



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA– INGENIERÍA DE PROCESOS

DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO PARA LA PREDICCIÓN DE
LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN SISTEMAS RELEVANTES EN LA
INDUSTRIA PETROLERA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CRISTINA GALICIA NARCISO

TUTOR:
DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA, FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTOR:
DR. MILTON T. GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, CD. MX. AGOSTO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Fernando Samaniego Verduzco
Secretario: Dr. José Fernando Barragán Aroche
1 er. Vocal: Dr. Enrique Rodolfo Dr. Bazúa Rueda
2 do. Vocal: Dr. Ricardo José Padilla Y Sánchez.
3 er. Vocal: Dr. Fernando Rodríguez De La Garza

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

FIRMA

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi familia, en especial:

A mis padres: *Melba Narciso Enríquez y Ramiro Galicia Villamar.*

A mi madrina: *Olivia Narciso Enríquez.*

A mi mejor amigo: *Julio Cesar Dimayuga Luna.*

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de doctorado

Al Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda por su tiempo, apoyo, asesoría y valiosas contribuciones en la realización de este trabajo.

Al jurado asignado por su tiempo en la revisión de este trabajo.

A todos, gracias.

ÍNDICE

Introducción	1
Resumen	4
Abstract	5
Objetivos	6
Hipótesis	6
Capítulo 1. Modelo termodinámico	7
1.1 Ecuación de estado PC-SAFT.....	7
1.1.1 Contribución del fluido de referencia de cadena dura.....	8
1.1.2 Contribución del término de dispersión.....	9
1.2 Parámetros PC-SAFT.....	9
1.2.1 Componentes puros.....	10
1.2.2 Pseudo-componentes.....	10
1.3 Parámetros de interacción binarios.....	13
Capítulo 2. Metodología de caracterización	15
2.1 Determinación de la composición del crudo.....	15
2.2 Procedimiento de caracterización.....	17
2.2.1 Composición del crudo.....	18
2.2.2 Parámetros PC-SAFT.....	20
2.2.3 Parámetros de interacción binarios.....	21
Capítulo 3. Rutinas de cálculo	24
3.1 Rutina <i>PC-SAFT</i>	24
3.2 Rutina <i>PROPL</i>	26
3.3 Rutina <i>PROPV</i>	28
3.4 Rutina <i>AOP</i>	32
3.5 Rutina <i>FLASHVL</i>	33
3.6 Rutina <i>FLASHVLL</i>	35

Capítulo 4. Ajuste de parámetros	36
4.1 Efecto del ajuste de parámetros en el comportamiento de fases.....	36
4.1.1 Presión de burbuja.....	37
4.1.2 Densidad del aceite residual.....	38
4.1.3 Presión de inicio de precipitación sin inyección de gas natural.....	38
4.1.4 Presión de inicio de precipitación con inyección de gas natural.....	42
4.2 Ajuste de parámetros para el Crudo 1.....	43
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	46
5.1 Información experimental.....	46
5.2 Resultados de la caracterización y parámetros de ajuste.....	51
5.3 Diagramas de fases y composición de la fase rica en asfaltenos.....	55
5.3.1 Sin inyección de gas natural.....	55
5.3.2 Con inyección de gas natural.....	66
5.4 Fracción molar (W/F) de la fase precipitada y cantidad de asfalteno precipitado.....	74
5.5 Comportamiento de los componentes en la región de tres fases en el máximo de la fase rica en asfaltenos.....	80
Conclusiones.....	86
Referencias.....	88
Nomenclatura.....	91
Apéndice.....	93

Introducción

Los fluidos del yacimiento contienen una gran variedad de sustancias de diversa naturaleza química, las cuales pueden clasificarse como: hidrocarburos no polares y sustancias poli aromáticas. Los componentes aromáticos polares pueden contener metales, oxígeno, nitrógeno y azufre, que forman parte de los cortes pesados no volátiles del crudo y pueden subdividirse en resinas y asfaltenos; las resinas son menos polares que los asfaltenos. Las resinas y los asfaltenos precipitan en el crudo bajo ciertas condiciones (Firoozabadi 1999).

La estructura química y las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos y resinas no se conocen con exactitud; las definiciones operacionales de asfaltenos y resinas están basadas en su solubilidad en diferentes diluyentes. Se define a los asfaltenos como la fracción del crudo insoluble en exceso de alcanos normales, como n-pentano, pero solubles en benceno y tolueno a temperatura ambiente. Las resinas se definen como la fracción de crudo insoluble en exceso de propano líquido a temperatura ambiente (Firoozabadi 1999).

Los asfaltenos son moléculas de hidrocarburo pesadas que se encuentran en una suspensión coloidal en el aceite; se encuentran estabilizadas por las resinas que se absorben en su superficie. Cuando se presentan cambios en presión, temperatura y composición en la suspensión coloidal, se puede causar la precipitación de moléculas de resinas y asfaltenos (Jafari et al. 2011).

La precipitación de asfaltenos puede generar problemas graves durante la extracción, el transporte o el procesamiento del petróleo crudo debido a la obstrucción del sistema de poros en la formación, o el depósito en las instalaciones de procesamiento (Vargas y Tavakkoli 2018).

El análisis SARA es el método preferido para cuantificar el porcentaje en masa de asfaltenos en el aceite residual. En este método, el aceite muerto se fracciona en cuatro clases de compuestos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los

saturados son n-alcanos, iso-alcanos y cicloparafinas. Los aromáticos son derivados del benceno. Las resinas y los asfaltenos son compuestos de anillo policíclico y aromático de alto peso molecular, con cadenas laterales alifáticas (Vargas y Tavakkoli 2018).

Se han propuesto diferentes enfoques para modelar la precipitación de asfaltenos; difieren en cómo se modela la fase rica en asfaltenos y en qué forma se resuelven los equilibrios de fase. Los principales modelos utilizados se clasifican en coloidal, solubilidad, sólido, micelización, teoría de fluidos de asociación estadística (SAFT) y ecuación cúbica más término de asociación (CPA).

El modelo coloidal desarrollado por Leontaritis y Mansoori (1987) sugiere que los asfaltenos son partículas sólidas estabilizadas por resinas adsorbidas en su superficie. Las partículas sólidas se encuentran en fase líquida (aceite) y se comportan como una suspensión coloidal.

En el modelo de solubilidad de Hirschberg et al. (1984), el equilibrio Vapor-Líquido-Líquido se representa por un equilibrio líquido-vapor (VLE) y un equilibrio líquido-líquido (LLE). En este procedimiento, la composición de la fase líquida se calcula utilizando la ecuación de estado de Soave (Soave 1972), suponiendo que no hay precipitación de asfaltenos. Luego, se calcula la cantidad de asfalteno precipitado de la fase líquida usando la teoría de Flory Huggins, asumiendo que el equilibrio vapor/líquido permanece constante.

El modelo de sólido calcula las fases gaseosa y líquida con una ecuación de estado cúbica. El asfalteno precipitado se representa como una sola fase sólida o múltiples fases sólidas. Cada fase sólida es un componente puro y requiere tres parámetros ajustables para el cálculo de la fugacidad. El ajuste a los datos experimentales requiere ajustar muchos parámetros. Gupta (1986), Thomas et al. (1992), Kabir (1999) y Bahrami et al. (2015) desarrollaron trabajos utilizando este modelo.

En el modelo termodinámico de micelización, desarrollado por Pan y Firoozabadi (1996), se minimiza la energía libre de Gibbs para establecer la concentración de la micela. El núcleo de la micela está formado por moléculas de asfalto y las moléculas de resina se adsorben en la superficie de este núcleo. El tamaño experimental de las micelas de asfaltos coincide con los cálculos de este modelo.

Otro enfoque para modelar la precipitación de asfaltos es usar una combinación de un término de asociación con una ecuación de estado cúbica; por ejemplo la ecuación de estado CPA propuesta por Kontogeorgis et al. (1996). CPA puede predecir la precipitación de asfaltos con mayor precisión que una ecuación de estado cúbica sin asociación.

Hajizadeh et al. propusieron una ecuación de estado cúbica con varias reglas de mezclado. (2021). El asfalto precipitado se trata como una fase líquida pura. El asfalto precipitado se ajusta a los parámetros de interacción del asfalto con otros componentes.

En el modelo SAFT (Chapman et al. 1990), la fase rica en asfaltos se considera como una segunda fase líquida y, en consecuencia, se considera que el proceso de precipitación de asfaltos es reversible. El modelo SAFT tiene la ventaja de representar las tres fases V-L-L con el mismo modelo. La fase precipitada, rica en asfaltos, contiene todos los componentes del crudo. Se han utilizado algunas versiones modificadas de la SAFT para representar la precipitación de asfaltos con resultados satisfactorios (Gonzalez et al. 2007; Buenrostro et al. 2004; Panuganti et al. 2012, AlHammandi and AlBlooshi 2019, Ghasemi et al. 2022). La versión PC-SAFT de Gross y Sadowski (2001) sin el término de asociación, es la más utilizada. Este modelo requiere tres parámetros de componentes puros y un parámetro binario para cada par. Para el cálculo de los parámetros PC-SAFT de

los pseudocomponentes se han desarrollado correlaciones basadas en la masa molar y la aromaticidad.

Resumen

En el presente trabajo, se muestra un procedimiento de caracterización para representar la precipitación de asfaltenos usando la ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory), para modelar el comportamiento de varios crudos. El término de asociación en la ecuación PC-SAFT se omitió. Para realizar la caracterización del crudo se utilizó el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y el análisis composicional de muestras de aceite. La composición del crudo se representa con componentes definidos y pseudo-componentes. Una vez caracterizado un crudo se define la cantidad de cada componente y los parámetros para la ecuación PC-SAFT y, con ello, se pueden efectuar los cálculos de equilibrio de fases para representar el comportamiento experimental.

La tarea de optimización tiene como objetivo ajustar los cálculos a los datos experimentales y se realiza secuencialmente. Primero se efectúa los ajustes de la presión de burbuja con un equilibrio de tres fases y la masa molar y la densidad de aceite residual, usando los parámetros de interacción binarios del pseudo-componente saturados con los componentes definidos (hidrocarburos) y la masa molar de saturados y aromáticos. Después se ajusta la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y la cantidad de asfalteno precipitado usando la aromaticidad y algunos parámetros de interacción binarios de los pseudo-componentes. Para el equilibrio vapor-líquido-líquido, los cálculos se llevaron a cabo usando un algoritmo mejorado de cálculo flash (Hinojosa-Gómez et al. 2015).

Se presenta el comportamiento de fases y la cantidad de la fase precipitada para nueve crudos. Los resultados de presión de burbuja y las curvas de inicio de precipitación usando la metodología de caracterización propuesta ajustan adecuadamente con los datos experimentales con o sin inyección de gas. Se

predice el comportamiento de la composición en el máximo de la fase rica en asfaltenos (región de tres fases). Se propone un modelo de correlación lineal del máximo de la fase rica en asfaltenos.

Abstract

The purpose of this work is to propose an alternate characterization procedure to represent asphaltene precipitation using the Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) equation of state (EOS), for modeling the behavior of various crude oils. The association term was omitted. The Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) analysis, and recombined oil sample compositional analysis are used to perform the characterization of crude oil. The composition of the crude oil is represented with defined components and pseudo-components. Once a crude has been characterized, the amount of each component and the PC-SAFT parameters are defined and, then phase equilibrium calculations can be made to represent the experimental behavior.

The phase behavior optimization task is conducted and performed sequentially. First, the three-phase vapor pressure, and stock tank oil molecular weight and density are fitted with the molecular weight of saturates and aromatics, and the binary interaction parameter of saturates. Second, the asphaltene onset pressure and precipitated amount are adjusted with asphaltene aromaticity and binary interaction parameters. The calculations are conducted using an improved vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE) flash calculation algorithm (Hinojosa et al. 2015).

The phase behavior and the amount of precipitated phase are presented for nine crude oils. The results of the bubble point and asphaltene onset precipitation curves obtained using the proposed characterization method closely match the experimental data with or without gas injection. Component behavior in the three-phase region at the asphaltene-rich phase maximum is predicted. A linear model correlation of asphaltene-rich phase maximum is proposed.

Objetivos

- ✓ Desarrollar un modelo que permita representar adecuadamente los fenómenos relacionados con la precipitación de asfaltenos de diferentes crudos usando la ecuación de estado PC-SAFT estableciendo un equilibrio vapor-líquido-líquido multicomponente (la fase rica en asfaltenos se representa como una segunda fase líquida)
- ✓ Crear una metodología para realizar la caracterización del crudo y determinar los parámetros de la ecuación PC-SAFT para los diferentes componentes.
- ✓ Crear el diagrama de fases de los crudos y las curvas de la cantidad de asfalteno precipitado a temperatura de yacimiento.

Hipótesis de trabajo

Mediante el uso de la ecuación PC-SAFT y una caracterización adecuada del crudo, es posible predecir los fenómenos relacionados con la precipitación de asfaltenos sin optimización excesiva de los parámetros de modelo.

Capítulo 1. Modelo termodinámico

1.1. Ecuación de estado PC-SAFT

Con la finalidad de representar adecuadamente el comportamiento de sistemas complejos de importancia industrial, se han propuesto ecuaciones de estado basadas en la mecánica estadística y teorías de perturbación termodinámica. Un ejemplo de estas ecuaciones de estado son los modelos que se desprenden de la teoría estadística del fluido asociado "SAFT: Statical Association Fluid Theory" propuesta por Chapman et al. (1990), de las cuales destaca la PC-SAFT (Perturbed Chain-Statical Association Fluid Theory), propuesta por Gross y Sadowski (2001).

El modelo termodinámico utilizado en este trabajo es el PC-SAFT sin término de asociación (Gross y Sadowski 2001). PC-SAFT sin asociación es una ecuación de estado desarrollada aplicando una teoría de perturbación a un fluido de referencia de cadena dura, dicha ecuación tiene dos contribuciones: un término de fluido de referencia que explica las fuerzas de repulsión debidas al tamaño de las moléculas y un término de dispersión que explica las fuerzas de atracción entre moléculas.

El fluido de referencia es una mezcla de moléculas formadas por cadenas de segmentos de esfera dura y se denominará "fluido de referencia de cadena dura". La molécula i en la mezcla tiene m_i segmentos de esfera dura. La interacción segmento-segmento entre moléculas está representada por un potencial de pozo cuadrado. Para segmentos de moléculas similares, σ_i es el núcleo repulsivo, ϵ_i es la energía de profundidad del pozo y el ancho del pozo se establece en $0.5\sigma_i$ para todas las moléculas.

Las moléculas sin asociación se caracterizan con tres parámetros de componente puro: el diámetro de segmento independiente de la temperatura (σ), la profundidad del potencial (ϵ) y el número de segmentos por cadena (m). Los tres parámetros de componentes puros se obtienen correlacionando datos de presión de vapor y de densidad de líquido.

Para la interacción segmento-segmento entre moléculas diferentes, los parámetros del pozo cuadrado se calculan mediante las reglas de combinación convencionales

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

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}), \quad (2)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binario para las interacciones segmento – segmento de moléculas diferentes. Nótese que $k_{ji} = k_{ij}$ and $k_{ii} = 0$.

La energía residual de Helmholtz de una mezcla, \tilde{a}^{res} , es la suma de la contribución del fluido de referencia de cadena dura y la contribución del término de dispersión, \tilde{a}^{hc} y \tilde{a}^{disp} , respectivamente:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp}. \quad (3)$$

1.1.1 Contribución del fluido de referencia de cadena dura

Para calcular el término de fluido de referencia de cadena dura, se necesita el diámetro efectivo del segmento-segmento dependiente de la temperatura, para moléculas similares, d_i . Para el potencial de pozo cuadrado, Gross and Sadowski (2001) propusieron lo siguiente:

$$d_i = \sigma_i \left(1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right). \quad (4)$$

El término de fluido de referencia de cadena dura se calcula usando las ecuaciones 5 a 9:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}), \quad (5)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i, \quad (6)$$

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left(\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right), \quad (7)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3}, \quad (8)$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (9)$$

donde ρ es la densidad de las moléculas en la mezcla (número total de moléculas por unidad de volumen).

1.1.2 Contribución del término de dispersión

La contribución del término de dispersión a la energía de Helmholtz se calcula usando la teoría de perturbación de Baker y Henderson (1967), para estimar la parte atractiva de las interacciones de la cadena. En esta teoría de segundo orden el término de dispersión a la energía de Helmholtz se obtiene como la suma de las contribuciones de primer y segundo orden:

$$\tilde{\alpha}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3}, \quad (10)$$

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1}, \quad (11)$$

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3, \quad (12)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3. \quad (13)$$

$I_1(\eta, m)$ y $I_2(\eta, m)$ son las integrales de primer y segundo orden de la teoría de perturbación, respectivamente, según lo proporcionado por Gross y Sadowski (2001).

1.2. Parámetros PC-SAFT

Para representar la precipitación de asfaltenos se requiere el uso de la ecuación PC-SAFT para calcular las propiedades de los crudos y el comportamiento de fases. Los parámetros PC-SAFT (el diámetro del segmento σ , el parámetro de energía del segmento ϵ/k y el número de segmentos m) de los componentes en una mezcla, tienen que definirse para realizar cálculos con la ecuación de estado. Los cientos o miles de componentes que se encuentran en un crudo pueden clasificarse en: componentes definidos y en una fracción pesada que incluye a los componentes más pesados de la mezcla.

1.2.1. Componentes puros

Los parámetros PC-SAFT de los componentes definidos (componentes puros) se han reportado en la literatura (Gross and Sadowski 2001). En la **Tabla 1** se muestra la masa molar (MW), el número de segmentos (m), el diámetro de segmento (σ) y el parámetro de energía del segmento (ϵ/k) para N₂, CO₂, H₂S, C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5 y nC6.

Tabla 1. Parámetros PC-SAFT de componentes puros para sustancias sin asociación (Tomadas de Gross and Sadowski 2001).

		MW_i [g/mol]	m_i	σ_i [Å]	ϵ_i/k [K]
Nitrógeno	N ₂	28.010	1.2053	3.3130	90.96
Dióxido de carbono	CO ₂	44.010	2.0729	2.7852	169.21
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34.080	1.6517	3.0737	227.34
Metano	C1	16.043	1.0000	3.7039	150.03
Etano	C2	30.070	1.6069	3.5206	191.42
Propano	C3	44.096	2.0020	3.6184	208.11
Iso-butano	iC4	58.123	2.2616	3.7574	216.53
n-butano	nC4	58.123	2.3316	3.7086	222.88
Iso-pentano	iC5	72.146	2.5620	3.8296	230.75
n-pentano	nC5	72.146	2.6896	3.7729	231.20
n-hexano	nC6	86.177	3.0576	3.7983	236.77

1.2.2. Pseudo-componentes

Gonzalez (2007) y Ting (2003) trabajaron en el desarrollo de correlaciones para calcular las propiedades PC-SAFT (en función del valor de la masa molar) para diferentes familias de hidrocarburos. En la **Tabla 2** se muestra un resumen de ecuaciones desarrolladas por Gonzalez (2008), y en las **Figuras 1.1 a 1.3** (adaptadas de Gonzalez, 2007) se presentan estas correlaciones y datos de

parámetros PC-SAFT (correlacionados usando datos de presión de vapor y densidad del líquido) de componentes puros de las diferentes familias de hidrocarburos. En las Figuras 1.1 a 1.3 se puede observar que las correlaciones representan el comportamiento de los parámetros PC-SAFT de los componentes puros.

Una vez que se tiene definida la masa molar de cada uno de los pseudo-componentes, se pueden estimar los parámetros PC-SAFT utilizando las correlaciones la Tabla 2.

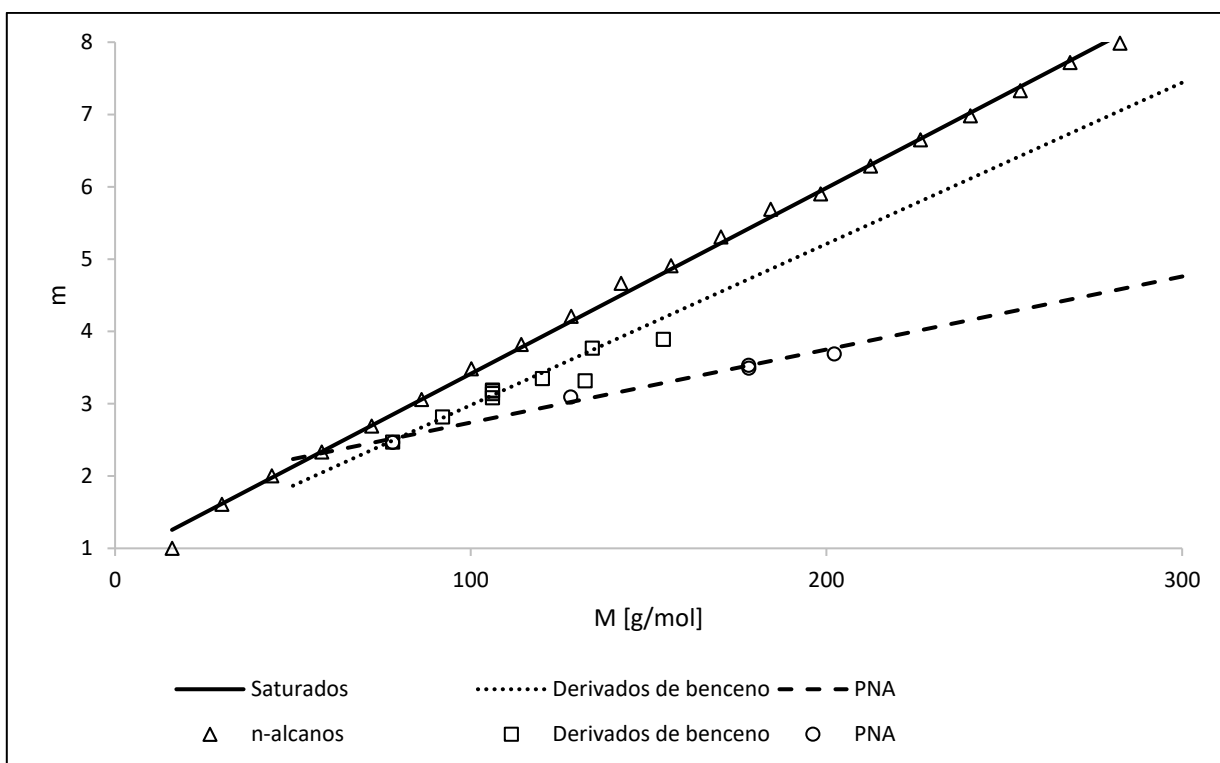


Figura 1.1. Número de segmentos (adaptada de Gonzalez, 2007)

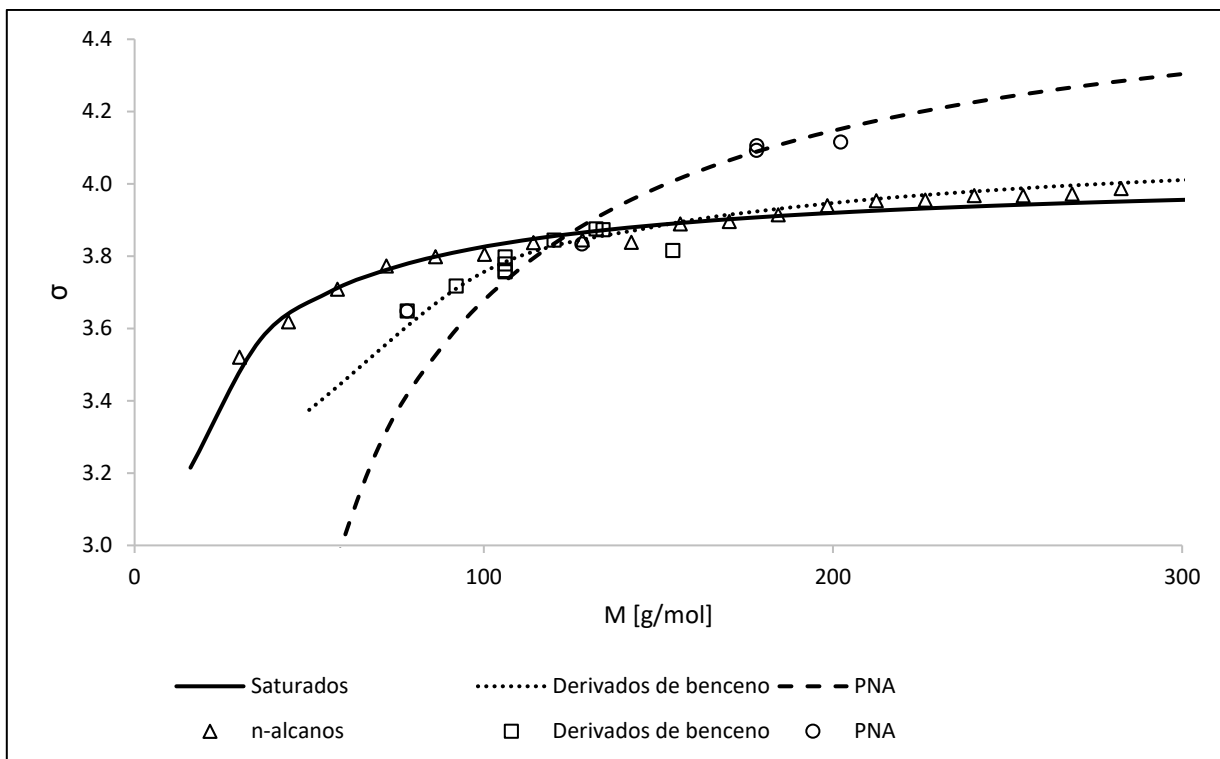


Figura 1.2. Diámetro del segmento (adaptada de Gonzalez, 2007)

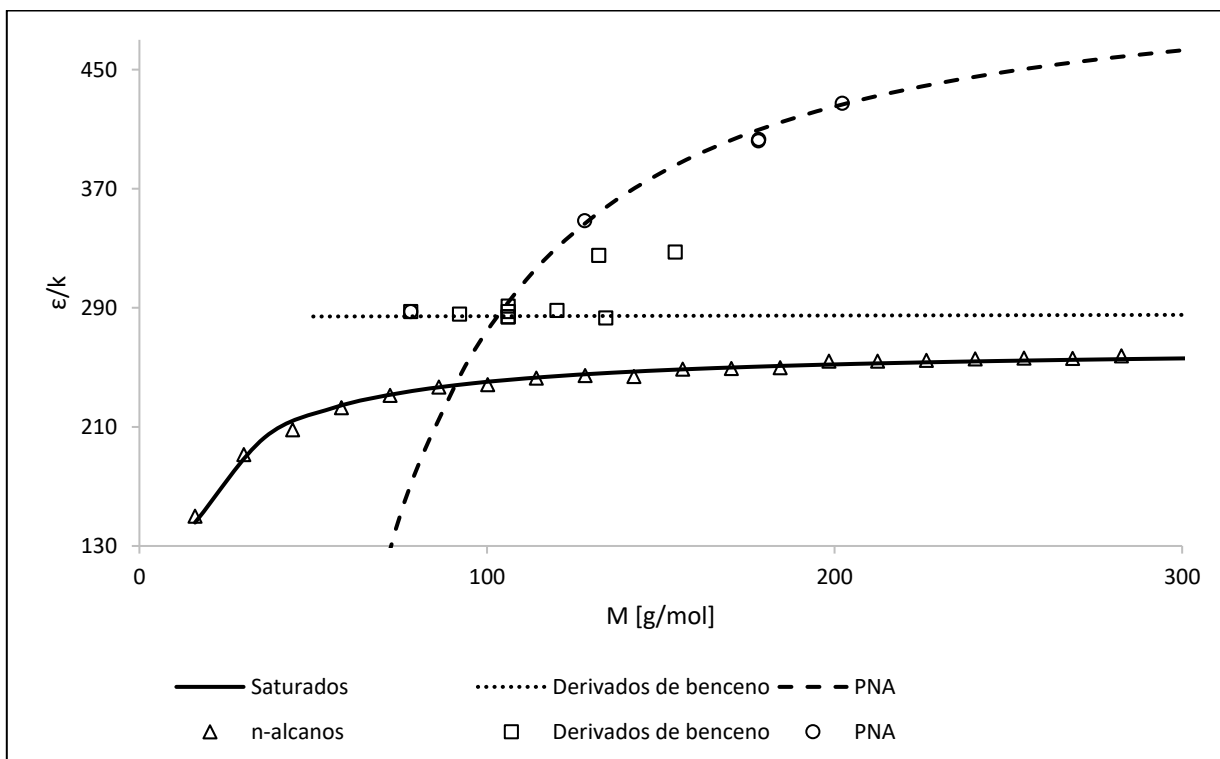


Figura 1.3. Parámetro de energía del segmento (adaptada de Gonzalez, 2007)

Tabla 2. Correlaciones para estimar los parámetros PC-SAFT para saturados, derivados de benceno y polinucleares aromáticos (tomados de Gonzalez 2008).

Correlaciones para saturados	Correlaciones para derivados de benceno	Correlaciones para polinucleares aromáticos (PNA)
$m = 0.0257Mw + 0.8444$	$m = 0.0223Mw + 0.751$	$m = 0.0101Mw + 1.7296$
$\sigma(\text{\AA}) = 4.047 - \frac{4.8013LnMw}{Mw}$	$\sigma(\text{\AA}) = 4.1377 - \frac{38.1483}{Mw}$	$\sigma(\text{\AA}) = 4.6169 - \frac{93.98}{Mw}$
$\epsilon/\kappa(K) = \exp\left(5.5769 - \frac{9.523}{Mw}\right)$	$\epsilon/\kappa(K) = 0.00436Mw + 283.93$	$\epsilon/\kappa(K) = 508 - \frac{234100}{Mw^{1.5}}$

1.3. Parámetros de interacción binarios

El parámetro de interacción binario PC-SAFT (k_{ij}) para una pareja de componentes puros debe determinarse ajustando datos de equilibrio vapor líquido de la pareja de componentes. Algunos parámetros k_{ij} para ciertas parejas de componentes definidos se encuentran reportados en la literatura. Para los pseudo-componentes pueden considerarse valores constantes para cada interacción binaria, se pueden poner en cero, o ser utilizados como parámetros de ajuste.

Panuganti et al. (2012) propusieron una matriz de valores constantes para los parámetros de interacción binarios PC-SAFT independientes de la temperatura (mostrados en la Tabla 3); estos autores utilizaron la misma matriz de k_{ij} para varios crudos.

Considerar valores constantes para los k_{ij} de componentes puros con otros componentes puros es adecuado, ya que sus propiedades se encuentran definidas. En contraste, considerar valores constantes para los k_{ij} de los pseudo-componentes con otros pseudo-componentes y con los componentes definidos para diferentes crudos diferentes, no necesariamente representará adecuadamente las

interacciones binarias, ya que los componentes hipotéticos utilizados para representar a la fracción pesada son diferentes entre un crudo y otro.

En este trabajo para los parámetros de interacción binarios de los componentes definidos se utilizarán valores constantes y para los pseudo-componentes se utilizarán ciertos parámetros de interacción binarios como parámetros de ajuste; esto se discute a detalle en el Capítulo 2 de este trabajo.

Tabla 3. Parámetros de interacción binarios PC-SAFT independientes de la temperatura (k_{ij}) (tomados de Panuganti et al. 2012).

	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	Gas pesado	Saturados	Aromáticos + resinas	Asfaltenos
N ₂	0	0	0.09	0.03	0.04	0.06	0.075	0.14	0.158	0.16
CO ₂		0	0.067 8	0.05	0.097	0.1	0.12	0.13	0.1	0.1
H ₂ S			0	0.062	0.058	0.053	0.07	0.09	0.015	0.015
C1				0	0	0	0.03	0.03	0.029	0.07
C2					0	0	0.02	0.012	0.025	0.06
C3						0	0.015	0.01	0.01	0.01
Gas pesado							0	0.005	0.012	0.01
Saturados								0	0.007	-0.004
Aromáticos + resinas									0	0
Asfaltenos										0

Capítulo 2. Metodología de caracterización

2.1. Determinación de la composición del crudo

La composición de una muestra de crudo se determina experimentalmente siguiendo el procedimiento que se muestra a continuación (Whitson y Brulé 2000):

1. La muestra del crudo se lleva a condiciones atmosféricas.
2. Cuantificar el volumen del gas, V_g , y del aceite residual (STO: stock tank oil), V_o , a condiciones atmosféricas.
3. Para el aceite residual, medir la masa molecular, M_o , y la densidad, ρ_o .
4. Calcular las fracciones mol normalizadas del gas y líquido (y_i y x_i) utilizando las fracciones masa experimentales (w_{g_i} y w_{o_i}), obtenidas mediante cromatografía de gases del gas y del líquido a condiciones atmosféricas, respectivamente.
5. Recombinar, por medio del balance de materia, la fracción mol del gas y líquido para obtener la composición de la muestra de crudo, z_i :

$$z_i = F_g y_i + (1 + F_g) x_i \quad (14)$$

$$F_g = 1 / (1 + 133300 (\rho_o / M_o) / GOR) \quad (15)$$

donde: $GOR = V_g / V_o$ en scf/STB se obtiene del *flash* a condiciones atmosféricas y M_o en g/mol del aceite residual.

6. Adicionalmente se puede realizar el análisis SARA al aceite residual para obtener la composición en la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

En la Figura 2.1 se representa esquemáticamente el proceso para recombinar muestras de separador de una etapa, para obtener la composición del crudo de una muestra del fondo de pozo.

En el análisis composicional típicamente la composición se presenta para N_2 , CO_2 , H_2S , C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5, nC6 (en algunos análisis composicionales en lugar de especificar la composición del nC6 se presenta la fracción C6) y para la

fracción pesada C_{7+} (que contiene todos los componentes que destilan a una temperatura mayor o igual que la del n-heptano).

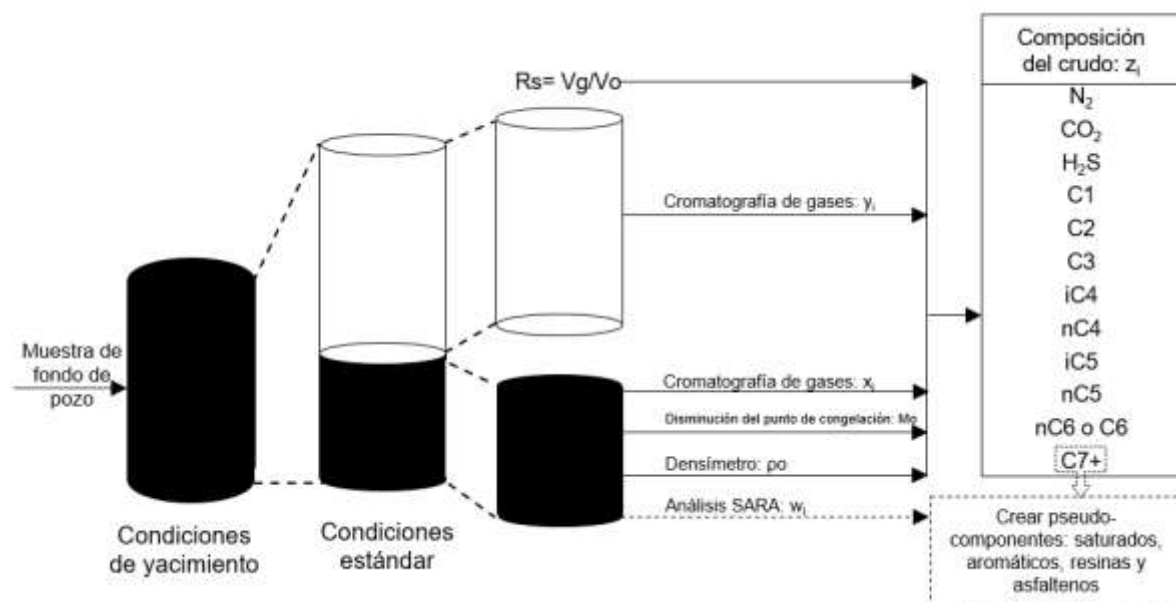


Figura 2.1. Procedimiento para recombinar muestras de separador de una etapa para obtener la composición del crudo de una muestra del fondo de pozo (Whitson y Brulé 2000).

