



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA –PROCESOS

USO DE MODELOS TERMODINÁMICOS BASADOS EN ANÁLISIS  
COMPOSICIONAL SARA, PARA PREDECIR COMPATIBILIDAD ENTRE  
MEZCLAS DE CRUDOS

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

**DANIEL AARÓN MACÍAS VILLALOBOS**

TUTOR:

**DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**

**INSTITUTO MÉXICANO DEL PETRÓLEO**

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. José Fernando Barragán Aroche

Secretario: Dr. Humberto Hinojosa Gómez

1 er. Vocal: Dr. Juárez Jorge Ancheyta

2 do. Vocal: Dr. José Felipe Sánchez Minero

3 er. Vocal: Dr. León Pablo Torres Mancera

LUGAR O LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

INSTITUTO MÉXICANO DEL PETRÓLEO.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ



-----  
**FIRMA**

# Contenido

Resumen .....	6
Abstract .....	7
Objetivos .....	8
Objetivo general.....	8
Objetivos particulares .....	8
Introducción.....	9
1. Clasificación y componentes SARA del petróleo.....	11
1.1 Definición y clasificación del petróleo.....	11
1.2 Caracterización y fraccionamiento saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). .....	13
1.3 Interacción de asfaltenos con otras fracciones y moléculas similares.....	14
2. Determinación de estabilidad y compatibilidad de crudos .....	17
2.1 Métodos empíricos .....	17
2.1.1 Índice de inestabilidad coloidal (IIC) .....	17
2.1.2 Índice de estabilidad coloidal (IEC).....	18
2.1.3 Criterio de estabilidad de Sepúlveda .....	18
2.1.4 Parámetro Heithaus.....	19
2.2 Modelos termodinámicos y equilibrio de fases.....	20
2.2.1 Equilibrio de fases y balance de materia .....	21
2.2.2 Modelos de coeficientes de actividad basados en la teoría de van Laar	
25	
2.2.3 Modelos basados en la teoría de Scatchard - Hildebrand .....	28

2.2.4	Correlaciones para volumen molar de componentes y mezclas.....	31
2.2.5	Propiedades pseudocríticas y factor acéntrico de fracciones SARA .	33
2.2.6	Partición de fracción de asfaltenos en pseudocomponentes .....	35
3.	Resultados y discusión.....	37
3.1	Sensibilidad y convergencia de composición .....	37
3.2	Ajuste de masa molar.....	42
3.3	Curvas de equilibrio en crudos sin mezclado .....	49
3.4	Mezclas de crudos con hidrocarburos ligeros .....	56
3.5	Mezclas entre crudos .....	57
	Conclusiones.....	60
	Acceso al código .....	62
	Referencias .....	63

## **Agradecimientos**

A mis padres y a mi hermano por todo su apoyo, paciencia, y por su cálida compañía en cada etapa. Pero, les agradezco especialmente por enseñarme el valor del esfuerzo y encaminarme a ser mejor en todo momento. A ustedes les dedico este trabajo.

A ti Beca, por tu valioso respaldo, por las charlas de horas y por estar cerca en todo momento, incluso en la distancia obligada este último año. Gracias por escucharme y animarme a dar más de mí, incluso en momentos difíciles.

A mis grandes amigos Juan, Paulín, Luis y Geovanni sin e, quienes son como hermanos a estas alturas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la gran oportunidad y formación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico durante la elaboración de este trabajo.

## Resumen

La mezcla de crudos, también conocidos como “*blends*”, es una de las prácticas más usuales en la industria. La utilidad de realizar blends a fin de obtener una materia prima con las propiedades buscadas (densidad, viscosidad, etc.) tiene como dificultad la inestabilidad de algunas mezclas, lo que se traduce en la precipitación de algunos componentes de la mezcla, principalmente asfaltenos. De igual forma es usual utilizar solventes o crudos desasfaltados, aunque el problema mencionado persiste.

La situación descrita en el párrafo anterior tiene repercusiones en el transporte y procesamiento de crudos, traduciéndose en pérdidas económicas. Ante la necesidad nacional de explotar reservas de crudos pesados y realizar mezclas, son necesarias herramientas que permitan predecir el comportamiento de mezclas de crudos.

En el presente trabajo se presenta una propuesta que logra predecir el comportamiento de mezclas, partiendo del análisis composicional de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) y el punto de floculación del crudo. Utilizando los datos mencionados y el modelo de solución regular modificado con un término entrópico adicional, se obtiene la predicción de la estabilidad de estas mezclas y los rendimientos de los precipitados. Para esto se realizan pruebas con una variedad de crudos que van de los ligeros a los pesados, incluyendo mezclas de crudos y de crudos con muestras desasfaltadas.

En el estudio también se analiza la eficiencia del modelo de solución regular, así como algunas mejoras en los métodos reportados a fin de mejorar su desempeño y dar pie a una metodología flexible, fácil de utilizar que, además requiera un trabajo experimental sencillo de realizar.

## **Abstract**

Mixing oils, also known as *blending*, is a common practice in the industry. This is done with the intention to obtain raw materials with a better set of properties (density, viscosity, etc.). However, this practice has a main problem, the instability of the blend and subsequent precipitation of the heavy components, mainly asphaltenes. Aside from other oils, is common to mix the oil with solvents or deasphalted oils, but precipitation is still a problem.

This issue has implications in the transport and processing of oils and blends, causing economic losses. Facing the exploitation of heavy oil reserves and blending, the need of predictive tools for oil mixtures is obvious.

In the present work, the suggested method can predict the behaviour of blends, taking the saturate, aromatics, resins and asphaltenes composition (SARA composition) and flocculation point as the starting point. By using that information, regular solution model, with an entropic term, is used to predict stability and precipitation yields of oils and their blends. For this a set of oil samples, ranging from lighter to heavier ones, and mixtures were studied.

Furthermore, this study analyses the efficiency and sensitivity of the modified regular solution model, but also proposes some changes to previous works to achieve better results and raise a flexible methodology, that needs few experimental work.



## Objetivos

Objetivo general

Desarrollar una metodología que permita determinar la estabilidad de crudos y mezclas (con otros crudos o disolventes) usando modelos termodinámicos basados en el análisis composicional SARA.

Objetivos particulares

- Requerir la menor cantidad de parámetros ajustables vía datos experimentales, esto para facilitar su uso.
- La experimentación debe ser sencilla, por eso se plantea caracterizar por medio de la composición SARA y el punto de floculación del crudo como únicos datos requeridos.
- Reproducir las curvas de precipitación del crudo, ya que el desasfaltado también es una operación de interés.
- Generar curvas de equilibrio de mezclas sin la necesidad de mayores ajustes al modelo, determinando la forma adecuada de trabajar las mezclas.

## Introducción

El petróleo es uno de los recursos naturales más importantes, debido a su importancia como fuente de energéticos y materias primas para una infinidad de productos. Este hecho, junto con el desarrollo industrial de diversos países, convirtió a los yacimientos de petróleo en un recurso de gran importancia económica, lo que ha llevado a la continua explotación de estos yacimientos. Actualmente, gracias a la exploración petrolera, se conocen 507 yacimientos “gigantes” de crudo, sin embargo, por la continua explotación de estos, más de la mitad se encuentren en agotamiento [1]. Si bien, algunos países poseen reservas de petróleo ligeros, los cuales son fáciles de procesar y extraer, estos son cada vez más raros en comparación con las reservas de crudos pesados.

Por parte de México, tanto las reservas como la producción de crudo ligero (rico en combustibles) van decreciendo, mientras que la demanda energética sigue aumentando, por lo que ha sido necesario importar crudos ligeros y combustibles [2]. Esta decisión se ha tomado para satisfacer la demanda actual, aunque es evidente que dicha acción no es una solución viable a largo plazo. Teniendo en cuenta las reservas nacionales de crudos pesados y extrapesados, la opción de explotar dichos yacimientos se plantea como una solución a mediano y largo plazo para satisfacer la demanda energética en México. Debido a las dificultades en el procesamiento de los crudos pesados y extrapesados, Pemex ha modificado tres de sus refinerías mientras trabaja en desarrollar la tecnología necesaria para aligerar las reservas pesadas [3].

A pesar de avances tecnológicos en el aligeramiento de crudos pesados, aún es necesario facilitar la extracción y transporte del crudo. Una forma de solucionar la situación anterior es mezclar diferentes crudos (incluso crudos con distintos disolventes) para facilitar su transporte por ductos y el flujo a través de diferentes equipos de proceso. Esta práctica tiene la ventaja de disminuir la viscosidad y densidad de la mezcla resultante, además de mejorar la producción de combustibles en el proceso de refinación. A pesar de lo útil que es mezclar crudos para el transporte, esto no siempre es el caso. La práctica ha mostrado que no todas las

mezclas son compatibles ya que, dependiendo de las condiciones y proporción de crudos en la mezcla resultante, es posible que ocurra la formación de una fase adicional rica en asfaltenos. Dicha fase es problemática para cualquier etapa en la cadena de producción de combustibles fósiles, ya que la fase formada suele obstruir los ductos y equipos en planta, lo cual se traduce en pérdidas.

La estabilidad (capacidad de una mezcla de permanecer homogénea a condiciones dadas) de las mezclas depende en gran medida de la composición de los crudos, sobre todo de la cantidad de asfaltenos, pero también la interacción con los demás componentes SARA juegan un papel importante en dicha estabilidad [4]. Aunque también la temperatura y presión son variables que se deben tener en cuenta. La complejidad de estas interacciones se ha visto en la práctica ya que las mezclas entre crudos similares no siempre resultan en un producto estable e incluso se tiene conocimiento de crudos ligeros en los que precipitan asfaltenos de forma natural [5].

Debido a las dificultades que pueden representar las mezclas y la alta producción de crudos pesados en México [1], es necesario desarrollar la tecnología y herramientas necesarias para aprovechar de mejor manera los recursos energéticos y cubrir las necesidades de combustibles del país a mediano y largo plazo.

# Capítulo 1

## Clasificación y componentes SARA del petróleo.

### 1.1 Definición y clasificación del petróleo

El término petróleo se compone de dos palabras; “petra” y “óleum”, las cuales significan piedra y crudo respectivamente, entonces la palabra petróleo puede entenderse como crudo de piedra. En un sentido más técnico, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, cuya composición varía enormemente entre distintos yacimientos, en los cuales, aparte de hidrocarburos es común encontrar compuestos nitrogenados, azufrados, grupos funcionales con oxígeno e incluso trazas de metales como vanadio o níquel [6]. Antes de procesarlo, el petróleo, suele ser una sustancia aceitosa (de ahí que se le llame crudo), aunque también puede ser un material ceroso, incluso un sólido o, por otro lado, también se le encuentra como un líquido claro y altamente volátil.

Como ya se mencionó, la composición de distintos crudos varía a lo largo de las distintas reservas, esto explica la diversidad en las propiedades físicas entre los distintos crudos encontrados. Estas variaciones en las propiedades físicas han generado la necesidad de clasificar los crudos en distintos tipos. Una de las propiedades de interés para caracterizar el crudo es la gravedad API. Esta propiedad requiere de las densidades a 60°F, tanto del agua como del crudo.

$$sg = \frac{\rho_{crudo}}{\rho_{agua}} \quad (1.1)$$

$$API = \frac{141.5}{sg} - 131.5 \quad (1.2)$$

Donde la densidad es  $\rho$  a 60 °F. Algo a tomar en cuenta, es que entre menor es el valor de la gravedad API, el crudo es más denso y a un valor de 10° API indica una

densidad igual a la del agua, la cual se considera una densidad bastante elevada para el petróleo. La gravedad API es uno de los parámetros más sencillos de obtener, aun así permite tener una idea sobre otras propiedades del crudo y la distribución de componentes pesados o ligeros.

Con la gravedad API y la composición, se ha propuesto la clasificación de crudos que se presenta en la Tabla 1.1 [7,8].

**Tabla 1.1.** Clasificación de petróleo.

	<i>Gravedad API</i>	<i>Contenido C<sub>1</sub></i> (% mol)	<i>Contenido C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub></i> (% mol)	<i>Contenido C<sub>7+</sub></i> (% mol)
<i>Gas y condensado</i>	42 – 62	> 64	< 20	< 12.5
<i>Crudo volátil (super ligero)</i>	38 – 42	44 – 64	20 – 28	12.5 – 25
<i>Crudo ligero</i>	32 – 38	32 – 44	22 - 32	25 – 35
<i>Crudo mediano</i>	21.5 – 32	25 – 44	25 – 35	35 – 45
<i>Crudo pesado</i>	11.5 – 21.5	15 – 35	12 – 28	40 – 60
<i>Crudo extrapesado</i>	< 11.5	< 25	< 15	> 55

Los distintos tipos de crudos permiten obtener combustibles y productos de valor en distintas proporciones. Los crudos ligeros y medianos poseen mayor proporción de energéticos (gasolinas, diésel, etc.) respecto a sus contrapartes más pesadas. De los crudos pesados se obtiene una menor proporción de combustibles por métodos convencionales (procesos de destilación sin el uso de métodos de aligeramiento), además algunos de los crudos pesados y extrapesados llegan a presentarse como líquidos altamente viscosos e incluso como sólidos, tal es el caso del bitumen. A diferencia de sus contrapartes con mayor gravedad API, los crudos pesados y extrapesados suelen requerir procesos adicionales como la hidrodesintegración a fin de aumentar la producción de combustibles o materias primas de alto valor.

Actualmente, Pemex reporta cinco distintos crudos en el listado de sus productos, aunque los más referidos son los tres primeros presentados en la Tabla 1.2 [9].

**Tabla 1.2.** Crudos en México.

<i>Identificación</i>	<i>Gravedad API</i>	<i>Clasificación</i>
<i>Olmecca</i>	39	Volátil
<i>Istmo</i>	33	Ligero
<i>Maya</i>	22	Mediano
<i>Talam</i>	15.8	Pesado
<i>Altamira</i>	15	Pesado

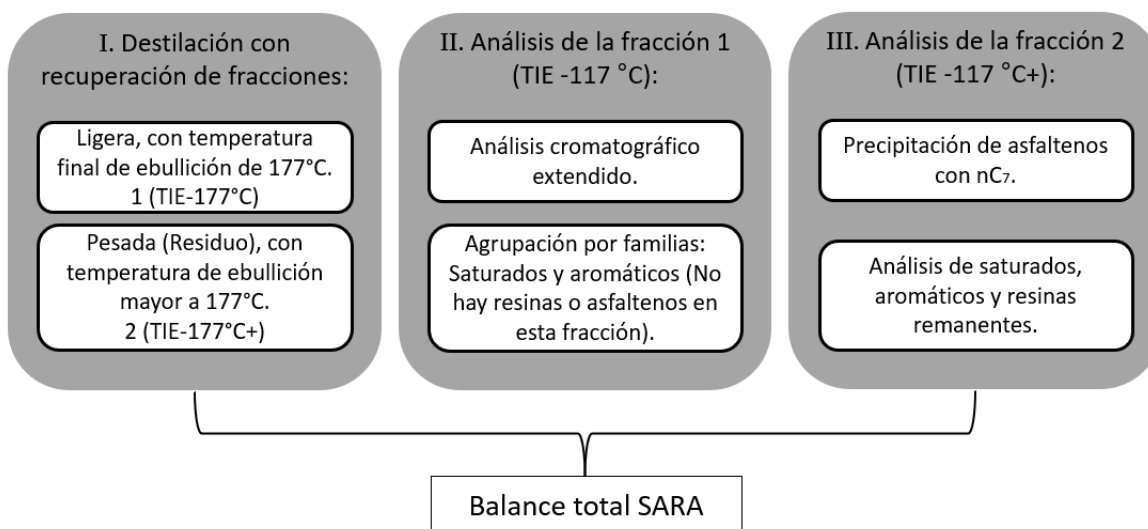
## 1.2 Caracterización y fraccionamiento saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

El petróleo es una mezcla muy compleja de distintas sustancias, una estrategia para caracterizar los crudos es separar su composición en cuatro grupos por su solubilidad. Cada fracción es un pseudo componente, en el cual se agrupan componentes con ciertas similitudes. La distinción entre componentes se hace tomando en cuenta la respuesta ante distintos disolventes y esto se aprovecha para caracterizar el crudo en sus fracciones SARA [8,10].

Uno de los pasos fundamentales del análisis SARA, es separar los asfaltenos del resto de los componentes. En la separación de asfaltenos, la mayor parte de los métodos, son variaciones del método propuesto por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), particularmente la metodología ASTM D3279 – 19, conocida como *Metodología de prueba estándar para insolubles en n-heptano* [13]. Para la separación de asfaltenos se suelen usar alcanos, el más usual y recomendado es el n-heptano, debido a su menor presión de vapor y baja toxicidad respecto a otros disolventes como n-pentano y n-hexano [14]. Cabe mencionar que la metodología ASTM D3279 – 19 sirve exclusivamente para cuantificar la fracción de asfaltenos en la muestra.

