 (1), 239-248. <https://doi.org/10.1002/aic.690420120>

22. Méndez, J. O. E. (2024). *Predicción de la temperatura de aparición de ceras en sistemas sólido-líquido mediante el modelo de Won* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México].
23. Michelsen, M. L. (1982). The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9(1), 1-19.
24. Miguel, R. A. K. (2018). *Desarrollo de una herramienta computacional para generar la curva de formación de hidratos de gas* [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México].
25. Mohammed, I., Mohamed, M., Al Shehri, D., El-Husseiny, A., & Alade, O. (2021). Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 197, 107956.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>
26. Padilla Grey, D. L., & Watt Ayola, K. E. (s.f.). *Asphaltene precipitation: Prediction and control techniques*.
27. Pan, H., & Firoozabadi, A. (2000). Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. *AIChE Journal*, 46(2), 416-426.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690460219>
28. Panuganti, S. R., Vargas, F. M., Gonzalez, D. L., Kurup, A. S., & Chapman, W. G. (2012). PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior. *Fuel*, 93, 658-669. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.028>
29. Park, J. W., Kim, M. Y., Soo, I. I., Kang, S. G., Nam, S. N., & Ki, B. L. (2022). Development of correlations between deasphalted oil yield and Hansen solubility parameters of heavy oil SARA fractions for solvent deasphalting extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 107, 443-450.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.015>
30. Pedersen, K. S. (1995). Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation. *SPE Production & Facilities*, 10(01), 46-49.  
<https://doi.org/10.2118/27629-PA>
31. Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.

32. Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1939). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139-149.
33. Punnapala, S., & Vargas, F. M. (2013). Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. *Fuel*, 108, 417-429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.058>
34. Rashid, Z., Devi, W. C., Gnanasundaram, N., Arunagiri, A., & Murugesan, T. (2019). A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 176, 249-268. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.004>
35. Ratulowski, J., Amin, A., Hammami, A., Muhammad, M., & Riding, M. (2004). *Flow assurance and subsea productivity: Closing the loop with connectivity and measurement* [Paper presentation]. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Perth, Australia. <https://doi.org/10.2118/90244-MS>
36. Schuler B, et al. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *J Am Chem Soc* 2015;137(31):9870–6.
37. Sloan, E. D., & Koh, C. A. (2007). *Clathrate hydrates of natural gases* (3ra ed.). Taylor & Francis Group.
38. Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203.
39. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products (IP 143)
40. ASTM International. (2019). *Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method* (ASTM D2007-19).
41. Standing, M. B., & Katz, D. L. (1942). Density of natural gases. *Transactions of the AIME*, 146(01), 140-149.
42. Stratiev, D., Shishkova, I., Tankov, I., & Pavlova, A. (2019). Challenges in characterization of residual oils: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 178, 227-250. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>

43. Subramanian, S., Simon, S., & Sjöblom, J. (2016). Asphaltene precipitation models: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 1027-1049. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418>
44. Vargas, F. M., Garcia-Bordas, M., Boggara, M., Punnapala, S., Abutaqiya, M., Mousavi, N., Prasad, S., Kanfar, A., Al-Rashed, M., & Al-Attar, H. (2014). On the development of an enhanced method to predict asphaltene precipitation [Paper presentation]. Offshore Technology Conference, Houston, Texas. <https://doi.org/10.4043/25294-MS>
45. Vazquez, M., & Beggs, H. D. (1980). Correlations for fluid physical property prediction. *Journal of Petroleum Technology*, 32(06), 968-970.
46. Victorov, A. I., & Firoozabadi, A. (1996). Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE Journal*, 42(6), 1753-1764.
47. Whitson, C. H., & Brulé, M. R. (2000). *Phase behavior*. Society of Petroleum Engineers.
48. Won, K. W. (1985). Continuous thermodynamics for solid-liquid equilibria: Wax formation from heavy hydrocarbon mixtures. AIChE Spring National Meeting, Houston, Texas.