En este trabajo se representará a la fracción pesada C_{7+} usando cuatro pseudo-componentes (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos); para lograr esto se requerirá información experimental del análisis SARA. El procedimiento para determinar la composición de los pseudo-componentes en el crudo se explicará en la sección 2.2.1 de este trabajo.

Un ejemplo de los datos experimentales que se encuentran en un análisis composicional se muestra en la **Tabla 4** para el Crudo 1, donde se puede observar la composición del gas y del aceite residual (STO) a condiciones ambiente, así como la composición del fluido de yacimiento de una muestra de fondo del pozo. Esta tabla muestra la información de la masa molar de la fracción pesada C_{7+} ($MW_{C_{7+}}$) en el gas, en el líquido residual y el fluido recombinado del yacimiento. En la Tabla 4 también se incluye el análisis SARA para el Crudo 1.

Tabla 4. Composición del fluido de yacimiento de la muestra de fondo de pozo y el análisis SARA para el Crudo 1 (tomado de Punnapala y Vargas 2013).

Componente	MW (g/mol)	GAS		STO		Fluido de yacimiento
		% mol	% wt	% mol	% wt	% mol
N ₂	28.04	0.29	0.29	0.00	0.00	0.17
CO ₂	44.01	3.59	5.54	0.04	0.01	2.11
H ₂ S	34.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	16.04	59.73	33.61	0.21	0.02	34.94
C2	30.07	12.98	13.70	0.46	0.07	7.77
C3	44.10	10.35	16.02	1.83	0.42	6.81
iC4	58.12	2.30	4.69	1.12	0.34	1.81
nC4	58.12	4.91	10.01	3.81	1.16	4.46
iC5	72.15	1.69	4.28	2.68	1.01	2.10
nC5	72.15	1.92	4.86	3.76	1.42	2.69
nC6	86.18	0.52	1.57	3.30	1.49	1.68
C ₇₊		1.72	5.43	82.79	94.06	35.48
MWC ₇₊ (g/mol)		89.90		217.02		213.35
MW (g/mol)		28.54		191.02		96.15
Densidad (g/cm ³)				0.823		
ANÁLISIS SARA						
Saturados (% wt)				75.56		
Aromáticos (% wt)				20.08		
Resinas (% wt)				4.13		
Asfaltenos (% wt)				0.21		

Temperatura de yacimiento 250 °F, Presión de yacimiento 4000 psia y GOR 798 SCF/STB.

Los datos experimentales requeridos para determinar la composición del crudo son: el análisis composicional del gas y del líquido obtenidos de la muestra del crudo a condiciones atmosféricas, la relación gas/aceite (*GOR*), la densidad del aceite residual (ρ_o), la masa molecular del aceite residual (*Mo*) y el análisis SARA.

2.2. Procedimiento de caracterización

La metodología para la caracterización usada en este trabajo se describe a continuación. Para representar a la fracción pesada C₇₊ se crean pseudo-componentes con la ayuda del análisis SARA. El crudo estará constituido por los siguientes componentes:

-
- Componentes definidos: N₂, CO₂, H₂S, C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5 y nC6*.
 - Pseudo-componentes: fracción C6*, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

*Nota: dependiendo de la información experimental del crudo se incluye el nC6 o la fracción C6.

2.2.1. Composición del crudo

Para determinar la fracción mol de cada uno de los componentes definidos y pseudo-componentes en el fluido del yacimiento, los datos experimentales del experimento PVT “*flash* a condiciones atmosféricas” y el análisis SARA se utilizan para realizar el balance de materia.

Los componentes de la fase gas incluyen al N₂, CO₂, H₂S, C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5, nC6 o fracción C6 y el pseudo-componente saturados (fracción pesada C₇₊). Los componentes de la fase líquida incluyen cantidades pequeñas de los componentes no hidrocarburos (N₂, CO₂, H₂S), C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5, nC6 o fracción C6, pseudo-componente saturados, pseudo-componente aromáticos, pseudo-componente resinas y pseudo-componente asfaltenos. Dependiendo de la información experimental del crudo el análisis composicional incluye al n-hexano, o a la fracción C6.

Para la fase gas, se utiliza el análisis composicional. Para el Crudo 1, la composición de los componentes definidos en la fase gas se encuentra reportada en la Tabla 4. La composición del pseudo-componente saturados se estableció igual que la composición de la fracción pesada C₇₊ en el gas a condiciones ambiente.

Para la fase líquida, se utiliza el análisis composicional y el análisis SARA. Para el Crudo 1, el porcentaje de fracción masa (% wt) de los componentes definidos en la fase líquida se encuentra reportado en la Tabla 4. El porcentaje de fracción masa (% wt) del pseudo-componente saturados en la fase líquida se calcula mediante: %

fracción masa de la fracción saturados reportada en el análisis SARA menos la suma de % fracción masa de los componentes definidos, ecuación 16.

$$\%wt_{pseudo.saturados} = \%wt_{saturados} - \sum \%wt_{componente.definido} \cdot \quad (16)$$

El porcentaje de fracción masa de los pseudo-componentes aromáticos, resinas y asfaltenos en la fase líquida se reporta en el análisis SARA. Para convertir las fracciones masa a fracciones mol es necesario especificar la masa molar de todos los pseudo-componentes. En este trabajo para la masa molar de los pseudo-componentes asfaltenos y resinas se estableció, como se explicará más adelante, un valor de 1400 y 500 g/mol, respectivamente, para todos los crudos. Panuganti et al. (2012) y Punnapala & Vargas (2013) los consideraron como parámetros de ajuste. Para la fracción de saturados reportada en el análisis SARA ($MW_{Saturados}$) se le asigna un valor inicial cercano y menor a la masa molar del aceite residual (M_o). La $MW_{Saturados}$ se ajusta después para que coincida con el dato experimental de la densidad del aceite residual. La masa molar del pseudo-componente aromáticos se calcula a partir de la masa molar experimental del aceite residual:

$$MW_{Aromáticos} = \frac{\%wt_{aromáticos}}{\frac{100}{M_o} \frac{\%wt_{saturados}}{MW_{Saturados}} - \frac{\%wt_{resinas}}{MW_{Resinas}} - \frac{\%wt_{asfaltenos}}{MW_{Asfaltenos}}} \quad (17)$$

La masa molar del pseudo-componente saturados se calcula como se muestra en la ecuación 18:

$$MW_{pseudo.saturados} = \frac{\%wt_{pseudo.saturados}}{\frac{\%wt_{saturados}}{MW_{Saturados}} - \sum_{componentes.definidos} \frac{\%wt}{MW}} \quad (18)$$

La diferencia entre la masa molecular del pseudo-componente saturados y la de la fracción saturados es que la fracción saturados reportada en el análisis SARA, contiene una cierta cantidad de los componentes definidos y el pseudo-componente saturados no la contiene. Finalmente la composición del fluido recombinado del yacimiento se calcula usando las ecuaciones 14 a 15.

2.2.2. Parámetros PC-SAFT

Los parámetros PC-SAFT de los componentes definidos se encuentran reportados en la Tabla 1 y para los pseudo-componentes es necesario estimarlos.

Para estimar los parámetros PC-SAFT de los pseudo-componentes se utilizan las correlaciones de la Tabla 2 como se muestra a continuación:

Pseudo- componente	Parámetros PC-SAFT calculados usando:
Fracción C6	Correlaciones para saturados
Saturados	Correlaciones para saturados
Aromáticos	Correlaciones para derivados de benceno
Resinas	Correlaciones para polinucleares aromáticos (PNA)
Asfaltenos	$(1 - \gamma)(\text{correlación derivados de benceno}) + \gamma(\text{correlación PNA})$

Si el análisis composicional incluye a la fracción C6 (en lugar de al n-hexano), los parámetros PC-SAFT de esta fracción se calculan utilizando la correlación para saturados.

Los parámetros PC-SAFT para los pseudo-componentes saturados, aromáticos y resinas se calculan utilizando las correlaciones de la Tabla 2 para saturados, derivados de benceno y polinucleares aromáticos, respectivamente. Los parámetros PC-SAFT para el pseudo-componente asfaltenos se estiman utilizando una combinación de la correlación de derivados de benceno y la correlación de polinucleares aromáticos de la Tabla 2, utilizando un parámetro de aromaticidad (γ) (Gonzalez 2008).

Para el parámetro de aromaticidad del pseudo-componente asfaltenos (γ) se asigna un valor inicial de 0.6. El parámetro de aromaticidad se ajusta después para que coincidan los datos experimentales de presión de inicio de precipitación de los asfaltenos.

2.2.3. Parámetros de interacción binarios

En este trabajo todos los parámetros de interacción binarios PC-SAFT (k_{ij}) se consideran independientes de la temperatura. A continuación se describe el procedimiento para determinar la matriz de los k_{ij} :

- Para los k_{ij} de los gases (N₂, CO₂, H₂S) con otros componentes, se utilizaron los valores reportados por Panuganti et al. (2012), **Tabla 5**.
- Los k_{ij} de metano a C6 con los componentes definidos (hidrocarburos) se calculan usando la ecuación 19 con $A= 1.5$ para metano y $A= 4.2$ para los otros componentes, valores mostrados en la **Tabla 6**. Los valores de A se determinaron mediante ajuste de los k_{ij} reportados por Gross y Sadowski (2001). La ecuación 19 está basada en una expresión propuesta por Chueh y Prausnitz (1967), considerando que la relación de volúmenes críticos es igual a la relación de $m\sigma^3$ de las moléculas; esto es: $\frac{vc_j}{vc_i} = \frac{m_j\sigma_j^3}{m_i\sigma_i^3}$

$$k_{ij} = A \left(1 - \frac{2 (m_i\sigma_i^3)^{\frac{1}{6}} (m_j\sigma_j^3)^{\frac{1}{6}}}{(m_i\sigma_i^3)^{\frac{1}{3}} + (m_j\sigma_j^3)^{\frac{1}{3}}} \right). \quad (19)$$

- Los k_{ij} para los pseudo-componentes se ajustan para que coincidan con los datos experimentales de equilibrio de fases. El procedimiento se muestra a continuación (resumen en la **Tabla 7**):
 - ✓ Los k_{ij} para el pseudo-componentes saturados con los componentes definidos (hidrocarburos) se calcularon usando la ecuación 19 con un valor de A , llamado $A_{saturados}$, ajustado para que coincidan los datos experimentales de presión de burbuja.
 - ✓ Para los crudos sin datos experimentales de inyección de gas natural es necesario ajustar únicamente $k_{resinas-asfaltenos}$ (k_{ra}) para que coincidan con los datos experimentales para las presiones de inicio de precipitación.

- ✓ Para los crudos con datos experimentales de inyección de gas natural es necesario ajustar dos parámetros adicionales: $k_{C1-resinas}$ (k_{c1}) y $k_{saturados-resinas}$ (k_{sat}) para el ajuste de datos experimentales de presión de inicio de precipitación. El parámetro $k_{C1-asfaltenos}$ toma el valor de $k_{C1-resinas}$ y el parámetro $k_{saturados-asfaltenos}$ toma un valor igual al de $k_{saturados-resinas}$.
- ✓ Para crudos con información experimental de cantidad de asfalto precipitado es necesario ajustar el parámetro de interacción $k_{C1-asfaltenos}$ para que los cálculos coincidan con la información experimental.
- ✓ Todos los parámetros de interacción restantes toman el valor de cero.

Tabla 5. Parámetros de interacción binarios PC-SAFT independientes de la temperatura (k_{ij}) para gases (tomados de Panuganti et al. 2012).

	N ₂	CO ₂	H ₂ S	C1	C2	C3	C4 a C6	Saturados	Aromáticos y Resinas	Asfaltenos
N ₂	0	0	0.090	0.030	0.040	0.060	0.075	0.140	0.158	0.160
CO ₂		0	0.068	0.050	0.097	0.100	0.120	0.130	0.100	0.100
H ₂ S			0	0.062	0.058	0.053	0.070	0.090	0.015	0.015

Tabla 6. Parámetros de interacción binarios PC-SAFT (k_{ij}) para C1 a C6.

	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6
	A= 1.5	A= 4.2						
C1	0							
C2	0.0022	0						
C3	0.0081	0.0053	0					
iC4	0.0150	0.0170	0.0032	0				
nC4	0.0150	0.0160	0.0030	0.0000	0			
iC5	0.0220	0.0300	0.0100	0.0019	0.0021	0		
nC5	0.0220	0.0300	0.0100	0.0020	0.0022	0.0000	0	
C6	0.0290	0.0440	0.0190	0.0065	0.0068	0.0014	0.0013	0

Tabla 7. Parámetros de interacción binarios PC-SAFT independientes de la temperatura (k_{ij}) para los pseudo-componentes.

	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
Saturados	k_{ij} calculados con $A_{\text{saturados}}$ usando ecuación 14								0			
Aromáticos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Resinas	kc1	0	0	0	0	0	0	0	ksat	0	0	
Asfaltenos	kc1	0	0	0	0	0	0	0	ksat	0	kra	0

En la **Tabla 8** se muestra la composición del Crudo 1 después de aplicar la metodología de caracterización. Los resultados de la Tabla 7 se utilizan como datos de entrada para los cálculos de equilibrio de fases.

Tabla 8. Resultados de la metodología de caracterización para el Crudo 1.

	Componente	MW [g/mol]	Parámetros SAFT			Fracción mol z
			m	σ [Å]	ϵ/k [K]	
Componentes definidos	N₂	28.010	1.2053	3.3130	90.9600	0.00169
	CO₂	44.010	2.0729	2.7852	169.2100	0.02112
	H₂S	34.080	1.6517	3.0737	227.3400	0.00000
	C1	16.043	1.0000	3.7039	150.0300	0.34942
	C2	30.070	1.6069	3.5206	191.4200	0.07767
	C3	44.096	2.0020	3.6184	208.1100	0.06803
	iC4	58.123	2.2616	3.7574	216.5300	0.01809
	nC4	58.123	2.3316	3.7086	222.8800	0.04452
	iC5	72.146	2.5620	3.8296	230.7500	0.02102
	nC5	72.146	2.6896	3.7729	231.2000	0.02686
	nC6	86.177	3.0576	3.7983	236.7700	0.01678
Pseudo- componentes	Saturados	218.68	6.4645	3.9287	252.9906	0.26333
	Aromáticos	188.44	4.9532	3.9353	284.7516	0.08478
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615	0.00657
	Asfaltenos ($\gamma=0.75$)	1400.00	19.8950	4.4399	450.1568	0.00012

Capítulo 3. Rutinas de cálculo

Se desarrollaron rutinas en fortran 90 para calcular las propiedades y el equilibrio de fases; a continuación se describen cada una de ellas:

3.1. Rutina *PC-SAFT*

Se creó una rutina para calcular las propiedades usando la ecuación de estado PC-SAFT, se le dio el nombre de *PC-SAFT*. En la **Figura 3.1** se muestran los datos de entrada y salida para esta rutina, observándose que los datos de entrada son: los parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT de cada uno de los componentes (m , σ , ϵ), la matriz de parámetros de interacción binarios (k_{ij}), la temperatura (T), la composición (z_i) y la densidad (ρ); las propiedades que se calculan en esta rutina son: la energía de Helmholtz residual (a^{res}), el factor de compresibilidad (Z), la presión (P) y los coeficientes de fugacidad de cada componente (ϕ_i). En la **Figura 3.2** se muestra el diagrama de flujo de la rutina *PC-SAFT*.

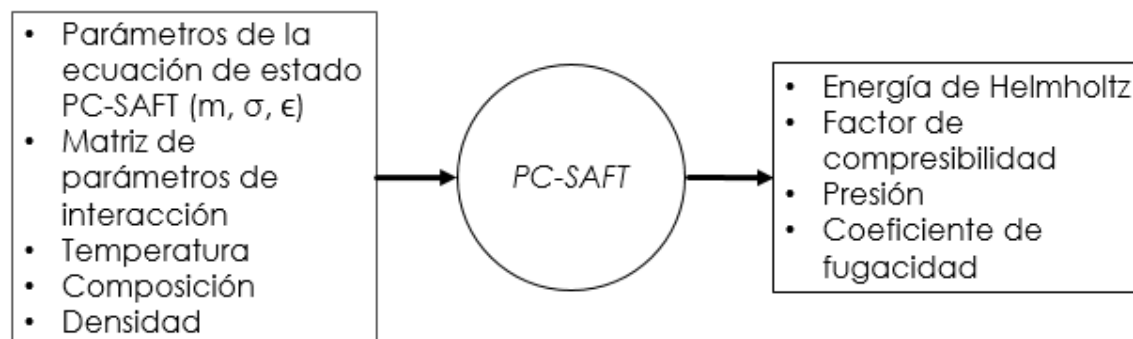


Figura 3.1. Datos de entrada y salida de la rutina *PC-SAFT*

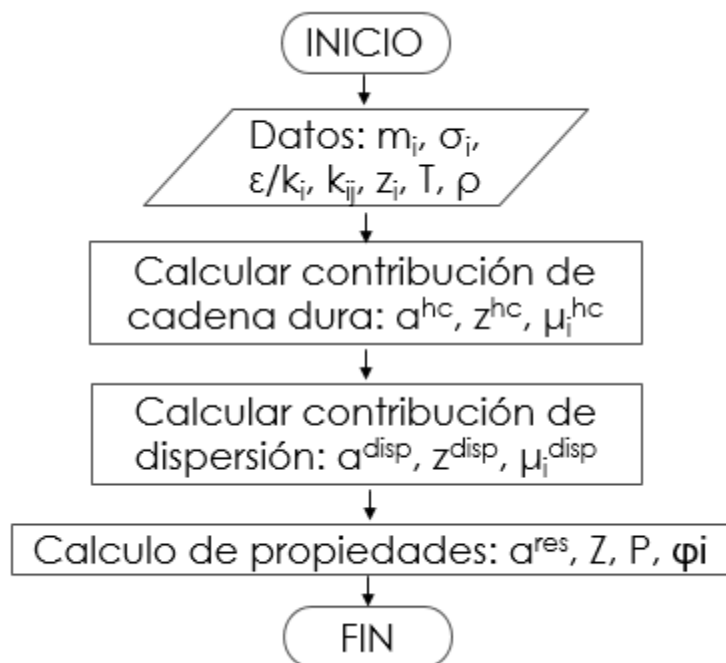


Figura 3.2. Diagrama de flujo de la rutina *PC-SAFT*

3.2. Rutina *PROPL*

Para calcular las propiedades de un líquido se creó una rutina llamada *PROPL*, en donde se da un valor de presión y se determina la densidad del líquido a la cual se obtiene dicha presión usando la ecuación de estado *PC-SAFT* y el método de Newton-Raphson, utilizando *Error1*, ver la **Figura 3.5**. En la **Figura 3.3** se presentan los datos de entrada y salida para esta rutina; se puede notar que los datos de entrada son: presión (*P*), temperatura (*T*), composición (*z_i*); las salidas de esta rutina son: densidad (ρ), coeficiente de fugacidad (ϕ_i) y la manera en que se realizaron los cálculos de salida (ecuación de estado o extrapolación). Para realizar los cálculos la rutina *PROPL* utiliza la rutina *PC-SAFT*. Para mejorar la convergencia en las rutinas de equilibrio de fases se utilizó la extrapolación propuesta por Mathias et al. (1984):

$$P = C_0 + C_1 \text{LN}(\rho - 0.7\rho_{mc}). \quad (20)$$

Valores en el punto de extrapolación: ρ^{ext} , P^{ext} , $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x}^{\text{ext}}$

$$C_1 = (\rho^{\text{ext}} - 0.7\rho_{\text{mc}}) \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,x}^{\text{ext}} \quad (21)$$

$$C_0 = P^{\text{ext}} - C_1 \text{LN} (\rho^{\text{ext}} - 0.7\rho_{\text{mc}}) \quad (22)$$

ρ^{ext} es la densidad donde comienza la extrapolación y se encuentra con el método de Newton-Raphson, buscando que el error sea menor que la tolerancia.

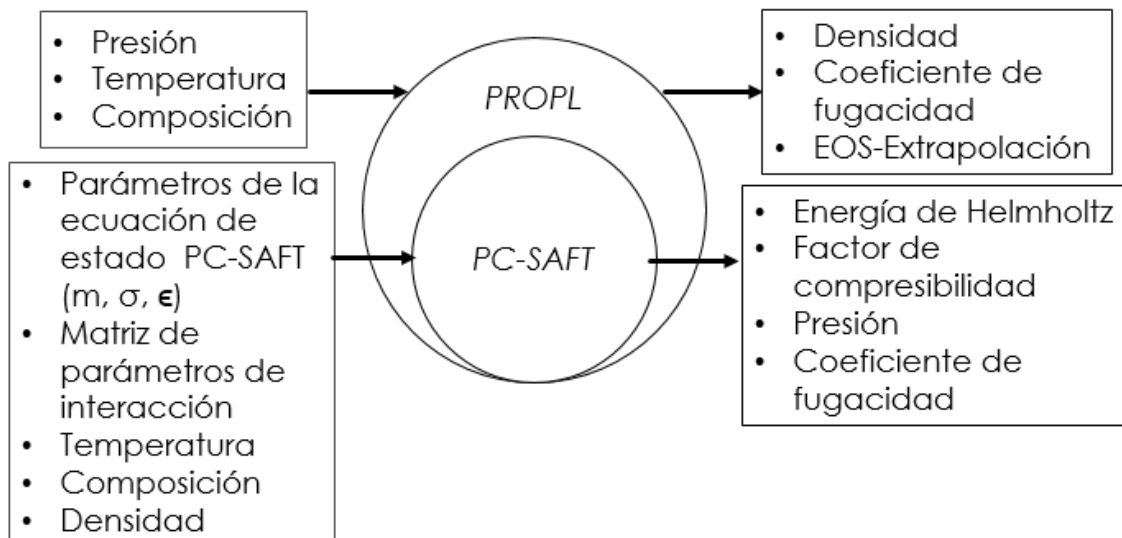


Figura 3.3. Datos de entrada y salida de la rutina *PROPL*

En la **Figura 3.4** se muestran algunas líneas de extrapolación (curvas grises) a diferentes temperaturas: 380, 400, 440 y 460 K en a), b), c) y d), respectivamente. Las curvas negras son las isoterma calculadas con PC-SAFT, la línea discontinua representa la densidad del punto mecánico crítico, ρ_{mc} . Como se observa en la Figura 3.4, si la presión a la cual se desea calcular las propiedades del líquido es baja, PC-SAFT calcula una densidad de vapor y en consecuencia, la rutina de equilibrio converge a la solución trivial; esto es, las dos fases tienen propiedades idénticas.

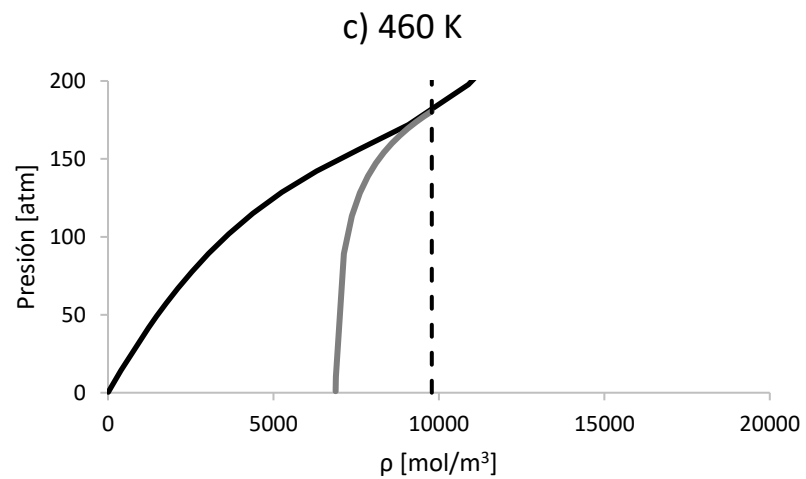
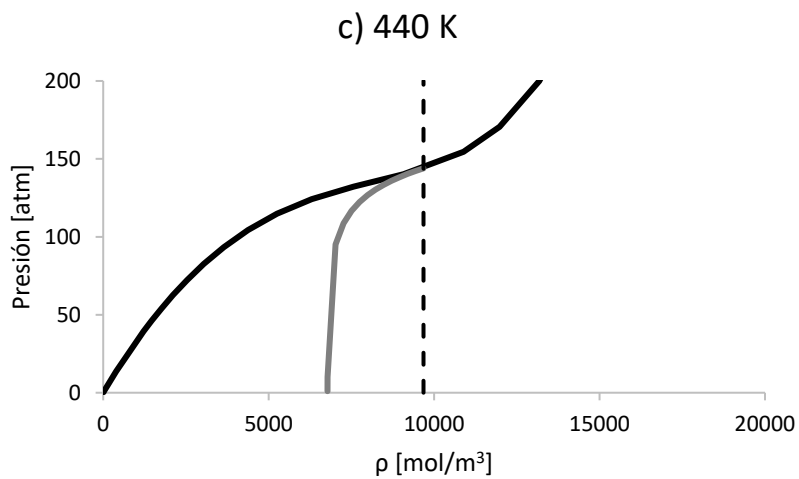
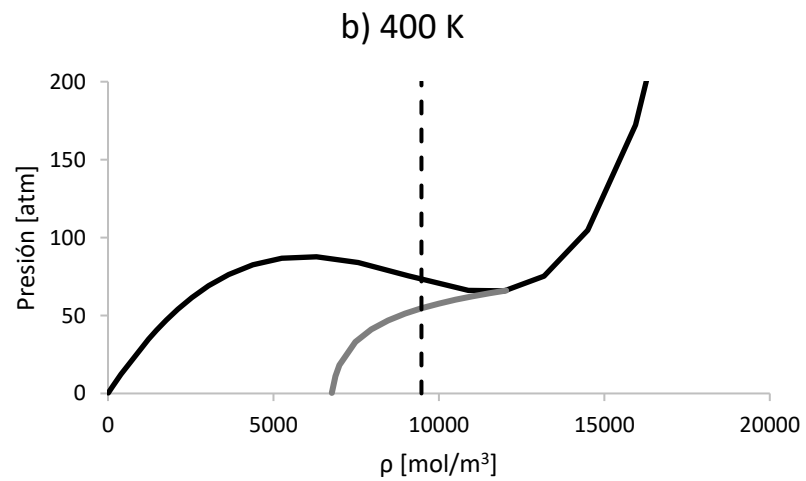
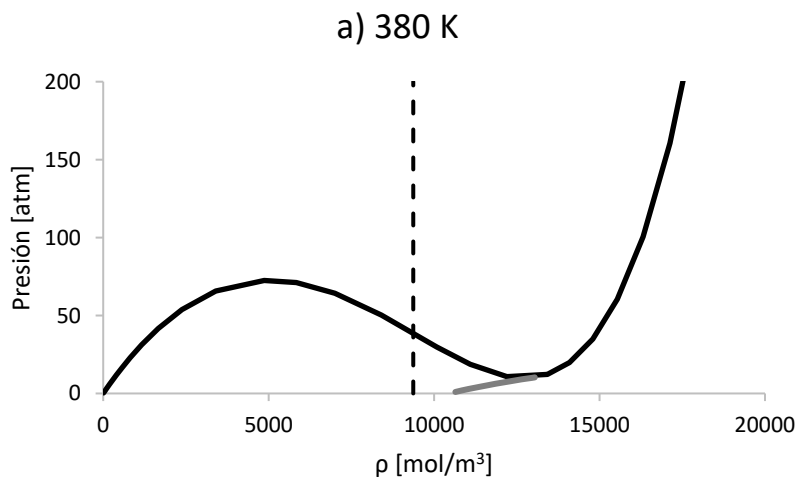


Figura 3.4. Extrapolación del líquido a varias temperaturas.

En la **Figura 3.5** se presenta el diagrama de flujo de la rutina *PROPL*. Se busca que el Error1 sea menor a la tolerancia. El Error2 indica la pendiente de la presión con respecto a la densidad, si es negativo quiere decir que está convergiendo a una densidad de vapor y, en consecuencia, se debe encontrar el punto de inicio de extrapolación, ρ^{ext} .

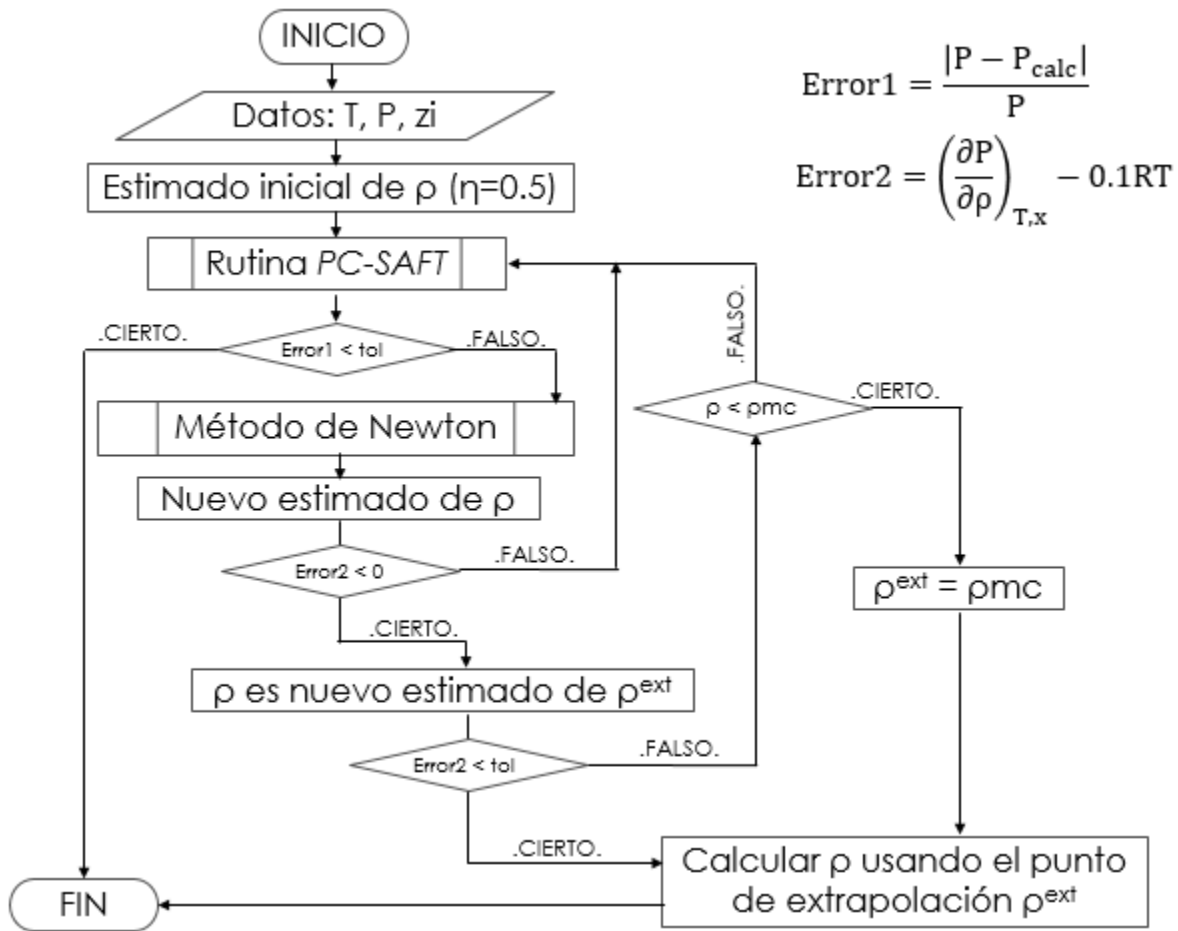


Figura 3.5. Diagrama de flujo de la rutina *PROPL*

3.3. Rutina *PROPV*

De una manera similar a la rutina *PROPL*, se creó una rutina para calcular las propiedades del vapor, nombrada *PROPV*. En esta rutina se da un valor de presión y se determina la densidad del vapor a la cual se obtiene dicha presión usando la

ecuación de estado PC-SAFT y el método de Newton-Raphson utilizando Error1, ver **Figura 3.6** donde se presenta el diagrama de flujo de la rutina *PROPV*.