Para una caracterización integral, se propone la destilación previa del crudo, hasta llegar a la temperatura de 177°C, para después proceder con la precipitación de asfaltenos al añadir el alcano. Mientras que la caracterización de la fracción SAR

suele hacerse por medio de la cromatografía líquida, la Figura 1.1 desglosa el procedimiento. Para la fracción destilada, TIE es la temperatura inicial de ebullición.



**Figura 1.1** Esquema de análisis SARA [10].

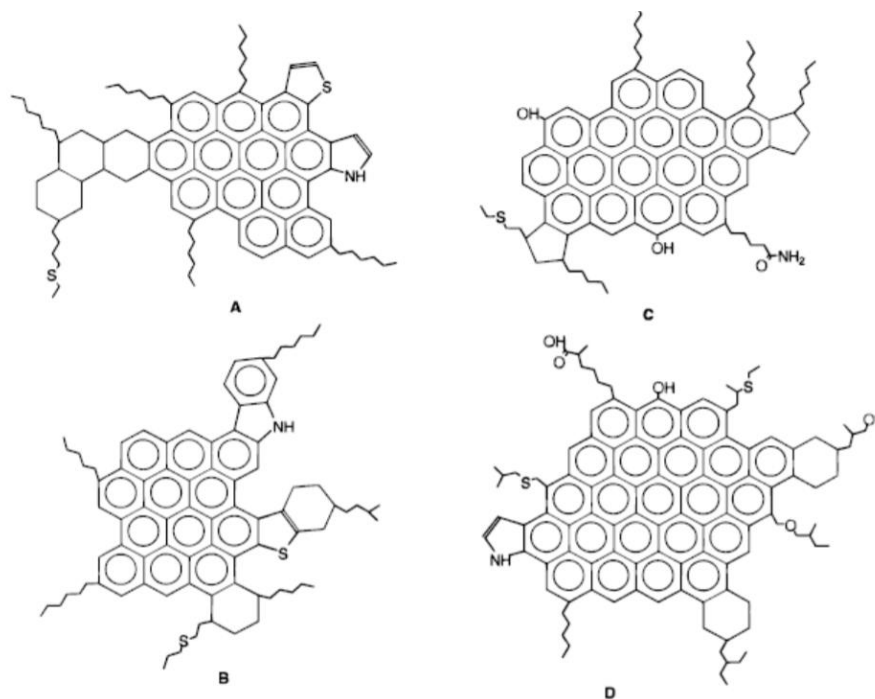
La caracterización SARA es más rápida que otras metodologías, además de que separa el petróleo de forma explícita en los grupos de interés para algunos de los métodos de predicción de estabilidad y compatibilidad de crudos [4].

Una vez separado el crudo en las distintas fracciones, las parafinas cíclicas y lineales se agrupan en los componentes saturados. Dentro de los aromáticos se encuentran aquellos que presentan uno o varios anillos aromáticos. Por parte de las resinas y asfaltenos, estas suelen tener átomos de nitrógeno, azufre u oxígeno [15], lo que les da un carácter polar, algo que no se presenta en los saturados o aromáticos. En cuanto a las diferencias, se pueden mencionar que las resinas presentan pocos anillos aromáticos en su estructura, en contraparte los asfaltenos son macromoléculas, con un centro formado por múltiples anillos aromáticos.

### 1.3 Interacción de asfaltenos con otras fracciones y moléculas similares.

De la fracción SARA, se tiene el consenso para catalogar a los asfaltenos como la fracción inmisible en hidrocarburos alifáticos como el n-pentano o n-heptano, mientras que presentan buena solubilidad en disolventes aromáticos como el tolueno o benceno [4,11]. La fracción de asfaltenos, se compone por

macromoléculas, las cuales se distinguen por sus abundantes anillos nafténicos y un centro poliaromático, aunque también poseen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, otorgando polaridad y una naturaleza anfifílica a estas macromoléculas [26] por lo anterior, la fracción de asfaltenos se caracteriza por compuestos de alto peso molecular, llegando al orden de kilogramos por mol [12], tal como se observa en la Figura 1.2.



**Figura 1.2** Estructuras hipotéticas de algunos asfaltenos [15].

La naturaleza anfifílica de los asfaltenos causa mayores interacciones entre estos, llegando a formar micelas y estructuras apiladas en capas (similar a varias hojas apiladas), e incluso se unen a metales formando compuestos de coordinación gracias a los heteroátomos en los asfaltenos [27]. El coloide formado por asfaltenos gana estabilidad por la presencia de resinas y aromáticos en el crudo ya que estos últimos funcionan como disolventes, mientras que los saturados son los causantes de la precipitación de asfaltenos.

Otra propiedad de los asfaltenos es su tendencia a descomponerse al ser calentados. Esto supone un gran obstáculo en la obtención de datos experimentales



y medición de algunas propiedades de los asfaltenos, ya que la descomposición suele ocurrir antes de la transición de fases [11].

## Capítulo 2

Desde un punto de vista termodinámico, la estabilidad de una fase sencilla se refiere a que esta no formara fases adicionales a las condiciones de temperatura, presión y composición dadas. En un sentido muy similar, en el texto la estabilidad del crudo (o sus mezclas) hace referencia a que este no formará precipitados de asfaltenos.

### Determinación de estabilidad y compatibilidad de crudos

La precipitación de asfaltenos al realizar mezclas de crudos es un fenómeno que se conoce desde hace tiempo. En respuesta, se tienen varias metodologías para determinar la estabilidad de las mezclas, aunque las más usuales se limitan a dar una idea sobre dicha estabilidad [4]. Los métodos más usuales son relaciones sencillas, mientras que los métodos más refinados recurren a un enfoque de equilibrios de fases.

#### 2.1 Métodos empíricos

Ante la necesidad de determinar la estabilidad de crudos y sus mezclas, se han desarrollado algunas metodologías aprovechando el conocimiento empírico. Debido a las observaciones de precipitación de asfaltenos por componentes saturados, se proponen formas de determinar la estabilidad de un crudo teniendo en cuenta su composición o cantidad requerida de disolvente saturado para formar un precipitado.

##### 2.1.1 Índice de inestabilidad coloidal (IIC)

El índice de inestabilidad coloidal [16] es una forma sencilla de tener idea de la estabilidad del crudo. Su determinación requiere conocer la composición SARA, expresada en fracción masa ( $w_i$ ).

$$IIC = \frac{w_{asfal} + w_{sat}}{w_{resinas} + w_{arom}} \quad (2.1)$$

En general, es deseable que el valor del IIC sea lo menor posible, aunque se tienen reportados intervalos en los que se presenta la inestabilidad, en general cuando el

IIC  $\geq 0.9$  el crudo es inestable, en el intervalo  $0.7 \leq \text{IIC} < 0.9$  el índice no puede determinar la estabilidad del crudo y en valores  $0.7 < \text{IIC}$  un crudo es estable [16]. El IIC otorga una idea general, pero es incorrecto utilizarlo como único parámetro de estabilidad.

### 2.1.2 Índice de estabilidad coloidal (IEC)

Similar al IIC, el índice de estabilidad coloidal se determina usando las fracciones másicas de los componentes SARA expresadas en porcentajes, a diferencia del IIC, este índice toma en cuenta las constantes dieléctricas ( $\epsilon_i$ ) de los componentes SARA.

$$IEC = \frac{\epsilon_{asfal}W_{asfal} + \epsilon_{sat}W_{sat}}{\epsilon_{resinas}W_{resinas} + \epsilon_{arom}W_{arom}} \quad (2.2)$$

Para el IEC se tiene el valor límite de 0.95, por arriba de este valor se considera un sistema inestable y por el contrario un valor menor se tiene un crudo estable.

Los valores de  $\epsilon_i$  se enlistan en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Constantes dieléctricas de las fracciones SARA [17].

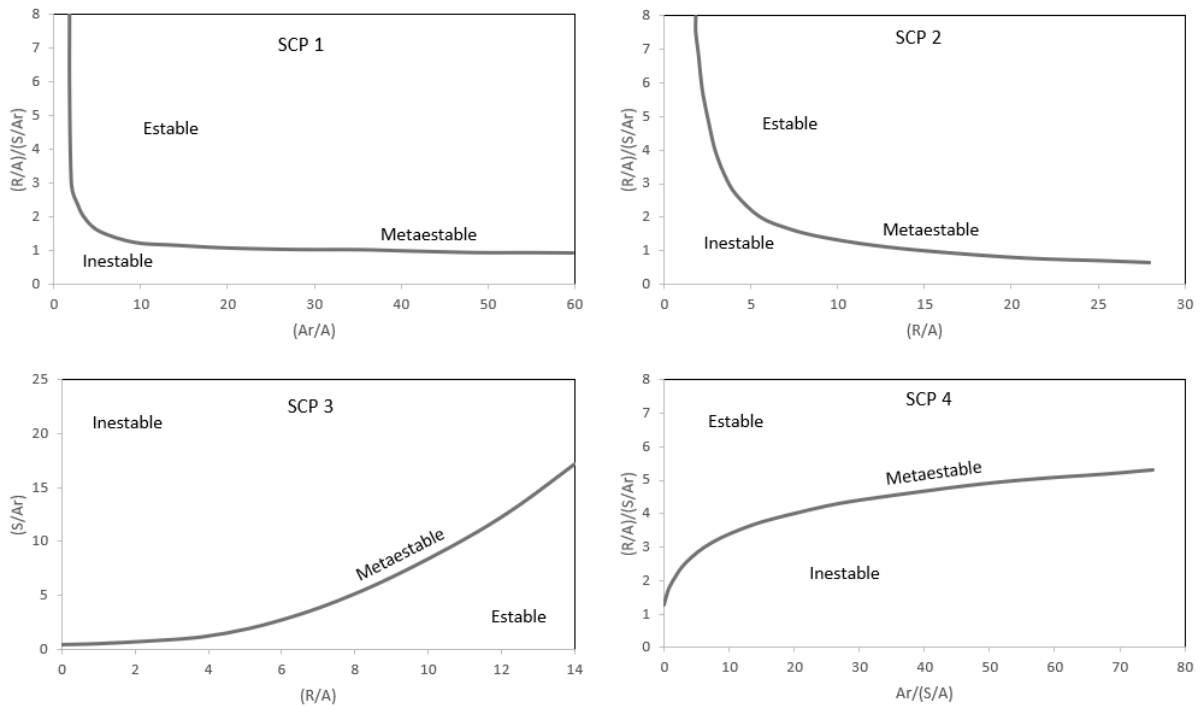
<i>Componente</i>	<i>Valor <math>\epsilon_i</math></i>	
<i>Saturados</i>	1.921	
<i>Aromáticos</i>	2.379	
<i>Resinas</i>	5.5 (crudo estable)	18.4 (crudo inestable)
<i>Asfaltenos</i>	4.7 (crudo estable)	3.8 (crudo inestable)

Al igual que el IIC, el IEC sólo permite tener una idea general sobre la estabilidad.

### 2.1.3 Criterio de estabilidad de Sepúlveda

El método considera cuatro gráficos en los cuales se comparan distintas relaciones entre las fracciones SARA, cada gráfico se divide en dos secciones, una de

estabilidad y otra de inestabilidad. Las gráficas para este método se presentan en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Gráficos necesarios para determinar estabilidad [4].

#### 2.1.4 Parámetro Heithaus

El parámetro Heithaus se caracteriza por no necesitar datos de composición y requiere poco trabajo experimental. La metodología requiere tomar una muestra de crudo de masa " $W_{ac}$ " y se diluye utilizando un disolvente aromático como el tolueno, el volumen de disolvente se denomina  $V_S$ . Posteriormente, la mezcla crudo - disolvente se titula con un disolvente parafínico hasta que precipiten los asfaltenos, el volumen de titulante se calcula  $V_T$ . El proceso se realiza cuatro veces variando  $V_S$  y se registra  $V_T$  en todos los casos. Para los cuatro experimentos se calculan FR y C con las siguientes ecuaciones:

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T} \quad (2.3)$$

$$C = \frac{W_{ac}}{V_S + V_T} \quad (2.4)$$

Con los cuatro pares de puntos (FR, C) se realiza una regresión lineal y al determinar los puntos donde la recta interseca los ejes se determina  $C_{min}$  y  $FR_{max}$ . Ambos parámetros son de interés,  $FR_{max}$  indica la proporción de disolvente y titulante en la que el crudo es soluble en toda proporción, mientras que  $C_{min}$  indica el volumen de titulante por unidad de masa requerida para precipitar asfaltenos. Con estos valores se determinan  $P_a$  y  $P_0$ .

$$P_a = 1 - FR_{max} \quad (2.5)$$

$$P_0 = FR_{max}[(1/C_{min}) + 1] \quad (2.6)$$

Finalmente, se determina el parámetro P

$$P = \frac{P_0}{1 - P_a} \quad (2.7)$$

Cuando  $P > 1$  el crudo se considera estable.

Los métodos anteriores se han utilizado como una guía para estimar la estabilidad, al tratarse de métodos empíricos tienen sus limitaciones y en ocasiones no son suficientes para determinar la estabilidad de crudos. Si bien los métodos anteriores tienen su utilidad, están severamente limitados cuando se necesita predecir la estabilidad de mezclas.

## 2.2 Modelos termodinámicos y equilibrio de fases

En la precipitación de asfaltenos existen dos enfoques posibles para plantear el problema, uno es tratar directamente el crudo como una solución coloidal y la segunda es resolver el problema con el enfoque del equilibrio de fases. Dentro del

enfoque de equilibrio de fases, algunos trabajos consideran un equilibrio líquido – sólido (LS), también se tienen casos donde parte de considerar un equilibrio entre dos fases líquidas (LL) e incluso equilibrios trifásicos al considerar la fase vapor [14,21]. En ambos casos se ha podido afrontar el problema de equilibrio y aún no existe un consenso de cómo debería considerarse la fase rica en asfaltenos, debido al comportamiento y características de ésta.

A pesar de estas diferencias en la forma de plantear el problema, con ambas formas se han obtenido resultados. Sin embargo, existen diferencias en cuanto a las ventajas y desafíos que se presentan en cada estrategia.

### 2.2.1 Equilibrio de fases y balance de materia

En el equilibrio de fases entre N fases, se requiere la igualdad de fugacidades de cada componente para cada una de las fases presentes, matemáticamente esto significa:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots f_i^N \quad (2.8)$$

La condición de equilibrio es la igualdad de fugacidades entre los componentes.

Para cualquier fase  $\pi$  la fugacidad se determina de acuerdo con el enfoque de coeficientes de fugacidad (2.9) o coeficientes de actividad (2.10):

$$f_i^\pi = \varphi_i^\pi x_i P \quad (2.9)$$

$$f_i^\pi = \gamma_i^\pi x_i f_i^o \quad (2.10)$$

Donde  $x_i$  se refiere a la fracción mol de la  $i$ ésima especie,  $P$  a la presión del sistema y  $\varphi_i^\pi$  es el coeficiente de fugacidad, para el cual se requiere una ecuación de estado. Por otro lado,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad, calculado con algún modelo adecuado, y  $f_i^o$  se refiere a la fugacidad de fase para una sustancia pura a

condiciones de saturación (Temperatura de ebullición para líquidos y de fusión para sólidos). Dependiendo del modelo elegido, se podrá elegir cualquiera de los dos caminos, aunque lo más usual para fases condensadas es recurrir a los modelos de coeficientes de actividad. Ya que en el presente trabajo se plantea un equilibrio entre líquidos, lo más adecuado es utilizar un modelo de coeficientes de actividad.

La expresión para la fugacidad  $f_i^o$ , depende del tipo de fases presentes. Para una fase sólida, la fugacidad de la fase pura se calcula con:

$$f_i^o = P\varphi_{i\text{ puro}}^L \exp\left[\frac{-\Delta H_i^{fus}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right)\right] \exp\left[-\int_{P_i^f}^P \frac{\Delta v_i}{RT} dP\right] \quad (2.11)$$

Donde  $\Delta H_i^{fus}$  y  $T_i^f$  son entalpía y temperaturas de fusión de la sustancia pura, mientras que  $\Delta v_i$  es la diferencia entre el volumen molar de líquido y de sólido. Mientras que  $\varphi_{i\text{ puro}}^L$  se calcula a las condiciones del sistema. R es la constante universal de los gases y T la temperatura del sistema.

En el caso anterior, algunos autores recomiendan el uso de ecuaciones cúbicas de estado para determinar los coeficientes de fugacidad de la fase vapor y de vapor saturado [18].

El primer obstáculo que plantea este enfoque es la necesidad de datos sobre los puntos de fusión de sustancias que normalmente se descomponen al ser calentadas. Una forma de sobrellevar el problema de las entalpías y temperaturas de fusión en asfaltenos, es ver estos como parámetro de ajuste. Aunque existen métodos para ajustar parámetros, esto también llega a ser problemático cuando es necesario ajustar otros parámetros adicionales (factor acéntrico, por ejemplo). Debido a que los asfaltenos y demás componentes SAR son familias de sustancias, es usual tener que ajustar parámetros en los modelos o ecuaciones de estado, por lo que añadir parámetros de ajuste es un gran problema.