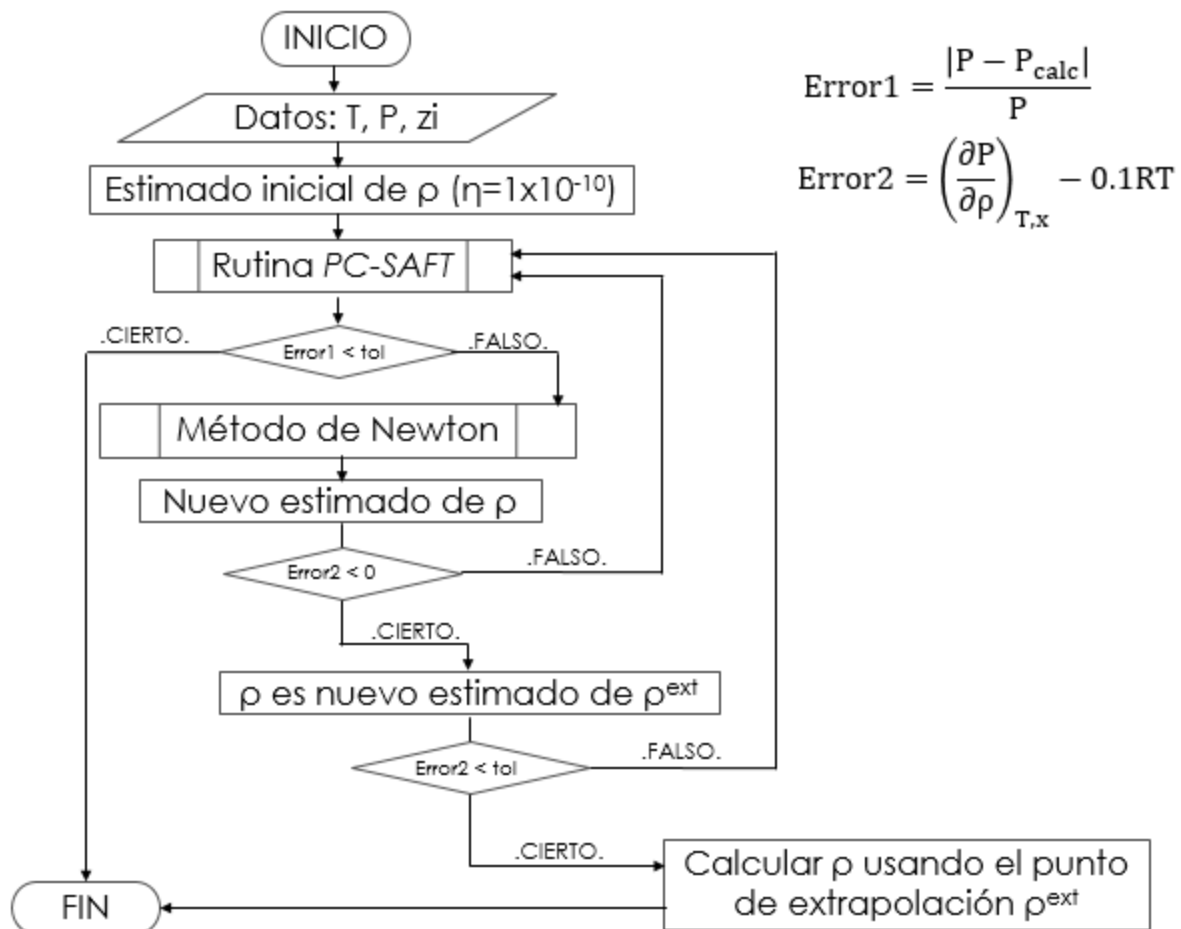


Figura 3.6. Diagrama de flujo de la rutina *PROPV*

En la **Figura 3.7** se presenta los datos de entrada y salida para esta rutina; los datos de entrada son: presión (P), temperatura (T), composición (zi) y los valores de salida son: densidad (ρ), coeficiente de fugacidad (ϕ_i) y la manera en que se realizaron los cálculos de salida (ecuación de estado o extrapolación). Para realizar los cálculos la rutina *PROPV* utiliza a la rutina *PC-SAFT*. Para mejorar la convergencia se utilizó la extrapolación propuesta por Mathias et al. (1984):

$$P = \frac{1}{a+bp+cp^2}. \quad (23)$$

Valores en el punto de extrapolación: $\rho^{\text{ext}}, p^{\text{ext}}, \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x}^{\text{ext}}$

$$\frac{1}{p} = a + b\rho_2 + c\rho_2^2 = 0, \quad (24)$$

donde: $\rho_2 = \frac{\rho^{\text{ext}} - \rho_{\text{mc}}}{2}$

$$\frac{1}{p_{\text{ext}}} = a + b\rho_{\text{ext}} + c\rho_{\text{ext}}^2, \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T,x}^{\text{ext}} = \frac{-(b+2c\rho_{\text{ext}})}{(a+b\rho_{\text{ext}}+c\rho_{\text{ext}}^2)^2}. \quad (26)$$

En la **Figura 3.8** se muestra las líneas de extrapolación (curvas grises) para diferentes temperaturas: 380, 400, 440 y 460 K en a), b), c) y d), respectivamente. Las curvas negras son las isotermas calculadas con PC-SAFT, la línea discontinua representa la densidad del punto mecánico crítico.

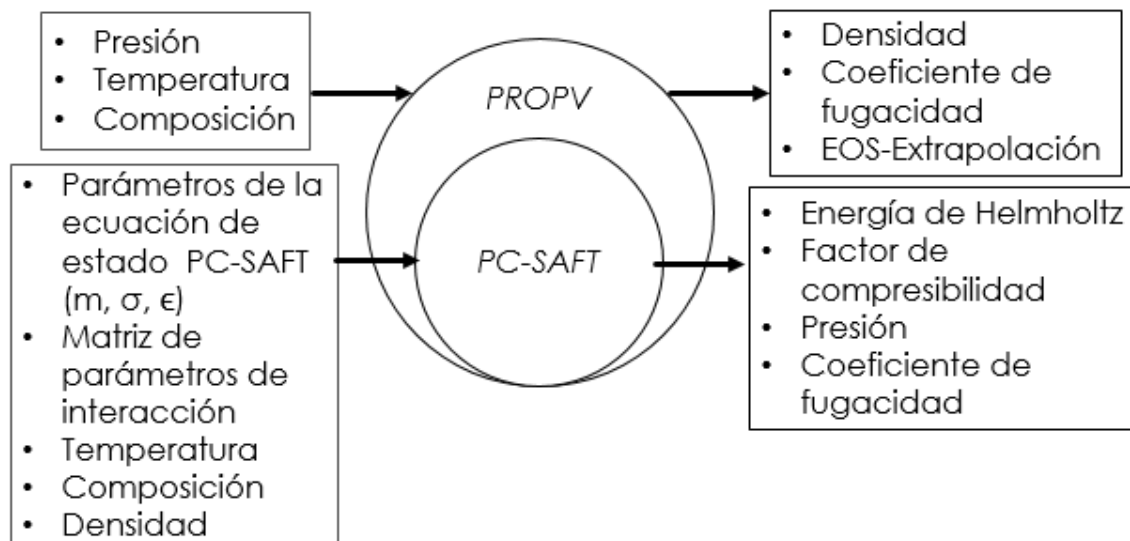


Figura 3.7. Datos de entrada y salida de la rutina *PROPV*

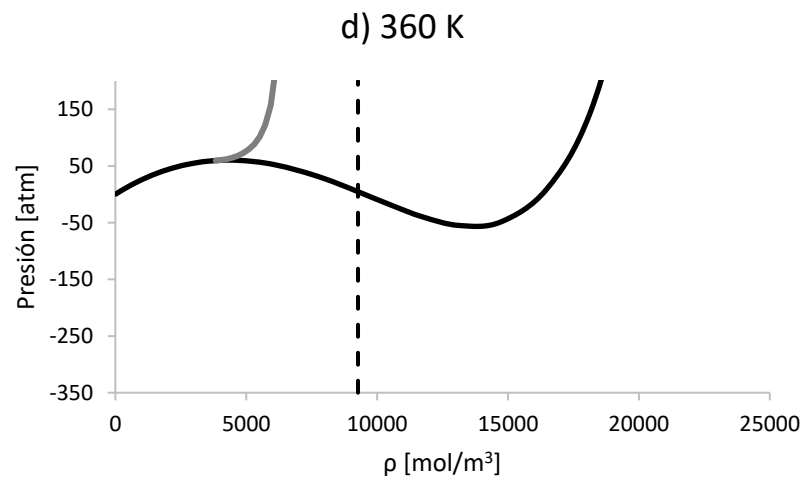
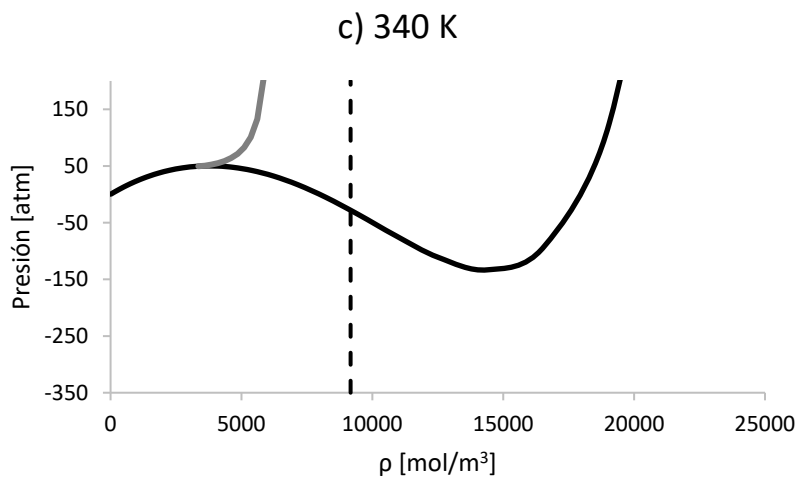
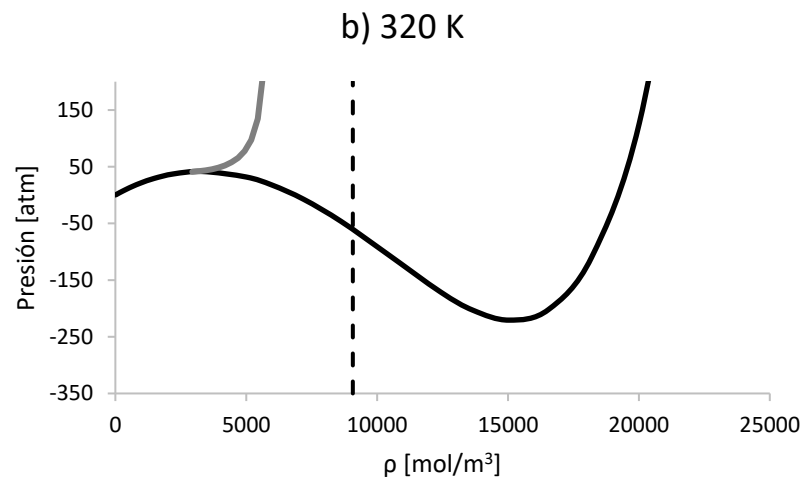
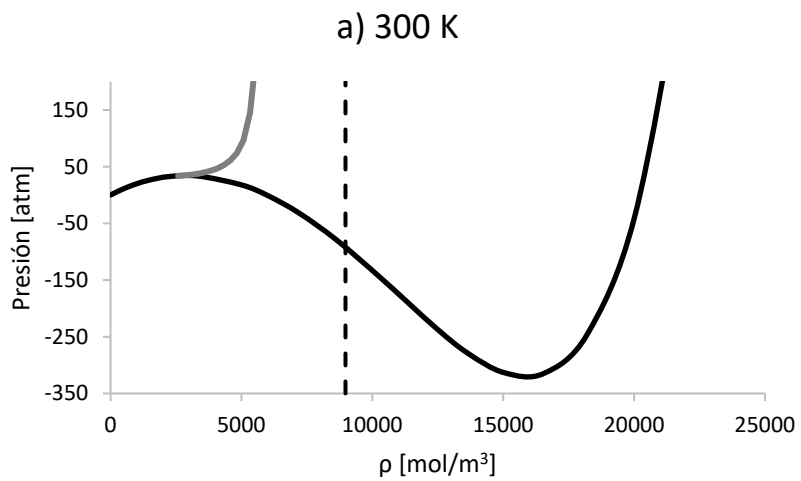


Figura 3.8. Extrapolación del vapor a varias temperaturas.

3.4. Rutina AOP

Para realizar los cálculos de la presión de inicio de precipitación de asfaltenos (asphaltenes onset pressure, AOP) se elaboró la rutina de equilibrio líquido-líquido AOP, la cual utiliza las rutinas *PC-SAFT* y *PROPL*. Los datos de entrada de la rutina AOP son: temperatura (T), composición de la fase líquida rica en hidrocarburos (x_i), estimados iniciales de presión AOP (P) y de composición de la fase líquida rica en asfaltenos (w_i); las salidas de esta rutina son: presión AOP (P) y composición de la fase líquida rica en asfaltenos (w_i). En la **Figura 3.9** se presentan los datos de entrada y salida para esta rutina y en la **Figura 3.10** se muestra el diagrama de flujo de esta rutina. Se busca que el Error1 sea menor a la tolerancia; se usa el método de Newton-Raphson para obtener la estimación nueva para la presión y se van actualizando la composición del líquido rico en asfaltenos (w_i).

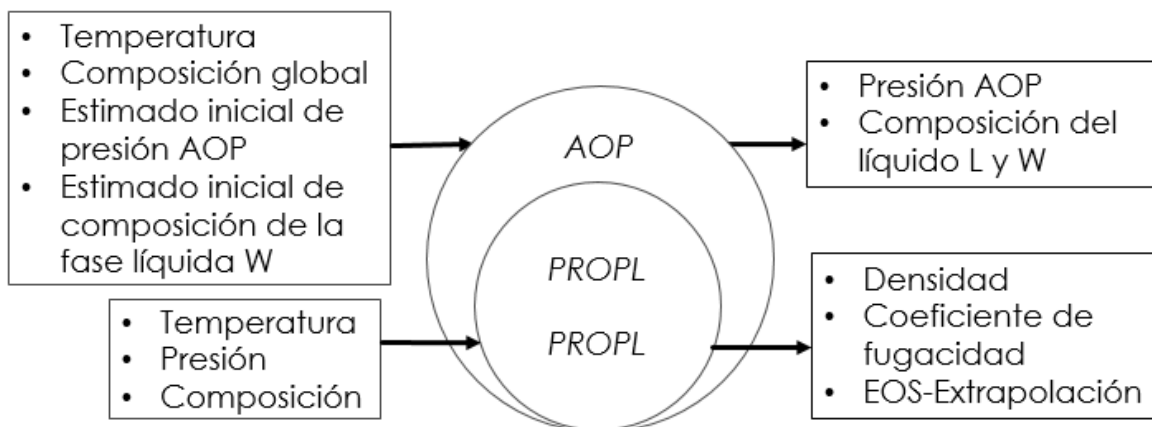


Figura 3.9. Datos de entrada y salida de la rutina AOP

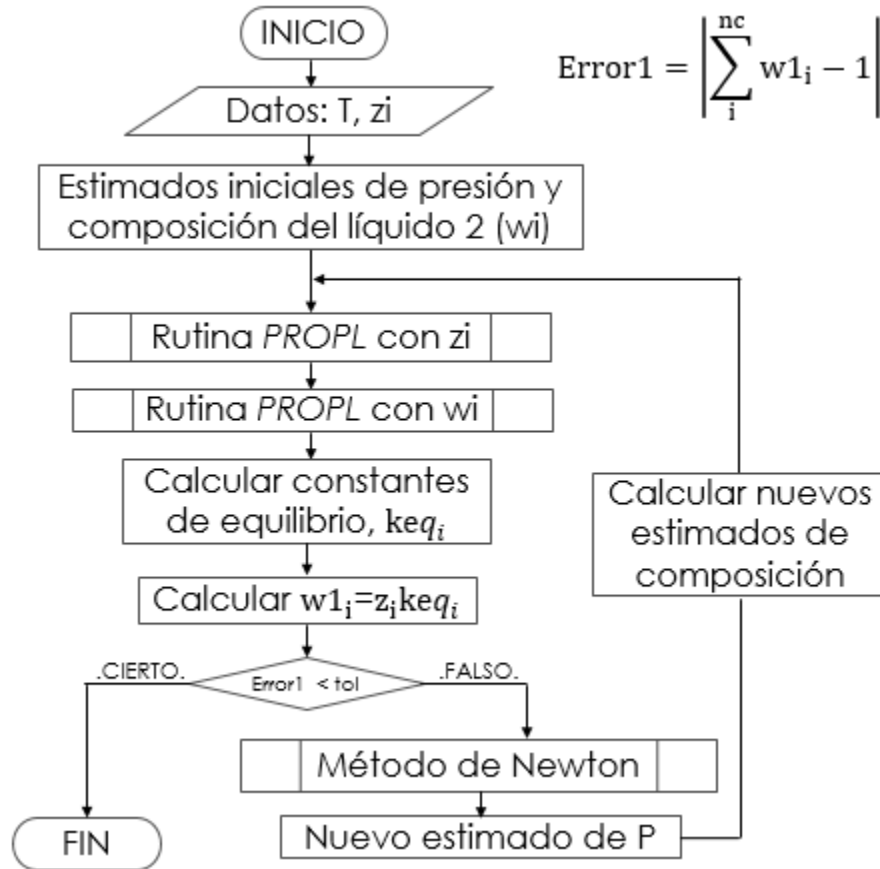


Figura 3.10. Diagrama de flujo de la rutina AOP

3.5. Rutina *FLASHVL*

Se elaboró una rutina para realizar cálculos *flash* de equilibrio líquido- vapor, nombrada como *FLASHVL*. La rutina *FLASHVL* utiliza las rutinas: *PC-SAFT*, *PROPL* y *PROPV*. Los datos de entrada son: temperatura (T), presión (P), composición (zi) y estimados iniciales de la composición del líquido (xi) y del vapor (yi); las salidas de esta rutina son: el factor de vaporización (V/F) y la composición del líquido (xi) y del vapor (yi). Para la rutina *FLASHVL*, en la **Figura 3.11** se presentan los datos de entrada y salida, mientras que en **Figura 3.12** se muestra el diagrama de flujo.

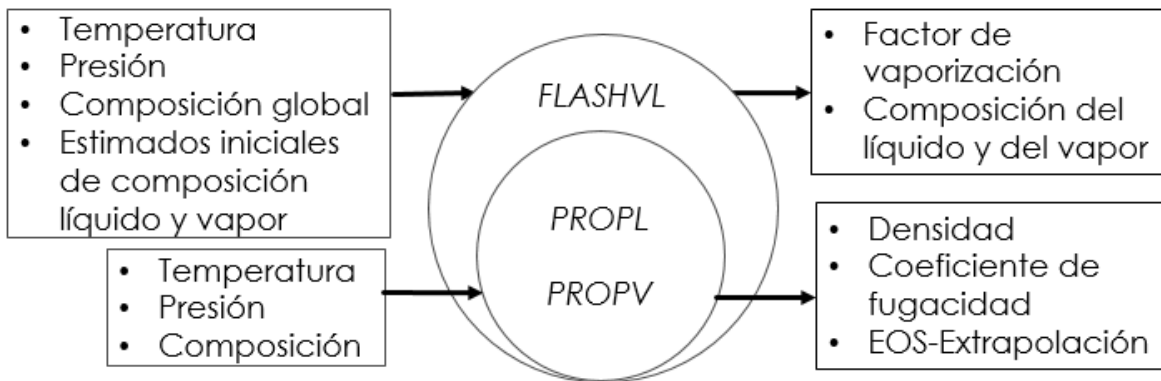


Figura 3.11. Datos de entrada y salida de la rutina *FLASHVL*

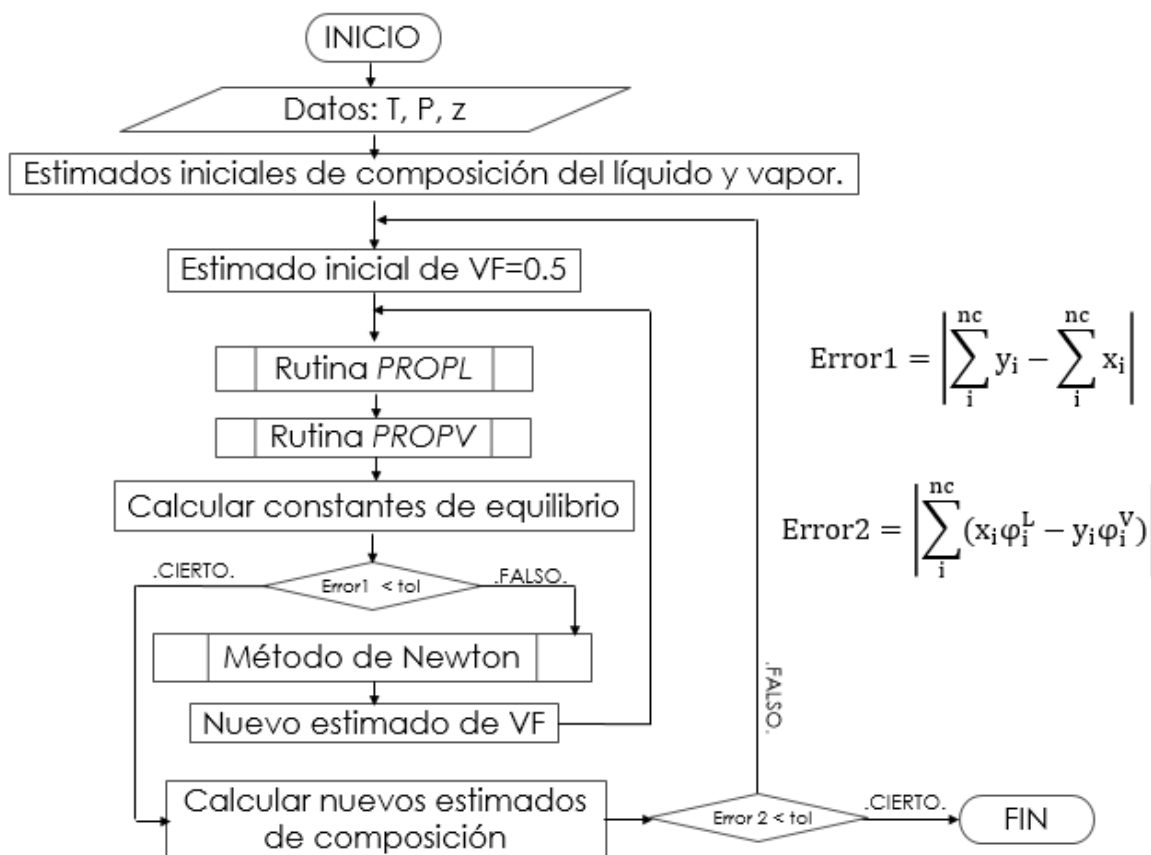


Figura 3.12. Diagrama de flujo de la rutina *FLASHVL*

3.6. Rutina *FLASHVLL*

En algunas condiciones de presión y temperatura, los crudos tienen zonas donde coexisten en equilibrio tres fases: vapor, líquido rico en hidrocarburos (L) y una segunda fase líquida rica en asfaltenos (W). Para realizar los cálculos de equilibrio de tres fases (VLL) se utilizó el algoritmo propuesto por Hinojosa et al. (2015). En la **Figura 3.13** se muestran los datos de entrada y salida de la rutina *FLASHVLL*, se puede ver que los datos de entrada son: temperatura (T), presión (P), composición global (z_i) y estimados iniciales de la composición del líquido rico en hidrocarburos (x_i), del líquido rico en asfalteno (w_i) y del vapor V (y_i); las salidas de esta rutina son: relaciones molares entre fases (V/F, W/F y L/F) y composición del líquido rico en hidrocarburos (x_i), del líquido rico en asfaltenos (w_i) y del vapor (y_i). Para más detalles del procedimiento de cálculo utilizado en esta rutina consultar Hinojosa et al. (2015).

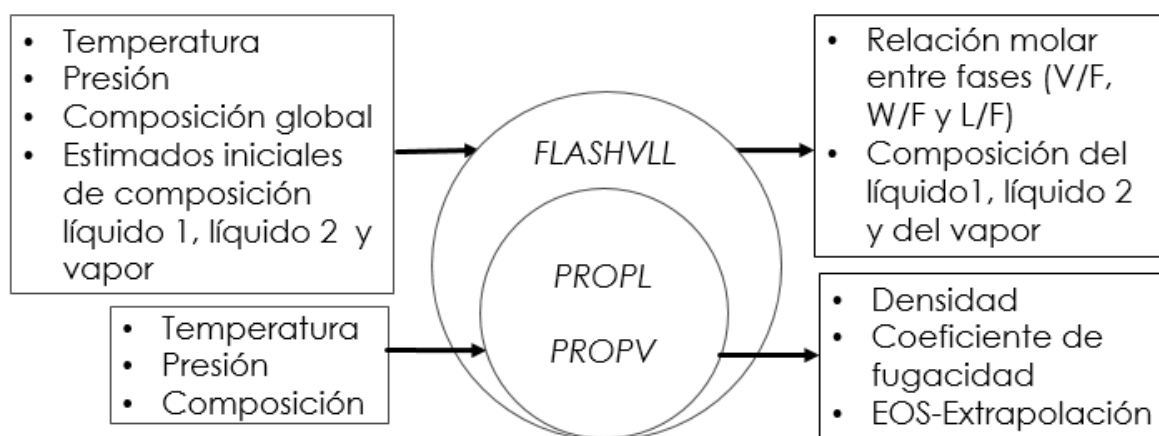


Figura 3.13. Datos de entrada y salida de la rutina *FLASHVLL*

Capítulo 4. Ajuste de parámetros

Para correlacionar la presión de inicio de precipitación de asfalteno existen varias estrategias basadas en los parámetros disponibles: masa molar de los pseudo-componentes, parámetros PC-SAFT y parámetros de interacción binarios.

La metodología propuesta en este trabajo es:

- Los pseudo-componentes para representar a la fracción pesada están basados en el análisis SARA y se llaman: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.
- La masa molar de las resinas y asfaltenos son parámetros fijos.
- La masa molar de los saturados se ajustó para que coincida la densidad del aceite residual experimentalmente observada.
- La masa molar de los aromáticos se estima usando la masa molecular del aceite residual experimental.
- El comportamiento de fases experimental se ajustó con el parámetro de aromaticidad del asfalteno y parámetros de interacción binarios.

Esta metodología se basa en el análisis de sensibilidad del efecto que tiene cada parámetro en el equilibrio y propiedades de las fases. El análisis de sensibilidad se presenta en las secciones siguientes.

4.1. Efecto del ajuste de parámetros en el comportamiento de fases

Para determinar la sensibilidad de cada uno de los parámetros en las propiedades y en el equilibrio de fases de los crudos, se realizaron análisis en la presión de burbuja, densidad del aceite residual, curva de presión de inicio de precipitación de asfaltenos sin inyección de gas y con inyección de gas natural. A continuación se describe la influencia de los parámetros en la presión de burbuja, densidad del aceite residual, curva de presión de inicio de precipitación de asfaltenos sin inyección de gas y con inyección de gas natural.

4.1.1. Presión de burbuja

El parámetro que tiene el efecto más grande en el comportamiento de la curva de presión de burbuja es $A_{saturados}$, el parámetro " $A_{saturados}$ " se utiliza para calcular los k_{ij} 's del pseudo-componente saturados con los componentes definidos (hidrocarburos). En la **Figura 4.1** se muestra la presión de burbuja en función de la temperatura, en dicha figura se presentan dos curvas una con un valor de $A_{saturados} = 0$ y otra con un valor de $A_{saturados} = 0.5$; se puede observar que a medida que aumenta el valor del parámetro $A_{saturados}$ la curva de presión de burbuja aumenta en todo el rango de temperatura mostrado. Los demás parámetros no mostraron un efecto significativo en la curva de presión de burbuja. El valor del parámetro $A_{saturados}$ se ajusta para que coincida la curva de presión de burbuja calculada con la experimental.

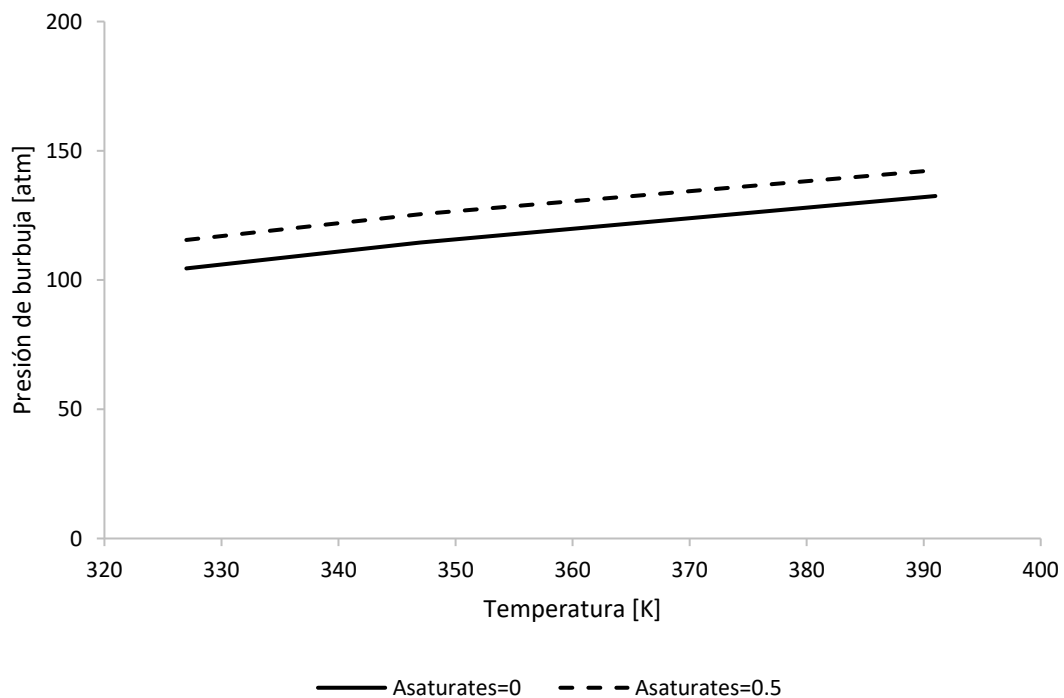


Figura 4.1. Efecto del parámetro $A_{saturados}$ en la presión de burbuja.

4.1.2. Densidad del aceite residual

El parámetro que tiene el mayor efecto en la densidad del aceite residual es la masa molar de la fracción de saturados ($MW_{saturados}$). En la **Figura 4.2** se muestra la densidad del aceite residual en función $MW_{saturados}$, a medida que aumenta el valor de la masa molar de la fracción saturados se incrementa la densidad del aceite residual. Los demás parámetros no mostraron un efecto significativo en la densidad del aceite residual; el valor de $MW_{saturados}$ se ajusta a la densidad del aceite residual experimental.

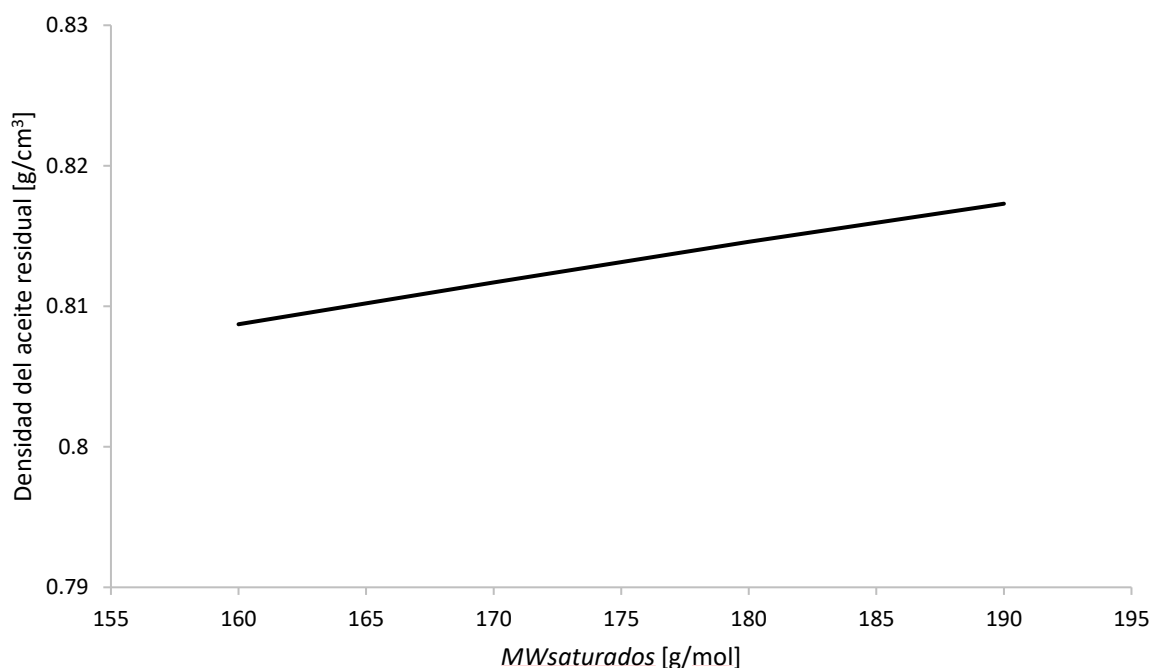


Figura 4.2. Efecto de $MW_{saturados}$ en la densidad del aceite residual.

4.1.3. Presión de inicio de precipitación sin inyección de gas natural

La masa molar de resinas y asfaltenos, la aromaticidad del asfalteno y el parámetro de interacción $k_{resinas-asfalteno}$ (k_{ra}) tiene un efecto insignificante en la curva de presión de burbuja, pero afecta significativamente a la curva de inicio de precipitación (por sus siglas en inglés AOP, Asphaltenes Onset Pressures).

En la **Figura 4.3** se presenta el efecto de la masa molar de las resinas, $M_{Resinas}$, en la curva de inicio de precipitación. Se puede notar que cuando $M_{Resinas}$ aumenta la curva AOP también aumenta, el incremento es prácticamente el mismo en todo el rango de temperatura.

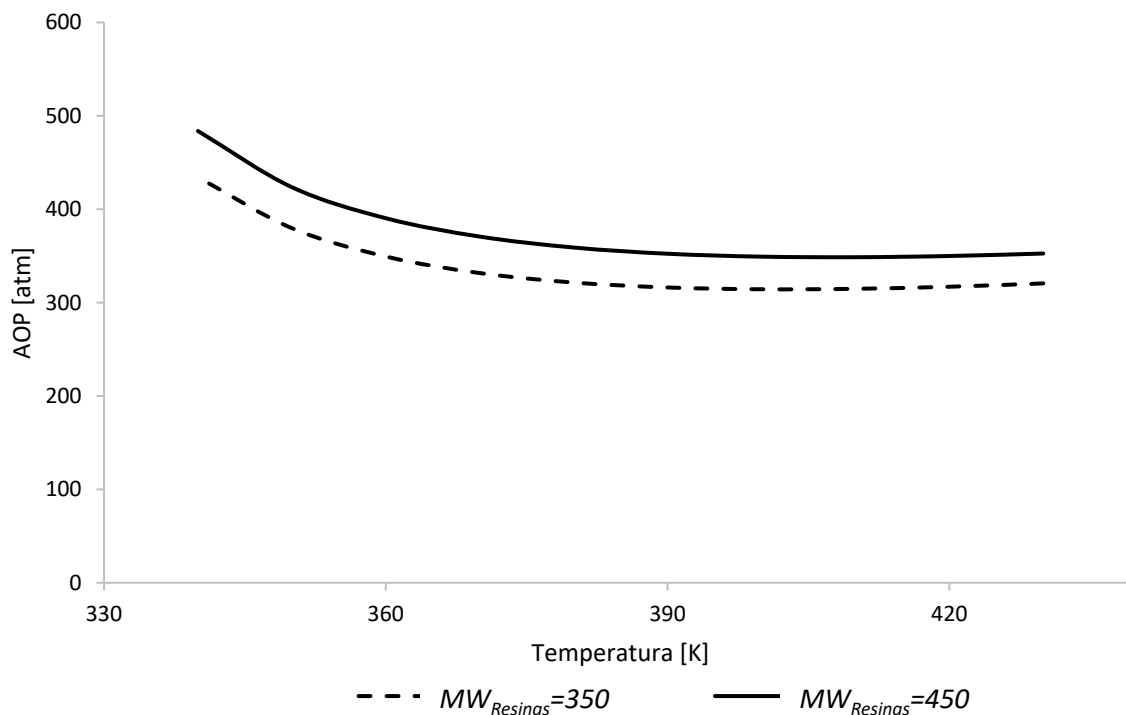


Figura 4.3. Efecto de $MW_{Resinas}$ en la curva AOP.

En la **Figura 4.4** se muestra el efecto de la masa molar de asfaltenos, $M_{Asfaltenos}$, en la curva de inicio de precipitación, observándose que cuando $M_{Asfaltenos}$ aumenta la curva AOP incrementa, este cambio es prácticamente constante en el rango de temperatura de 350 a 450 K, a temperatura menores a 350 el incremento aumenta a medida que la temperatura disminuye.

En la **Figura 4.5** se incluye el efecto de la aromaticidad del asfalteno, γ , en la curva de inicio de precipitación. Cuando la aromaticidad disminuye la curva AOP decrece; la variación a temperaturas bajas es más grande comparada con la observada a altas temperaturas.

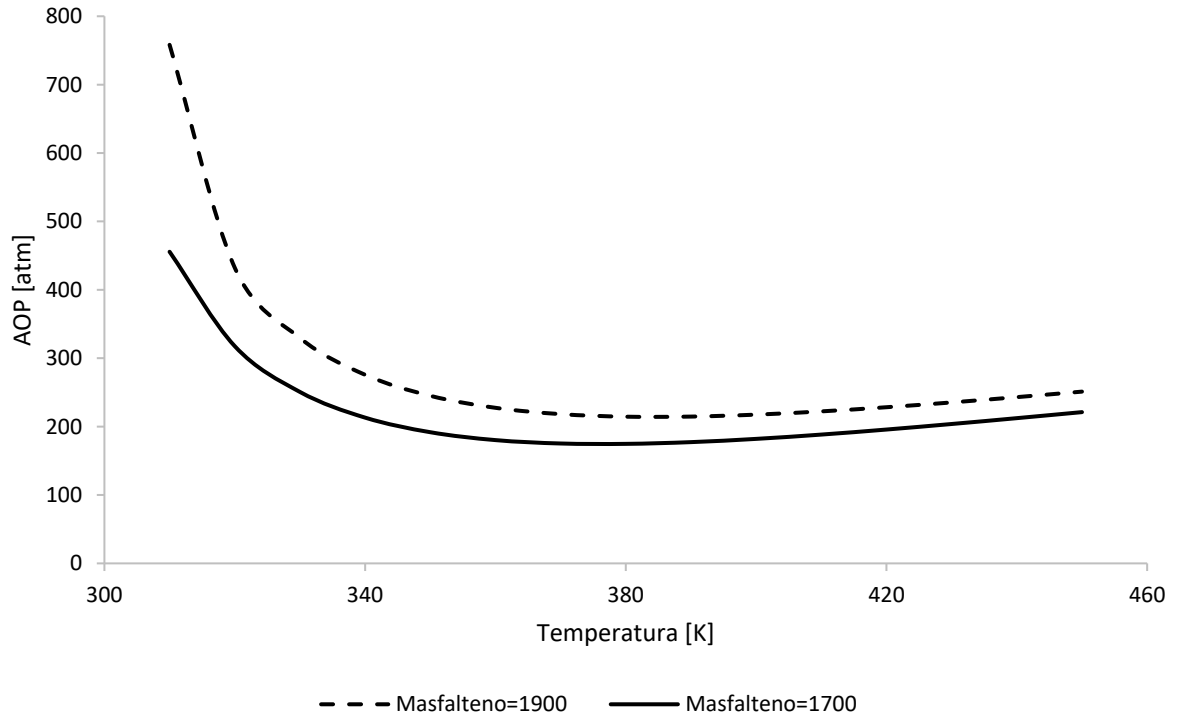


Figura 4.4. Efecto de $M_{Asfaltenos}$ en la curva AOP.

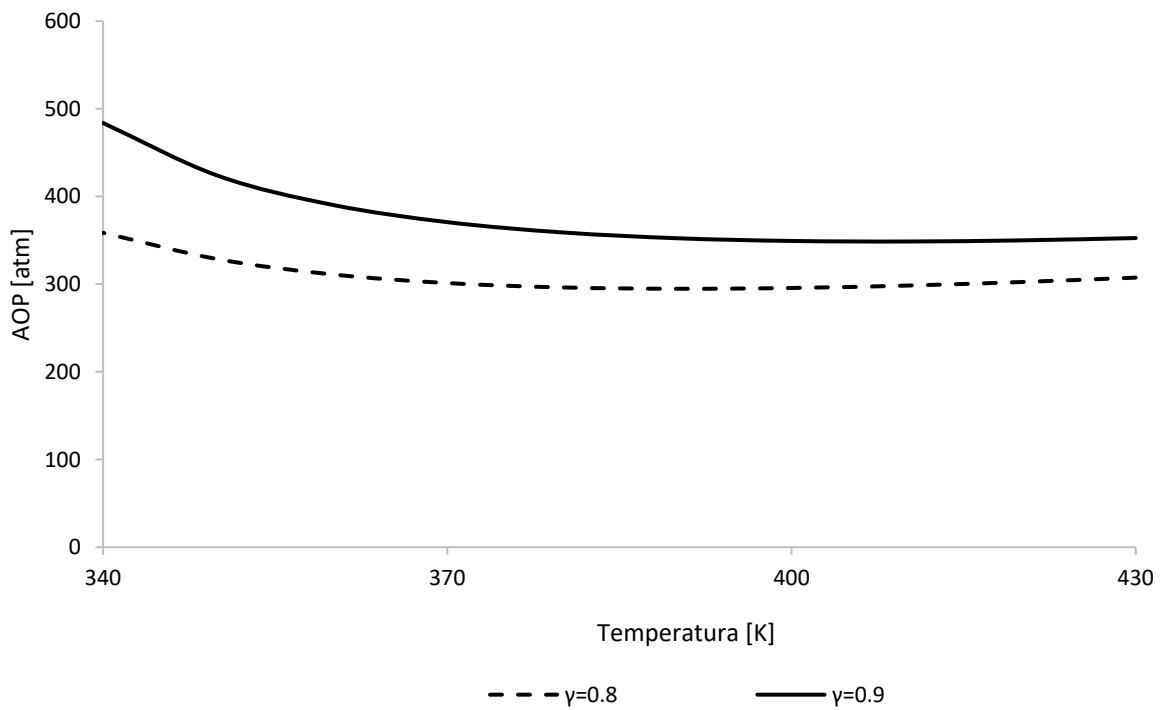


Figura 4.5. Efecto de la aromaticidad de asfalteno, γ , en la curva AOP.

En la **Figura 4.6** se presenta el efecto del parámetro de interacción binario $k_{resins-asphaltenes}$ (k_{ra}) en la curva AOP. Se observa que cuando k_{ra} aumenta la curva de inicio de precipitación disminuye; la variación a temperaturas intermedias es ligeramente mayor que el incremento observado a bajas y a altas temperaturas por tal motivo se puede afirmar que el parámetro de interacción binario k_{ra} afecta la curvatura de la línea de presiones de inicio de precipitación de asfaltenos.

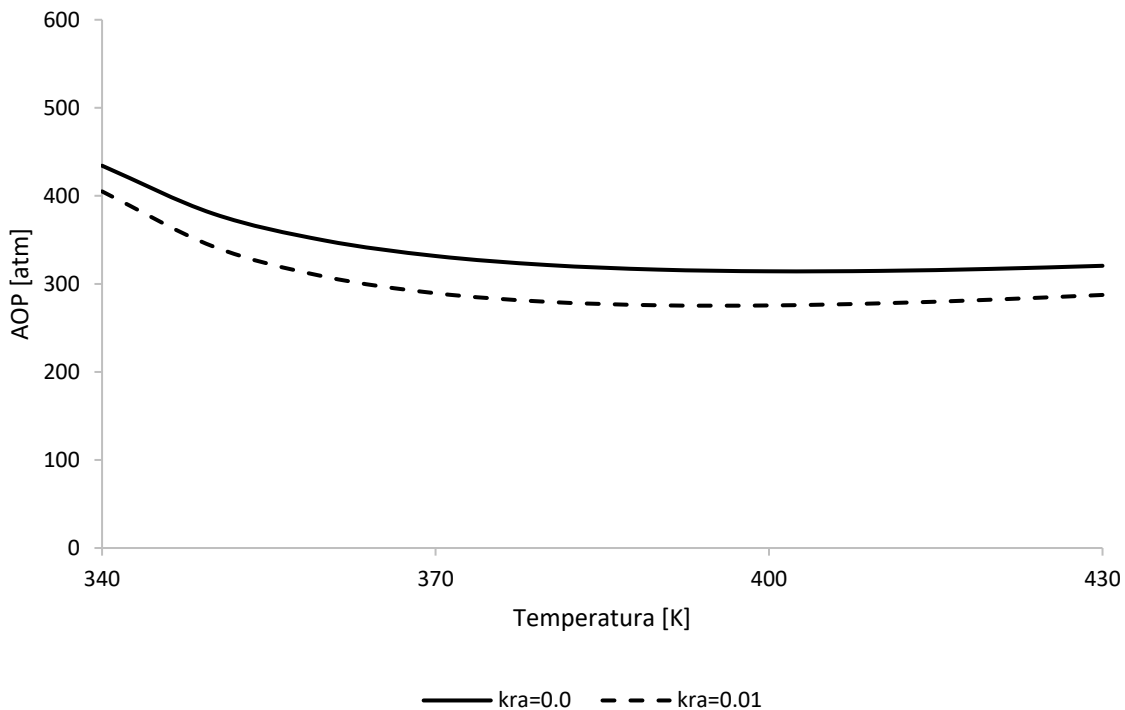


Figura 4.6. Efecto de $k_{resins-asphaltenes}$ (k_{ra}) en la curva AOP.

En las Figuras 4.3 a 4.6 se puede observar que los cuatro parámetros (masa molar de resinas y asfaltenos, aromaticidad de asfalteno y parámetro de interacción $k_{resinas-asfalteno}$, k_{ra}), tienen efectos significativos en la curva de inicio de precipitación. Para disminuir el número de parámetros utilizados en el ajuste de la curva de inicio de precipitación, se realizaron varias pruebas para seleccionar el menor número de parámetros que permitiera la representación adecuada de la curva AOP. Se encontró que se puede realizar un ajuste adecuado utilizando como parámetros la

aromaticidad de asfalteno y parámetro de interacción $k_{\text{resinas-asfalteno}}$ (manteniendo valores constantes de las masas molares de resinas y asfaltenos).

Algunos autores establecen la masa molar de pseudo-componente asfaltenos en un valor de 1700 g/mol; sin embargo, se han reportado valores experimentales de masa molar de asfalteno en el rango de 300 hasta 40000 g/mol, como se muestra en el resumen publicado por Hajizadeh et al. (2021). En este trabajo (para todos los crudos) se consideró la masa molar del asfalteno en un valor de 1400 g/mol y para la masa molar de resinas se empleó un valor de 500 g/mol.

4.1.4. Presión de inicio de precipitación con inyección de gas natural

En la **Figura 4.7** se muestra el efecto de los parámetros de interacción binarios k_{C1} ($k_{C1-resinas} = k_{C1-asfaltenos}$) y k_{sat} ($k_{saturates-resins} = k_{saturates-asfaltenos}$) en la curva AOP, para datos con inyección de gas; las curvas en gris corresponden al crudo con una inyección del 10%mol de gas natural, mientras que las curvas en negro corresponden al mismo crudo con una inyección del 30%mol de gas natural. Las líneas continuas se calcularon con $k_{C1}=0$ y $k_{sat}=0$, mientras que las líneas discontinuas con $k_{C1}=0.09$ y $k_{sat}=-0.025$

A 10 % de gas inyectado (curvas en gris) la línea continua no muestra cambios significativos con respecto a la curva discontinua, lo cual indica que los parámetros de interacción k_{C1} y k_{sat} tiene un efecto insignificante en la curva AOP para porcentajes bajos de gas inyectado. Mientras que a 30 % de gas inyectado (curvas en negro) la línea discontinua presenta valores mayores comparados con la curva continua, lo cual muestra que los parámetros de interacción k_{C1} y k_{sat} tiene un efecto significativo en la curva AOP para grandes cantidades de gas inyectado.

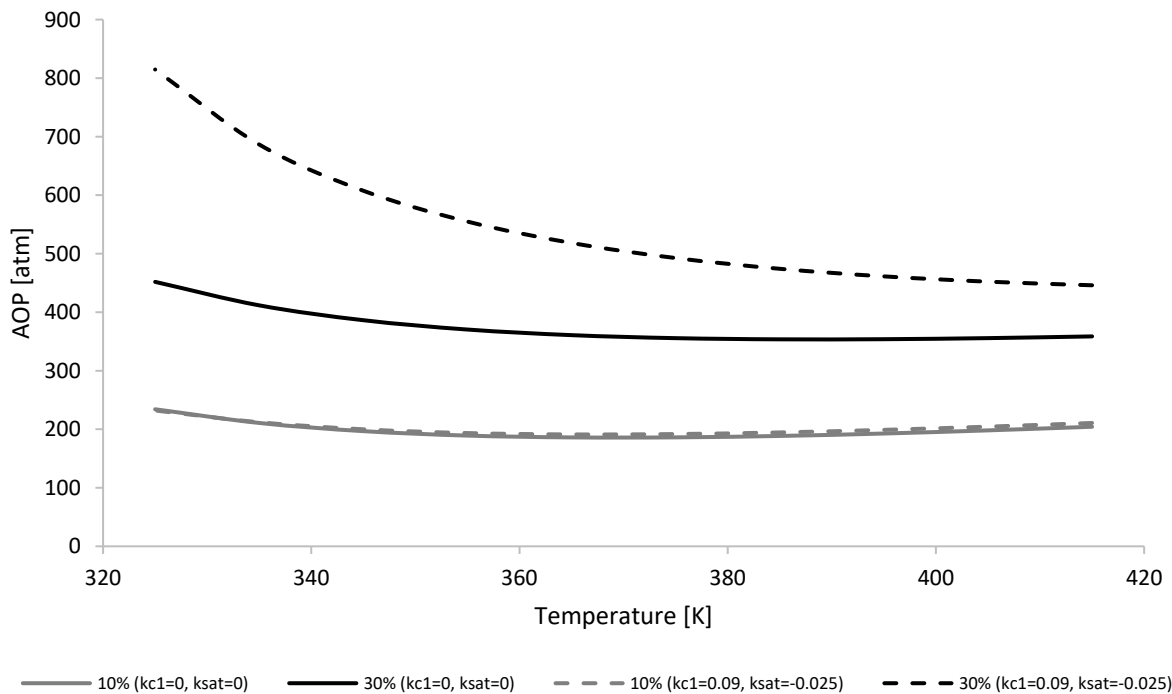


Figura 4.7. Efecto de los parámetros de interacción binarios $kc1$ y $ksat$ en la curva AOP, con inyección de gas natural.

4.2. Ajuste de parámetros para el Crudo 1

Como un ejemplo del procedimiento de ajuste de los parámetros, se muestra a continuación el caso realizado para el Crudo 1. El ajuste de parámetros para los demás crudos se realizó de la misma manera.

La masa molecular de resinas y asfalteno se consideró igual a 500 y 1400, respectivamente. Los valores iniciales de los parámetros de ajuste empleados fueron: $\gamma = 0.6$, $kra = 0$, $A_{saturates} = 0$, $ksat = 0$ y $kc1 = 0$.

El primer paso es especificar la masa molecular de las fracción saturados ($MW_{saturados}$) usando la densidad del aceite residual, posteriormente se calcula la masa molar de aromáticos ($MW_{aromáticos}$) para hacer coincidir con la masa molar del aceite residual, después se calculan los parámetros PC-SAFT con correlaciones y

se realiza un cálculo flash a condiciones atmosféricas. La $MW_{saturados}$ se ajustada para que coincida la densidad del aceite residual observada experimentalmente. Para el Crudo 1, el valor ajustado para $MW_{saturados}$ es de 185 g/ mol.

El paso siguiente es calcular la presión de burbuja usando un equilibrio vapor-líquido- líquido. El valor de $A_{saturados}$ se ajusta para que coincida la información experimental de las presiones de burbuja. Para el Crudo 1, el valor ajustado de este parámetro fue de $A_{saturados} = -0.2$.

A continuación se calcula la presión de inicio de precipitación sin inyección de gas natural (o con una cantidad baja de gas natural inyectado, menor al 10% mol), usando los valores iniciales de $\gamma = 0.6$ y $k_{ra} = 0$. Para el Crudo 1, γ fue el único parámetro necesario para ajusta la curva AOP. El valor ajustado para γ es 0.75, manteniendo $k_{ra} = 0$.

Si existiera información experimental para la curva AOP con inyección de gas natural, los parámetros de interacción k_{c1} y k_{sat} se ajustarían para que las curvas AOP calculadas representaran adecuadamente los valores experimentales con inyección de gas natural. Para el Crudo 1, los valores utilizados son $k_{c1} = 0.083$ y $k_{sat} = -0.023$.

Después de la caracterización y el ajuste de parámetros en el Crudo 1, se efectuó un cálculo flash a condiciones atmosféricas; las composiciones de la fase líquida y gas del cálculo flash se compararon con los valores obtenidos de la caracterización. Los resultados se muestran en la **Figura 4.8**, donde se puede observar que la composición del líquido y del gas del cálculo flash presenta valores muy similares a los de la caracterización.

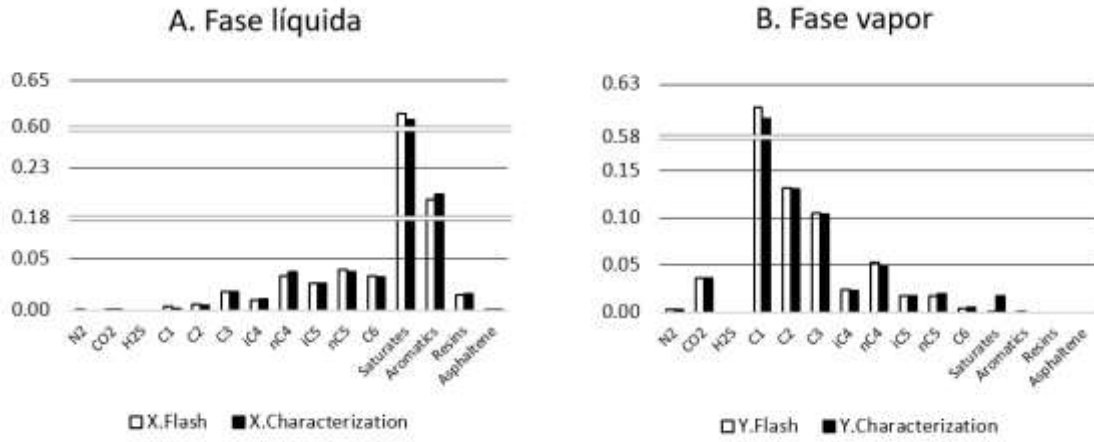


Figura 4.8. Fracción mol del líquido y del gas para el flash a condiciones atmosféricas (Crudo 1).

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1. Información experimental

Se estudiaron nueve crudos, los análisis composicionales experimentales se habían reportado por:

- Punnapala et al. (2013) para el Crudo 1 y 2; se muestran en las **Tablas 4 y 9**, respectivamente.
- Panuganti et al. (2012) para el Crudo 3 y se presenta en la **Tabla 10**.
- Jamaluddin et al. (2002) para el Crudo 4 y se puede observar en la **Tabla 11**.
- El Crudo 5 es una muestra de un yacimiento de PEMEX, el cual se incluye en la **Tabla 12**.
- Ghasemi et al. (2022) para los Crudos 6 a 9 y se encuentran en la **Tabla 13**.

Tabla 9. Composición del fluido del yacimiento de la muestra de fondo del pozo y análisis SARA para el Crudo 2 (tomado de Punnapala y Vargas 2013).

Componente	MW	GAS		STO		Fluido de yacimiento
	(g/mol)	% mol	% wt	% mol	% wt	% mol
N ₂	28.04	0.250	0.232	0.000	0.000	0.150
CO ₂	44.01	2.910	4.235	0.020	0.005	1.720
H ₂ S	34.08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C1	16.04	55.214	29.287	0.100	0.009	32.503
C2	30.07	13.379	13.303	0.240	0.040	7.968
C3	44.1	12.359	18.023	1.050	0.254	7.698
iC4	58.12	2.820	5.419	0.660	0.211	1.930
nC4	58.12	6.259	12.030	2.380	0.760	4.659
iC5	72.15	2.080	4.962	2.070	0.820	2.080
nC5	72.15	2.370	5.654	3.290	1.304	2.749
nC6	86.18	0.570	1.624	3.720	1.761	1.870
C ₇₊		1.790	5.230	86.471	94.836	36.673
MWC ₇₊ (g/mol)		88.359		199.628		196.473
MW (g/mol)		30.240		182.020		92.780
Densidad (g/cm ³)				0.817		
ANÁLISIS SARA						
Saturados (% wt)				73.45		
Aromáticos (% wt)				19.33		
Resinas (% wt)				7.05		
Asfaltenos (% wt)				0.17		
Temperatura del yacimiento 244.8 °F, Presión del yacimiento 2854.7 psia y GOR 582 SCF/STB.						

Tabla 10. Composición del fluido del yacimiento de la muestra de fondo del pozo y análisis SARA para el Crudo 3 (tomado de Panuganti et al. 2012).

Componente	MW (g/mol)	GAS		STO		Fluido de yacimiento
		wt. %	mol %	wt. %	mol %	% mol
N ₂	28.04	0.270	0.280	0.000	0.000	0.163
CO ₂	44.01	5.058	3.340	0.000	0.000	1.944
H ₂ S	34.08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C1	16.04	31.858	57.716	0.000	0.000	33.600
C2	30.07	13.431	12.981	0.044	0.279	7.557
C3	44.1	17.571	11.581	0.296	1.294	6.742
iC4	58.12	5.280	2.640	0.251	0.835	1.884
nC4	58.12	11.740	5.871	0.923	3.066	4.695
iC5	72.15	4.593	1.850	0.999	2.673	2.195
nC5	72.15	5.139	2.070	1.589	4.250	2.984
C6	84.00	3.497	1.210	3.593	8.254	4.162
C ₇₊		1.563	0.460	92.271	79.348	33.518
MWC ₇₊ (g/mol)		98.761		224.502		223.49
MW (g/mol)		29.064		193.00		97.75
Densidad (g/cm ³)				0.823		
ANÁLISIS SARA						
Saturados (% wt)				66.26		
Aromáticos (% wt)				25.59		
Resinas (% wt)				5.35		
Asfaltenos (% wt)				2.80		

Temperatura del yacimiento 254 °F, Presión del yacimiento 4000 psia y GOR 787 SCF/STB.

Tabla 11. Composición del fluido del yacimiento y análisis SARA para el Crudo 4 (tomado de Jamaluddin et al. 2002).

Componente	MW	STO	GAS	Fluido de yacimiento
	(g/mol)	% mol	% mol	% mol
N ₂	28.04	0.000	0.770	0.490
CO ₂	44.01	0.000	17.670	11.370
H ₂ S	34.08	0.000	5.000	3.220
C1	16.04	0.000	42.490	27.360
C2	30.07	0.140	14.540	9.410
C3	44.1	0.660	10.050	6.700
iC4	58.12	0.230	1.130	0.810
nC4	58.12	1.480	4.110	3.170
iC5	72.15	1.170	1.260	1.220
nC5	72.15	2.710	1.570	1.980
C6	84	5.320	0.920	2.490
C7	96	7.380	0.370	2.870
C8	107	8.620	0.100	3.140
C9	121	7.670	0.020	2.740
C10	134	6.490	0.010	2.320
C11	147	5.310	0.010	1.900
C ₁₂₊		52.820	0.010	18.820
MWC ₁₂₊ (g/mol)		337.980	167.110	337.940
MW (g/mol)		229.210	31.690	102.040
Densidad C ₁₂₊ (g/cm ³)		0.91		0.91
ANÁLISIS SARA				
Saturados (% wt)			57.4	
Aromáticos (% wt)			30.8	
Resinas (% wt)			10.4	
Asfaltenos (% wt)			1.4	

Temperatura del yacimiento 296 °F, Presión del yacimiento 3256 psia y GOR 900 SCF/STB.

Tabla 12. Composición del fluido del yacimiento de la muestra de fondo del pozo y análisis SARA para el Crudo 5.

Componente	MW (g/mol)	GAS		STO		Fluido de yacimiento
		% wt	% mol	% wt	% mol	% mol
CO ₂	44.01	3.278	2.027	0.008	0.042	1.295
H ₂ S	34.08	0.260	0.207	0.002	0.015	0.136
N ₂	28.04	1.218	1.184	0.000	0.001	0.747
C1	16.04	33.834	57.387	0.018	0.275	36.319
C2	30.07	20.478	18.531	0.084	0.693	11.951
C3	44.1	18.061	11.145	0.258	1.449	7.568
iC4	58.12	3.020	1.414	0.094	0.401	1.040
nC4	58.12	8.707	4.076	0.438	1.868	3.261
iC5	72.15	3.525	1.330	0.407	1.397	1.355
nC5	72.15	4.594	1.732	0.777	2.668	2.077
C6	84.00	3.022	0.967	1.732	5.048	2.473
C ₇₊		0.004	0.000	96.182	86.143	31.778
MWC ₇₊ (g/mol)						276.57
MW (g/mol)		27.2111		247.7055		108.5497
Densidad (g/cm ³)				0.7854		
ANÁLISIS SARA						
Saturados (% wt)					46.8994	
Aromáticos (% wt)					33.0766	
Resinas (% wt)					17.3035	
Asfaltenos (% wt)					2.7205	

Temperatura del yacimiento 311 °F, Presión del yacimiento 580.61 kg/cm² y Relación gas/aceite 0.631 mol/mol.

Tabla 13. Composición del aceite y análisis SARA para los Crudos 6 a 9 (tomado de Ghasemi et al. 2022).

Componente	6	7	8	9	6	7	8	9
	STO (% mol)				GAS (% mol)			
N ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.45	0.36	0.42
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	3.01	4.87	3.79	7.63
H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.70	0.60	1.28
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	69.28	62.95	68.28	52.11
C2	0.11	0.80	0.11	0.62	14.54	12.03	15.39	15.37
C3	0.08	4.85	0.37	2.35	8.01	6.89	7.73	10.61
iC4	0.23	2.48	0.45	1.19	1.01	1.27	0.77	1.77
nC4	1.56	8.51	2.47	2.74	2.23	3.29	1.82	5.01
iC5	2.52	4.55	1.90	0.33	0.54	1.15	0.39	1.54
nC5	2.75	5.06	2.17	0.07	0.46	1.34	0.35	1.73
C6	9.22	2.92	9.54	7.89	0.29	1.47	0.24	1.57
C7	3.99	0.60	5.03	7.26	0.15	1.02	0.18	0.72
C8	6.59	8.54	6.46	5.44	0.14	0.55	0.09	0.23
C9	7.75	6.62	8.37	6.98	0.02	0.02	0.02	0.01
C10	5.92	5.97	4.98	5.19	0.00	0.00	0.00	0.00
C11	5.44	4.52	5.83	4.56	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁₂₊	53.84	44.59	52.32	55.37	0.00	0.00	0.00	0.00

Propiedades del crudo y condiciones del yacimiento					ANÁLISIS SARA				
	6	7	8	9		6	7	8	9
MWC ₁₂₊ (g/mol)	533	300	825	397	Saturados (% wt)	43.5	52.49	38.9	29.3
Densidad C ₁₂₊ (g/cm ³)	1.0057	0.9025	1.0005	0.9713	Aromáticos (% wt)	33	41.04	39.7	51.2
Temperatura del yacimiento [K]	372	394	372	397	Resinas (% wt)	13	5.48	11	9.9
Presión del yacimiento [MPa]	34.74	38.75	33.65	34.47	Asfaltenos (% wt)	10.5	0.99	10.4	9.6
GOR [m ³ /m ³]	51.29	234.55	60.02	72.63	MW (g/mol)	336	184	326	265

Adicionalmente a la información experimental del análisis composicional, se cuenta con los datos experimentales siguientes:

- Para las Crudos 1 a 9 se tienen datos de presión de burbuja a varias temperaturas, sin inyección de gas natural.
- Para las Crudos 3 a 9 se tienen datos de presión de inicio de precipitación (AOP) a varias temperaturas sin inyección de gas natural.
- Para el Crudo 1 y 2 se tiene información experimental de la curva AOP y de la curva de presión de burbuja con inyección de gas natural.
- Para los Crudos 6 a 9 se tiene datos experimentales de la cantidad de asfalteno precipitado.

5.2. Resultados de la caracterización y del ajuste de parámetros

En un inicio, para ajustar la curva AOP se tomaban como parámetros de ajuste: las masas molares de resinas, asfaltenos, la aromaticidad del asfalteno y el parámetro de interacción resinas-asfaltenos; pero se observó que el ajuste en la curva AOP se podía realizar únicamente considerando la aromaticidad y el parámetro de interacción resinas-asfalteno. Para disminuir el número de parámetros utilizados para representar adecuadamente la curva AOP se consideraron únicamente como parámetros de ajuste la aromaticidad de los asfaltenos (γ) y el parámetro de interacción resinas-asfalteno (k_{ra}), mientras que la masa molecular de los pseudo-componentes resinas y asfaltenos se emplearon valores constantes.

En este trabajo la masa molecular de los pseudo-componentes resinas y asfalteno se fijaron en 500 y 1400 g/mol, respectivamente. La masa molecular para los saturados se ajusta a la densidad del aceite residual y la masa molecular para los aromáticos se calculó a partir del valor de la masa molecular del aceite residual.

Se aplicó la metodología de caracterización y el ajuste de parámetros para los Crudos 1 a 9. En la **Tabla 14** se presenta la composición (en fracción mol) de cada uno de los crudos después del proceso de caracterización, mientras que en la **Tabla 15** se muestra la masa molar y los parámetros PC-SAFT para los pseudo-componentes de cada uno de los nueve crudos estudiados después de realizar la metodología de caracterización y el ajuste de parámetros.

Los parámetros de ajuste se reportan en la **Tabla 16** para cada uno de los crudos estudiados, observándose que:

- El parámetro $A_{saturados}$ (que se utiliza para calcular las interacciones binarias entre el pseudo-componente saturados y los hidrocarburos ligeros) tiene valores entre -1.2 a 2.
- La aromaticidad del asfalteno (que se utiliza para calcular los tres parámetros de la ecuación PC-SAFT y determina la tendencia del pseudo-componente a comportarse como un componente polinuclear aromático, $\gamma=1$, o como un componente derivado de benceno, $\gamma=0$) tiene valores en el rango de 0.315 a 0.9.
- El parámetro de interacción binario resinas-asfalteno (k_{ra} , que representa la interacción binaria entre los pseudo-componentes resinas y asfaltenos) tiene valores entre 0 y 0.05.
- Para los Crudos 1 y 2, los parámetros de interacción binarios k_{c1} y k_{sat} , ajustados a los datos AOP con inyección de gas natural, tienen el mismo valor para ambos crudos de 0.083 y -0.023, respectivamente.
- Para los Crudos 6 a 9, el parámetro de interacción k_{C1} -asfaltenos (ajustado a las cantidades de precipitación de asfaltenos experimental), tiene valores en el rango de 0 a 0.07.

Tabla 14. Composición de los crudos en fracción mol.

Componente	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5	Crudo 6	Crudo 7	Crudo 8	Crudo 9
N ₂	0.00169	0.00147	0.00162	0.00496	0.00747	0.00138	0.00306	0.00168	0.00197
CO ₂	0.02112	0.01718	0.01939	0.11373	0.01295	0.01301	0.03315	0.01770	0.03585
H ₂ S	0.00000	0.00000	0.00000	0.03218	0.00136	0.00000	0.01838	0.00280	0.00601
C1	0.34942	0.32477	0.33514	0.27347	0.36319	0.29937	0.42854	0.31884	0.24484
C2	0.07767	0.07958	0.07655	0.09408	0.11951	0.06345	0.08445	0.07245	0.07550
C3	0.06803	0.07693	0.07266	0.06703	0.07568	0.03507	0.06239	0.03807	0.06231
iC4	0.01809	0.01929	0.01882	0.00809	0.01040	0.00567	0.01656	0.00599	0.01463
nC4	0.04452	0.04659	0.04694	0.03172	0.03261	0.01850	0.04956	0.02166	0.03807
iC5	0.02102	0.02076	0.02195	0.01228	0.01355	0.01664	0.02235	0.01195	0.00899
nC5	0.02686	0.02749	0.02984	0.01976	0.02077	0.01760	0.02527	0.01320	0.00850
nC6 o C6*	0.01678	0.01869	0.04165	0.02487	0.02495	0.05361	0.01933	0.05197	0.04921
Pseudo-saturados	0.26333	0.27914	0.19831	0.20829	0.16294	0.23963	0.11070	0.18123	0.14076
Aromáticos	0.08478	0.07742	0.12683	0.09175	0.12122	0.17218	0.11939	0.21130	0.27590
Resinas	0.00657	0.01059	0.00866	0.01698	0.03162	0.04958	0.00645	0.03825	0.02783
Asfaltenos	0.00012	0.00009	0.00162	0.00082	0.00178	0.01430	0.00042	0.01292	0.00964

*nC6 para Crudo 1 y 2, C6 para Crudos 3 to 9.

Tabla 15. Masa molar y parámetros PC-SAFT de los pseudo-componentes.

		<i>MW</i> [g/mol]	<i>m</i>	σ [Å]	ϵ/k [K]
Crudo 1	Pseudo saturados	218.68	6.4645	3.9287	252.9906
	Aromáticos	188.44	4.9532	3.9353	284.7516
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	19.8950	4.4399	450.1568
Crudo 2	Pseudo saturados	190.89	5.7502	3.9149	251.3915
	Aromáticos	187.45	4.9312	3.9342	284.7473
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	23.9203	4.3301	396.7825
Crudo 3	Pseudo saturados	242.29	7.0712	3.9382	254.0663
	Aromáticos	163.31	4.3928	3.9041	284.6420
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	25.4499	4.2884	376.5003
Crudo 4	Pseudo saturados	213.73	6.3373	3.9265	252.7356
	Aromáticos	274.08	6.8630	3.9985	285.1250
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	17.4797	4.5058	482.1813
Crudo 5	Pseudo saturados	241.60	7.0536	3.9380	254.0381
	Aromáticos	249.34	6.3112	3.9847	285.0171
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	26.8991	4.2488	357.2856
Crudo 6	Pseudo saturados	317.97	9.0161	3.9600	256.4542
	Aromáticos	365.51	8.9018	4.0333	285.5236
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	24.0813	4.3257	394.6475
Crudo 7	Pseudo saturados	251.15	7.2989	3.9414	254.4188
	Aromáticos	202.22	5.2606	3.9491	284.8117
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	20.5390	4.4224	441.6169
Crudo 8	Pseudo saturados	337.95	9.5298	3.9643	256.9089
	Aromáticos	326.68	8.0359	4.0209	285.3543
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	24.2987	4.3198	391.7653
Crudo 9	Pseudo saturados	261.75	7.5714	3.9449	254.8100
	Aromáticos	260.88	6.5686	3.9915	285.0674
	Resinas	500.00	6.7796	4.4289	487.0615
	Asfaltenos	1400.00	20.8610	4.4136	437.3469
Crudo 3 a 9	C6	84.00	3.0032	3.7937	235.9290

Tabla 16. Parámetros de ajuste para los nueve crudos estudiados.