Por otro lado, al considerar la fase pesada como una fase líquida, la fugacidad  $f_i^o$  adquiere la siguiente forma:

$$f_i^o = \varphi_{i\text{ puro}}^{L\text{sat}} P_{\text{sat}} \exp \left[ \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i}{RT} dP \right] \quad (2.12)$$

En la ecuación 2.12 se tiene el coeficiente de fugacidad  $\varphi_{i\text{ puro}}^{L\text{sat}}$  calculado a la presión de saturación “ $P_{\text{sat}}$ ” del líquido puro. El término  $v_i$  es el volumen molar del líquido, que lejos de las condiciones críticas, es usual tomar  $v_i$  como una constante.

En el presente trabajo, la perspectiva tomada es la de considerar equilibrio entre dos fases líquidas. De las ecuaciones (2.8) y (2.10) se establece una expresión para la condición de equilibrio.

$$\gamma_i^{L_1} x_i^{L_1} f_i^o = \gamma_i^{L_2} x_i^{L_2} f_i^o \quad (2.13)$$

El término  $f_i^o$  es igual en ambos lados de la igualdad, por lo que se elimina obteniendo:

$$\gamma_i^{L_1} x_i^{L_1} = \gamma_i^{L_2} x_i^{L_2} \quad (2.14)$$

Entre dos fases, el coeficiente de reparto se define como:

$$K_i^{L_1 L_2} = \frac{x_i^{L_1}}{x_i^{L_2}} \quad (2.15)$$

Se puede llegar a una expresión para el coeficiente de reparto “ $K_i^{L_1 L_2}$ ” en función de los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes.

$$K_i^{L_1 L_2} = \frac{\gamma_i^{L_2}}{\gamma_i^{L_1}} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) es bastante útil para los cálculos de equilibrio. Partiendo del balance de materia para el sistema con dos fases líquidas:

$$z_i F = x_i^{L_l} L_l + x_i^{L_h} L_h \quad (2.17)$$

Donde, además, la composición cumple con la restricción:

$$\sum_{i=1}^n x_i^\pi = 1 \quad (2.18)$$



Es decir, la suma de las fracciones debe sumar la unidad. Reacomodando las ecuaciones de tal forma que se despejan las fracciones en las diferentes fases llegamos a las siguientes ecuaciones válidas para componentes que se distribuyen en ambas fases.

$$x_i^{Ll} = \frac{z_i}{1 + \theta_p (K_i^{LhLl} - 1)} \quad (2.19)$$

$$x_i^{Lh} = \frac{z_i K_i^{LhLl}}{1 + \theta_p (K_i^{LhLl} - 1)} \quad (2.20)$$

$$\theta_h = \frac{L_h}{F} \quad (2.21)$$

Aprovechando las restricciones (suma de las fracciones igual a uno), se resta la suma de la composición de ambas fases para llegar a la siguiente expresión, la cuál es sumamente útil como función error. La suma de fracciones de asfaltenos, se debe a la partición de esta fracción en varios pseudocomponentes, la metodología se explica más adelante.

$$x_{Sat}^{Ll} + x_{Ar}^{Ll} + \frac{z_{Res} (K_{Res}^{LhLl} - 1)}{1 + \theta_p (K_{Res}^{LhLl} - 1)} + \sum_{i=1}^n \frac{z_{Asf\ i} (K_{Asf\ i}^{LhLl} - 1)}{1 + \theta_p (K_{Asf\ i}^{LhLl} - 1)} \rightarrow 0 \quad (2.22)$$

Con el subíndice “res” para las resinas y “asf” para los asfaltenos.

Esta forma de función error se obtiene al tomar la siguiente consideración: La fase pesada se compone únicamente de resinas y asfaltenos. Con esta consideración, el límite superior de  $\theta_p$  se encuentra por debajo de uno. Aun así, se puede determinar el valor  $\theta_p$  máximo, eso sí todos los asfaltenos y resinas precipitan. A partir de la composición global:

$$L_h = z_{asf} F + z_{res} F \quad (2.23)$$

Con la ecuación (2.21) y (2.23),  $\theta_p$  se reduce a:

$$\theta_{p \text{ M\u00e1ximo Te\u00f3rico}} = z_{asf} + z_{res} \quad (2.24)$$

El valor de  $\theta_{p \text{ M\u00e1ximo Te\u00f3rico}}$  no es necesariamente el m\u00e1ximo real, ya que no todas las resinas precipitan, pero es bastante \u00fasil para tener una aproximaci\u00f3n de los l\u00edmites superiores.

### 2.2.2 Modelos de coeficientes de actividad basados en la teor\u00eda de van Laar

En el presente trabajo, se plantea utilizar modelos basados en la teor\u00eda de van Laar y teor\u00edas derivadas de la anterior, como el caso de la teor\u00eda de soluci\u00f3n regular. El modelo derivado de la teor\u00eda de van Laar propone una ruta donde se mezclan los componentes y hace un par de consideraciones.

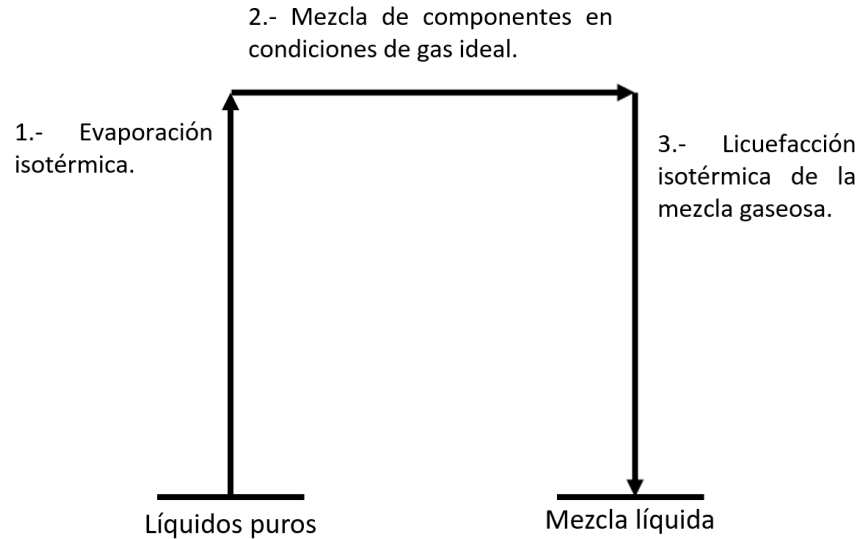
Primero, el modelo considera que tanto el volumen, como la entrop\u00eda de exceso son cero en la mezcla, entonces la energ\u00eda molar de Gibbs de exceso:

$$g_E = u_E + Pv_E - Ts_E \quad (2.25)$$

Pasa a depender \u00fanicamente de los cambios energ\u00e9ticos:

$$g_E = u_E \quad (2.26)$$

Con las consideraciones realizadas, s\u00f3lo es de inter\u00e9s analizar los cambios energ\u00e9ticos asociados al proceso de mezclado indicado en la Figura 2.2. Para el cual, van Laar propone el siguiente proceso de mezclado, en el cual utiliza la ecuaci\u00f3n de estado de van der Waals para describir cada paso del proceso [20]:



**Figura 2.2** *Proceso de mezclado propuesto por van Laar.*

1. Evaporación isotérmica de cada componente partiendo del líquido puro. La expansión se realiza hasta llegar a las condiciones de gas ideal.
2. Mezcla de los componentes en condiciones de gas ideal. Se aprovecha que la energía de mezclado a condición de gas ideal es cero.
3. Compresión isotérmica y condensación hasta la presión original, de la recién formada mezcla gaseosa.

Sumando los cambios energéticos de cada paso, se obtiene la energía de exceso  $y$ , por lo tanto, la energía libre de Gibbs molar de exceso.

Partiendo de la ecuación de estado de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.27)$$

Del primer paso, nos es útil la ecuación de estado explícita en presión para determinar la energía de vaporización isotérmica, ya que se cumple:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (2.28)$$

Obteniendo el cambio de energía por expansión isotérmica para cada componente.

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial v}\right)_T = -\frac{a}{v^2} \quad (2.29)$$

Sumando todas las contribuciones energéticas desde el estado líquido hasta el estado de gas ideal para cada compuesto:

$$\Delta u_i = x_i(u_{ideal} - u)_i = x_i \int_{v_i^L}^{\infty} \left(\frac{du_i}{dv}\right)_T dv \quad (2.30)$$

$$\Delta u_i = \frac{x_i a_i}{b_i}$$

Sumando todas las contribuciones energéticas para la vaporización isotérmica. El volumen molar se aproxima con la constante "b" del modelo de van der Waals.

$$\Delta u_1 = \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_i}{b_i} \quad (2.31)$$

En el segundo paso, la energía de mezclado es cero. Por último, falta calcular la energía de compresión isotérmica de la mezcla.

$$\Delta u_3 = (u_{ideal} - u)_i = - \int_{v_i^L}^{\infty} \left(\frac{du_i}{dv}\right)_T dv \quad (2.32)$$

$$\Delta u_3 = -\frac{a_M}{b_M}$$

Finalmente, al sumar todas las contribuciones energéticas:

$$u_E = \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{a_M}{b_M} \quad (2.33)$$

Para una mezcla binaria, la energía libre de Gibbs molar de exceso tiene la siguiente forma de acuerdo con la propuesta de Van Laar.

$$g_E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.34)$$

A partir de la propuesta de van Laar se han generado otros modelos, siguiendo la misma ruta de mezclado, pero partiendo de diferentes expresiones para los procesos energéticos involucrados.

### 2.2.3 Modelos basados en la teoría de Scatchard - Hildebrand

A diferencia del modelo de van Laar, que toma la ecuación de van der Waals como el punto de partida, el modelo de solución regular toma un nuevo parámetro propuesto por Hildebrand. Dicho parámetro se relaciona con la energía necesaria para separar las moléculas en el estado líquido y llevarlas a fase gaseosa [22], este parámetro se conoce como densidad de energía cohesiva.

$$C_i = \left( \frac{\Delta u_{coh}}{v_L} \right)_i = \left( \frac{\Delta h_{vap} - RT}{v_L} \right)_i \quad (2.35)$$

De la introducción de este nuevo parámetro y el desarrollo del modelo, aparece el parámetro de solubilidad, el cual de hecho aparece explícitamente en el modelo de solución regular.

$$\delta_i \equiv \sqrt{C_i} \quad (2.36)$$

Partiendo de la ruta descrita en la Figura 2.2 y de la propuesta de Scatchard - Hildebrand, se llega a una expresión sencilla para los coeficientes de actividad de una sustancia. A este resultado se le conoce como el modelo de solución regular.

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (2.37)$$

$$\delta_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \delta_i \quad (2.38)$$

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j^n x_j v_j} \quad (2.39)$$

Debido a las desviaciones del modelo, otros trabajos integra el parámetro  $l_{ij}$ . La introducción del parámetro de interacción binaria da lugar a la ecuación (2.62).

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^l}{RT} \sum_j^n \sum_k^n \phi_j \phi_k \left( D_{ij} - \frac{1}{2} D_{jk} \right) \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} D_{ij} &= (\delta_i - \delta_j)^2 - l_{ij} \delta_i \delta_j \\ l_{ij} &= l_{ji} \quad \quad \quad l_{ii} = 0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

Hasta ahora, los modelos carecen del aporte combinatorio, debido a eliminar la entropía de la expresión inicial. Este aporte suele ser insignificante en muchos sistemas, aunque en la presencia de macromoléculas, despreciar el aporte combinatorio es fuente de desviaciones importantes en el modelo.

Debido a que los asfaltenos son macromoleculas que forman estructuras, el término combinatorio es necesario para mejorar las predicciones. El término combinatorio

usado, es el propuesto por Flory Huggins [31], el término residual del modelo corresponde al modelo de la ecuación anterior.

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left( \frac{v_i^L}{v_m} \right) - \frac{v_i^L}{v_m} + \frac{v_i^L}{RT} \sum_j^n \sum_k^n \phi_j \phi_k \left( D_{ij} - \frac{1}{2} D_{jk} \right) \quad (2.42)$$

$$\ln \gamma_i^{residual} = \frac{v_i^L}{RT} \sum_j^n \sum_k^n \phi_j \phi_k \left( D_{ij} - \frac{1}{2} D_{jk} \right)$$

$$\ln \gamma_i^{combinatorio} = 1 + \ln \left( \frac{v_i^L}{v_m} \right) - \frac{v_i^L}{v_m}$$

Desarrollando los términos  $D_{ij}$  y tomando  $l_{ij} = 0$  se obtiene:

$$\ln \gamma_i^L = 1 + \ln \left( \frac{v_i^L}{v_m} \right) - \frac{v_i^L}{v_m} + \frac{v_i^L}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (2.43)$$

Cabe mencionar que, aunque la presión no se encuentra de forma explícita en el modelo de solución regular, ésta afecta al volumen molar y es ahí donde se encuentra la influencia de esta variable. Los métodos para determinar los volúmenes molares se discuten más adelante.

Retomando la ecuación 2.65 y la ecuación 2.16, se obtiene una expresión útil para las ecuaciones de balance.

$$K_i^{hl} = \exp \left[ \ln \left( \frac{v_i^l}{v_m^l} \right) - \ln \left( \frac{v_i^h}{v_m^h} \right) - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \frac{v_i^h}{v_m^h} - \frac{v_i^h}{RT} (\delta_i - \delta_m^h)^2 + \frac{v_i^l}{RT} (\delta_i - \delta_m^l)^2 \right] \quad (2.44)$$

Donde los superíndices h y l hacen referencia a las fases pesadas y ligeras, los subíndices i a la iésima especie, mientras que m se refiere a la propiedad de la mezcla que compone cada fase.

#### 2.2.4 Correlaciones para volumen molar de componentes y mezclas

Uno de los aparentes inconvenientes del modelo de solución regular, es la necesidad de conocer el volumen molar tanto de los componentes individuales como el de la mezcla. Para el caso de componentes individuales se propone utilizar el método HBT [23], también conocido como COSTALD, para mezclas puede utilizar la correlación HBT con las reglas de mezclado adecuadas.

Los métodos mencionados otorgan el volumen molar a condiciones de saturación, es por ello también se requieren métodos para trasladar el volumen a condiciones de líquido subenfriado.

La correlación COSTALD, es el siguiente.

$$v_s = v_* v_o (1 - \omega_{SRK} v_\delta) \quad (2.45)$$

$$v_o = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (2.46)$$

$$v_\delta = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1.00001} \quad (2.47)$$

$$a = -1.52816$$

$$b = 1.43907$$

$$c = -0.81446$$

$$d = 0.190454$$

$$e = -0.296123$$

$$f = 0.386914$$

$$g = -0.0427258$$

$$h = -0.0480645$$

Donde  $\omega_{SRK}$  es el factor acéntrico que mejor ajuste la ecuación cúbica SRK.



En cuanto  $v_*$ , Hankinson y sus colegas reportan una forma para calcularlo [24] con el inconveniente de requerir algunos parámetros específicos para cada componente o familia de sustancias.

$$v_* = \frac{RT_c}{P_c} (\alpha + \beta \omega_{SRK} + \gamma \omega_{SRK}^2) \quad (2.48)$$

Hankinson reporta las siguientes constantes para algunas sustancias presentes en el estudio.

**Tabla 2.1.** Parámetros  $v_*$ .

<i>Familia</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>Parafinas</i>	0.2905331	-0.08057958	0.02276965
<i>Aromáticos</i>	0.2717636	-0.05759377	0.05527757

La correlación con parámetros para parafinas será utilizada para los disolventes, como el caso del n-heptano o n-pentano, los cuales son usados en las pruebas de precipitación.

Para utilizar la correlación anterior, es necesario utilizar reglas de mezclado para determinar la temperatura crítica de la mezcla, el factor acéntrico aplicada a la mezcla como pseudocomponente y el nuevo parámetro  $v_*$  aplicable.

$$V_{cm} = 0.25 \left[ \sum_{i=1}^n x_i v_{*i} + 3 \left( \sum_{i=1}^n x_i v_{*i}^{2/3} \right) \left( \sum_{i=1}^n x_i v_{*i}^{1/3} \right) \right] \quad (2.49)$$

$$T_{cm} = \frac{[\sum_{i=1}^n x_i (v_{*i} T_{ci})^{1/2}]^2}{V_{cm}} \quad (2.50)$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^n x_i \omega_{SRKi} \quad (2.51)$$

Con el volumen de líquido saturado, es necesario trasladar el valor a condiciones de líquido subenfriado. Uno de los métodos que han reportado mayor compatibilidad con correlaciones similares como COSTALD, es el de Chang y Zhao [24].

$$v = v_s \frac{AP_c + e^{(1.00588 - T_r)^B} (P - P_{sat})}{AP_c + e(P - P_{sat})} \quad (2.52)$$

A y B son polinomios y “e” es el número de Euler.

$$A = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^3 + a_3 T_r^6 + \frac{a_4}{T_r} \quad (2.53)$$

$$B = b_0 + b_1 \omega_{SRK} \quad (2.54)$$

Finalmente, la presión de saturación se calcula con la ecuación 2.55, una vez se cuenta con las propiedades críticas y factor acéntrico de la sustancia de interés.

$$\log_{10} P_r^{sat} = \frac{7}{3} (1 + \omega) \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2.55)$$

En la ecuación anterior,  $T_r$  es la temperatura reducida y se define como la temperatura del sistema entre la temperatura crítica del componente.

### 2.2.5 Propiedades pseudocríticas y factor acéntrico de fracciones SARA

Las correlaciones seleccionadas se toman del trabajo de Domínguez [7] quien las utiliza en su trabajo de posgrado al trabajar con la fracción SARA. En el caso de los

componentes saturados, se utiliza la correlación de Riazi y Al-Sahhaf [30], la cual tiene una estructura única, pero que permite calcular distintas propiedades. La forma general de la correlación es:

$$\theta = \theta_{\infty} - \exp(a - bM^c) \quad (2.56)$$

Con  $\theta$  siendo la propiedad calculada, M la masa molar y los demás términos son parámetros de ajuste. Para los componentes saturados se tienen los parámetros indicados en la Tabla 2.2. Como se ha mencionado, las fracciones SARA no son componentes puros sino una mezcla de sustancias similares, por eso es más acertado referirse a sus propiedades como pseudocríticas.

**Tabla 2.2.** Parámetros de correlación de Riazi y Al-Sahhaf.

$\theta$ [ <i>Propiedad calculada</i> ]	$\theta_{\infty}$	$a$	$b$	$c$
$T_b$ [K]	1070	6.98291	0.02013	2/3
$T_b/T_c$	1.15	-0.41966	0.02436	0.58
$-P_c$ [bar]	0	4.65757	0.13423	1/2
$-\omega$	0.3	-3.06826	-1.04987	0.2
$\rho_c$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	0.26	-3.50532	$1.5 \times 10^{-6}$	2.38

Por otro lado, para las demás sustancias se utilizan las siguientes correlaciones

$$T_c[K] = 77.856M^{0.4708} \quad (2.57)$$

$$P_c[bar] = 1891.4M^{-0.7975} \quad (2.58)$$

$$\omega = C_f(0.5837 \ln M - 2.5389) \quad (2.59)$$

### 2.2.6 Partición de fracción de asfaltenos en pseudocomponentes

Dentro de las fracciones SARA, la fracción de asfaltenos tiene la mayor variedad de pesos moleculares entre los componentes que lo conforman, además que estos compuestos presentan una fuerte tendencia a asociarse, por ello es necesario separar la fracción de asfaltenos en varias fracciones. Para este fin, se plantea el uso de la distribución gamma [35].

La función de densidad de probabilidad gamma en términos de la masa molar es:

$$f(M) = \frac{(M - M_{mín})^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{M - M_{mín}}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (2.60)$$

$$\beta = \frac{M_{prom} - M_{mín}}{\alpha}$$

Donde  $M_{mín}$  es la masa molar mínima que se encuentra en el componente que se desea partir,  $M_{prom}$  es la masa molar promedio de la fracción. El parámetro  $\alpha$  define la forma de la distribución y  $\Gamma(x)$  es la función gamma.

Para lograr la separación en pseudocomponentes, es necesario integrar la función de densidad de  $M_{mín}$  hasta infinito. Para integrar utilizando el método de la cuadratura de Gauss – Laguerre [32], es necesario cambiar la forma de 2.60.

$$f(x) = \frac{x^{\alpha-1} (1 + \ln \delta)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha) \delta^{\alpha}} \quad (2.61)$$

$$\delta = \exp\left(\frac{\alpha \beta^*}{M_{prom} - M_{mín}} - 1\right)$$

$$\beta^* = \frac{2.5M_{prom} - M_{mín}}{X_n}$$

Donde  $X_n$  es el último punto dado por el método de cuadratura. De la transformación, se obtienen las fracciones mol y masas molares de pseudocomponentes.

$$\begin{aligned} z_i &= z_{asf} W_i f(X_i) \\ M_i &= M_{mín} + \beta^* X_i \end{aligned} \quad (2.62)$$

Donde  $X_i$  es el punto de la cuadratura y  $W_i$  el peso en dicho punto. En el presente trabajo, la fracción de asfaltenos se parte en cinco y se toma una alfa de 3.5, adecuada para sistemas similares a los poliméricos. En caso de hacer la partición con parámetros distintos, se hará mención de ello.

## Capítulo 3

### Resultados y discusión

El desarrollo del presente trabajo toma los datos experimentales de Akbarzadeh y colaboradores [19] para datos de equilibrio en crudos, mientras que los datos para el equilibrio de mezclas se toman los datos de Tharanivasan y colaboradores [31]. En donde reporta la composición SARA, masa molecular de cada fracción y experimentos de floculación de una variedad de crudos. Todos los cálculos se realizan a una temperatura de 296.15 K y a una atmósfera de presión.

En su debido momento, se hacen las recomendaciones para adaptar el presente algoritmo y los ajustes necesarios para otros conjuntos de crudos. Aunque el presente método está enfocado a ser lo más general posible.

#### 3.1 Sensibilidad y convergencia de composición

Los problemas de equilibrio entre fases líquidas suelen tener como incógnita la composición de las fases y, además la convergencia de estos casos suele ser sensible a la composición estimada al iniciar los cálculos de equilibrio. Para estudiar la convergencia del método, se toma el punto de floculación. Esto tiene dos razones, la composición de la fase ligera coincide con la composición global, por otro lado, los ajustes de parámetros se realizan en torno al punto de floculación.

El objetivo de este análisis de sensibilidad es encontrar cuáles son los estimados de composición más adecuado y estudiar la convergencia del modelo bajo los supuestos (únicamente se tienen resinas y asfaltenos en la fase adicional). El estudio anterior se realiza adaptando el método de Montecarlo [33], siguiendo los pasos:

1. Otorgar los datos sobre composición SARA del crudo, fracción masa de disolvente al punto de floculación, las propiedades de las fracciones y disolvente utilizado ( $nC_5$  o  $nC_7$  según el caso).
2. Generar "N" composiciones aleatorias para la fase pesada y normalizar la composición (cumplir con la restricción de la ecuación 2.18).

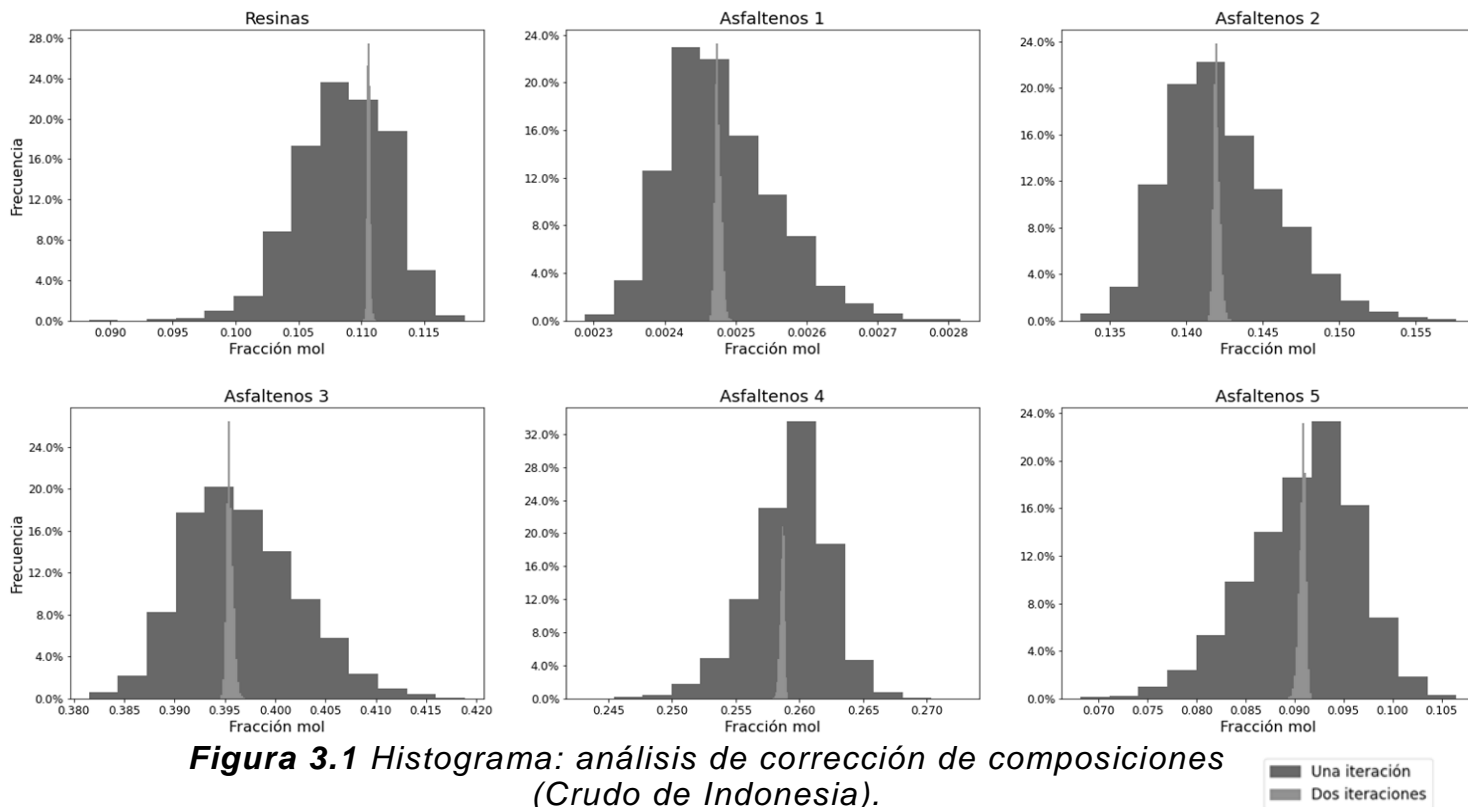
3. Corregir la composición utilizando el coeficiente de reparto  $K_i$  dado por la ecuación 2.44, se guardan los datos de las composiciones recalculadas.
4. Analizar las composiciones recalculadas: por medio de la media y desviación estándar, así como el número de iteraciones necesarias para converger y con estos datos determinar los estimados iniciales más adecuados para la fase pesada.

Durante la prueba, se parte la fracción de asfaltenos en cinco fracciones de asfaltenos por el método de la distribución gamma, mientras que la fracción de resinas se mantiene como una sola fracción. Cada uno de ellos, recibe una composición aleatoria para la fase pesada y la composición se normaliza.

A partir de los datos iniciales alimentados, se calcula el coeficiente de reparto con el modelo de solución regular. La primera prueba se realiza con un crudo pesado de Indonesia (4.7% en peso de asfaltenos), mientras que la segunda con bitumen de Venezuela (21.8% en peso de asfaltenos). Esta elección obedece a tomar dos extremos; los crudos con menor y mayor porcentaje de asfaltenos dentro de la colección de datos experimentales.

En el histograma de la Figura 3.1 se usa el mismo número de barras para representar la distribución de las composiciones tras una y dos iteraciones.

La Figura 3.1 presenta los resultados del análisis a partir de cinco mil composiciones estimadas de forma aleatoria para la fase pesada. Después de una iteración, las composiciones empiezan a converger y luego de dos iteraciones, la convergencia en los alrededores de un valor es notable. De los datos, se calculan los promedios, desviación estándar y la función error evaluada en la composición promedio.



**Figura 3.1** Histograma: análisis de corrección de composiciones (Crudo de Indonesia).

En cuanto a las composiciones indicadas en la Tabla 3.1, se observa que las resinas están presentes de forma importante. Este resultado va de acuerdo con lo que indican diversos autores [11,27], quienes reportan que la fase formada es predominante en asfaltenos, con una presencia menor, aunque significativa de resinas.

**Tabla 3.1** Composiciones con una iteración (Crudo de Indonesia).

	$\mu$	$\sigma \times 10^3$
Resinas	0.1085	3.59
Asf. 1	0.0025	0.076
Asf. 2	0.1423	3.65
Asf. 3	0.3966	6.56
Asf. 4	0.2592	3.06
Asf. 5	0.0909	5.65
$f_{error}(x_h^{prom})$	$-2.103 \times 10^{-5}$	

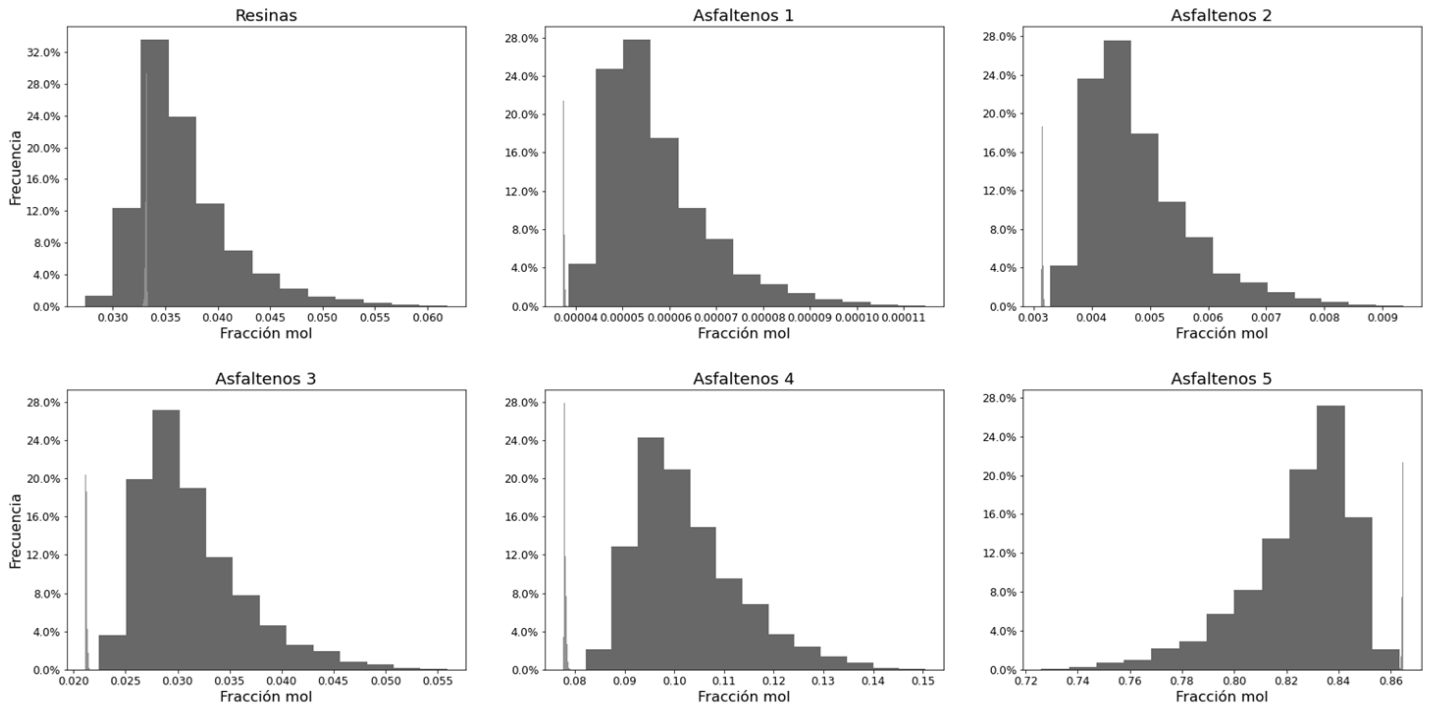


Con la primera iteración se observa cómo se agrupan las composiciones recalculadas en torno a los valores representados en los promedios. Aun así, los valores se encuentran relativamente dispersos unos de otros. Sin embargo, a la segunda iteración, la convergencia es mucho más notable, esto se observa tanto en el histograma como en la desviación estándar reportadas en las Tablas 3.1 y 3.2. Además, las gráficas del histograma son unimodales, indicando que el modelo converge a una única solución numérica a pesar de los estimados iniciales aleatorios.

**Tabla 3.2** Composiciones con la segunda iteración (Crudo de Indonesia).

	$\mu$	$\sigma \times 10^4$
<i>Resinas</i>	0.1106	1.22
<i>Asf. 1</i>	0.0025	0.05
<i>Asf. 2</i>	0.1420	2.21
<i>Asf. 3</i>	0.3955	3.32
<i>Asf. 4</i>	0.2586	1.75
<i>Asf. 5</i>	0.0908	3.44
$f_{error}(x_h^{prom})$	$-1.01 \times 10^{-7}$	

Tras la segunda iteración, se ha logrado la convergencia, prueba de esto es el valor de la función error y la desviación estándar de las composiciones. Los resultados para el bitumen se presentan en la Figura 3.2, Tablas 3.3 y 3.4.