	$A_{saturados}$	γ	k_{ra}	$k_{C1-asfaltenos}$	$kc1$	$ksat$
Crudo 1	-0.2	0.7500	0.000	0.083	0.083	-0.023
Crudo 2	0.4	0.5000	0.000	0.083	0.083	-0.023
Crudo 3	-0.5	0.4050	0.000	0.000	0.000	0.000
Crudo 4	1.1	0.9000	0.030	0.000	0.000	0.000
Crudo 5	-1.2	0.3150	0.000	0.000	0.000	0.000
Crudo 6	0.8	0.4900	0.038	0.070	0.000	0.000
Crudo 7	1.2	0.7100	0.000	0.000	0.000	0.000
Crudo 8	0.8	0.4765	0.050	0.050	0.000	0.000
Crudo 9	2.0	0.6900	0.050	0.050	0.000	0.000

5.3. Diagramas de fases y composición de la fase rica en asfaltenos

Se construyeron los diagramas de fases calculados con PC-SAFT y posteriormente se compararon con los datos experimentales para los nueve crudos estudiados en este trabajo. A continuación se presentan los diagramas de fases de cada uno de los nueve crudos sin inyección de gas natural y para los Crudos 1 y 2 los diagramas de fases con varias cantidades de inyección de gas natural. También se presenta la composición de la fase rica en asfaltenos a la temperatura de yacimiento y a la presión de inicio de precipitación, para cada uno de los crudos con y sin inyección de gas natural.

5.3.1. Sin inyección de gas natural

En las **Figuras 5.1 a 5.9** se muestran los diagramas de fases sin inyección de gas natural para los Crudos 1 a 9, respectivamente. La presión de inicio de precipitación superior calculada se muestra con una línea continua negra, la presión de inicio de precipitación inferior estimada se presenta con una línea negra discontinua y la presión de burbuja se presenta con una línea continua gris. Los datos experimentales de presión de burbuja se representan con círculos grises (o) y los de presión de inicio de precipitación con círculos negros (o), para los Crudos 1 y 2 no se tiene información experimental de presión de inicio de precipitación sin inyección de gas. En estas figuras se pueden observar las fases que se tienen en

cada región del diagrama, L representa a la fase líquida de aceite, W a la fase líquida rica en asfaltenos y V a la fase vapor.

En las Figuras 5.1 y 5.2 para los Crudos 1 y 2, se puede observar tres regiones en el diagrama de fases a temperaturas baja, intermedia y alta. En las regiones a baja y a alta temperatura se observa zonas donde existe precipitación de asfaltenos, mientras que en la zona a temperatura intermedia se observa que no hay precipitación de asfaltenos. También se puede notar que los puntos de tres fases delimitan a la región intermedia.

Las curvas de presión de inicio de precipitación superior e inferior se calcularon con el equilibrio líquido-líquido y con el equilibrio vapor-líquido-líquido, respectivamente. En las regiones a baja y alta temperatura, la presión de burbuja se obtuvo usando el equilibrio vapor-líquido-líquido y en la temperatura intermedia la presión de burbuja se estimó con un equilibrio vapor-líquido.

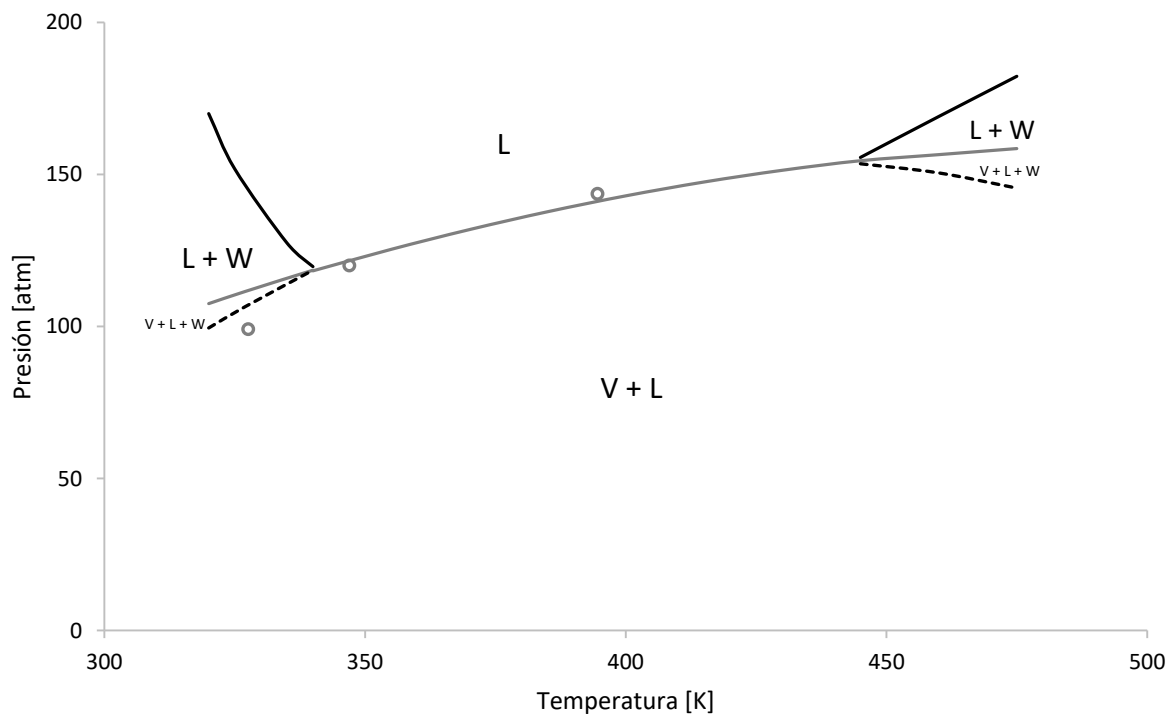


Figura 5.1. Diagrama de fase para el Crudo 1, sin inyección de gas.

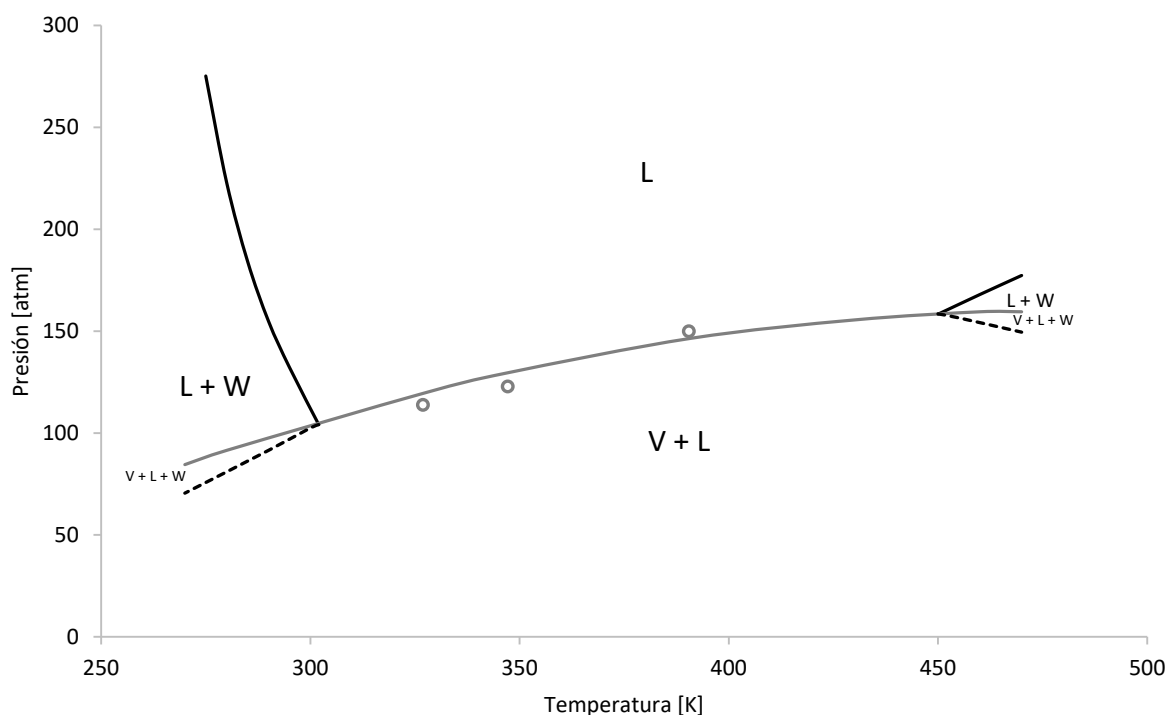


Figura 5.2. Diagrama de fases para el Crudo 2, sin inyección de gas.

En las **Figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.7 y 5.9** se pueden observar los diagramas de fases para los Crudos 3, 4, 5, 7 y 9, respectivamente. En el rango de temperatura mostrado en estos diagramas se tiene una zona de precipitación de asfaltenos. La presión de inicio de la precipitación superior fue calculada usando el equilibrio líquido- líquido, mientras que la presión de inicio de la precipitación final y la presión de burbuja fueron calculadas usando el equilibrio vapor-líquido-líquido. En estas figuras se puede observar que los cálculos representan adecuadamente a los valores experimentales reportados.

En la Figura 5.9 se puede notar que el diagrama de fases para el Crudo 9, no se observa la curva de presión de inicio de precipitación inferior, ya que no se encontró con las rutinas empleadas. Al realizar cálculos *flash* VLL a cualquier presión inferior a la presión de burbuja siempre existió la presencia de las tres fases en equilibrio.

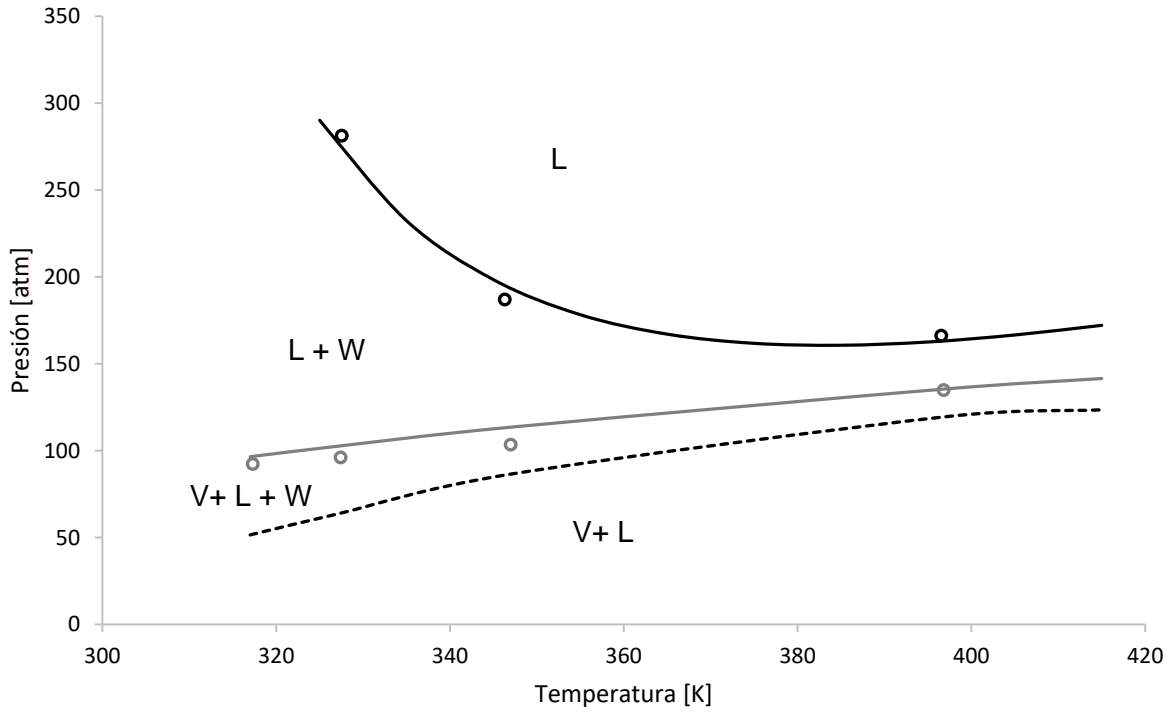


Figura 5.3. Diagrama de fases para el Crudo 3, sin inyección de gas.

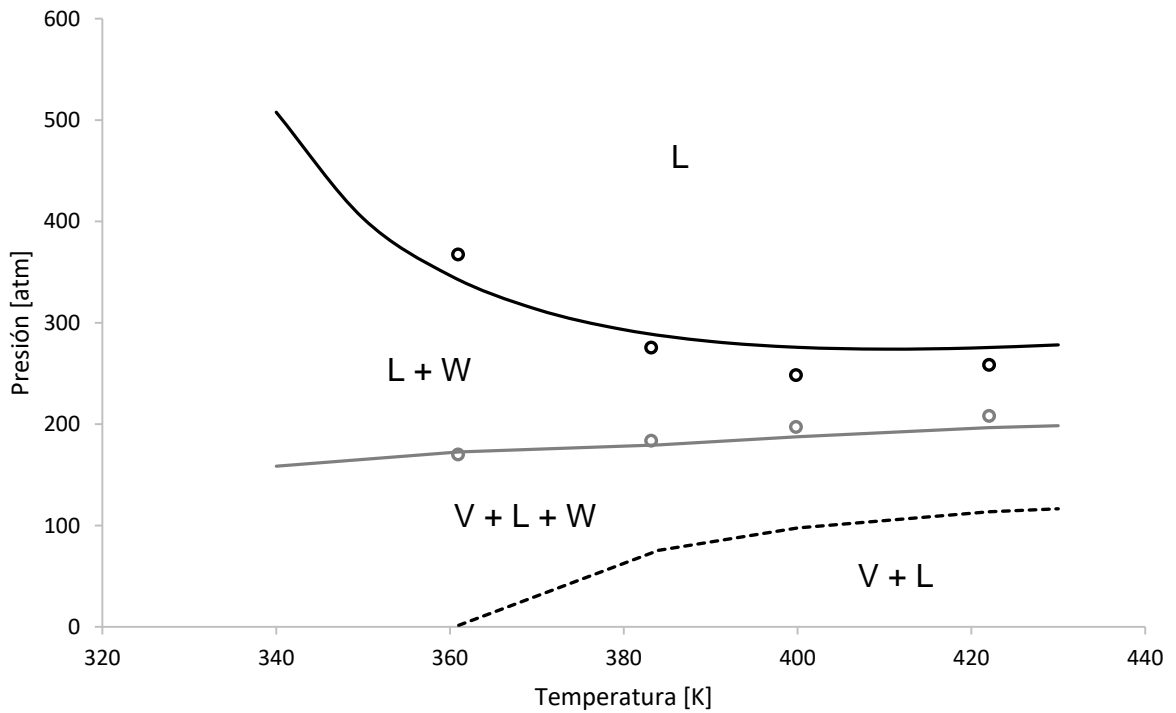


Figura 5.4. Diagrama de fases para el Crudo 4, sin inyección de gas.

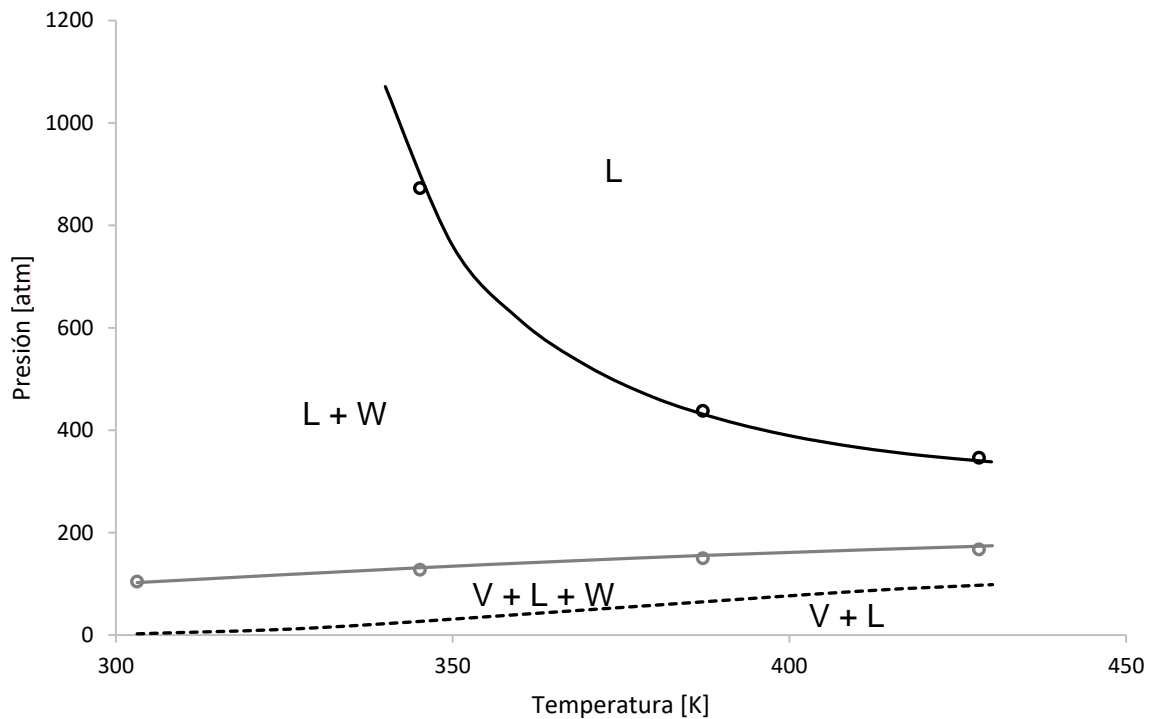


Figura 5.5. Diagrama de fases para el Crudo 5, sin inyección de gas.

En las **Figuras 5.6 y 5.8** para los Crudos 6 y 8, se pueden observar dos regiones en el diagrama de fases, una a baja y otra a alta temperatura. En las regiones a baja temperatura se observa una zona donde existe precipitación de asfaltenos, mientras que en la zona a temperatura alta se observa que no existe la precipitación de asfaltenos. También se puede notar un punto de tres fases, en cada diagrama, que separa a las regiones. Las curvas de presión de inicio de precipitación superior e inferior se calcularon con el equilibrio líquido-líquido y con el equilibrio vapor-líquido-líquido, respectivamente. La presión de burbuja se obtuvo usando el equilibrio vapor-líquido-líquido en la región a baja temperatura y en la región a temperatura alta se estimó con un equilibrio vapor-líquido.

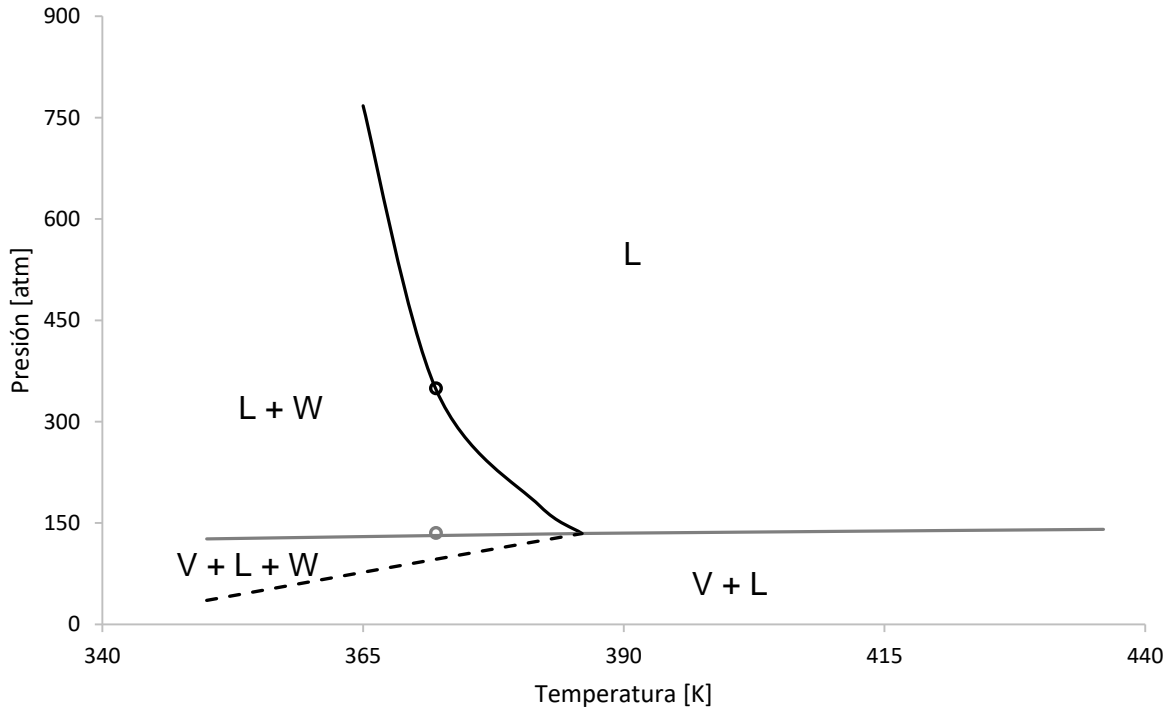


Figura 5.6. Diagrama de fases para el Crudo 6, sin inyección de gas.

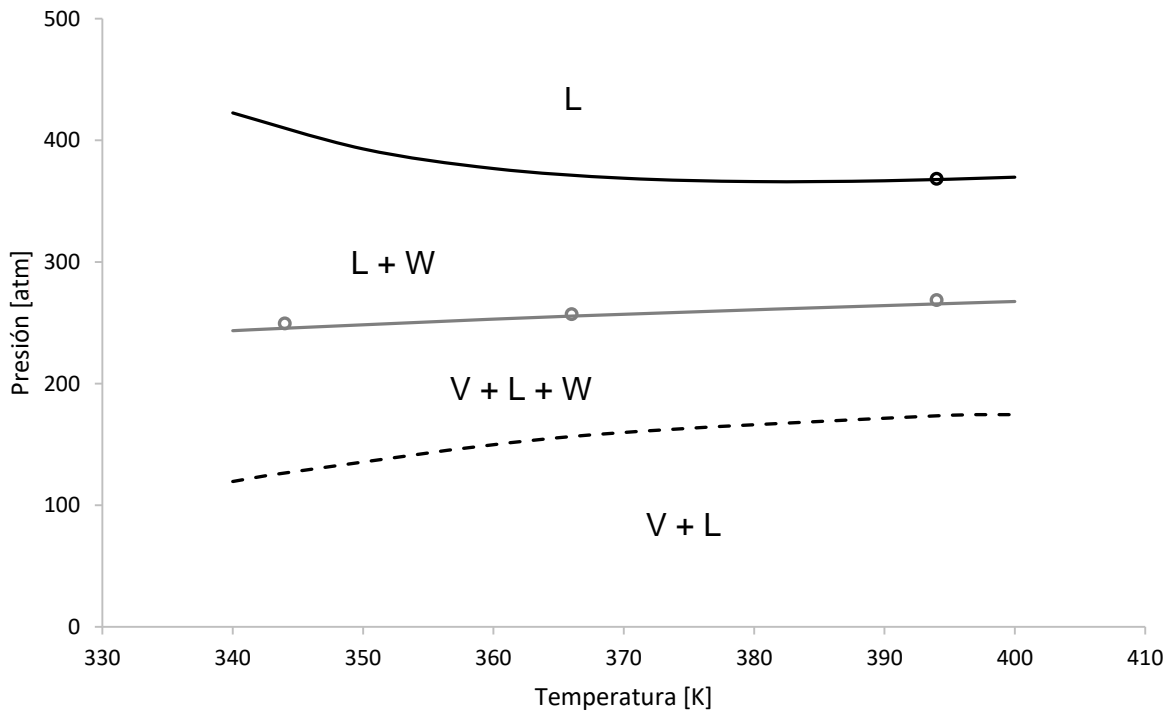


Figura 5.7. Diagrama de fases para el Crudo 7, sin inyección de gas.

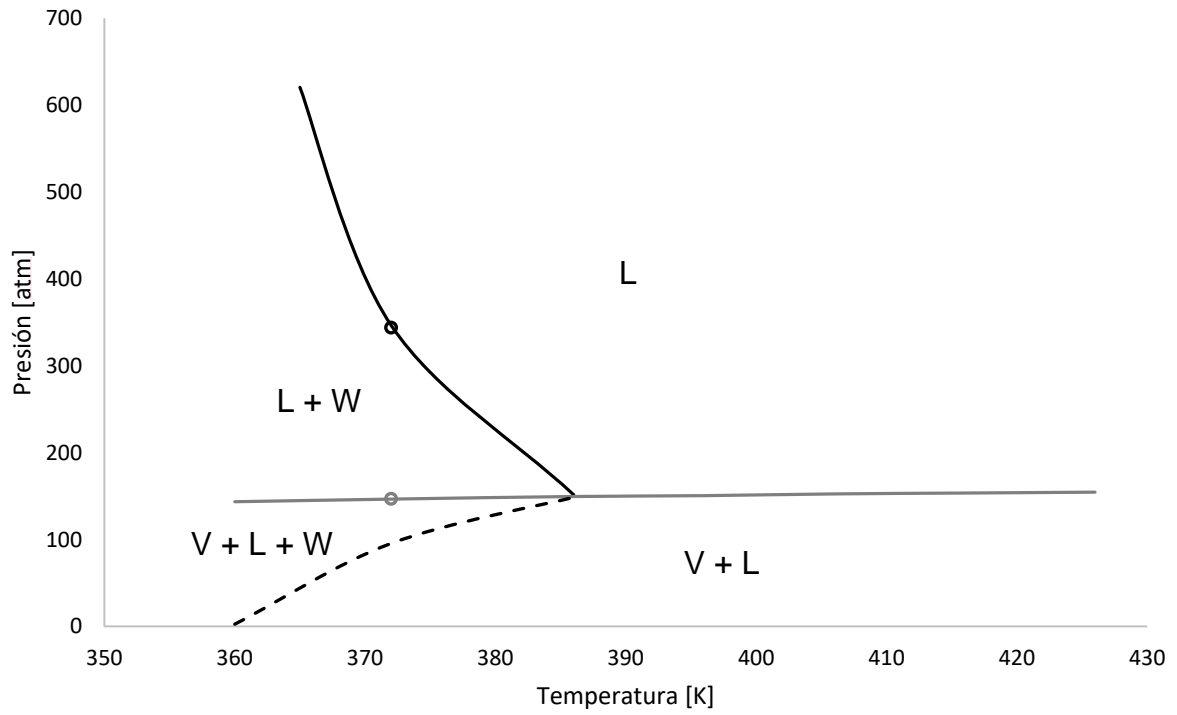


Figura 5.8. Diagrama de fases para el Crudo 8, sin inyección de gas.

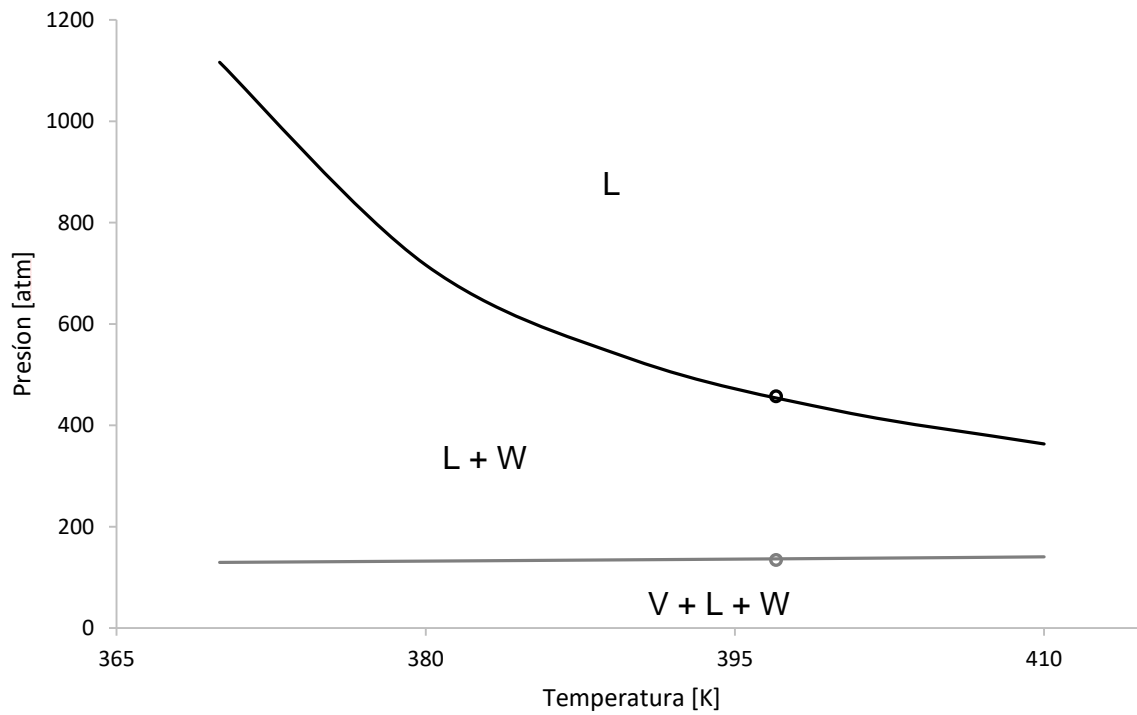


Figura 5.9. Diagrama de fases para el Crudo 9, sin inyección de gas.

En la **Tabla 17** se presenta la composición de la fase rica en asfaltenos a la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento, para los Crudos 3 a 9 (para los Crudos 1 y 2 no hay precipitación de asfaltenos a temperatura de yacimiento, como se puede observar en las Figuras 5.1 y 5.2).

En la Tabla 17 se puede observar que la fase precipitada (W) tiene un contenido bajo en nitrógeno y en iC4 para todos los crudos, y es limitada en asfaltenos para el Crudo 5. Los componentes con mayor fracción mol en la fase rica en asfaltenos a temperatura de yacimiento y presión de inicio de precipitación, son:

- Para los Crudos 3 y 7: C1, C2, asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas
- Para los Crudos 6, 8 y 9: C1, C2, C6, asfaltenos, saturados y aromáticos
- Para el Crudo 4: C1, C2, CO₂, H₂S, asfaltenos y saturados
- Para el Crudo 5: C1, C2, C3, saturados, aromáticos y resinas

En la **Figura 5.10** se comparan la composición de la fase líquida rica en hidrocarburos (x_i) con la composición de la fase rica en asfaltenos (w_i), a la presión de inicio de precipitación de la asfaltenos y a temperatura de yacimiento para los Crudo 3 a 9. Se puede observar (para los Crudos 3 a 9) que la fracción mol de asfaltenos y CO₂ es mayor en la fase W en comparación con la fracción mol de estos componentes en la fase L, mientras que la fracción mol de C1 al pseudo-componente saturados es mayor en la fase L en comparación con la fracción mol de estos componentes en la fase W.

La relación de la composición w_i con respecto a x_i (w_i/x_i) representa la relación de equilibrio de fases del componente i (K_i^{WL}); los valores de las relaciones de equilibrio se muestran en la **Tabla 18** para cada uno de los componentes a la presión de inicio de la precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento. Si el valor de la relación de equilibrio de fases (K_i^{WL}) es grande, significa que el componente se encuentra principalmente en la fase W (líquido rico en asfaltenos); si el valor de K_i^{WL} es pequeño, el componente se encuentra mayoritariamente en la fase L (líquido rico en hidrocarburos).

Tabla 17. Composición de la fase rica en asfaltenos (W), a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento.

	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5	Crudo 6	Crudo 7	Crudo 8	Crudo 9
Ty [K]	396.48	419.82	428.15	372	394	372	397
AOP [atm]	162.43	275.41	341.97	348.02	367.71	346.70	454.23
Componente	Fracción mol de los componentes en la fase rica en asfaltenos						
N₂	9.3780E-04	2.0146E-03	4.7864E-03	1.0050E-03	1.3694E-03	1.2614E-03	1.2728E-03
CO₂	2.2831E-02	1.3501E-01	1.4378E-02	1.6291E-02	3.9790E-02	2.1619E-02	4.3167E-02
H₂S	0.0000E+00	5.6081E-02	1.8817E-03	0.0000E+00	3.1409E-02	4.2255E-03	8.9447E-03
C1	2.4167E-01	1.7133E-01	2.6638E-01	2.1351E-01	2.8819E-01	2.5128E-01	1.7436E-01
C2	6.6700E-02	8.0103E-02	1.0109E-01	7.0301E-02	7.6005E-02	7.9056E-02	7.9110E-02
C3	6.3024E-02	5.4544E-02	6.4129E-02	3.8082E-02	5.4500E-02	4.0852E-02	6.3197E-02
iC4	1.5002E-02	5.4655E-03	8.2963E-03	5.6148E-03	1.2354E-02	5.9282E-03	1.3135E-02
nC4	4.0789E-02	2.4684E-02	2.7816E-02	1.9616E-02	4.2123E-02	2.2800E-02	3.7196E-02
iC5	1.7716E-02	7.9793E-03	1.0957E-02	1.6155E-02	1.6416E-02	1.1630E-02	7.8042E-03
nC5	2.5770E-02	1.4349E-02	1.7733E-02	1.8007E-02	2.0568E-02	1.3478E-02	7.8872E-03
C6	3.6727E-02	1.7833E-02	2.1823E-02	5.4303E-02	1.5819E-02	5.2705E-02	4.4939E-02
Pseudo-saturados	1.3069E-01	9.7835E-02	1.0367E-01	1.5691E-01	7.5130E-02	1.2410E-01	9.7556E-02
Aromáticos	1.5609E-01	5.3350E-02	1.2932E-01	1.2462E-01	1.1088E-01	1.6921E-01	2.0238E-01
Resinas	1.1615E-01	2.3243E-02	2.1288E-01	1.5490E-02	1.1215E-01	6.4679E-03	4.1572E-03
Asfaltenos	6.5903E-02	2.5618E-01	1.4866E-02	2.5010E-01	1.0330E-01	1.9539E-01	2.1490E-01

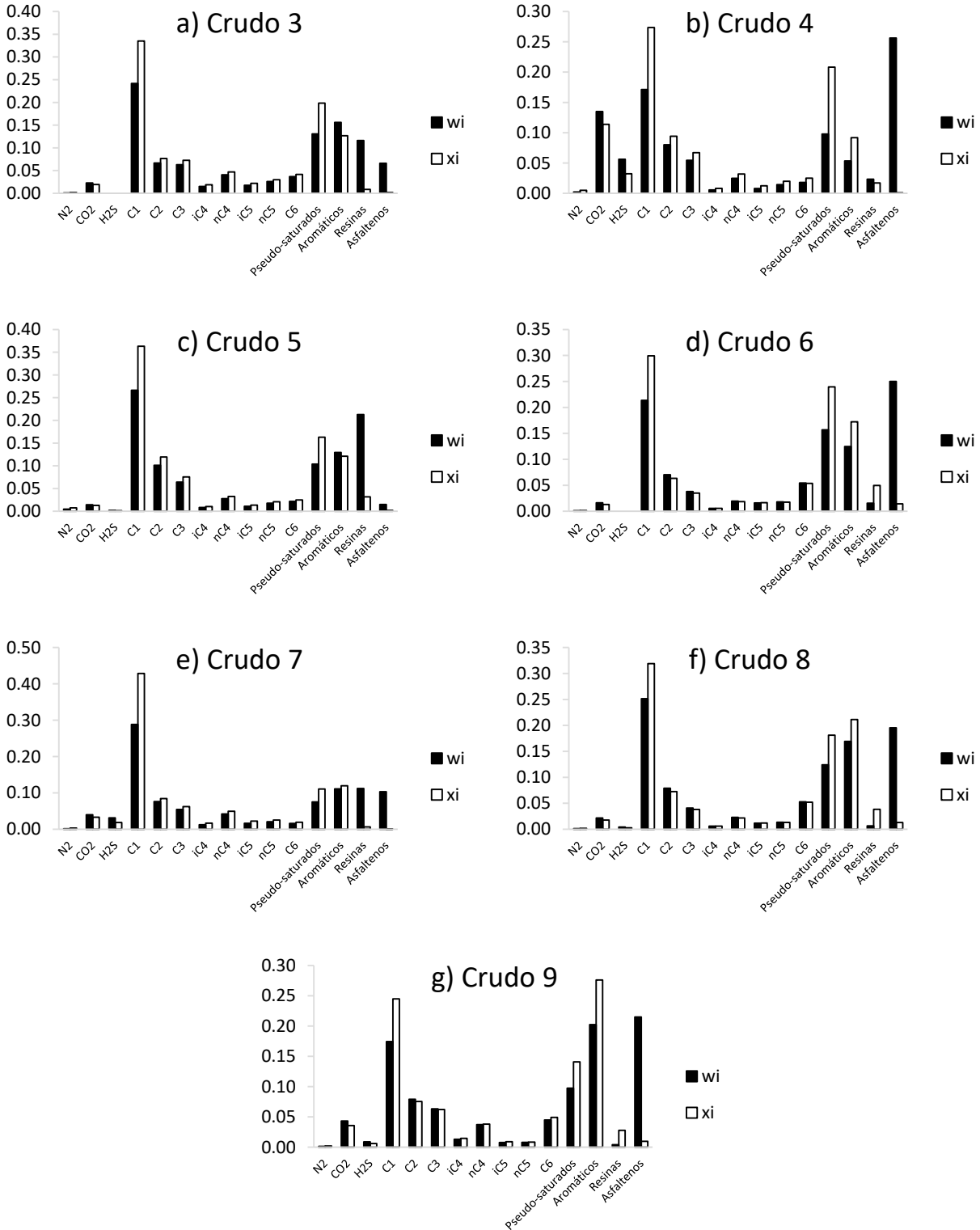


Figura 5.10. Composición del líquido rico en hidrocarburos (xi) en equilibrio con la fase rica en asfaltenos (wi), a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento para los Crudos 3 a 9.