**Figura 3.2** Histograma: análisis de corrección de composiciones (Bitumen de Venezuela).

■ Una iteración  
■ Dos iteraciones

**Tabla 3.3** Composiciones con una iteración (Bitumen de Venezuela).

	$\mu$	$\sigma \times 10^3$
<i>Resinas</i>	0.0367	4.59
<i>Asf. 1</i>	0.00006	0.011
<i>Asf. 2</i>	0.0048	8.89
<i>Asf. 3</i>	0.0313	5.03
<i>Asf. 4</i>	0.1027	1.07
<i>Asf. 5</i>	0.8244	2.10
$f_{error}(x_h^{prom})$	3.92x10 <sup>-4</sup>	

Durante la primera iteración, el sistema tiende a ciertos valores rápidamente. A pesar del buen desempeño, la desviación estándar es mayor para algunas

fracciones, por otro lado, la función error al ser evaluada en la composición promedio es considerablemente pequeña.

**Tabla 3.4** Composiciones con la segunda iteración (Bitumen de Venezuela).

	$\mu$	$\sigma \times 10^5$
<i>Resinas</i>	0.0331	7.29
<i>Asf. 1</i>	0.00004	0.01
<i>Asf. 2</i>	0.0031	0.98
<i>Asf. 3</i>	0.0212	6.83
<i>Asf. 4</i>	0.0780	2.03
<i>Asf. 5</i>	0.8646	2.09
$f_{error}(x_h^{prom})$	$2.47 \times 10^{-6}$	

Observando los resultados de ambos extremos, una composición de arranque adecuada para el sistema es tomar un valor de entre el 3% y 8% de resinas en la composición de la fase pesada. Por parte de los asfaltenos, es adecuado copiar la distribución de sus composiciones globales dentro del estimado inicial, finalmente se debe comprobar que la composición cumpla con las restricciones antes mencionadas.

### 3.2 Ajuste de masa molar

Partiendo de los resultados de Akbarzadeh y colaboradores [19], una consideración válida que permite aligerar el trabajo experimental es tomar la masa molar promedio para algunas fracciones SARA. Esto permite una mayor rapidez en la implementación del modelo, al no ser necesaria la medición de ciertos parámetros.

**Tabla 3.5** Propiedades promedio de fracciones SARA.

<i>Fracción</i>	<i>Masa molar (g/mol)</i>
<i>Saturados</i>	460.00
<i>Aromáticos</i>	521.86
<i>Resinas</i>	1042.86

Para realizar el ajuste de masa molar, se toma el punto de floculación como dato para determinar la masa molar. Si bien la masa molar no se encuentra de forma explícita, es el parámetro con el cual se determinan el resto de las propiedades de los asfaltenos, por lo que dicho valor debe ajustarse a fin de que las propiedades calculadas permitan evaluar un punto de floculación que coincida con los experimentos.

Debido a las limitaciones en cuanto a datos experimentales, se toman los datos de la literatura [19], donde se incluyen un listado de crudos extrapesados, hasta algunos crudos medianos. Si bien, estas propiedades promedio otorgan buenos resultados en el trabajo citado, es necesario hacer el estudio con los crudos mexicanos y de ser necesario, obtener las propiedades promedio más adecuadas para los crudos de interés.

Uno de los primeros problemas que reporta el autor, es la dificultad para encontrar el valor óptimo de la masa molar utilizando métodos numéricos que requieren las derivadas. Por esta situación, se propone utilizar otra función error. A fin de determinar si es necesario posible utilizar métodos tipo Newton Raphson.

Para esto, se toma la ecuación 2.22 como función error y se propone la siguiente función error como segunda propuesta, la cual es similar a la función error usada para resolver problemas de equilibrio en otros trabajos [34]:

$$f_{error} = \ln \left( z_{res} K_{res}^{hl} + \sum_{i=1}^n z_{asf i} K_{asf i}^{hl} \right) \quad (3.1)$$

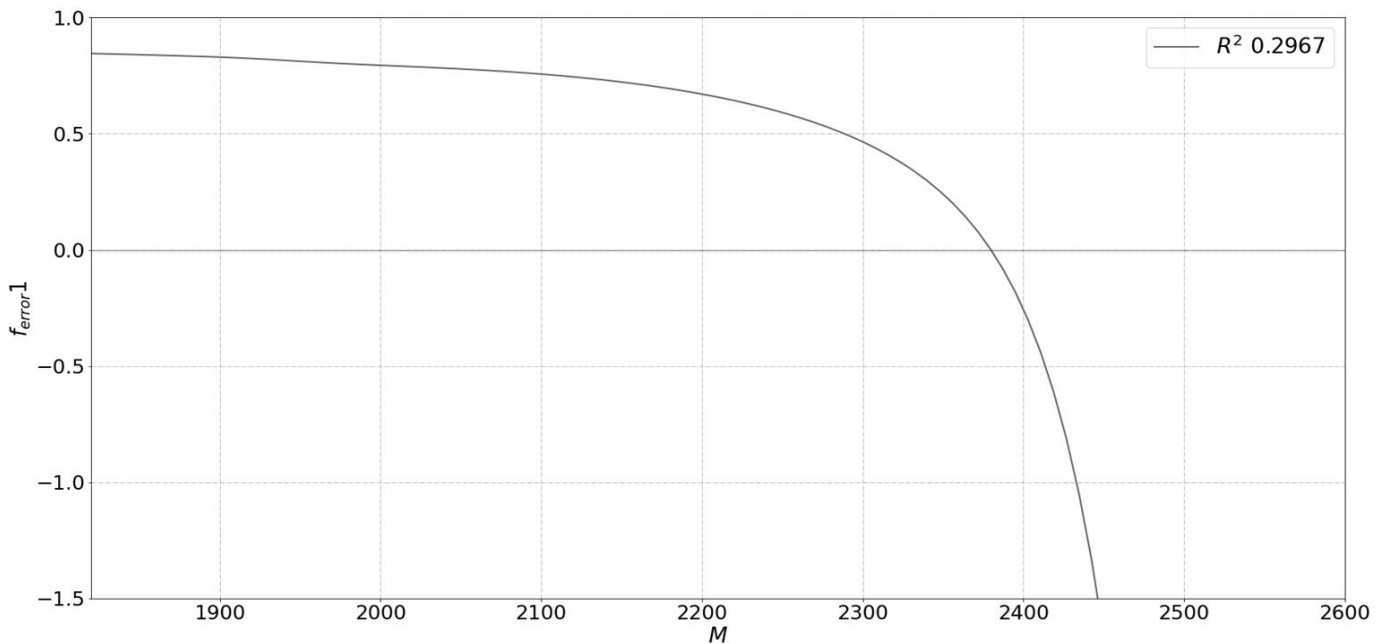
Con el subíndice “res” para las resinas y “asf” para los asfaltenos.

Para elegir la función error, se prefiere aquella que no presente regiones con poca variación (mesetas) ni mínimos o máximos en las vecindades de la región de interés.

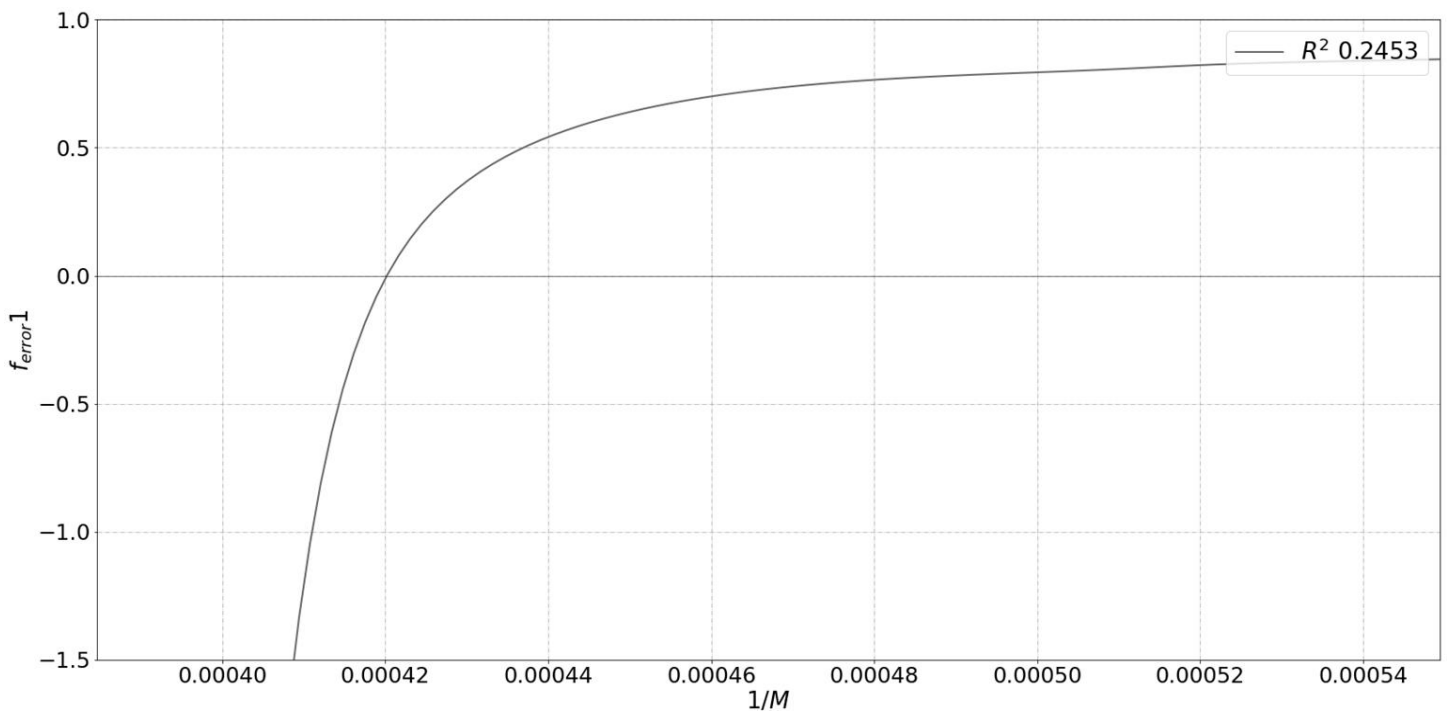
En general, las funciones que pueden ser bien aproximadas por una recta cumplen con lo anterior, por eso se tiene al coeficiente de correlación " $R^2$ " como parámetro de selección.

Además de la función, es sabido que la elección de una variable adecuada puede mejorar el desempeño de la función error elegida. Para ello se propone utilizar la masa molar, el inverso de la masa molar y el logaritmo natural de la masa molar como las tres posibles variables de la función error.

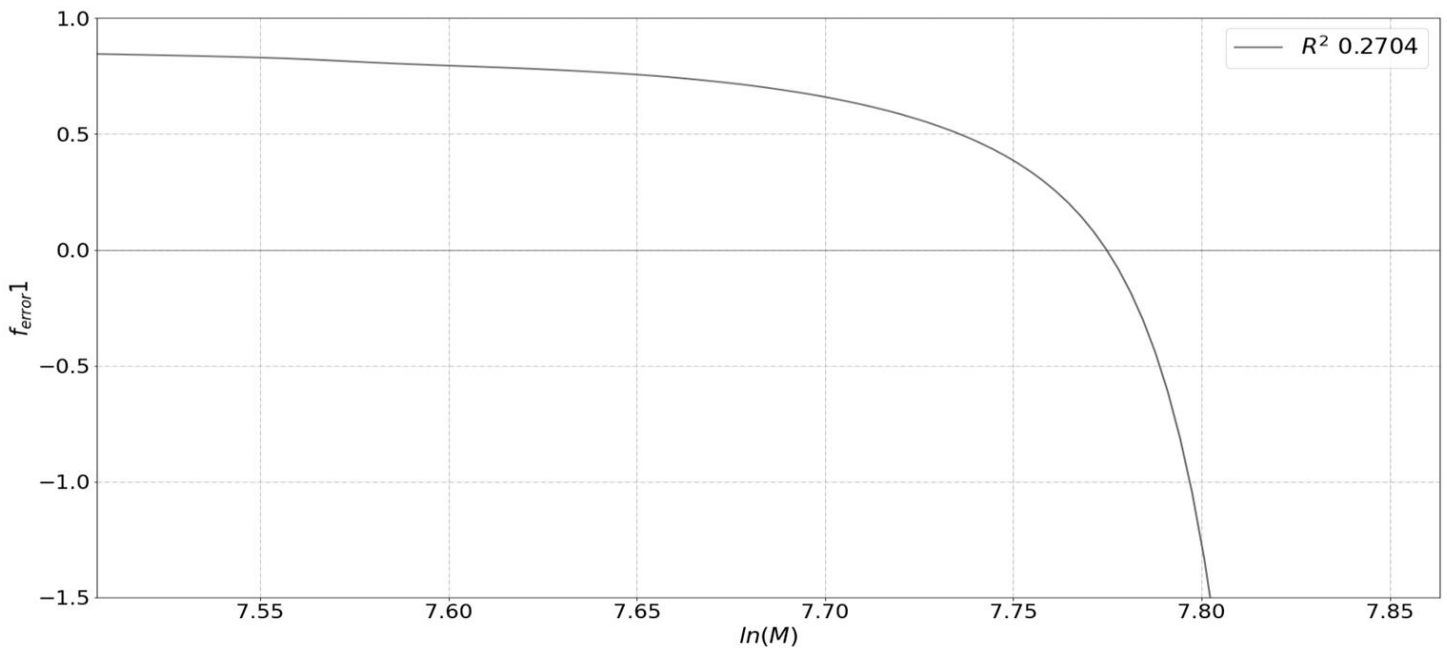
Para la primera función error (2.22), con las combinaciones de las variables propuestas se generan las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5.



**Figura 3.3** Función error (primera propuesta) contra  $M$ .



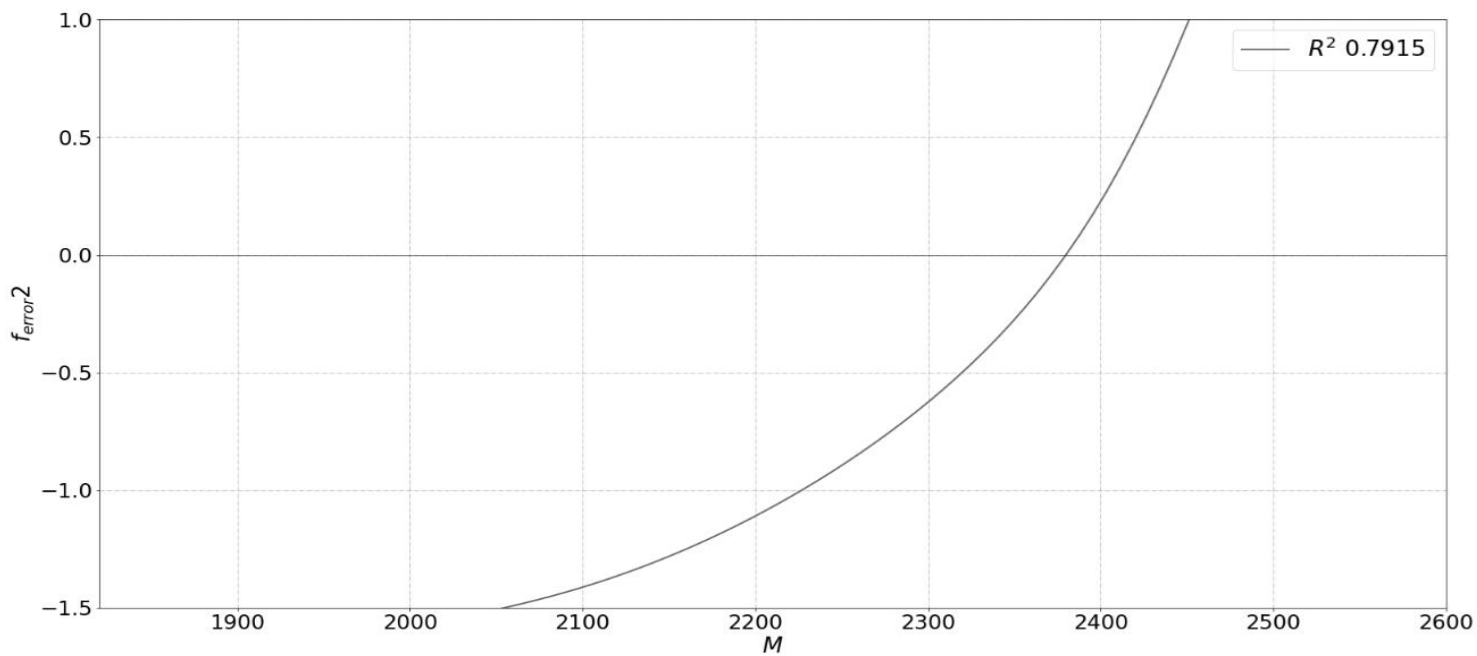
**Figura 3.4** Función error (primera propuesta) contra  $1/M$ .



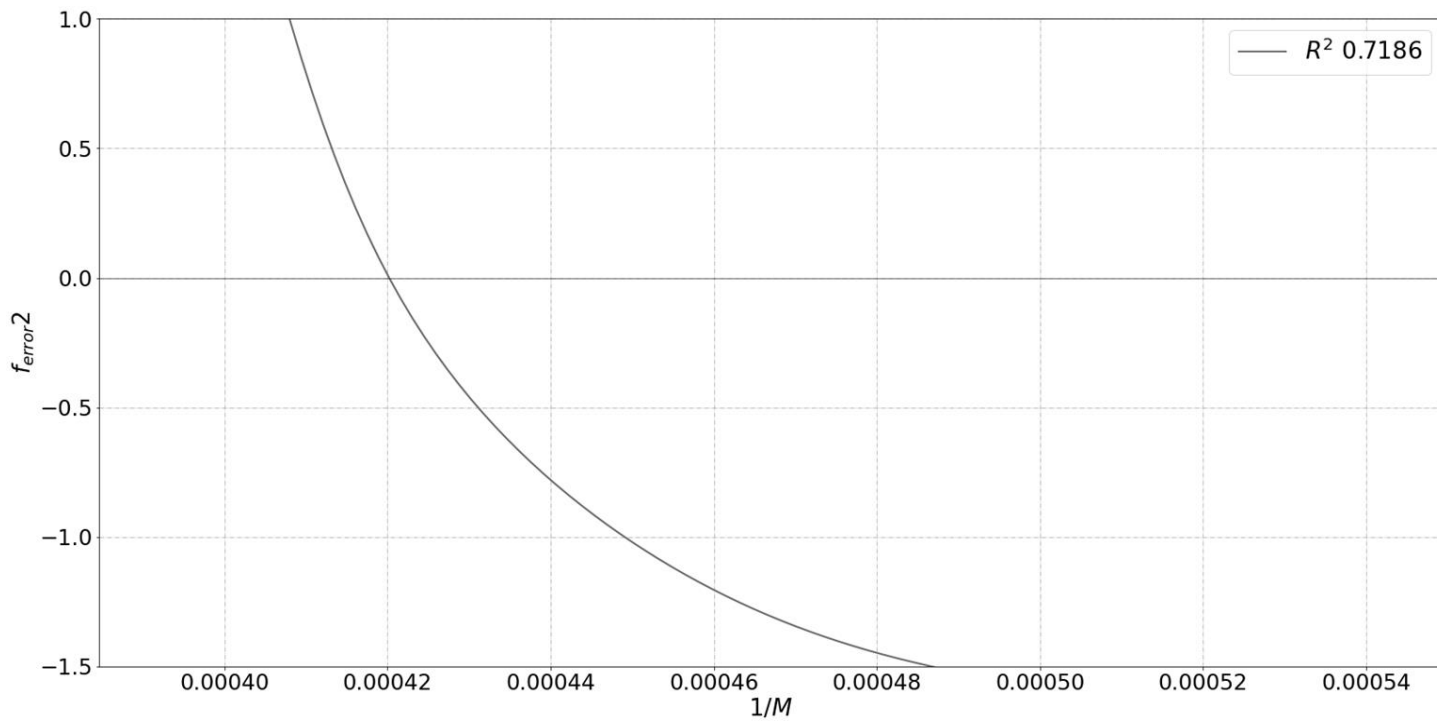
**Figura 3.5** Función error (primera propuesta) contra  $\ln(M)$ .

De las tres combinaciones entre la primera propuesta de función error y el conjunto de variables propuestas, ninguna cumple con las características buscadas. El gran inconveniente de los tres casos es la meseta en la función, puesto que estas regiones causan serios problemas en la convergencia por la pendiente cercana a cero. Por estas razones, la primera función error propuesta se descarta por el momento.

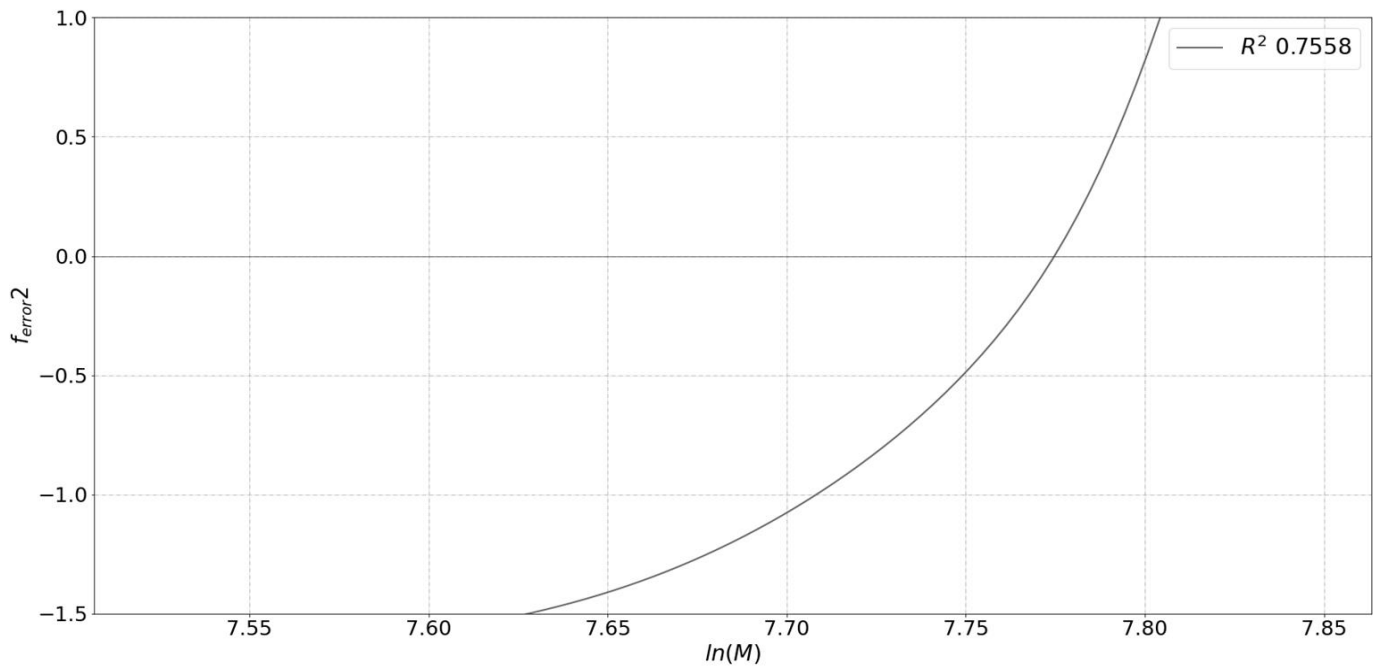
En cuanto a la segunda propuesta de función error, los resultados se presentan en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8:



**Figura 3.6** Función error (segunda propuesta) contra  $M$ .



**Figura 3.7** Función error (segunda propuesta) contra  $1/M$ .



**Figura 3.8** Función error (segunda propuesta) contra  $\ln(M)$ .

La segunda propuesta supone una mejora respecto a la primera función error. La meseta desaparece y no se tienen mínimos o máximos dentro de las regiones de interés.

De las propuestas, se escoge utilizar como variable la masa molar “ $M$ ” con la segunda función error, ya que el coeficiente de determinación “ $R^2$ ” para este caso es el más cercano a la unidad. Con la función error y variable seleccionadas, falta plantear el método numérico adecuado.

La masa molar no es una variable que se encuentre de forma explícita en alguna de las funciones error. Sin embargo, las propiedades de los asfaltenos y resinas (propiedades pseudocríticas y factor acéntrico) se calculan con la masa molar y esto finalmente afecta los cálculos de equilibrio. Debido a la dificultad para encontrar una derivada analítica, se propone aproximar la derivada aprovechando la misma definición de la derivada. De esta forma, no es necesario calcular la derivada analítica y esta aproximación es la que se utiliza en el método de Newton Raphson.



$$\frac{df}{dx} \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (3.2)$$

Con un valor de  $\Delta x$  lo suficientemente pequeño la expresión aproxima satisfactoriamente a la derivada analítica.

El siguiente paso es estudiar la convergencia del método, tomando un  $\Delta x$  de  $10^{-3}$ , una tolerancia de  $10^{-6}$  y partiendo la fracción de asfaltenos en cinco partes, se realiza el ajuste de la masa molar. Los ajustes se realizan tomando datos del punto de floculación a 23°C y presión atmosférica utilizando n-heptano, a excepción de la muestra de Indonesia, para la cual se utiliza n-pentano.

Los datos para realizar los ajustes son los reportados en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6** Composición másica y punto de floculación de crudos

<i>Crudo</i>	$w_{saturado}$	$w_{aromático}$	$w_{resinas}$	$w_{asfaltenos}$	$w_{inertes}$	$w_{disolvente}$ <i>floculación</i>
<i>Indonesia</i>	0.232	0.339	0.382	0.047	0	0.650
<i>Cold Lake</i>	0.194	0.381	0.267	0.155	$3 \times 10^{-3}$	0.480
<i>Venezuela</i>	0.205	0.380	0.196	0.218	$1 \times 10^{-3}$	0.440
<i>Lloydminster</i>	0.231	0.417	0.195	0.153	$4 \times 10^{-3}$	0.465

Con estos datos y la debida ecuación error, se realiza el ajuste de masas molares, obteniéndose los resultados que se reportan en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7** Resultados de ajuste de masa molar de asfaltenos

<i>Crudo</i>	<i>Masa molar ajustada (g/mol)</i>	<i>Iteraciones</i>
<i>Indonesia</i>	2487.12	4
<i>Cold Lake</i>	3406.29	5
<i>Venezuela</i>	3560.80	5
<i>Lloydminster</i>	3415.82	5

Cabe mencionar, que en todos los casos se parte la fracción de asfaltenos en cinco partes. Y observando los resultados, una masa molar de 3000 g/mol es un buen estimado inicial para todos los casos.

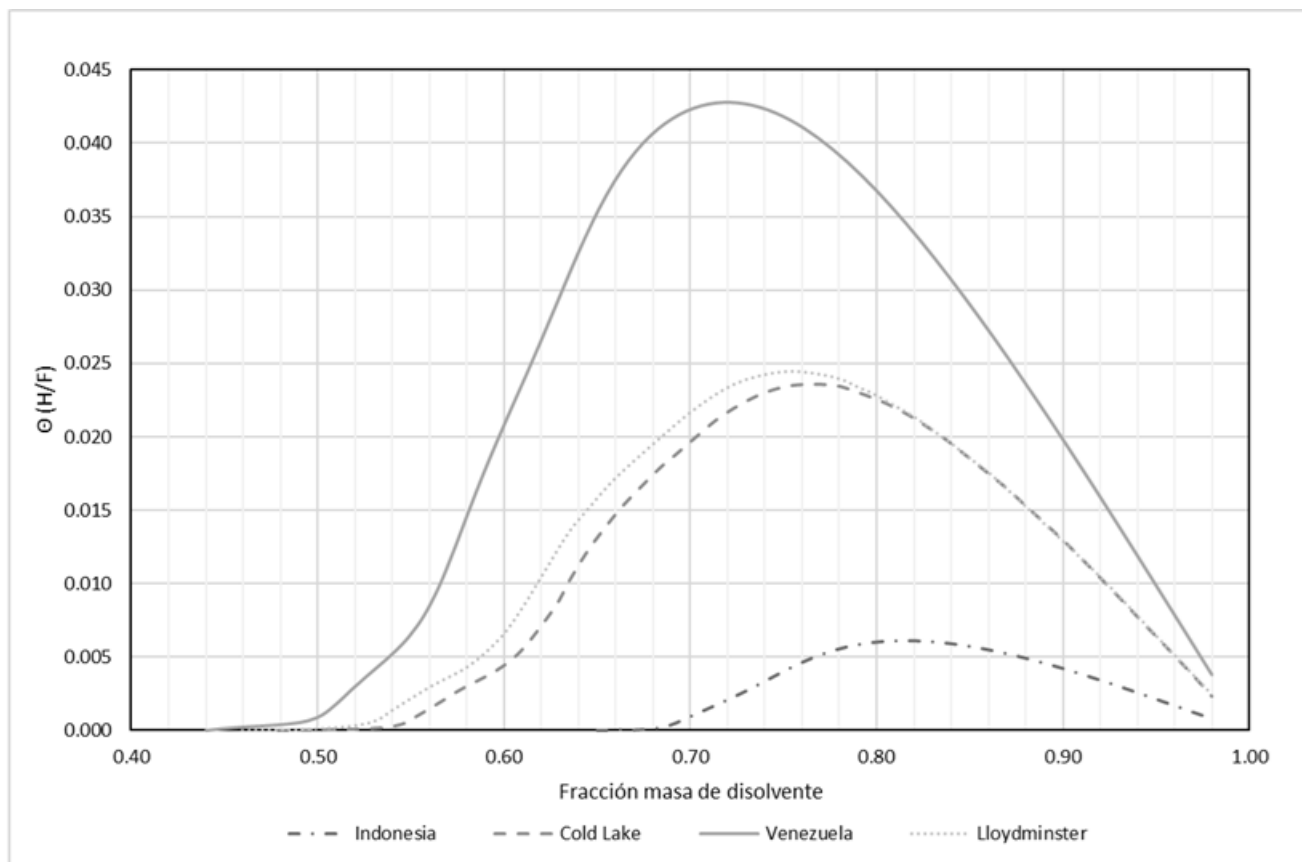
### 3.3 Curvas de equilibrio en crudos sin mezclado

La parte más importante del trabajo es la predicción de equilibrio de fases. Para cada uno de los crudos se realizan las gráficas que muestran este comportamiento al titular con el disolvente (n-heptano, excepto con el crudo de indonesia, con el cual se usa n pentano). Durante el estudio, se observó que en algunos casos es necesario incrementar el número de fracciones en las que se parte los asfaltenos por el método de la distribución gamma (Cold Lake y Loydminster), lo cual se discute más adelante. Cabe mencionar que las curvas presentadas se realizan teniendo en cuenta el mejor ajuste de fracciones.

Dentro de las curvas, hay dos parámetros de interés. El primero es la fracción de precipitado " $\theta_h$ " en base masa, el cual considera la masa de solvente dentro del balance total. Por otro lado, se encuentra el rendimiento, el cual se define como la masa de asfaltenos precipitados entre la masa de crudo original.

La Figura 3.9 muestra los primeros resultados sobre el equilibrio entre las dos fases. Sin embargo, éstos pueden parecer engañosos por la marcada disminución de la fracción precipitada. Esto se debe principalmente al aporte del disolvente al balance total de masa (En el término "F") y a que, la cantidad de componentes que pueden precipitar se mantienen constantes.

Por otro lado, es fácil observar cuáles crudos tienen una mayor tendencia a formar precipitados, lo cual se discute con mayor detenimiento en secciones posteriores.



**Figura 3.9** Fracción de precipitación base masa contra fracción masa de disolvente.

De todos los crudos, se observa como el crudo venezolano es el que presenta mayor tendencia a formar precipitados, en parte, esto se esperaba por el punto de floculación y alto contenido de asfaltenos. Por otro lado, el crudo de Indonesia es el de mayor estabilidad, esto se refleja en su alto punto de floculación y en gran parte su comportamiento se explica por su bajo contenido de asfaltenos.

El caso más interesante viene al comparar el comportamiento de los crudos de Lloydminster y Cold Lake. Si bien ambos crudos tienen una fracción másica de asfaltenos prácticamente igual y puntos de floculación cercanos, la muestra de Cold Lake no flocula con la misma facilidad que la muestra de Lloydminster. Esto podría deberse a la mayor proporción de aromáticos y resinas (disolventes de asfaltenos) frente a la fracción de compuestos saturados (inmiscibles con los asfaltenos).

Debido a la interacción entre todos los componentes, se toma el índice de estabilidad coloidal (IIC, ecuación 2.1) como comparativo (Tabla 3.8).