Tabla 18. Relaciones de equilibrio líquido rico en asfaltenos – líquido (K_i^{WL}), a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento.

Componente	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5	Crudo 6	Crudo 7	Crudo 8	Crudo 9
N ₂	0.579	0.406	0.641	0.728	0.448	0.751	0.646
CO ₂	1.177	1.187	1.110	1.252	1.200	1.221	1.204
H ₂ S	-	1.743	1.384	-	1.709	1.509	1.488
C1	0.721	0.627	0.733	0.713	0.672	0.788	0.712
C2	0.871	0.851	0.846	1.108	0.900	1.091	1.048
C3	0.867	0.814	0.847	1.086	0.874	1.073	1.014
iC4	0.797	0.676	0.798	0.990	0.746	0.990	0.898
nC4	0.869	0.778	0.853	1.060	0.850	1.053	0.977
iC5	0.807	0.650	0.809	0.971	0.734	0.973	0.868
nC5	0.864	0.726	0.854	1.023	0.814	1.021	0.928
nC6 o C6*	0.882	0.717	0.875	1.013	0.818	1.014	0.913
Pseudo-saturados	0.659	0.470	0.636	0.655	0.679	0.685	0.693
Aromáticos	1.231	0.581	1.067	0.724	0.929	0.801	0.734
Resinas	13.412	1.369	6.732	0.312	17.388	0.169	0.149
Asfaltenos	40.681	312.415	8.352	17.490	245.952	15.123	22.293

En la Tabla 18 se observa que la K_i^{WL} de asfaltenos tiene los valores más grandes y se encuentran en el rango de 8.352 a 312.415; las K_i^{WL} para CO₂ y para H₂S tienen valores mayores a 1; los valores para H₂S se encuentran en el rango de 1.384 a 1.743 y para CO₂ en el rango de 1.11 a 1.252.

Las K_i^{WL} de equilibrio para N₂, C1, iC4, iC5 y saturados tienen valores menores a 1 ($K_{N_2}^{WL} = [0.406 \text{ a } 0.728]$, $K_{C1}^{WL} = [0.627 \text{ a } 0.788]$, $K_{iC4}^{WL} = [0.676 \text{ a } 0.99]$, $K_{iC5}^{WL} = [0.65 \text{ a } 0.973]$ y $K_{\text{saturados}}^{WL} = [0.47 \text{ a } 0.693]$).

Cuando la K_i^{WL} de resinas tiene un valor mayor a 1 las K_i^{WL} de equilibrio para C2, C3, nC4, nC5 y C6 tienen valores menores a 1. Cuando la K_i^{WL} de resinas tiene un valor menor a 1 las K_i^{WL} de equilibrio para C2, C3 tienen valores mayores a 1.

5.3.2. Con inyección de gas natural

Para el Crudo 1, en las Figuras 5.11 a 5.14 se muestran los diagramas de fases con inyección de gas natural igual a 5%, 10%, 15% y 30%, respectivamente. Para el Crudo 2, en las Figuras 5.15 a 5.17 se muestran los diagramas de fases con inyección de gas natural igual a 10%, 15% y 30%, respectivamente. La presión de inicio de precipitación superior calculada se muestra con una línea continua negra, la presión de inicio de precipitación inferior calculada se presenta con una línea negra discontinua y la presión de burbuja se presenta con una línea continua gris. Los datos experimentales de presión de burbuja se representan con círculos grises (○) y los de presión de inicio de precipitación se indican con círculos negros (●). En dichas figuras se pueden observar las fases que se tienen en cada región del diagrama, L representa a la fase líquida de aceite, W a la fase líquida rica en asfaltenos y V a la fase vapor.

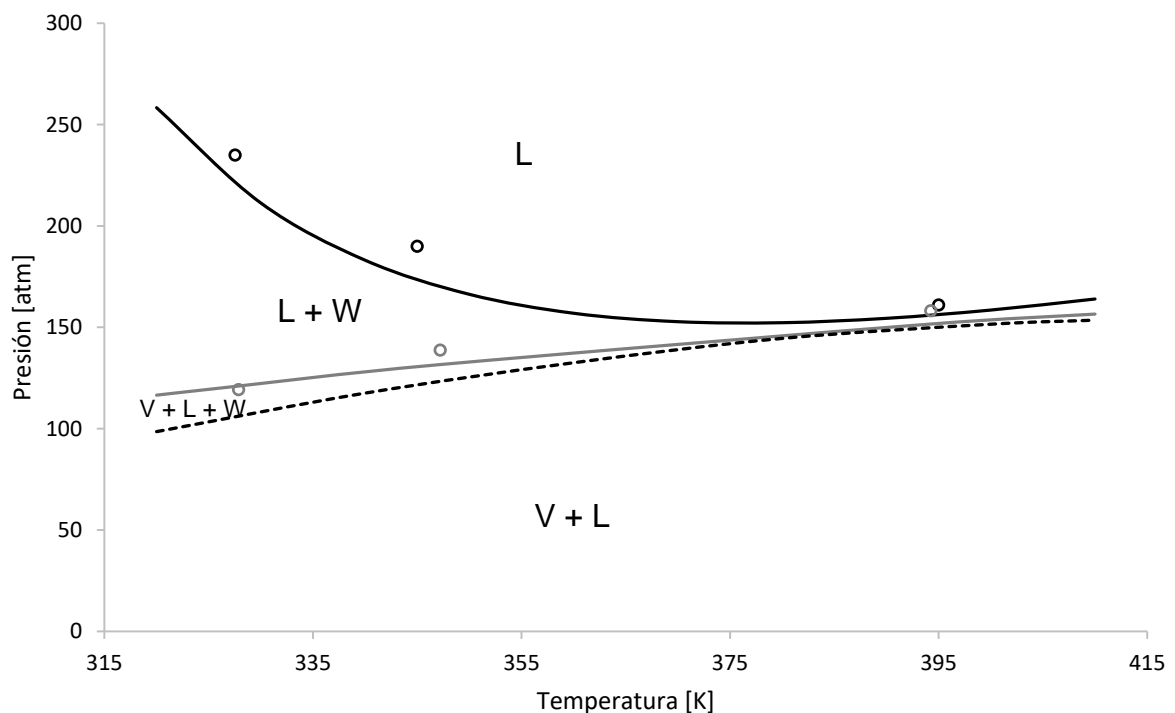


Figura 5.11. Diagrama de fases para el Crudo 1, con 5% de inyección de gas.

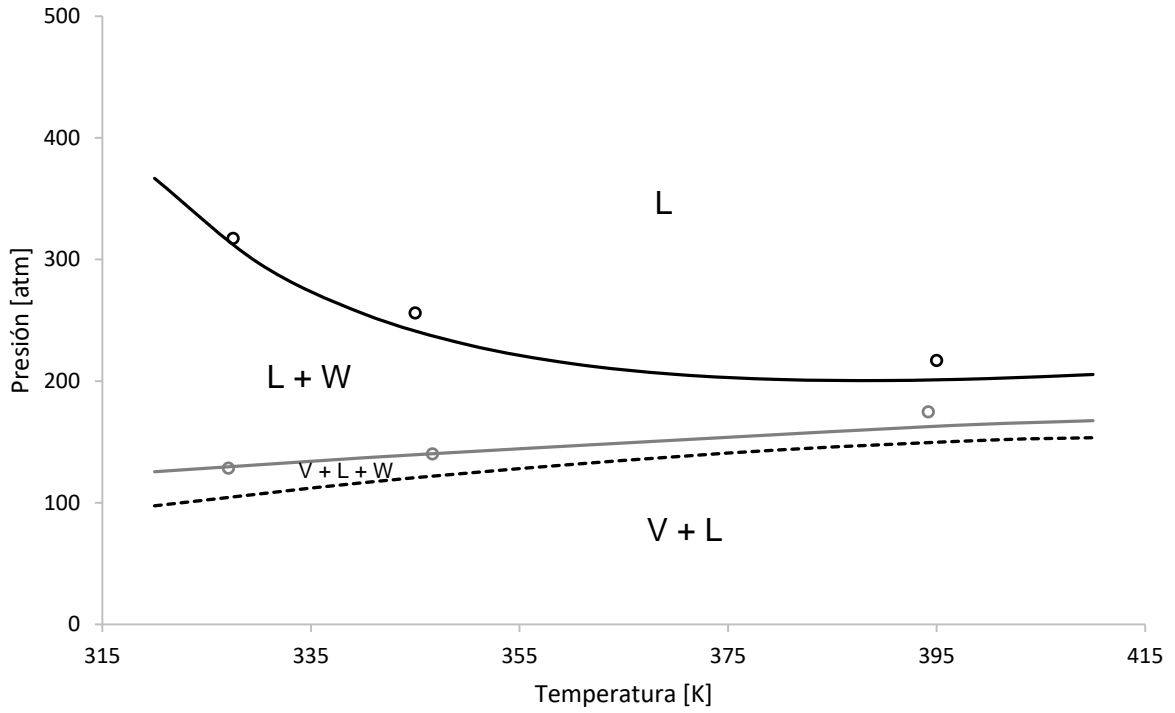


Figura 5.12. Diagrama de fases para el Crudo 1, con 10% de inyección de gas.

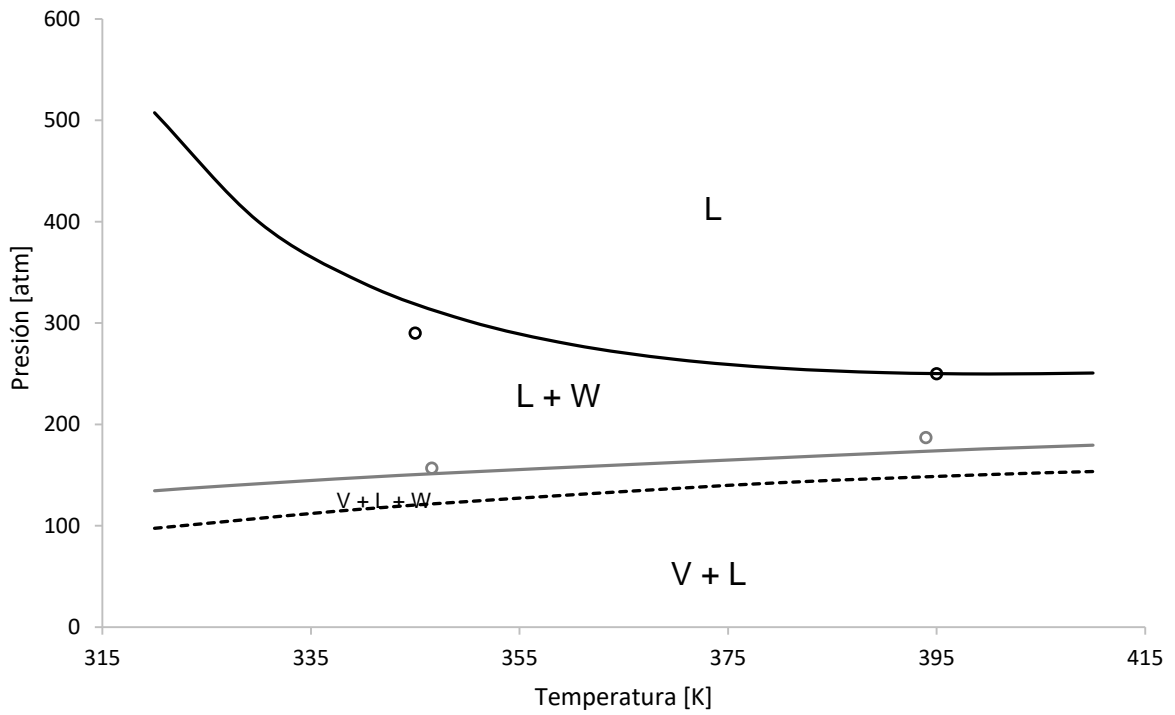


Figura 5.13. Diagrama de fases para el Crudo 1, con 15% de inyección de gas.

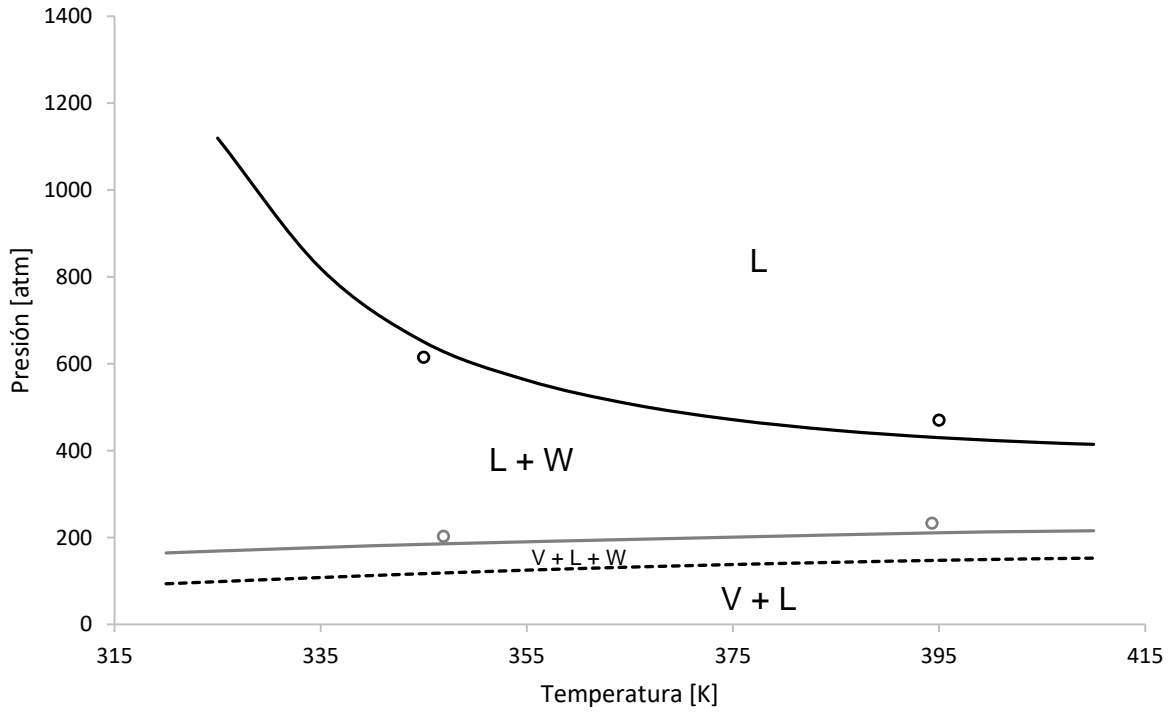


Figura 5.14. Diagrama de fases para el Crudo 1, con 30% de inyección de gas.

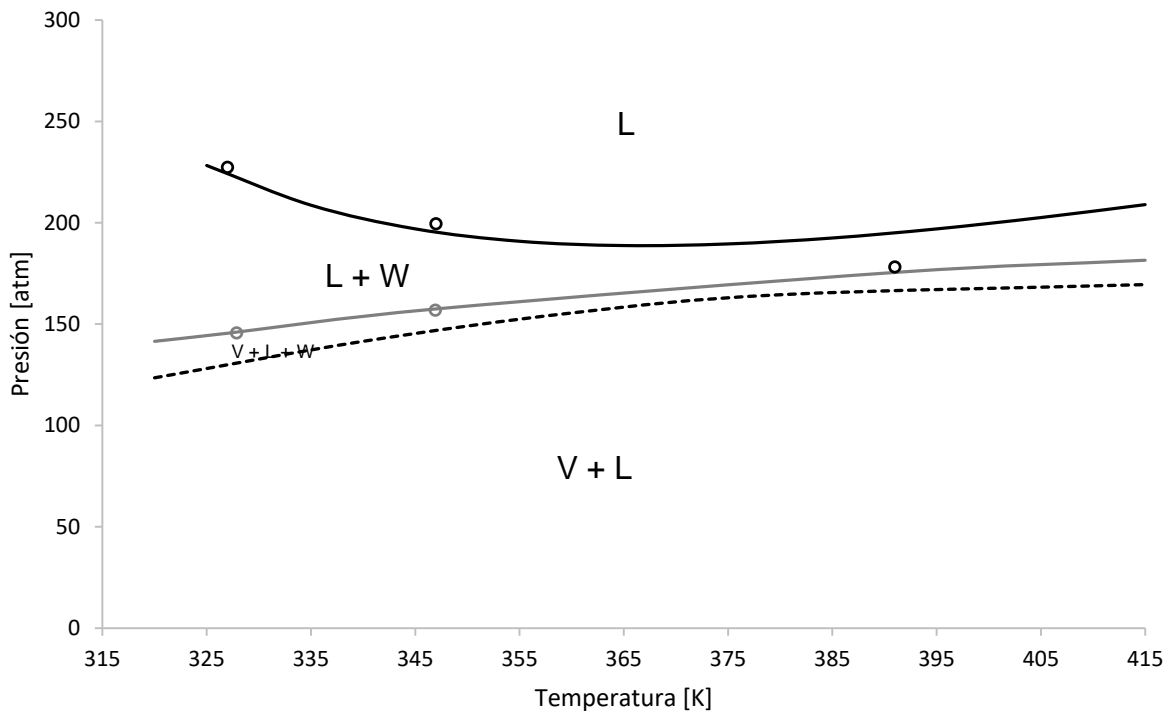


Figura 5.15. Diagrama de fases para el Crudo 2, con 10% de inyección de gas.

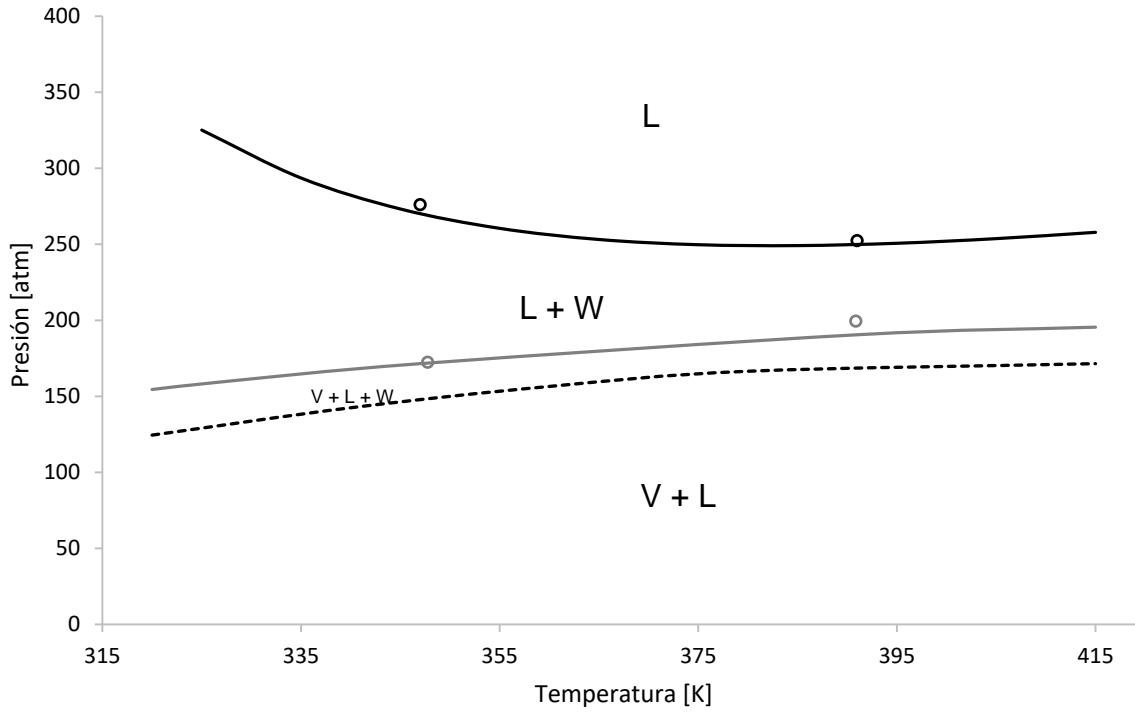


Figura 5.16. Diagrama de fases para el Crudo 2, con 15% de inyección de gas.

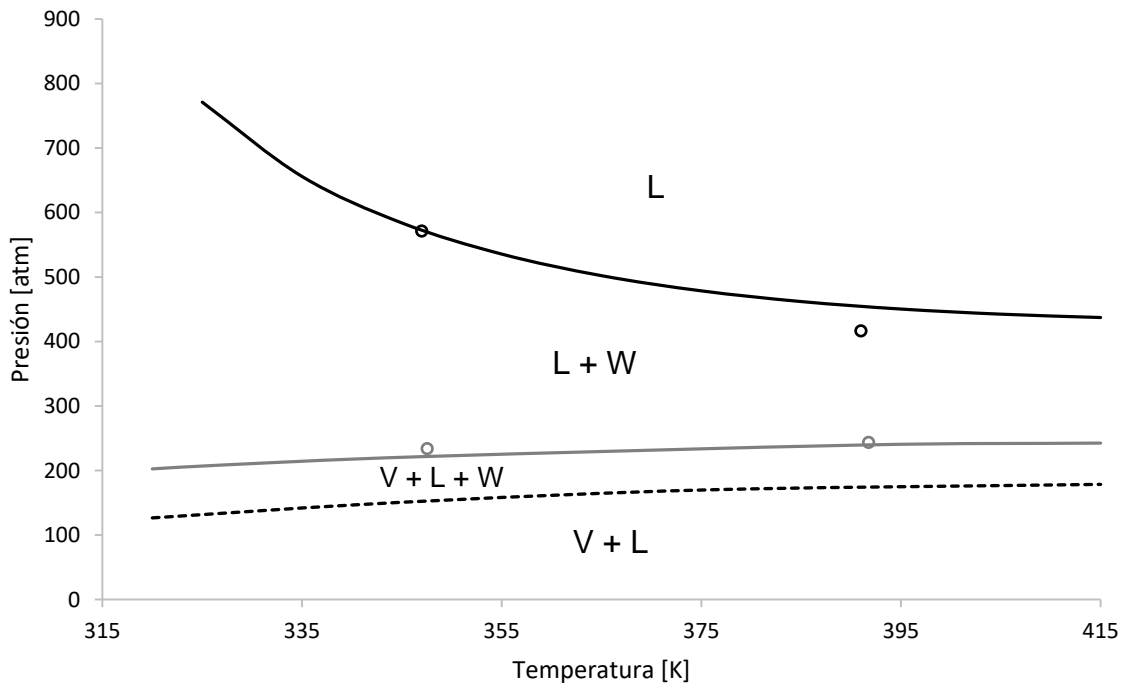


Figura 5.17. Diagrama de fases para el Crudo 2, con 30% de inyección de gas.

En el rango de temperatura mostrado en las Figuras 5.11 a 5.17 se tiene una zona de precipitación de asfaltenos. La presión de inicio de precipitación superior se calculó usando el equilibrio líquido- líquido, mientras que la presión de inicio de precipitación inferior y la presión de burbuja se obtuvieron usando el equilibrio vapor- líquido-líquido.

En estas figuras se puede observar que los cálculos representan adecuadamente a los valores experimentales reportados. También se puede ver que la curva de presión de inicio de precipitación inferior se encuentra muy cercana a la curva de presión de burbuja. Además se puede notar que cuando la cantidad de gas natural inyectado aumenta la zona de precipitación se amplía.

En los diagramas de las Figuras 5.11 a 5.17 se puede apreciar que a bajas temperaturas la precipitación se da en un rango de presiones más grande comparado con el rango observado a altas temperaturas.

En la **Tabla 19** se presenta la composición de la fase rica en asfaltenos (W) a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento, para los Crudo 1 y 2 con inyección de gas (5, 10, 15 y 30 % de gas inyectado para el Crudo 1 y 10, 15 y 30 % de gas inyectado para el Crudo 2).

En la Tabla 19 se puede observar que la fase W del Crudo 1 y 2 tiene un contenido bajo en nitrógeno y en iC4 (además de asfaltenos para el Crudo 2). Los componentes con mayor fracción mol en la fase rica en asfaltenos a temperatura de yacimiento y presión de inicio de precipitación son:

- Para el Crudo 1: C1, C2, asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas
- Para el Crudo 2: C1, C2, C3, saturados, aromáticos y resinas

Tabla 19. Composición de la fase rica en asfaltenos a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento para los Crudo 1 y 2, con inyección de gas natural.

	Crudo 1				Crudo 2		
Inyección gas	5%	10%	15%	30%	10%	15%	30%
Ty [K]	394.26	394.26	394.26	394.26	391.37	391.37	391.37
AOP [atm]	155.94	200.92	250.18	430.95	195.19	249.92	454.05
Componente	Fracción mol de los componentes en la fase rica en asfaltenos						
N₂	7.7855E-04	8.3188E-04	8.8133E-04	1.0299E-03	8.8329E-04	9.6549E-04	1.2135E-03
CO₂	2.4963E-02	2.6565E-02	2.8274E-02	3.3949E-02	2.0888E-02	2.2858E-02	2.9508E-02
H₂S	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
C1	1.6221E-01	1.7077E-01	1.7851E-01	2.0151E-01	2.0154E-01	2.1681E-01	2.6229E-01
C2	6.2539E-02	6.5109E-02	6.7671E-02	7.5896E-02	6.4891E-02	6.5546E-02	6.7795E-02
C3	5.2503E-02	5.3437E-02	5.4299E-02	5.7153E-02	5.6647E-02	5.4454E-02	4.7579E-02
iC4	1.1908E-02	1.1850E-02	1.1754E-02	1.1492E-02	1.2708E-02	1.2149E-02	1.0404E-02
nC4	3.2982E-02	3.2621E-02	3.2174E-02	3.0859E-02	3.3931E-02	3.2507E-02	2.8043E-02
iC5	1.3575E-02	1.3231E-02	1.2834E-02	1.1643E-02	1.3758E-02	1.3149E-02	1.1249E-02
nC5	1.9081E-02	1.8593E-02	1.8039E-02	1.6363E-02	1.9675E-02	1.8845E-02	1.6249E-02
nC6	1.2128E-02	1.1841E-02	1.1511E-02	1.0522E-02	1.3621E-02	1.3060E-02	1.1307E-02
Pseudo-saturados	2.6786E-01	2.5834E-01	2.4700E-01	2.1284E-01	2.8445E-01	2.7460E-01	2.4373E-01
Aromáticos	8.2466E-02	7.8992E-02	7.5077E-02	6.3207E-02	7.4167E-02	7.0600E-02	5.9380E-02
Resinas	1.5584E-01	1.5448E-01	1.5469E-01	1.5290E-01	1.8871E-01	1.8969E-01	1.9375E-01
Asfaltenos	1.0117E-01	1.0334E-01	1.0729E-01	1.2064E-01	1.4137E-02	1.4774E-02	1.7499E-02

En la **Figura 5.18** se comparan la composición de la fase líquida rica en hidrocarburos (x_i) con la composición de la fase rica en asfaltenos (w_i), a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento para el Crudo 1 con 5 % de gas inyectado y para el Crudo 2 con 10 % de gas inyectado. Se puede observar, para ambos crudos, que la fracción mol de los pseudo-componentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos es mayor en la fase W en comparación con la fracción mol de dichos componentes en la fase L, mientras que la fracción mol de C1 al nC6 es mayor en la fase L en comparación con la fracción mol de estos componentes en la fase W.

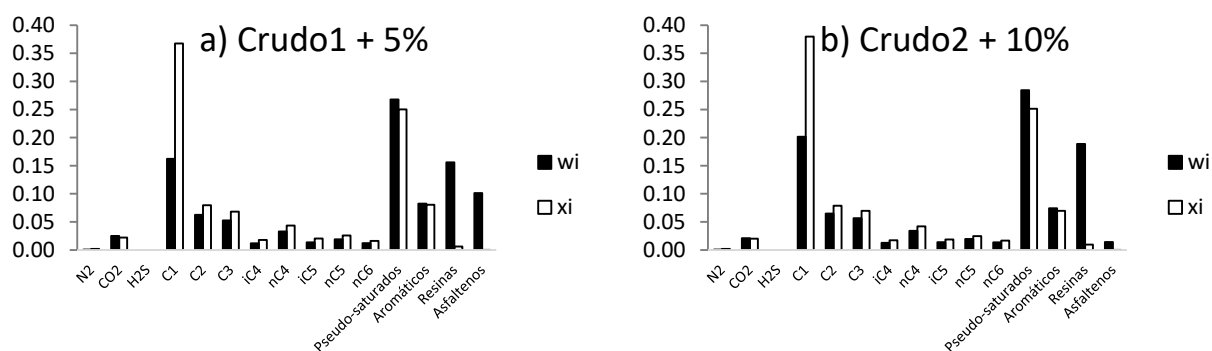


Figura 5.18. Composición del líquido rico en hidrocarburos (x_i) en equilibrio con la fase rica en asfaltenos (w_i), a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento, para los Crudos 1 y 2 con 5% y 10 % de gas inyectado, respectivamente.

Los valores de las relaciones de equilibrio (K_i^{WL}) se muestran en la **Tabla 20** a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento con inyección de gas natural del 5% para Crudo 1 y del 10 % para el Crudo 2. En la Tabla 20 se puede observar, para ambos crudos, que las constantes de equilibrio (K_i^{WL}) de CO₂ y de los pseudo-componentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos tienen valores mayores a 1, mientras que las constantes de equilibrio (K_i^{WL}) de N₂ y de C1 a C6 tienen valores menores a 1.

Tabla 20. K_i^{WL} a presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento para el Crudo 1 + 5 % de gas inyectado y para el Crudo 2 + 10% de gas inyectado.

Componente	Crudo 1 (5%)	Crudo 2 (10%)	Componente	Crudo 1 (5%)	Crudo 2 (10%)
N ₂	0.431	0.466	CO ₂	1.134	1.330
C1	0.441	0.450	Pseudo-saturados	1.070	1.028
C2	0.784	0.826	Aromáticos	1.024	1.134
C3	0.769	0.768	Resinas	24.962	16.205
iC4	0.670	0.682	Asfaltenos	892.345	1258.760
nC4	0.760	0.778			
iC5	0.670	0.708			
nC5	0.739	0.751			
nC6 o C6*	0.752	0.704			

En la **Figura 5.19** se muestra la composición de la fase rica en asfaltenos (wi) a la presión de inicio de precipitación de asfaltenos y a temperatura de yacimiento para el Crudo 1 con 5, 10, 15 y 30 % de gas inyectado y para el Crudo 2 con 10, 15 y 30 % de gas inyectado. Donde se puede notar, para ambos crudos, que a medida que aumenta la cantidad de gas inyectado la fracción mol de CO₂, C1, C2 y asfaltenos en la fase W aumenta, en contraste con la fracción mol en la fase W de C4's, C5's, nC6, saturados y aromáticos que disminuye cuando la cantidad de gas inyectado aumenta.

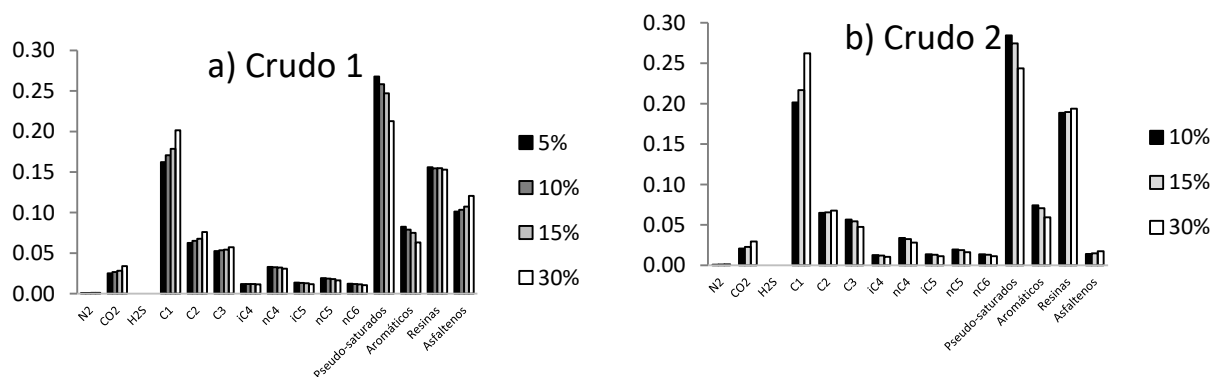


Figura 5.19. Composición de la fase rica en asfaltenos (wi) a la presión de inicio de precipitación y a temperatura de yacimiento para los Crudos 1 (con 5, 10, 15 y 30 % de gas inyectado) y 2 (con 10, 15 y 30 % de gas inyectado).

5.4. Fracción molar (W/F) de la fase rica en asfalteno y cantidad de asfalteno precipitado

Para la fracción molar de la fase rica en asfaltenos (W/F) para los Crudos 1 a 5 no se cuenta con información experimental para confrontar, por lo tanto, los cálculos son predicciones del modelo PC-SAFT.