**Tabla 3.8** Índice de inestabilidad de los crudos estudiados

<i>Crudo</i>	<i>IIC</i>
<i>Indonesia</i>	0.387
<i>Cold Lake</i>	0.539
<i>Venezuela</i>	0.734
<i>Lloydminster</i>	0.627

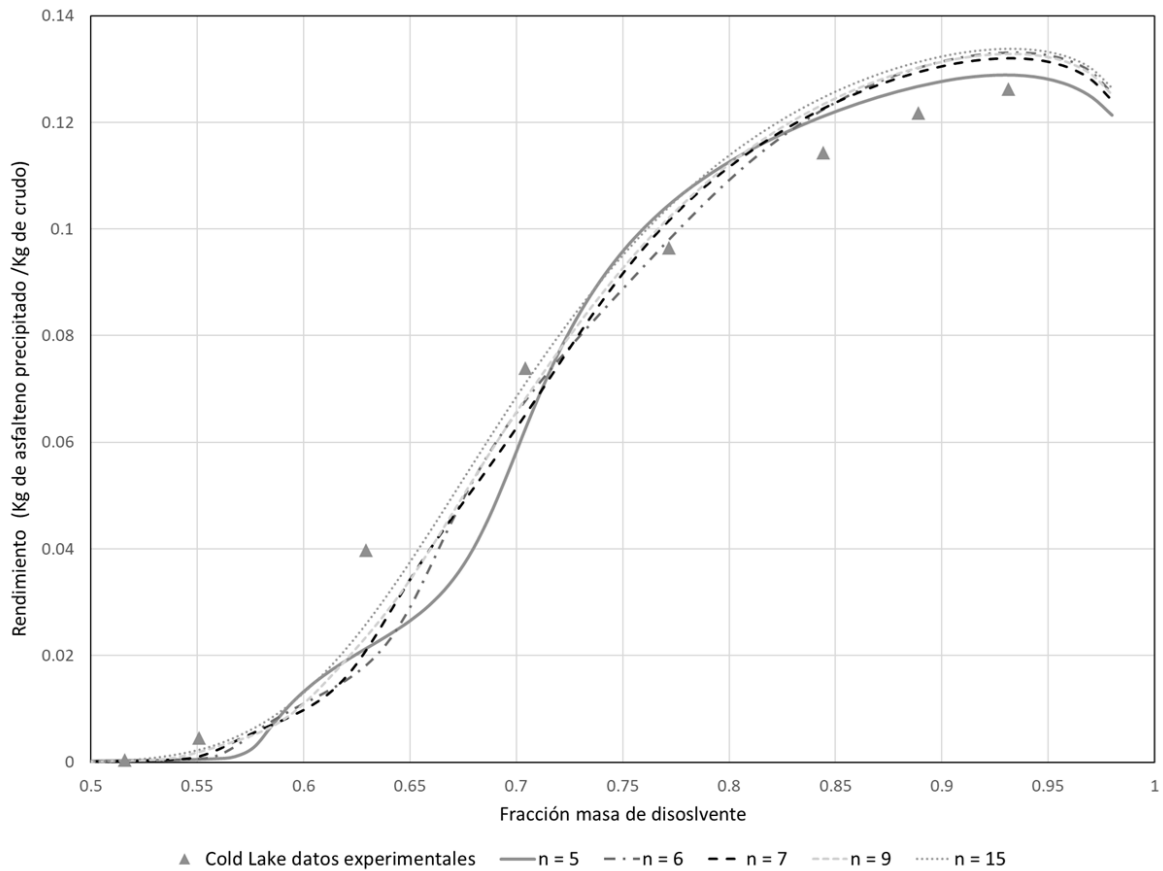
En esta tabla, se observa como el IIC permite tener una idea sobre cuál crudo tiene mayor tendencia a formar precipitados, eso se ve reflejado en las curvas generadas. Aunque cabe recalcar, que el IIC sólo permite tener una idea a priori del comportamiento, pero nunca se debe considerar como único parámetro debido a las interacciones complejas entre todos los componentes presentes en el crudo.

Para observar de mejor manera el efecto del disolvente sobre la cantidad de precipitado, conviene contrastar la fracción masa de disolvente contra el rendimiento del precipitado.

Esta curva es de mayor interés para algunos procesos además de que es más claro el efecto de los compuestos saturados sobre la estabilidad de la mezcla. Además, se cuenta con un conjunto de datos experimentales para esta sección.

La Figura 3.10 presenta uno de los crudos para los que fue necesario ajustar el número de particiones de la fracción de asfaltenos, la masa molar de asfaltenos se debe recalcular al modificar el número de particiones.

Cómo se mencionó en el primer capítulo, los asfaltenos son una familia de compuestos cuya masa molar abarca un intervalo bastante amplio. Al aumentar el número de fracciones, se presentan fracciones con una masa molar más alta en la lista de componentes. Sin embargo, aumentar el número de fracciones también dificulta los cálculos de equilibrio y no siempre mejora la calidad de los resultados, por lo que es necesario mantener un equilibrio entre número de fracciones y facilidad de cálculo.



**Figura 3.10** Efecto del número de particiones de la fracción de asfaltenos (Cold Lake).

A fin de cuantificar los mejores resultados, es necesario calcular el porcentaje de error absoluto promedio, el cual se define en la ecuación 3.3.

$$\%EAP = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N |x_{Calculado\ i} - x_{Experimental\ i}| \quad (3.3)$$

Los resultados para los crudos Cold Lake y Lloydminster se presentan en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Número de particiones de asfaltenos y %EAP.

<i>Crudo</i>	<i>n = 5</i>	<i>n = 6</i>	<i>n = 7</i>	<i>n = 8</i>	<i>n = 9</i>	<i>n = 15</i>	<i>n = 30</i>
<i>Cold Lake</i>	0.7111	0.7099	0.7272	0.6853	0.6856	0.6787	0.6634
<i>Lloydminster</i>	0.6189	0.5830	0.6156	0.5918	0.5723	0.5864	0.6459

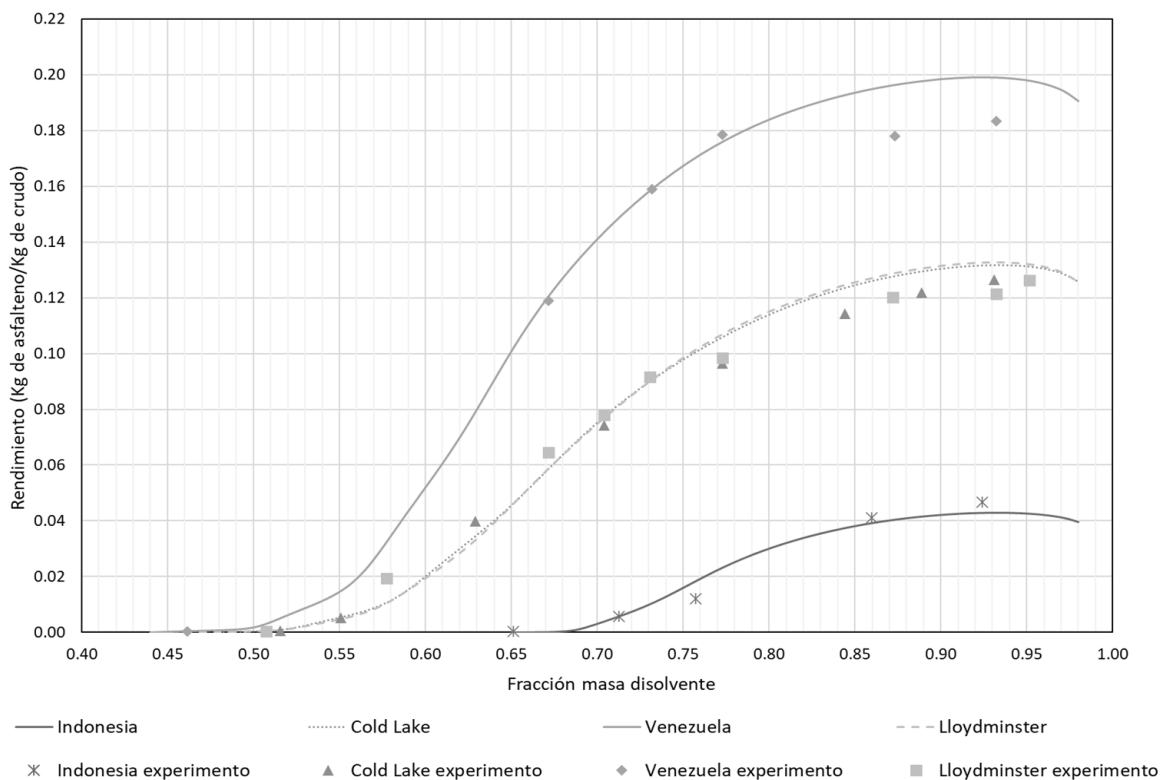
Algo que se nota inmediatamente, es que aumentar de forma indiscriminada el número de fracciones no se traduce en una mejora inmediata en los resultados. De hecho, son las fracciones intermedias de la Tabla 3.9 las que muestran los mejores resultados. Por el lado del crudo de Indonesia, cinco fracciones de asfaltenos son suficientes para reducir el porcentaje de error absoluto promedio a 0.25, sin mostrar mejoras considerables que justifiquen aumentar el número de particiones, por lo que se mantienen las cinco fracciones de asfaltenos.

Otra cuestión que vale la pena mencionar, es la aparición de “hombros” cuando el número de fracciones de asfaltenos es baja, esto se observa en la gráfica cuando la fracción masa de disolvente se encuentra entre 0.55 y 0.65, para luego presentar un ligero hundimiento. Esto se observa en los demás crudos y el hombro desaparece al aumentar el número de particiones.

De los crudos trabajados, se observa que al tener una composición másica menor al diez por ciento, cinco fracciones de asfaltenos son suficientes. Mientras que al sobrepasar el diez por ciento de asfaltenos en masa, es necesario aumentar la cantidad de fracciones en las que se parte los asfaltenos. Siendo lo ideal partir en nueve fracciones, aunque se puede disminuir a siete cuando se prefiera la facilidad de cálculo.

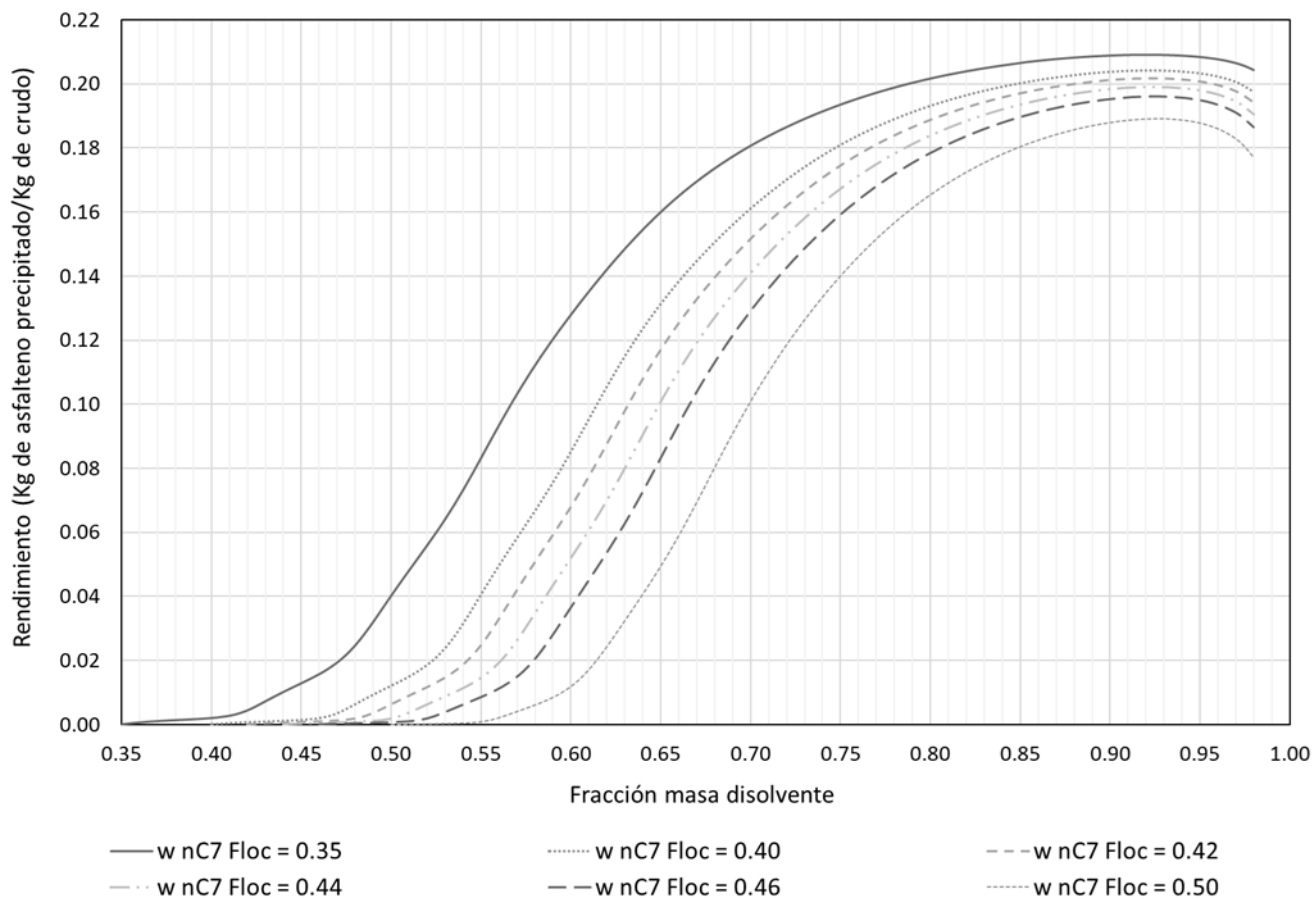
Al graficar el rendimiento es mucho más sencillo observar los efectos de los alcanos usados. En todos los casos presentados en la Figura 3.11, se observa un

máximo, el cual se acerca a la fracción masa de asfaltenos en cada crudo, sin llegar a alcanzar dicho valor.



**Figura 3.11** Rendimiento de precipitación de asfaltenos contra fracción de *n* alcano.

A pesar de que el rendimiento máximo que se podría alcanzar es la fracción másica de asfaltenos, en el presente estudio se ha observado que el punto de floculación tiene una influencia en los puntos máximos y no sólo en el desplazamiento de las curvas. Este fenómeno se aprecia en la Figura 3.12, la cual se elaboró con los datos de composición de la muestra de Venezuela.



**Figura 3.12** Curvas del crudo de Venezuela variando el punto de floculación.

En la Figura 3.12 es claro que el punto de floculación afecta los valores máximos de las curvas y no sólo causa un desplazamiento de éstas. Recordando que la composición en los casos presentados esta figura es la misma, las diferencias en los máximos se explican por los cambios en las propiedades calculadas de los asfaltenos, particularmente las derivadas de la masa molar.

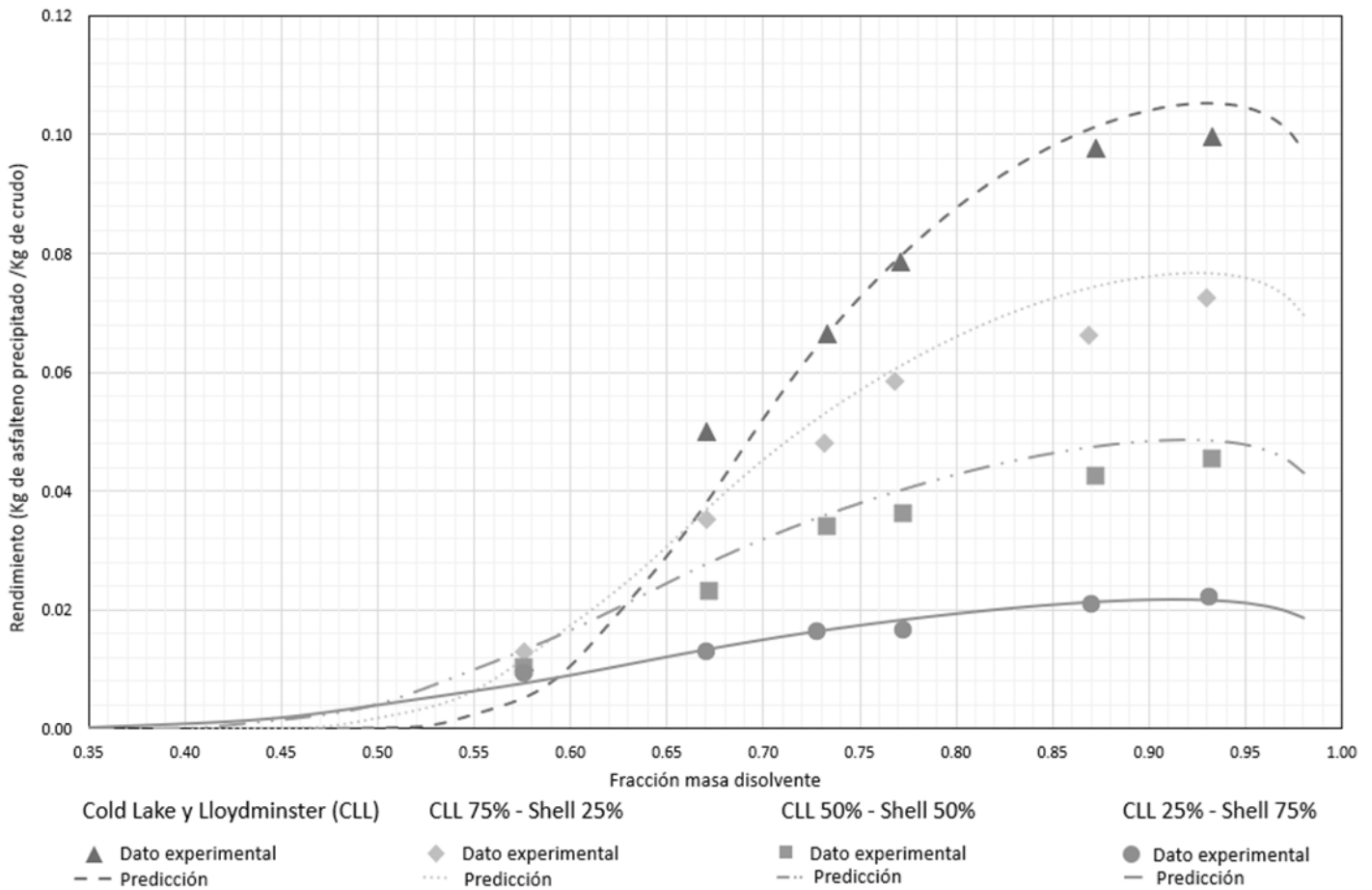
La masa molar de los asfaltenos, indica de forma general, el tamaño de las moléculas de esta fracción. Entonces, los asfaltenos de menor peso molecular tienen un mayor parecido con las resinas y toleran mayores cantidades de disolventes saturados, aumentando la fracción de disolvente necesaria para llegar al punto de floculación. Por ello, los resultados presentados en la Figura 3.12 son un comportamiento esperado y que va de acuerdo con el comportamiento de los asfaltenos en mezclas.



### 3.4 Mezclas de crudos con hidrocarburos ligeros

En las mezclas de crudos hay dos casos comunes. Mezclas entre un crudo y un hidrocarburo ligero, y las mezclas entre dos crudos.

Para el caso de la mezcla de crudos, se tomaron datos de una mezcla en proporción desconocida entre crudos de Cold Lake y Lloydminster (CLL) el cual se trata como un solo crudo, y un aceite desasfaltado de Shell. Los resultados se presentan en la Figura 3.13.



**Figura 3.13** Curvas de equilibrio entre el crudo y aceite desasfaltado.

Como se comentó, la mezcla CLL se encuentra en una proporción desconocida, por lo que se toma como cualquiera de los crudos anteriores y se ajusta la masa molar con el punto de floculación. Por otro lado, el aceite de Shell altera la composición global, con un efecto desestabilizador al ser rico en compuestos saturados (61% de

su composición másica). Esto se aprecia claramente en el desplazamiento de los puntos de floculación, mientras que su efecto en la dilución en la composición de asfaltenos se refleja en los máximos de cada curva.

**Tabla 3.8** %EAP en cálculos de equilibrio

<i>Porcentaje de crudo CLL</i>	<i>%EAP</i>
100% de crudo	0.4607
75% de crudo	0.3614
50% de crudo	0.3562
25% de crudo	0.0790

De las mezclas entre crudos y aceites desasfaltados, el modelo no presenta mayores dificultades. A pesar del desplazamiento del punto de floculación y cambios en la composición del sistema, la masa molar de asfaltenos ajustada desde un principio para el crudo CLL no requirió cambiarse. Esto simplifica los cálculos, ya que para un crudo tratado con aceites desasfaltados (práctica común en la industria), requiere únicamente la caracterización del crudo y del aceite desasfaltado para realizar predicciones en los nuevos puntos de floculación y aparición de fases adicionales.

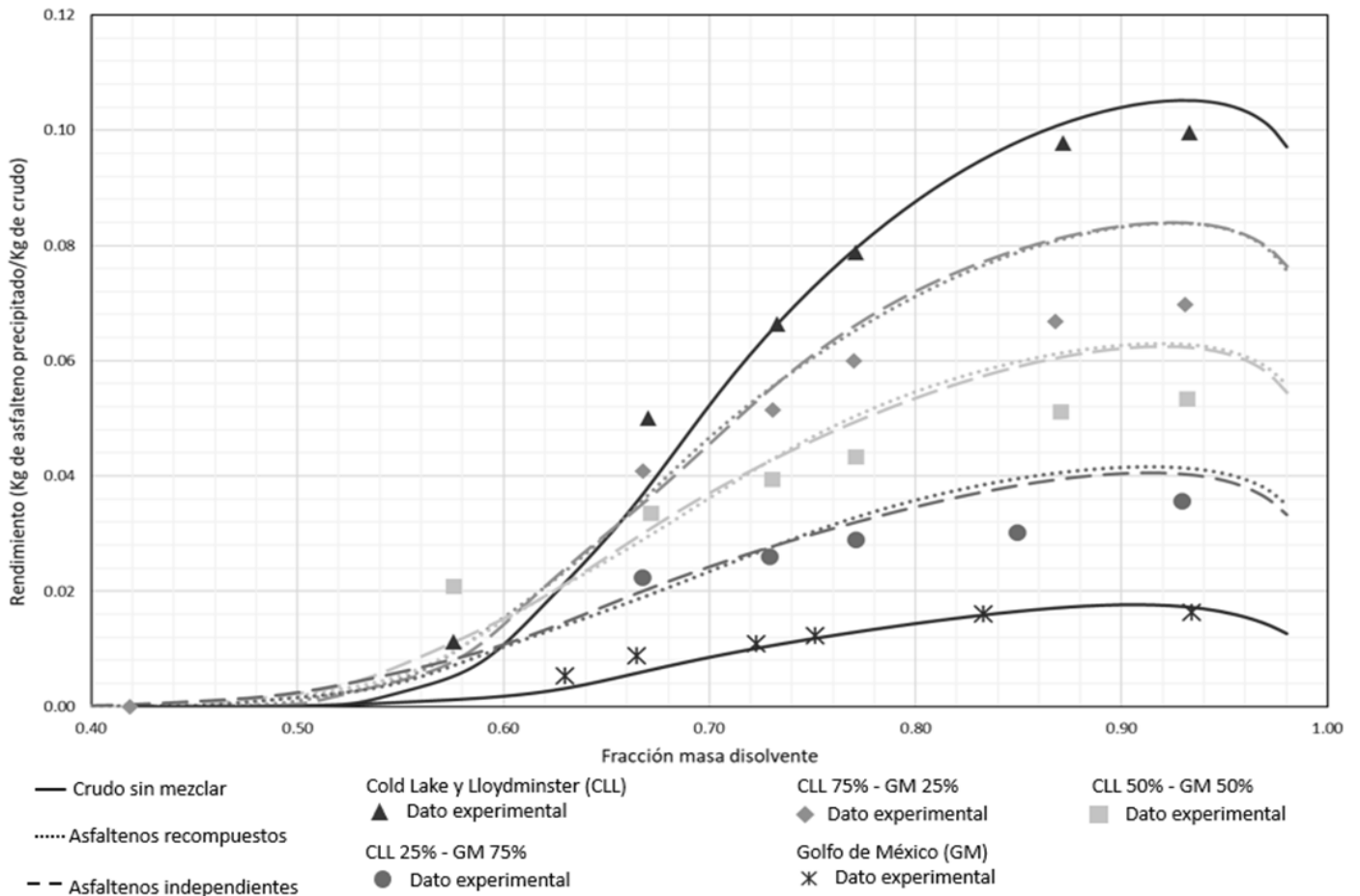
### 3.5 Mezclas entre crudos

Esta segunda situación es más complicada que la anterior, ya que los asfaltenos tienden a interactuar en menor o mayor medida, esta fracción se puede describir con dos enfoques. El primero de ellos considera que los asfaltenos interactúan y forman una sola fracción de asfaltenos, donde la masa molar resultante está dada por la ecuación 3.4 en la que se recompone la fracción de asfaltenos.

$$M_{asf} = \frac{x_{asf\ 1}M_{asf\ 1} + x_{asf\ 2}M_{asf\ 2}}{x_{asf\ 1} + x_{asf\ 2}} \quad (3.4)$$

Por otro lado, se puede considerar que las fracciones no interactúan lo suficiente y es necesario mantenerlos de forma independiente, con ambas fracciones estando presentes en el precipitado.

Para esta prueba, se utiliza el crudo CLL y un crudo bajo en asfaltenos del Golfo de México. En este caso, ambos crudos poseen asfaltenos y tiene el objetivo de estudiar las mezclas de crudos.



**Figura 3.14** Curvas de equilibrio de dos crudos (líneas continuas) y sus mezclas.

En los casos de línea continua, se tienen las curvas de los crudos que se utilizan para las mezclas, por otro lado, las líneas discontinuas son para dichas mezclas. Algo que se nota inmediatamente, es el gran parecido entre las propuestas para representar los asfaltenos de las mezclas resultantes. Si bien, los resultados entre ambos métodos son casi iguales, existe una diferencia significativa en la facilidad y rapidez de cálculo entre ambas propuestas. El mantener los asfaltenos independientes, implica manejar un número mayor de componentes, en este caso los asfaltenos del crudo CLL se parten en ocho y el crudo GM en seis (obedeciendo al número óptimo de particiones para los crudos individuales), dando un total de catorce fracciones para los asfaltenos de la mezcla. Mientras que la segunda

propuesta maneja un total de ocho fracciones de asfaltenos. Es por la similitud en los resultados y mayor facilidad de cálculo, que se recomienda recomponer la fracción de asfaltenos en caso de realizar mezclas de crudos.

## Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- Bajo los supuestos de composición para la fase adicional y el modelo usado, la convergencia se alcanza fácilmente en pocas iteraciones, tal como se comprueba en la sección 3.1. Para tolerancias iguales o menores a  $10^{-6}$  la convergencia se obtiene con dos a tres iteraciones.
- Es posible dejar una composición estimada inicial fija de resinas para el precipitado con distintos casos, se recomienda entre el tres al ocho por ciento. Mientras se copia la distribución de asfaltenos de la composición global. Con estos estimados iniciales no se encontró problemas de convergencia.
- Los ajustes de masa molar de asfaltenos se pueden realizar fácilmente con la función error propuesta y el resultado debe reajustarse al modificar el número de particiones. El número de particiones necesarias es mayor para crudos ricos en asfaltenos y bajos puntos de floculación. Para casos como el crudo de Indonesia y Golfo de México basta con seis particiones, para casos con mayor contenido de asfaltenos se requieren hasta ocho particiones.
- Se debe tener cuidado con el valor de la fracción masa del disolvente en el punto de floculación, ya que éste afecta el desfasamiento y máximos de las curvas gracias al ajuste de la masa molar de los asfaltenos.
- Para las mezclas entre crudos e hidrocarburos ligeros no es necesario el ajuste adicional de parámetros como la masa molar. Teniendo la masa molar ajustada y número de particiones óptimas del crudo base, se pueden hacer cálculos de equilibrio una vez recalculada la composición global de mezcla.

- En cuanto a las mezclas entre crudos, es conveniente recomponer la fracción de asfaltenos, tal como se muestra en la sección 3.5. Ya que el beneficio de mantener las fracciones independientes es menor, mientras que los cálculos necesarios aumentan considerablemente. De conocer el punto de floculación de la mezcla, es posible ajustar la masa molar de la fracción de asfaltenos y tratar el sistema como un crudo individual (Mezcla Lloydminster con Cold Lake).
- Las propiedades promedio para las fracciones SARA son una poderosa herramienta. Ya que simplifican enormemente el trabajo experimental necesario para utilizar la metodología descrita, mientras que permite realizar buenas predicciones.

## Acceso al código

Dejo parte importante del código en la siguiente dirección para quien quiera hacer uso de este. [https://github.com/Arn960/Regular\\_Solution\\_Model](https://github.com/Arn960/Regular_Solution_Model)

## Referencias

- [1] N. A. Owen, D. A. King y O. R. Inderwildi, «The status of conventional world oil reserves—Hype or cause for concern?,» *Energy Policy*, vol. 38, nº 8, pp. 4743-4749, 2010.
- [2] Instituto Belisario Domínguez, «Hacia la reducción de la dependencia en las importaciones de petróleo y petrolíferos en México,» Senado de la República, Ciudad de México, 2019.
- [3] El Financiero, «IMP desarrolla tecnología para producir crudo ligero,» Grupo Multimedia Lauman, Ciudad de México, 2014.
- [4] R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo y S. Rodríguez, «Methods for determining asphaltene stability in crude oils,» *Fuel*, vol. 188, pp. 530-543, 2017.
- [5] A. Y. Dandekar, *Petroleum reservoir, rock and fluid properties*, Segunda ed., New York: CRC Press, 2013.
- [6] M. G. Reyes Ruiz, A. León García y G. López Bautista, «Nueva clasificación para yacimientos de aceites pesados y extrapesados de México,» *Ingeniería Petrolera*, vol. 57, nº 6, pp. 421-436, 2017.
- [7] A. Domínguez Solórzano, *Modelación de la formación de sedimentos en procesos de hidrodesintegración catalítica*, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [8] R. Guzman Rodas, *Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento*, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- [9] Petróleos Mexicanos, «PEMEX productos,» 22 Noviembre 2019. [En línea]. Available:



<https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo.aspx>.  
[Último acceso: 25 Abril 2020].

- [10] S. Rodríguez Salomón, Evaluación de la compatibilidad ente mezclas de petróleo bajo condiciones dinámicas, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- [11] J. G. Speight y S. E. Moschopedis, «Chemistry of asphaltenes,» de *Advances in chemistry*, vol. 195, Washington DC, American Chemical Society, 1981, pp. 1-15.
- [12] H. W. Yarrington, «Asphaltene self association,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 26, nº 1, pp. 5-8, 2005.
- [13] A. K. Tharanivasar, W. Y. Svrcek, H. W. Yarrington, S. D. Taylor, D. Merino Garcia y P. M. Rahimi, «Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends,» *Energy and Fuels*, vol. 23, pp. 3971 - 3980, 2009.
- [14] InTech, Crude oil emulsions - Composition stability and characterization, M. El-Sayed Abdek Raouf, Ed., Rijeka: InTech, 2012.
- [15] S. Asomaning y A. P. Watkinson, «Petroleum Stability and Heteroatom Species Effects in Fouling of Heat Exchangers by Asphaltenes,» *Heat Transfer Engineering*, vol. 21, nº 3, pp. 10-16, 2000.
- [16] L. Goual y A. Firoozabadi, «Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids,» *AIChE Journal*, vol. 48, nº 11, pp. 2646-2663, 2004.
- [17] W. Chen, Z. Zhao, X. Zhang y L. Wang, «Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 255, pp. 31-36, 2007.

- [18] K. Akbarzadeh, H. Alboudwarej, W. Y. Svrcek y H. W. Yarranton, «A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 232, pp. 159-170, 2005.
- [19] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Tercera ed., Upper Saddle River, Nueva Jersey: Prentice Hall , 1999.
- [20] J. Y. Zuo, D. D. Zhang y H.-J. Ng, «improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids,» *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 6941-6947, 2001.
- [21] A. F. Barton, «Solubility Parameters,» *Chemical Reviews*, vol. 75, nº 6, pp. 731-736, 1975.
- [22] B. E. Poling, J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, quinta ed., Nueva York: McGraw-Hill, 2000.
- [23] R. W. Hankinson y G. H. Thomson, «A new correlation for saturated density of liquids and their mixtures,» *AIChE Journal*, vol. 25, nº 4, pp. 653-663, 1979.
- [24] C. H. Chang y X. Zhao, «A new generalized equation for predicting volumes of compressed liquids,» *Fluid Phase Equilibria* , vol. 58, nº 3, pp. 231-238, 1990.
- [25] D. A. Storm y E. Y. Sheij, «Colloidal Nature of Petroleum Asphaltenes,» de *Developments in Petroleum Science*, vol. 40, T. F. Yen y G. V. Chilingarian, Edits., Elsevier Science, 1994, pp. 125-157.
- [26] E. V. Whitehead, «Fuel Oil Chemistry and Asphaltenes,» de *Developments in Petroleum Science*, vol. 40, T. F. Yen y G. V. Chilingarian, Edits., Elsevier, 1994, pp. 95-110.
- [27] G. M. Kontogeorgis y G. K. Folas, *Thermodynamic Model for Industrial Application*, Wiltshire: Wiley, 2010.

- [28] M. R. Riazi y T. A. Al-Sahhaf, «Physical properties of heavy petroleum and crude oils,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 117, nº 2, pp. 217-224, 1996.
- [29] A. Hirschberg, L. deJong, B. Schipper y J. Meijer, «Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation,» *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 24, nº 03, pp. 283-293, 1984.
- [30] A. Kumar Tharanivasan, W. Y. Svrcek, H. W. Yarranton, S. D. Taylor, D. Merino Garcia y P. M. Rahimi, «Measurement and Modeling of Precipitation from Crude Oil Blends,» *Energy & Fuels*, vol. 23, nº 8, pp. 3971 - 3980, 2009.
- [31] ASTM International, *ASTM D3279, Metodología de prueba estándar para insolubles en n-heptano*, 2019.
- [32] M. Abramowitz y I. A. Stegun, *Handbook of mathematican functions*, Washington D.C: Oficina de Publicaciones del Gobierno de Estados Unidos, 1970.
- [33] M. H. Kalos y P. A. Whitlock, *Monte Carlo Methods*, Darmstadt: Wiley-VCH, 2008.
- [34] J. F. Barragán Aroche, *Desarrollo de programas de cálculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes*, Ciudad de México, 1995.
- [35] C. H. Whitson y M. R. Brulé, *Phase behavior*, Richardson, Texas: SPE, 2000.