En las **Figuras 5.20 a 5.24** se muestra la fracción molar de la fase rica en asfaltenos (W/F) a dos temperaturas para los Crudos 1 a 5, respectivamente. A temperatura constante y a presión AOP inicia la precipitación y la fracción W/F tiene un valor pequeño, el cual va aumentando a medida que la presión disminuye, la cantidad máxima de la fase precipitada (W/F) se encuentra a la presión de burbuja; a presiones menores a la de burbuja la fracción W/F disminuye hasta llegar a la presión de fin de precipitación, donde la fracción W/F tiene un valor de cero.

A presiones menores e iguales que la presión de burbuja, los cálculos se realizaron haciendo un cálculo *flash* de tres fases (VLL), y a presiones mayores que la presión de burbuja los cálculos se realizaron efectuando un cálculo *flash* de dos fases (LL).

En las Figuras 5.20 a 5.24, también se puede observar que a bajas temperaturas, el rango de presión donde existe precipitación de asfaltenos es más grande que el que ocurre a altas temperaturas.

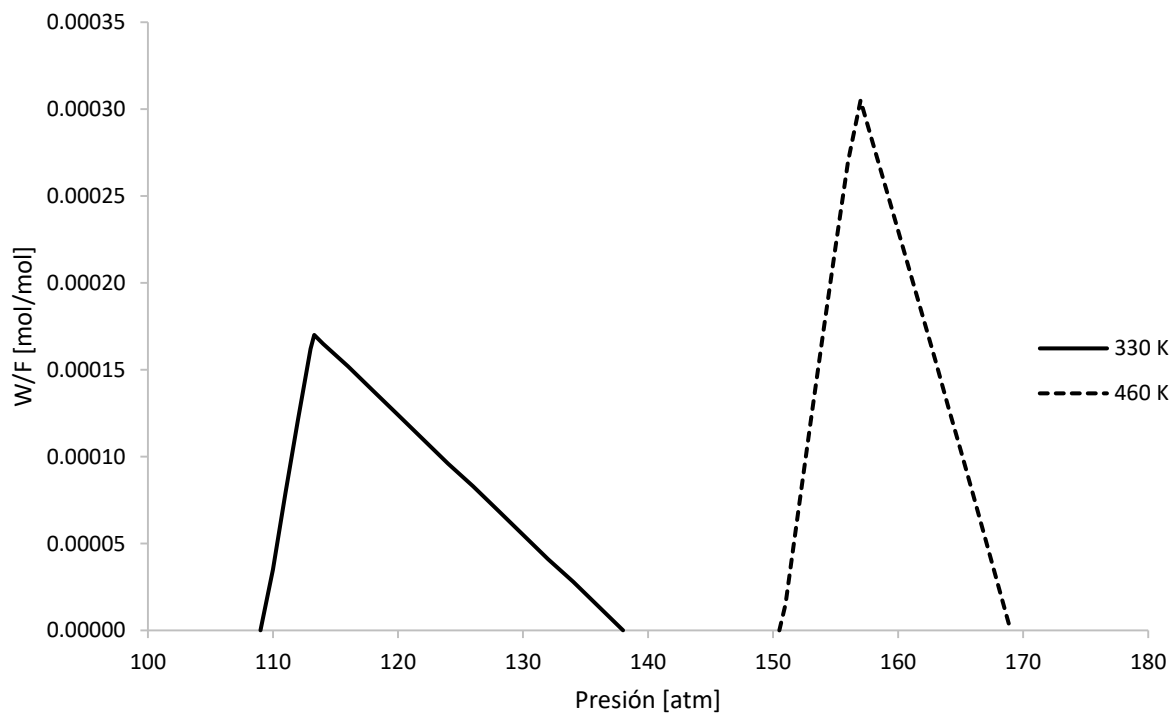


Figura 5.20. Fracción mol de la fase rica en asfaltenos (W/F) para el Crudo 1.

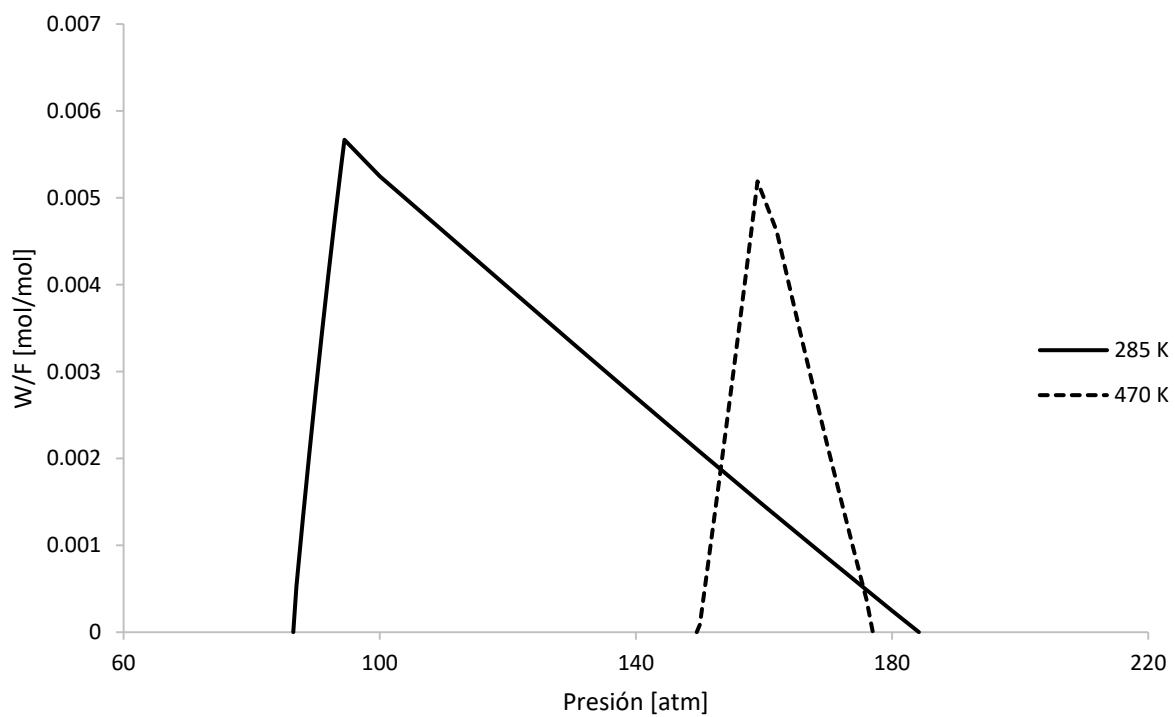


Figura 5.21. Fracción mol de la fase rica en asfaltenos (W/F) para el Crudo 2.

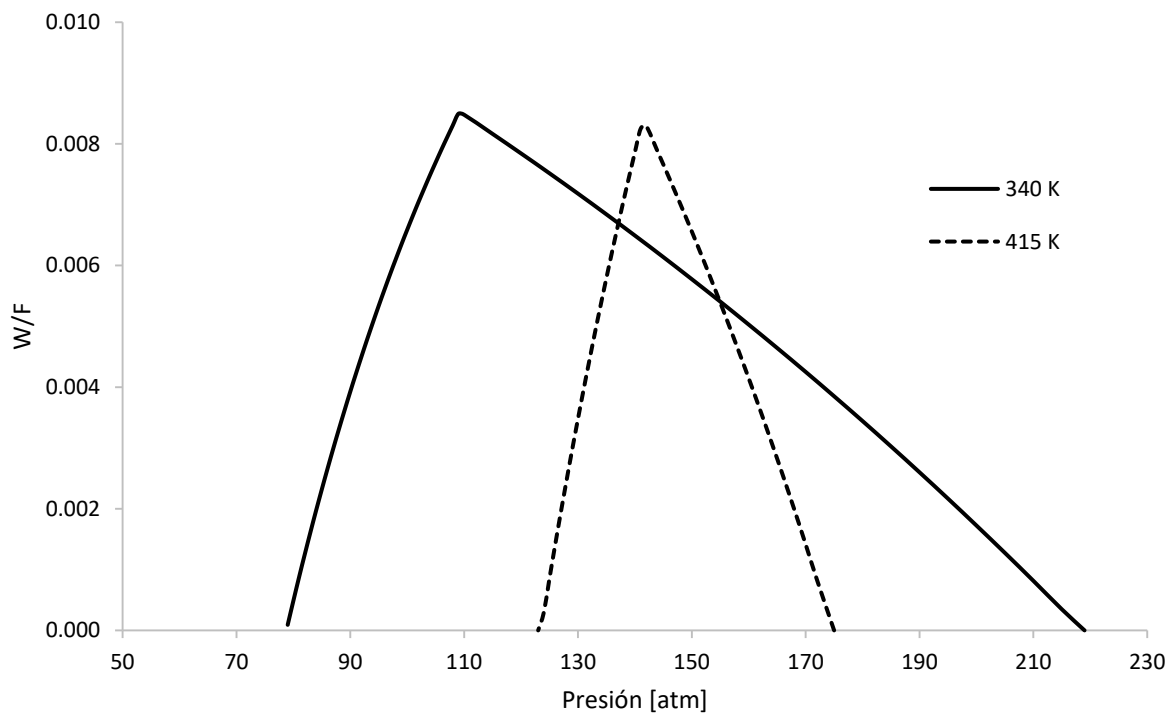


Figura 5.22. Fracción mol de la fase rica en asfaltenos (W/F) para el Crudo 3.

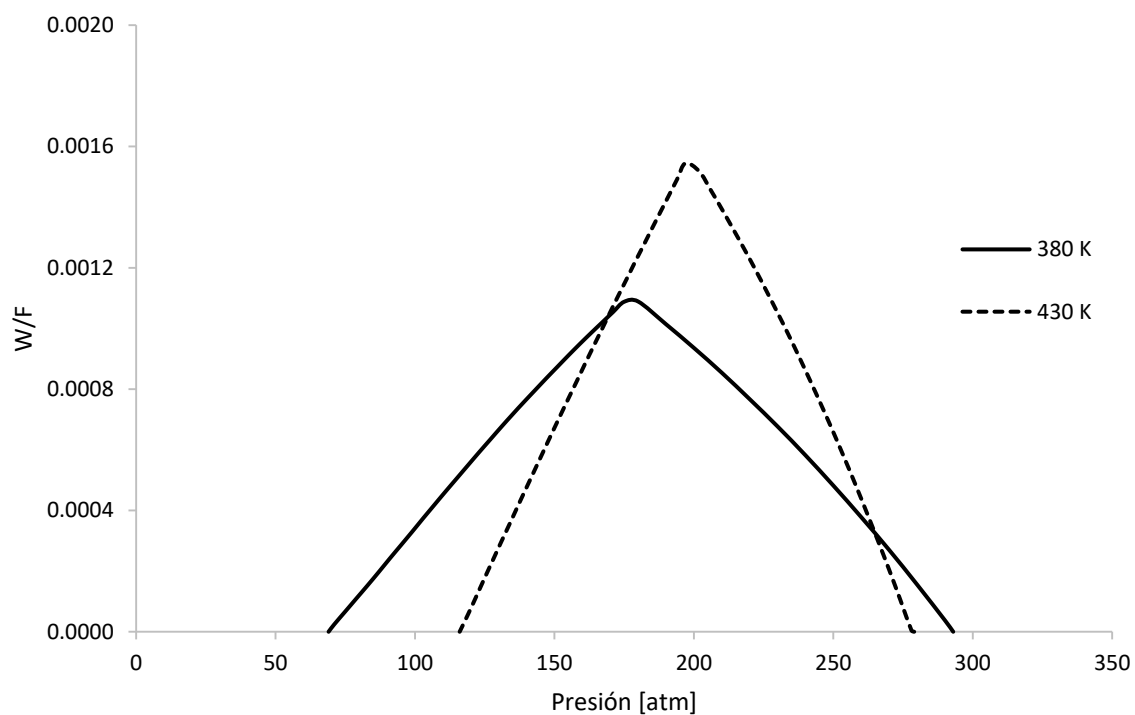


Figura 5.23. Fracción mol de la fase rica en asfaltenos (W/F) para el Crudo 4.

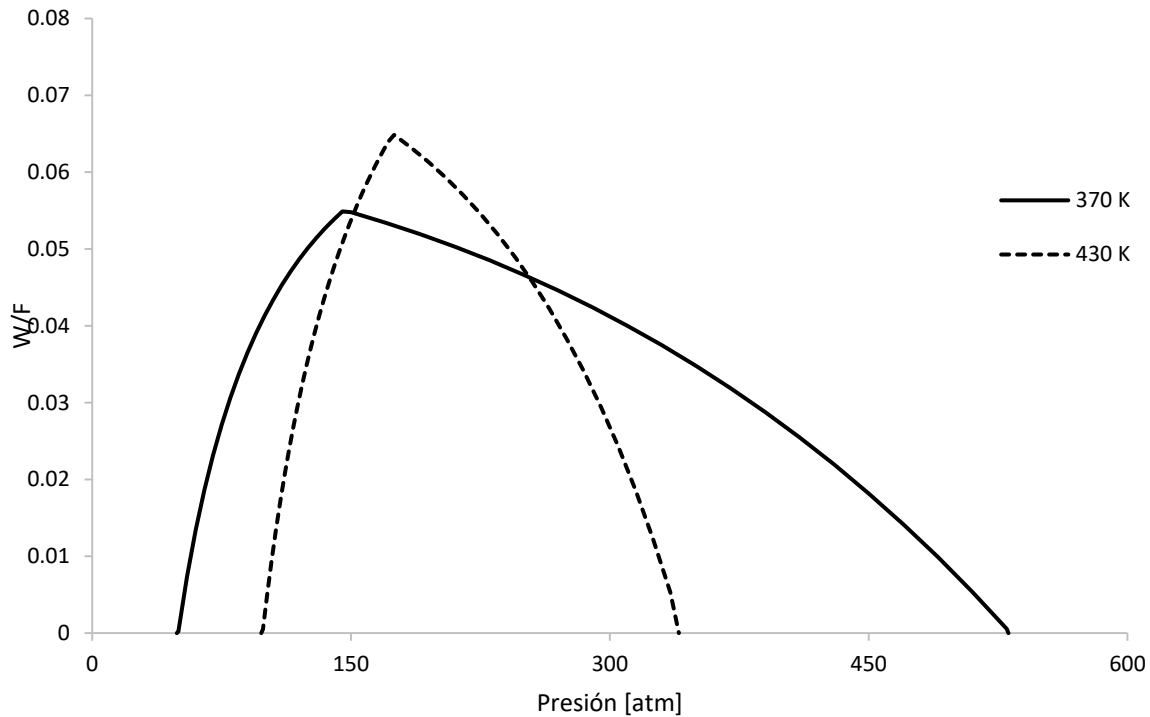


Figura 5.24. Fracción mol de la fase rica en asfaltenos (W/F) para el Crudo 5.

Para los Crudos 6 a 9, se calculó la cantidad de asfalteno precipitado (en % masa) al disminuir la presión y a temperatura de yacimiento, estos cálculos se realizaron usando la ecuación (27) que fue presentada en el trabajo de Ghasemi et al. (2022):

$$\text{Asfalteno precipitado (\%wt)} = w_{z_{\text{asfalteno}}} - w_{L_{\text{asfalteno}}} \quad (27)$$

donde: $w_{z_{\text{asfalteno}}}$ es el % masa del asfalteno en el crudo vivo antes de la precipitación y $w_{L_{\text{asfalteno}}}$ es el % masa del asfalteno en la fase líquida rica en hidrocarburos.

En las **Figuras 5.25 a 5.28** se presentan los cálculos y los datos experimentales para los Crudos 6 a 9, respectivamente; los círculos negros (●) son datos experimentales de cantidad de asfalteno precipitado y la línea continua negra representa a los valores calculados.

En las Figuras 5.25 a 5.28, se nota como la cantidad de asfalteno precipitado presenta un valor pequeño a la presión de inicio de precipitación, a medida que

disminuye la presión, la cantidad de asfalteno precipitado aumenta llegando a un valor máximo a la presión de burbuja, a presiones menores a la presión de burbuja la cantidad de asfalteno precipitado disminuye hasta llegar a la presión de fin de precipitación, donde tiene un valor de cero. A presiones menores e iguales que la presión de burbuja, los cálculos se realizaron haciendo un cálculo *flash* de tres fases (VLL), y a presiones mayores que la presión de burbuja los cálculos fueron realizados haciendo un cálculo *flash* de dos fases (LL).

En las Figuras 5.25 a 5.28 se observa que los cálculos llevan la misma tendencia de los valores experimentales, aunque no tienen los mismos valores, los cálculos realizados con la metodología propuesta en este trabajo, representan de una mejor manera a los datos de cantidad de asfalteno precipitado en comparación con los resultados presentados por Ghasemi et al. (2022) para los mismos crudos.

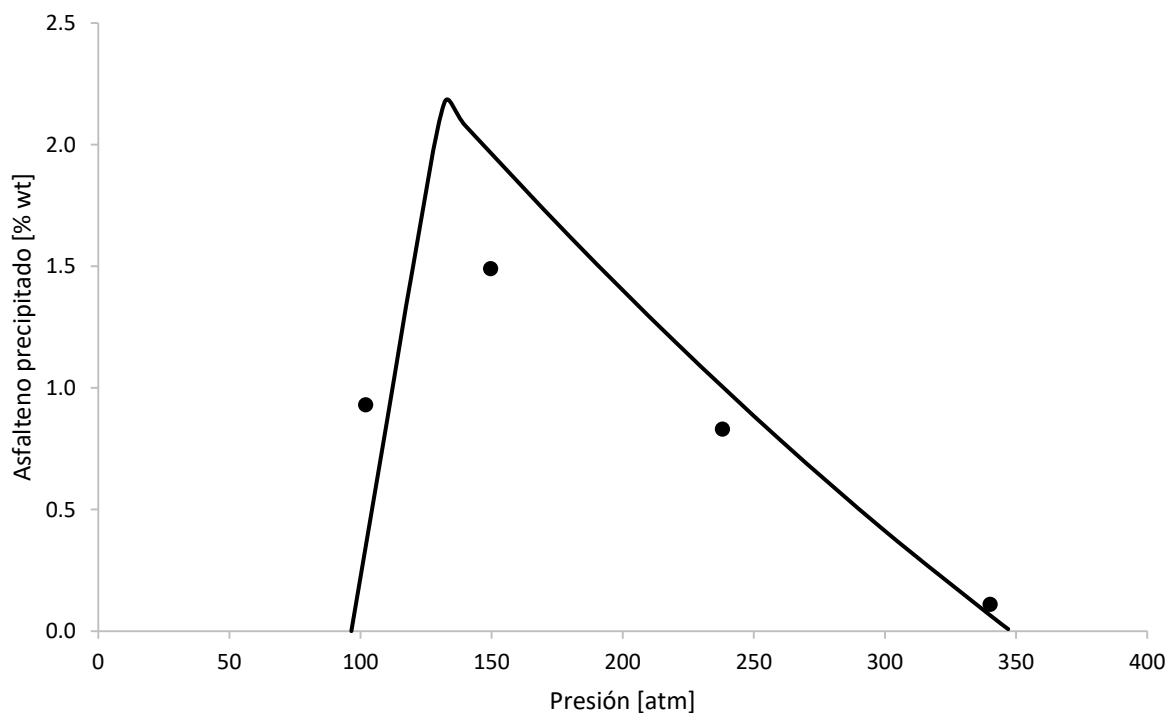


Figura 5.25. Cantidad de asfalteno precipitado para el Crudo 6

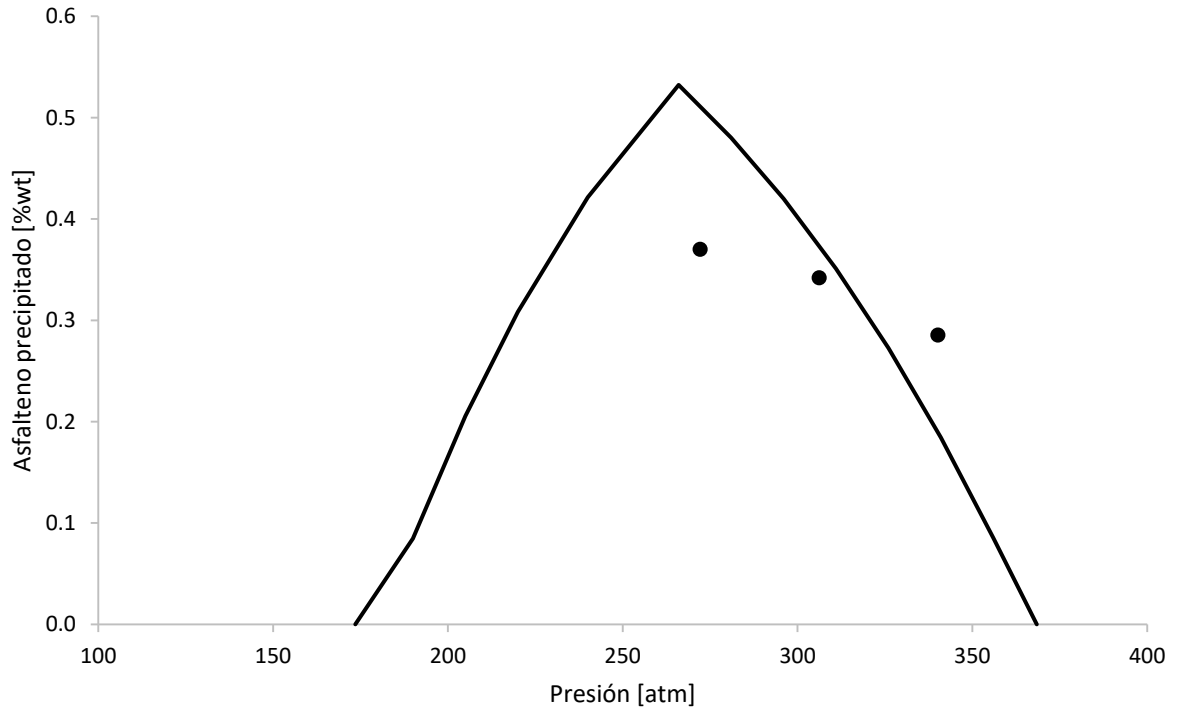


Figura 5.26. Cantidad de asfalteno precipitado para el Crudo 7

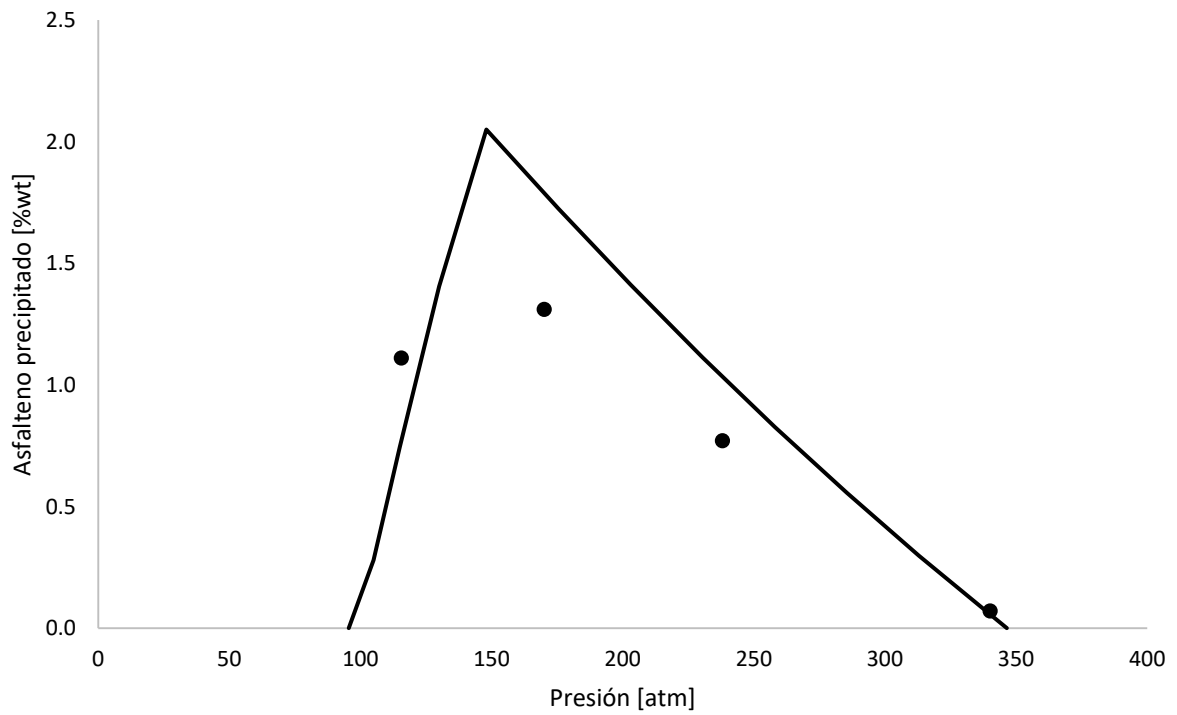


Figura 5.27. Cantidad de asfalteno precipitado para el Crudo 8

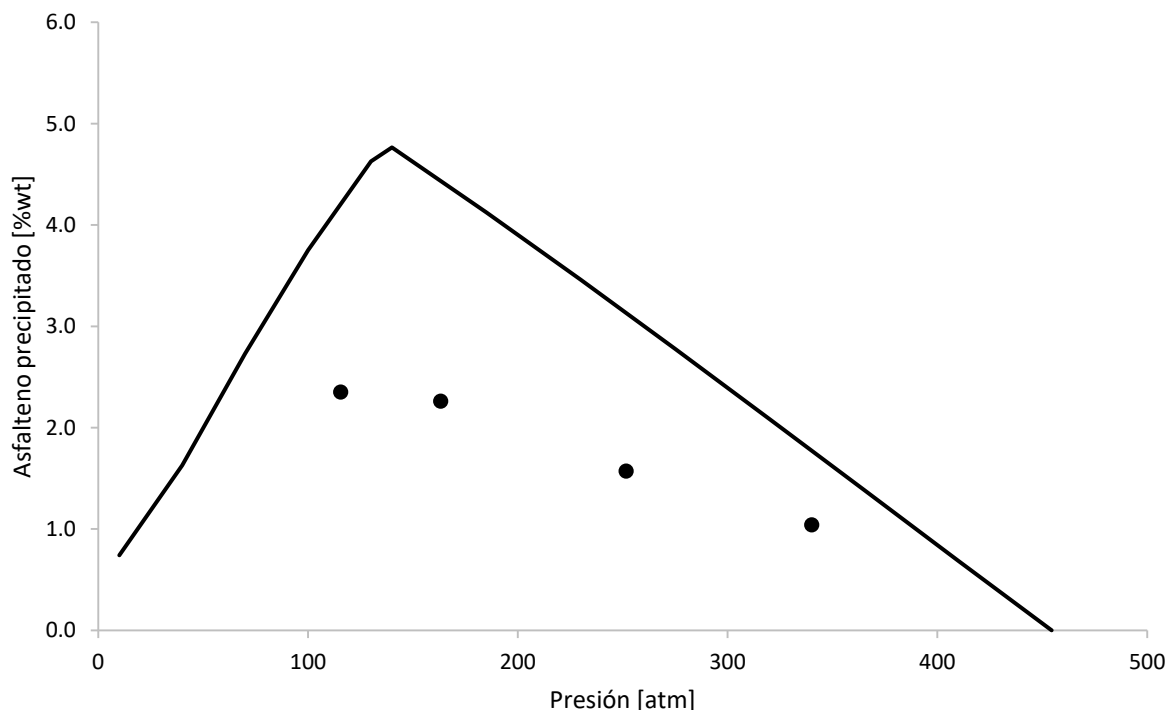


Figura 5.28. Cantidad de asfalto precipitado para el Crudo 9

5.5. Comportamiento de los componentes en la región de tres fases en el máximo de la fase rica en asfaltenos.

En las **Tablas A1 a A21** del **Apéndice** se presenta (para la región de tres fases) la composición de cada una de las fases, la distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfaltenos, y las relaciones de equilibrio ($K_i^{VL}=y_i/x_i$: vapor-líquido y $K_i^{WL}=w_i/x_i$: líquido-líquido) para los componentes de los nueve crudos, en el punto máximo de fase rica en asfaltenos a varias temperaturas. Los cálculos se llevaron a cabo con el algoritmo vapor-líquido-líquido. Para los Crudos 1 a 5 no se dispone de información experimental para confrontar, por lo tanto, los cálculos son predicciones del modelo de PC-SAFT. Para los Crudos 6 a 9 hay información experimental de la cantidad de asfalto precipitado para comparar con ellos.

El máximo de la fase rica en asfaltenos se encuentra en el punto de burbuja de tres fases, por lo tanto, la fracción molar de la fase vapor (V/F) es muy pequeña para los crudos estudiados. La fracción mol del pseudo-componente asfaltenos en los crudos se encuentra en el rango de: 0.00009 a 0.01430 (0.01430, 0.01292, 0.00964, 0.00178, 0.00162, 0.00082, 0.00042, 0.00012 y 0.00009, para los Crudos 6, 8, 9, 5, 3, 4, 7, 1 y 2, respectivamente). Por lo tanto, la fracción de la fase rica en asfalteno es pequeña y las fracciones mol del pseudo-componente asfaltenos en la fase líquida son cercanas a las fracciones mol del crudo recombinado. En los crudos estudiados, el metano y el pseudo-componente saturados tienen la fracción mol más grande, seguida por aromáticos, etano, y propano. El Crudo 4 es rico en CO₂ (ver Tabla 14).

En las Tablas A1 a A21 del apéndice se puede observar que el metano tiene la fracción mol más grande en la fase vapor, va desde 0.56 en el Crudo 4 hasta 0.88 en el Crudo 2. Los pseudo-componentes tienen valores pequeños de K_i^{VL} para el equilibrio vapor líquido, y por lo tanto, fracciones molares reducidas en la fase vapor, con un total de 0.000028 para el Crudo 2 a 0.012 para el Crudo 1. N₂, CO₂, H₂S, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈ tienen los valores más grandes de K_i^{VL} para el equilibrio vapor líquido.

Los pseudo-componentes asfaltenos y resinas tienen los valores más grandes de K_i^{WL} para el equilibrio líquido rico en asfalteno-líquido, y disminuyen a temperaturas altas. Mientras que, los componentes N₂ y C1 a C6 tienen valores pequeños de K_i^{WL} para el equilibrio líquido-líquido.

Las fracciones mol de los pseudo-componentes en la fase rica en asfaltenos varían de un total de 0.44 para el Crudo 4 a 0.72 para el Crudo 2. Metano es el componente mayor y tiene una fracción mol de 0.1 para el Crudo 1 a 0.24 para el Crudo 3. El resto de los componentes tiene una fracción molar total de 0.18 para el Crudo 1 a 0.39 para el Crudo 4.

Las fracciones de distribución de los componentes en la fase rica en asfaltenos (en el punto máximo de precipitación), $(f_{Asf-rich})_i$, se calcularon usando la ecuación (28) y los valores se muestran en las Tablas A1 a A21:

$$(f_{Asf-rich})_i = \frac{w_i W}{z_i F} \quad (28)$$

La fracción de distribución del pseudo-componente asfaltenos, $(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}$, se presenta en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Fracción de distribución del pseudo-componente asfalteno, $(f_{Asf-rich})_{Asfaltenos}$, en el máximo de la fase rica en asfaltenos.

Crudo	T (K)	Gas inyectado	$(f_{Asf-rich})_{Asf}$	Crudo	T (K)	Gas inyectado	$(f_{Asf-rich})_{Asf}$
A1	330		0.18758	A7	285		0.63892
A2	460		0.21257	A8	470		0.58647
1	A3	350	5%	2	A9	350	10%
	A4	350	10%		A10	350	15%
	A5	350	15%		A11	350	30%
	A6	350	30%				
3	A12	340	0.49526	4	A14	380	0.51306
	A13	415	0.30702		A15	430	0.48742
5	A16	370	0.76184				
	A17	430	0.72258				
6	A18	372	0.23970	7	A19	372	0.72251
8	A20	394	0.23572	9	A21	397	0.57931

Para los Crudos 1 y 2 $(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}$ incrementa conforme la cantidad de gas es inyectado aumenta, y a 30% de gas inyectado se alcanza casi la precipitación completa. Para los Crudos 3, 4 y 5, $(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}$ disminuye a altas temperaturas.

Para explicar la influencia de cada componente en $(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}$, como una primera aproximación se sugiere una contribución proporcional para cada fracción mol del componente en el crudo, esto es $a_i z_i$, donde a_i es un factor del componente igual para todos los crudos. La influencia de la temperatura se toma en cuenta mediante la diferencia en la temperatura con respecto a una temperatura de referencia, tomada como 350 K, esto es $a_T \left(\frac{T-350}{1000} \right)$. Los factores a_i y a_T se aplican a todos los crudos considerados en este trabajo. Entonces $(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}$ se calcula con la ecuación siguiente:

$$\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{calc} = \sum_i a_i z_i + a_T \left(\frac{T-350}{1000} \right). \quad (29)$$

Los factores de los componentes y de la temperatura se correlacionan para que coincidan $\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{calc}$, ecuación (29), con $\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{PCSAFT}$, ecuación (28). Los datos considerados en la regresión son Crudo 1 (5, 10 y 15% de gas inyectado), Crudo 2 con 10 % de gas inyectado, Crudo 3, 4 y 5 a ambas temperaturas, y Crudos 6 a 9 a temperatura de yacimiento.

En la **Figura 5.29** se presenta la fracción de distribución del pseudo-componente asfaltenos en la fase rica en asfaltenos en el valor máximo, calculado con la ecuación (29), $\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{calc}$ comparado con el valor estimado con la ecuación (28), $\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{PCSAFT}$, para los crudos utilizados en la regresión.

La etiqueta de datos en los puntos mostrados en la Figura 5.28 corresponde al número en la tabla del apéndice. La fracción de distribución del pseudo-componente asfalteno, $\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{PCSAFT}$, va de 0.236 (A20: Crudo 8 a 372 K) y 0.24 (A18: Crudo 6 a 372 K) a 0.762 (A16: Crudo 5 a 370 K) y 0.799 (A5: Crudo 1 con 15 % de gas inyectado). En la Figura 5.29 se puede observar que el ajuste es bueno considerando la diversidad de los crudos analizados y la simplicidad del modelo lineal.

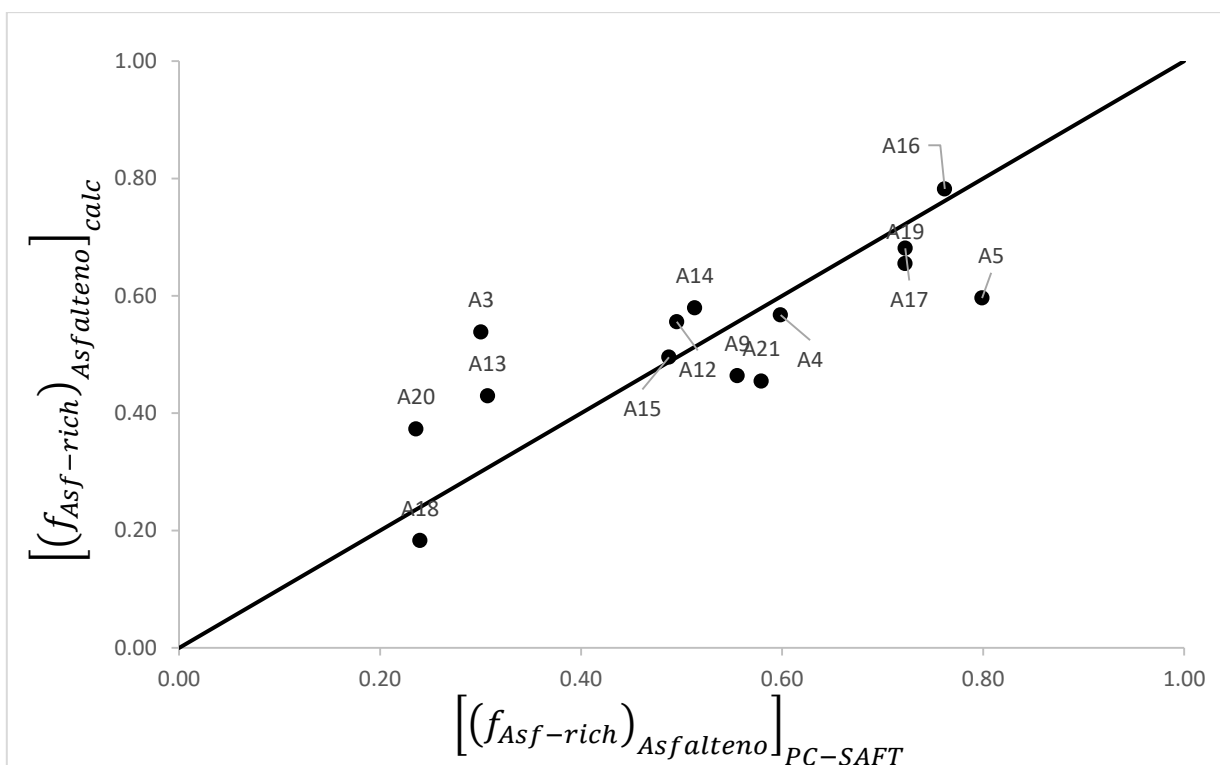


Figura 5.29. Fracción de distribución del pseudo-componente asfalteno, calculada con la ecuación (29), $[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}]_{calc}$, comparada con el calculado con la ecuación (28), $[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno}]_{PCSAFT}$, para los crudos usados en la regresión.

Los factores correlacionados se muestran en la **Tabla 22**. Las contribuciones de cada uno de los componentes en la ecuación (29), se encuentran reportadas en la **Tabla A22** del Apéndice. Los componentes que promueven la precipitación de asfaltenos son los que tienen un factor de componente positivo, los cuales son: asfalteno, N_2 , metano e i-butano. Los componentes con un factor de componente negativo promueven la estabilidad del asfalteno en la fase líquida, estos son: resinas y aromáticos. Estos resultados están en concordancia con el comportamiento común de la precipitación de asfaltenos (Buenrostro-Gonzalez et al. 2004, Gonzalez et al. 2012).

Tabla 22. Factores de los componentes, a_i , y de la temperatura, a_T , correlacionados por medio de la ecuación (29).

Gases ligeros		Alcanos		Pseudo-componentes	
Componente	Factor del Componente a_i	Componente	Factor del Componente a_i	Componente	Factor del Componente a_i
N ₂	154	C2	0	Saturados	0
CO ₂	0	C3	0	Aromáticos	-0.6003
H ₂ S	0	iC4	16.65	Resinas	-22.22
CH ₄	0.3883	nC4	0	Asfaltenos	70
		iC5	0		
			0	Temperatura	a_T
		nC5			
		C6	0		-1.6837

Conclusiones

Se desarrollaron metodologías para realizar la caracterización de crudos y para efectuar el ajuste de parámetros que representa adecuadamente los datos experimentales de precipitación de asfaltenos para diversos crudos, usando la ecuación de estado PC-SAFT, donde la fase rica en asfaltenos se representó como una segunda fase líquida.

El procedimiento de caracterización implementado en este trabajo y la metodología de ajuste de parámetros, basada en parámetros de interacción binarios, representa adecuadamente los datos experimentales de presión de inicio de precipitación, de presión de burbuja de los crudos estudiados con y sin inyección de gas natural y de cantidad de asfaltenos precipitados.

La metodología de caracterización considera cuatro pseudo-componentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Se consideró a la masa molar de los pseudo-componentes resinas y asfaltenos, con valores constantes (500 y 1400, respectivamente) para todos los crudos.

La tarea de optimización involucra pocos parámetros y se realizó secuencialmente:

- Primero, se determinan las masas molares de los pseudo-componentes saturados y aromáticos usando los datos experimentales de la densidad y la masa molar del aceite residual
- Después, los k_{ij} 's para el pseudo-componente saturados con los componentes definidos (hidrocarburos) se ajustan con un parámetro para que los cálculos coincidan con los datos experimentales de presiones de burbuja
- Posteriormente, los valores de la aromaticidad de asfaltenos y/o el parámetro de interacción binario resinas-asfaltenos, se determinan por ajuste de la curva AOP

-
- Finalmente, los parámetros de interacción binarios de metano con resinas (con valor igual al de metano con asfaltenos) y el de saturados-resinas (con valor igual al de saturados con asfaltenos) se ajustaron a las curvas AOP con inyección de gas natural. La cantidad de asfaleno precipitado se ajustó con el parámetro de interacción de metano con asfaleno, con buenos resultados.

Usando la ecuación de PC-SAFT, se construyeron los diagramas de fases y los diagramas de fracción mol de la fase rica en asfaltenos, o de cantidad de asfaltenos precipitados, para los nueve crudos estudiados. También se calculó la composición de las tres fases, en el punto máximo de precipitación de asfaltenos a diferentes temperaturas, usando el algoritmo *flash* de tres fases VLL.

Las contribuciones de los componentes y de la temperatura a la fracción de distribución del pseudo-componente asfaltenos, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, se incorporaron a un modelo lineal capaz de representar a los crudos estudiados. Esto da más información sobre las contribuciones principales a la precipitación de asfaltenos. Estas predicciones del modelo PC-SAFT deben confrontarse con resultados experimentales, que pueden usarse para refinar o modificar la caracterización o el ajuste de parámetros.

Referencias

- AlHammadi, A. A., AlBlooshi, A. M. (2019) "Role of Characterization in the Accuracy of PC-SAFT Equation of State Modeling of Asphaltenes Phase Behavior". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 58, No. 39, pp. 18345-18354.
- Barker, J. A., Henderson, D. (1967) "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential". *J. Chem. Phys.* 47, 2856.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1967) "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids". *J. Chem. Phys.* 47, 4714.
- Mathias, P. M.; Boston, J. F.; and Watanasiri, S. (1984) "Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation", *AIChE Journal*, Vol. 30, No. 2, pp 182-186.
- Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gill-Villegas A., & Jianzhong Wu. (2004). "Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments". *AIChE Journal*, Vol. 50, No.10, pp 2552-2570.
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson G. and Radosz, M. (1990). "New Reference Equation of State for Associating Liquids". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, No. 8, pp. 1709-1721.
- Chueh, P.L. & Prausnitz, J.M. (1967). "Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures, Calculation of Partial Molar Volume in Non-Polar Liquid Mixtures". *AIChE*, 13, 6, pp 1099-1113.
- Firoozabadi, Abbas, "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs", McGraw-Hill, EUA, 1999.
- Ghasemi, S., Jafari Behbahani, T., Mohammadi, M., Ehsani, M.R., Khaz'ali, A.R. (2022). "Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation during pressure depletion and gas injection at HPHT conditions in live oil using PC-SAFT EoS". *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 562.
- Gonzalez, D. L. (2008). "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". PhD thesis. Rice University.
- Gonzalez, D. L., Hirasaki, G. J., Creek, J., & Chapman, W.G. (2007). "Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed

-
- chain statistical associating fluid theory equation of state". *Energy Fuels*, 21 (3), pp 1231–1242.
- Gonzalez, D., Lim, F., Joshi, N., Cañas-Marin, W., & Osorio, R. (2012). "Prediction of Gas injection Effect on Asphaltenes Precipitation Using Different Thermodynamic Models". AICHE Spring National Meeting, Conference proceedings paper (88d).
- Gross, J., & Sadowski, G. (2001). "Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp. 1244-1260.
- Gupta, A. K. (1986). "A Model for Asphaltene Flocculation Using an Equation of State". M.Sc. Thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary.
- Hajizadeh, N., Moradi, G. & Ashoori, S. (2021). "Effect of combining rules on modeling of asphaltene precipitation". *Chem. Pap.* 75, 2851–2870.
- Hinojosa-Gómez, H., Solares-Ramírez, J., & Bazúa-Rueda, E. R. (2015). "An Improved Algorithm for the Three-Fluid-Phase VLLE Flash Calculation". *AICHE Journal*, Vol. 61, No. 9, pp 3081-3093.
- Hirschberg, A., deJong, L. N. J., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation". *Soc. Petrol. Eng.*, 24, pp. 283–291.
- Jafari, T., et al. (2011). "Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation". *Chemistry and Chemical Engineering*, 18, pp. 1384-1390.
- Jamaluddin, A.K.M., Joshi, N., Iwere, F., & Gurpinar, O. (2002). "An Investigation of Asphaltene Instability Under Nitrogen Injection". SPE 74393.
- Kabir, C. S., and Jamaluddin, A. K. M. (2002). "Asphaltene Characterization and Mitigation in South Kuwait's Marrat Reservoir". *SPE Prod & Fac* 17, pp. 251–258.
- Kontogeorgis, G. M., Voutsas E. C., Yakoumis, I. V. and Tassios D. P. (1996). "An Equation of State for Associating Fluids". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, No. 11, pp 4310-4318.
-

-
- Leontaritis, K. J., & Mansoori, G.A. (1987). "Asphaltene flocculation during oil recovery and processing: a thermodynamic-colloidal model". The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, USA, Paper No. 16258.
- Pan, H., & Firoozabadi A. (1996). "A Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation: Part I: Micellar Size and Growth". In SPE Annual Technical Conference, Society of Petroleum Engineers.
- 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*, Vol. 93, pp 658–669.
- Prausnitz, J. M. (1969). "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria". Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- Punnapala, S., Vargas, F. M. (2013). "Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction". *Fuel*, Vol. 108, pp 417–429.
- Soave, G. (1972). "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". *Chem. Eng. Science*, 27, pp. 1197-1203.
- Ting PD. (2003) "Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures". PhD Thesis, USA: Rice University.
- Thomas F. B., Bennion, D.B., Bennion, D.W., & Hunter, B.E. (1992). "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 31, No. 01, pp. 22-31.
- Vargas F. M., & Tavakkoli M. (2018). "Asphaltene Deposition: Fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation". Taylor & Francis Group.
- Whitson, C. H., Brulé, M. R. (2000). "Phase Behavior". SPE Monograph Series Vol. 20, pp 68-94.

Nomenclatura

$A_{saturados}$	Constante utilizada para calcular k_{ij} del pseudo-componente saturados con los componentes definidos (hidrocarburos)
AOP	Presión de inicio de precipitación
\tilde{a}^{res}	Energía residual de Helmholtz de una mezcla,
\tilde{a}^{hc}	Contribución del fluido de referencia de cadena dura
\tilde{a}^{disp}	Contribución del término de dispersión
C_{7+}	Fracción pesada C_{7+}
d	Diámetro efectivo del segmento-segmento dependiente de la temperatura
$(f_{Asf-rich})_i$	Fracción de distribución del componente i en la fase rica en asfaltenos (en el punto máximo de precipitación)
k_{ij}	Parámetro de interacción binario del componente i con el j
GOR	Relación gas/aceite
K_i^{VL}	Relación de equilibrio para vapor- líquido (y_i/x_i)
K_i^{WL}	Relación de equilibrio para líquido- líquido (w_i/x_i)
L	Fase líquida rica en hidrocarburos
LLE	Equilibrio líquido – líquido
m	Número de segmentos por cadena
MW	Masa molar
MW C_{7+}	Masa molar de la fracción pesada C_{7+}
M_o	Masa molar del aceite residual
P	Presión
Pb	Presión de burbuja
PC-SAFT	<i>Perturbed Chain-Statical Association Fluid Theory</i>
PNA	Polinuclear aromático
STO	Aceite residual
T	Temperatura
ksat	Parámetro de interacción binario de saturados con resinas y asfaltenos
kc1	Parámetro de interacción binario de metano con resinas y asfaltenos
kra	Parámetro de interacción binario de resinas con asfaltenos
L/F	Fracción mol de la fase vapor

V	Fase vapor
V/F	Fracción mol de la fase líquido
VLE	Equilibrio vapor – líquido
VLLE	Equilibrio vapor – líquido – líquido
W	Fase líquida rica en asfaltenos
W/F	Fracción mol de la fase líquida rica en asfaltenos
w _i	Fracción mol del componente i en el líquido rico en asfaltenos
x _i	Fracción mol del componente i en el líquido rico en hidrocarburos
y _i	Fracción mol del componente i en el vapor
Z	Factor de compresibilidad
z _i	Fracción mol del componente i en el fluido re combinado

Símbolos griegos

γ	Parámetro de aromaticidad
ϵ	Profundidad del potencial
η	Densidad reducida
ρ	Densidad de moléculas en la mezcla (número total de moléculas por unidad de volumen).
ρ_0	Densidad del aceite residual
σ	Diámetro de segmento independiente de la temperatura
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de cada componente i

Apéndice

Tabla A1. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalteno y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 330 K.

Componente	P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes	Relaciones de equilibrio (K)	
	113	330	0.998824	0.001014	0.000162		Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases								
	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001693	0.001683	0.010999	0.000496	0.659%	0.005%	6.5354	0.2947
CO2	0.021119	0.021113	0.026976	0.023251	0.130%	0.018%	1.2777	1.1013
H2S								
C1	0.349419	0.348958	0.843762	0.098353	0.245%	0.005%	2.4179	0.2818
C2	0.077671	0.077689	0.064470	0.049426	0.084%	0.010%	0.8298	0.6362
C3	0.068026	0.068069	0.030044	0.042427	0.045%	0.010%	0.4414	0.6233
iC4	0.018088	0.018102	0.005473	0.009380	0.031%	0.008%	0.3023	0.5182
nC4	0.044522	0.044560	0.010336	0.027320	0.024%	0.010%	0.2320	0.6131
iC5	0.021024	0.021043	0.003247	0.010890	0.016%	0.008%	0.1543	0.5175
nC5	0.026863	0.026889	0.003399	0.015952	0.013%	0.010%	0.1264	0.5933
C6	0.016777	0.016794	0.001154	0.010270	0.007%	0.010%	0.0687	0.6115
Pseudo-saturados	0.263327	0.263591	0.000094	0.286839	0.000%	0.018%	0.0004	1.0882
Aromáticos	0.084780	0.084867	0.000046	0.075509	0.000%	0.014%	0.0005	0.8897
Resinas	0.006572	0.006545	2.58E-15	0.212102	0.000%	0.523%	3.94E-13	32.407
Asfaltenos	0.000119	0.000097	9.79E-39	0.137787	0.000%	18.758%	1.01E-34	1420.5

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A2. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 460 K.

Componente	Composiciones de fases				Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	Vapor- Líquido $K_i^{VL}=y_i/x_i$	Líquido- Líquido $K_i^{WL}=w_i/x_i$
	P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F			
	156.5	460	0.998055	0.001651	0.000294			
N2	0.001693	0.001686	0.006020	0.000801	0.587%	0.014%	3.5706	0.4751
CO2	0.021119	0.021098	0.034025	0.021766	0.266%	0.030%	1.6127	1.0317
H2S								
C1	0.349419	0.348870	0.712265	0.177627	0.337%	0.015%	2.0416	0.5091
C2	0.077671	0.077646	0.095905	0.061700	0.204%	0.023%	1.2352	0.7946
C3	0.068026	0.068039	0.063031	0.053245	0.153%	0.023%	0.9264	0.7826
iC4	0.018088	0.018096	0.014078	0.012690	0.128%	0.021%	0.7780	0.7013
nC4	0.044522	0.044548	0.030462	0.034610	0.113%	0.023%	0.6838	0.7769
iC5	0.021024	0.021041	0.011829	0.014837	0.093%	0.021%	0.5622	0.7051
nC5	0.026863	0.026887	0.013823	0.020429	0.085%	0.022%	0.5141	0.7598
C6	0.016777	0.016795	0.006481	0.012908	0.064%	0.023%	0.3859	0.7686
Pseudo-saturados	0.263327	0.263747	0.008915	0.268027	0.006%	0.030%	0.0338	1.0162
Aromáticos	0.084780	0.084913	0.003168	0.089497	0.006%	0.031%	0.0373	1.0540
Resinas	0.006572	0.006542	5.00E-09	0.145822	0.000%	0.652%	7.64E-07	22.290
Asfaltos	0.000119	0.000094	1.25E-21	0.086041	0.000%	21.257%	1.32E-17	915.33

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A3. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalteno y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1 con 5% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
132.5	350	0.999616	0.000095	0.000289			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.001807	0.001807	0.009698	0.000616	0.051%	0.010%	5.3669	0.3409
CO2	0.022009	0.022007	0.029082	0.025009	0.013%	0.033%	1.3215	1.1364
H2S								
C1	0.367604	0.367632	0.820637	0.123367	0.021%	0.010%	2.2322	0.3356
C2	0.079743	0.079751	0.072049	0.055685	0.009%	0.020%	0.9034	0.6982
C3	0.068237	0.068247	0.036433	0.046711	0.005%	0.020%	0.5338	0.6844
iC4	0.017778	0.017781	0.006948	0.010270	0.004%	0.017%	0.3908	0.5776
nC4	0.043423	0.043430	0.013510	0.029283	0.003%	0.019%	0.3111	0.6743
iC5	0.020256	0.020260	0.004488	0.011699	0.002%	0.017%	0.2215	0.5774
nC5	0.025828	0.025833	0.004833	0.016889	0.002%	0.019%	0.1871	0.6538
C6	0.016137	0.016140	0.001809	0.010837	0.001%	0.019%	0.1121	0.6714
Pseudo-saturados	0.250280	0.250297	0.000358	0.273153	0.000%	0.032%	0.0014	1.0913
Aromáticos	0.080541	0.080549	0.000153	0.076789	0.000%	0.028%	0.0019	0.9533
Resinas	0.006243	0.006187	1.45E-13	0.201820	0.000%	0.934%	2.34E-11	32.620
Asfaltenos	0.000113	0.000079	6.31E-34	0.117873	0.000%	30.146%	7.95E-30	1492.1

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A4. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1 con 10% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
142	350	0.997321	0.002068	0.000611	Composiciones de fases		Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001921	0.001906	0.009454	0.000628	1.018%	0.020%	4.9601	0.3295
CO2	0.022898	0.022883	0.029383	0.025901	0.265%	0.069%	1.2841	1.1319
H2S								
C1	0.385789	0.385053	0.817804	0.125711	0.438%	0.020%	2.1239	0.3265
C2	0.081816	0.081849	0.073166	0.056493	0.185%	0.042%	0.8939	0.6902
C3	0.068448	0.068526	0.037183	0.046439	0.112%	0.041%	0.5426	0.6777
iC4	0.017468	0.017494	0.007081	0.009980	0.084%	0.035%	0.4048	0.5705
nC4	0.042324	0.042392	0.013767	0.028354	0.067%	0.041%	0.3248	0.6689
iC5	0.019488	0.019524	0.004604	0.011162	0.049%	0.035%	0.2358	0.5717
nC5	0.024793	0.024839	0.004977	0.016138	0.042%	0.040%	0.2004	0.6497
C6	0.015497	0.015529	0.001911	0.010396	0.026%	0.041%	0.1231	0.6695
Pseudo-saturados	0.237234	0.237711	0.000476	0.260338	0.000%	0.067%	0.0020	1.0952
Aromáticos	0.076302	0.076461	0.000194	0.073824	0.001%	0.059%	0.0025	0.9655
Resinas	0.005915	0.005790	3.58E-13	0.229427	0.000%	2.370%	6.18E-11	39.625
Asfaltos	0.000107	0.000043	5.45E-33	0.105210	0.000%	60.078%	1.26E-28	2446.7

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A5. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1 con 15% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
152.5	350	0.996936	0.002127	0.000937			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.002036	0.002022	0.009226	0.000645	0.964%	0.030%	4.5628	0.3190
CO2	0.023788	0.023772	0.029691	0.026744	0.265%	0.105%	1.2490	1.1250
H2S								
C1	0.403974	0.403357	0.814465	0.128721	0.429%	0.030%	2.0192	0.3191
C2	0.083888	0.083934	0.074407	0.057331	0.189%	0.064%	0.8865	0.6830
C3	0.068659	0.068745	0.038069	0.046210	0.118%	0.063%	0.5538	0.6722
iC4	0.017158	0.017186	0.007242	0.009711	0.090%	0.053%	0.4214	0.5651
nC4	0.041225	0.041296	0.014083	0.027469	0.073%	0.062%	0.3410	0.6652
iC5	0.018721	0.018758	0.004742	0.010655	0.054%	0.053%	0.2528	0.5680
nC5	0.023758	0.023806	0.005148	0.015420	0.046%	0.061%	0.2162	0.6477
C6	0.014857	0.014889	0.002030	0.009977	0.029%	0.063%	0.1363	0.6701
Pseudo-saturados	0.224187	0.224642	0.000646	0.247318	0.001%	0.103%	0.0029	1.1009
Aromáticos	0.072063	0.072217	0.000251	0.071013	0.001%	0.092%	0.0035	0.9833
Resinas	0.005586	0.005357	9.53E-13	0.262286	0.000%	4.400%	1.78E-10	48.961
Asfaltos	0.000101	0.000020	5.13E-32	0.086501	0.000%	80.249%	2.51E-27	4325.1

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A6. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 1 con 30% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
187	350	0.996283	0.000228	0.003489	Vapor (V)	Asf-rich (W)	Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases							$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.002379	0.002383	0.008430	0.000693	0.081%	0.102%	3.5376	0.2908
CO2	0.026456	0.026446	0.030839	0.029212	0.027%	0.385%	1.1661	1.1046
H2S								
C1	0.458530	0.459572	0.801548	0.138574	0.040%	0.105%	1.7441	0.3015
C2	0.090106	0.090213	0.079101	0.060192	0.020%	0.233%	0.8768	0.6672
C3	0.069291	0.069378	0.041463	0.045993	0.014%	0.232%	0.5976	0.6629
iC4	0.016228	0.016255	0.007832	0.009041	0.011%	0.194%	0.4818	0.5562
nC4	0.037928	0.037977	0.015250	0.025179	0.009%	0.232%	0.4016	0.6630
iC5	0.016418	0.016445	0.005200	0.009308	0.007%	0.198%	0.3162	0.5660
nC5	0.020652	0.020681	0.005722	0.013492	0.006%	0.228%	0.2767	0.6524
C6	0.012938	0.012955	0.002451	0.008870	0.004%	0.239%	0.1892	0.6847
Pseudo-saturados	0.185046	0.184996	0.001609	0.211156	0.000%	0.398%	0.0087	1.1414
Aromáticos	0.059346	0.059344	0.000554	0.063819	0.000%	0.375%	0.0093	1.0754
Resinas	0.004600	0.003354	1.81E-11	0.360729	0.000%	27.361%	5.38E-09	107.55
Asfaltos	0.000084	0.000001	2.47E-29	0.023742	0.000%	98.614%	3.49E-23	23742

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A7. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 2, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 285 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
94	285	0.992726	0.001899	0.005375				
Composiciones de fases							Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001468	0.001455	0.011676	0.000393	1.510%	0.144%	8.0247	0.2701
CO2	0.017176	0.017175	0.016856	0.017394	0.186%	0.544%	0.9814	1.0128
H2S								
C1	0.324774	0.324987	0.881773	0.087997	0.516%	0.146%	2.7133	0.2708
C2	0.079584	0.079798	0.054505	0.048991	0.130%	0.331%	0.6830	0.6139
C3	0.076934	0.077202	0.022560	0.046616	0.056%	0.326%	0.2922	0.6038
iC4	0.019287	0.019369	0.003356	0.009693	0.033%	0.270%	0.1733	0.5004
nC4	0.046589	0.046769	0.005793	0.027823	0.024%	0.321%	0.1239	0.5949
iC5	0.020757	0.020850	0.001485	0.010447	0.014%	0.271%	0.0712	0.5011
nC5	0.027493	0.027605	0.001513	0.015964	0.010%	0.312%	0.0548	0.5783
C6	0.018693	0.018768	0.000455	0.011290	0.005%	0.325%	0.0242	0.6016
Pseudo-saturados	0.279138	0.279381	0.000024	0.333247	0.000%	0.642%	0.0001	1.1928
Aromáticos	0.077425	0.077628	0.000004	0.067274	0.000%	0.467%	0.0001	0.8666
Resinas	0.010592	0.008980	1.22E-18	0.312055	0.000%	15.835%	1.36E-16	34.750
Asfaltos	0.000091	0.000033	8.81E-49	0.010817	0.000%	63.892%	2.64E-44	327.79

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A8. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 2, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 470 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
159	470	0.992283	0.002529	0.005189				
Composiciones de fases							Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001468	0.001464	0.004719	0.000737	0.813%	0.261%	3.2234	0.5034
CO2	0.017176	0.017158	0.027143	0.015685	0.400%	0.474%	1.5819	0.9142
H2S								
C1	0.324774	0.324649	0.666221	0.181468	0.519%	0.290%	2.0521	0.5590
C2	0.079584	0.079609	0.105297	0.062334	0.335%	0.406%	1.3227	0.7830
C3	0.076934	0.077018	0.078640	0.060088	0.259%	0.405%	1.0211	0.7802
iC4	0.019287	0.019321	0.016772	0.013952	0.220%	0.375%	0.8681	0.7221
nC4	0.046589	0.046668	0.036179	0.036566	0.196%	0.407%	0.7752	0.7835
iC5	0.020757	0.020804	0.013447	0.015264	0.164%	0.382%	0.6464	0.7337
nC5	0.027493	0.027553	0.016464	0.021415	0.151%	0.404%	0.5975	0.7772
C6	0.018693	0.018739	0.008625	0.014814	0.117%	0.411%	0.4603	0.7905
Pseudo-saturados	0.279138	0.279717	0.022039	0.294037	0.020%	0.547%	0.0788	1.0512
Aromáticos	0.077425	0.077571	0.004453	0.085014	0.015%	0.570%	0.0574	1.0960
Resinas	0.010592	0.009690	3.69E-08	0.188340	0.000%	9.227%	3.81E-06	19.437
Asfaltos	0.000091	0.000038	6.26E-20	0.010285	0.000%	58.647%	1.64E-15	270.66

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A9. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 2 con 10% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
158	350	0.995202	0.000304	0.004494			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.001784	0.001787	0.007804	0.000734	0.133%	0.185%	4.3671	0.4107
CO2	0.019968	0.019960	0.024248	0.021324	0.037%	0.480%	1.2148	1.0683
H2S								
C1	0.379746	0.380585	0.811068	0.165077	0.065%	0.195%	2.1311	0.4337
C2	0.078818	0.078901	0.075923	0.060539	0.029%	0.345%	0.9623	0.7673
C3	0.069610	0.069694	0.042042	0.052694	0.018%	0.340%	0.6032	0.7561
iC4	0.017364	0.017393	0.007933	0.011461	0.014%	0.297%	0.4561	0.6589
nC4	0.041935	0.041990	0.015600	0.031431	0.011%	0.337%	0.3715	0.7485
iC5	0.018682	0.018715	0.005120	0.012375	0.008%	0.298%	0.2736	0.6612
nC5	0.024744	0.024780	0.005818	0.018126	0.007%	0.329%	0.2348	0.7315
C6	0.016826	0.016849	0.002487	0.012625	0.004%	0.337%	0.1476	0.7493
Pseudo-saturados	0.251225	0.251124	0.001670	0.291136	0.000%	0.521%	0.0067	1.1593
Aromáticos	0.069682	0.069698	0.000287	0.070666	0.000%	0.456%	0.0041	1.0139
Resinas	0.009533	0.008488	2.32E-12	0.241666	0.000%	11.392%	2.73E-10	28.471
Asfaltos	0.000082	0.000037	4.75E-31	0.010147	0.000%	55.611%	1.29E-26	274.24

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A10. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalteno y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 2 con 15% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Relaciones de equilibrio (K)			
172.5	350	0.9893	0.001367	0.009333	Distribución de los componentes		Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases								
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001941	0.001945	0.007631	0.000732	0.537%	0.352%	3.9234	0.3763
CO2	0.021364	0.021345	0.025087	0.022856	0.161%	0.998%	1.1753	1.0708
H2S								
C1	0.407232	0.408968	0.812272	0.163751	0.273%	0.375%	1.9862	0.4004
C2	0.078434	0.078626	0.074467	0.058642	0.130%	0.698%	0.9471	0.7458
C3	0.065949	0.066147	0.040643	0.048649	0.084%	0.688%	0.6144	0.7355
iC4	0.016403	0.016471	0.007827	0.010438	0.065%	0.594%	0.4752	0.6337
nC4	0.039608	0.039742	0.015561	0.028964	0.054%	0.682%	0.3916	0.7288
iC5	0.017645	0.017722	0.005230	0.011292	0.041%	0.597%	0.2951	0.6372
nC5	0.023370	0.023457	0.005994	0.016702	0.035%	0.667%	0.2555	0.7120
C6	0.015892	0.015950	0.002644	0.011680	0.023%	0.686%	0.1658	0.7323
Pseudo-saturados	0.237269	0.237193	0.002251	0.279932	0.001%	1.101%	0.0095	1.1802
Aromáticos	0.065811	0.065886	0.000394	0.067446	0.001%	0.956%	0.0060	1.0237
Resinas	0.009003	0.006536	6.54E-12	0.271891	0.000%	28.186%	1.00E-09	41.599
Asfaltenos	0.000078	0.000012	6.08E-30	0.007026	0.000%	84.069%	5.03E-25	585.50

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A11. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 2 con 30% de gas inyectado, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 350 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Relaciones de equilibrio (K)			
221.5	350	0.983182	0.002301	0.014517	Distribución de los componentes		Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.002414	0.002428	0.007034	0.000739	0.670%	0.444%	2.8970	0.3044
CO2	0.025553	0.025515	0.027721	0.027770	0.250%	1.578%	1.0865	1.0884
H2S								
C1	0.489691	0.493742	0.813565	0.163929	0.382%	0.486%	1.6478	0.3320
C2	0.077285	0.077632	0.071451	0.054723	0.213%	1.028%	0.9204	0.7049
C3	0.054964	0.055249	0.036418	0.038598	0.152%	1.019%	0.6592	0.6986
iC4	0.013519	0.013615	0.007396	0.007989	0.126%	0.858%	0.5432	0.5868
nC4	0.032627	0.032812	0.015218	0.022859	0.107%	1.017%	0.4638	0.6967
iC5	0.014533	0.014640	0.005469	0.008716	0.087%	0.871%	0.3736	0.5954
nC5	0.019248	0.019367	0.006434	0.013225	0.077%	0.997%	0.3322	0.6829
C6	0.013091	0.013169	0.003108	0.009382	0.055%	1.040%	0.2360	0.7124
Pseudo-saturados	0.195400	0.195020	0.005205	0.251288	0.006%	1.867%	0.0267	1.2885
Aromáticos	0.054197	0.054247	0.000982	0.059254	0.004%	1.587%	0.0181	1.0923
Resinas	0.007414	0.002563	1.32E-10	0.337177	0.000%	66.021%	5.16E-08	131.556
Asfaltos	0.000064	0.000001	2.00E-26	0.004353	0.000%	98.738%	2.97E-20	4353.00

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A12. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 3, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 340 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
109	340	0.990671	0.001049	0.00828				
Composiciones de fases							Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001625	0.001623	0.011138	0.000649	0.719%	0.331%	6.8628	0.3997
CO2	0.019393	0.019346	0.026945	0.024025	0.146%	1.026%	1.3928	1.2418
H2S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				
C1	0.335142	0.335887	0.830053	0.183382	0.260%	0.453%	2.4712	0.5460
C2	0.076553	0.076727	0.067448	0.056909	0.092%	0.616%	0.8791	0.7417
C3	0.072664	0.072863	0.034509	0.053758	0.050%	0.613%	0.4736	0.7378
iC4	0.018825	0.018894	0.006191	0.012182	0.035%	0.536%	0.3277	0.6448
nC4	0.046938	0.047077	0.011911	0.034784	0.027%	0.614%	0.2530	0.7389
iC5	0.021949	0.022031	0.003756	0.014438	0.018%	0.545%	0.1705	0.6553
nC5	0.029844	0.029938	0.004208	0.021928	0.015%	0.608%	0.1406	0.7324
C6	0.041645	0.041768	0.003566	0.031739	0.009%	0.631%	0.0854	0.7599
Pseudo-saturados	0.198314	0.199393	0.000039	0.094259	0.000%	0.394%	0.0002	0.4727
Aromáticos	0.126829	0.126719	0.000237	0.156001	0.000%	1.018%	0.0019	1.2311
Resinas	0.008660	0.006910	3.48E-14	0.219123	0.000%	20.950%	5.04E-12	31.709
Asfaltenos	0.001619	0.000825	6.06E-34	0.096825	0.000%	49.526%	7.34E-31	117.40

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A13. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 3, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 415 K.

P[atm]	T[K]	L/F	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
141	415	0.989496	0.002826	0.007678				
Composiciones de fases							Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001625	0.001614	0.007442	0.000911	1.294%	0.431%	4.6116	0.5647
CO2	0.019393	0.019338	0.031260	0.022047	0.456%	0.873%	1.6165	1.1401
H2S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				
C1	0.335142	0.334727	0.743226	0.238515	0.627%	0.546%	2.2204	0.7126
C2	0.076553	0.076603	0.088269	0.065851	0.326%	0.660%	1.1523	0.8596
C3	0.072664	0.072788	0.057338	0.062311	0.223%	0.658%	0.7877	0.8561
iC4	0.018825	0.018875	0.011883	0.014864	0.178%	0.606%	0.6295	0.7875
nC4	0.046938	0.047052	0.024992	0.040401	0.150%	0.661%	0.5312	0.8587
iC5	0.021949	0.022019	0.009135	0.017589	0.118%	0.615%	0.4149	0.7988
nC5	0.029844	0.029931	0.011007	0.025540	0.104%	0.657%	0.3677	0.8533
C6	0.041645	0.041773	0.011231	0.036375	0.076%	0.671%	0.2689	0.8708
Pseudo-saturados	0.198314	0.199390	0.001271	0.132161	0.002%	0.512%	0.0064	0.6628
Aromáticos	0.126829	0.126951	0.002946	0.156644	0.007%	0.948%	0.0232	1.2339
Resinas	0.008660	0.007805	3.47E-10	0.122062	0.000%	10.822%	4.44E-08	15.639
Asfaltos	0.001619	0.001134	4.41E-23	0.064730	0.000%	30.702%	3.89E-20	57.098

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A14. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 4, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 380 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
177	380	0.997238	0.001655	0.001106			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.004956	0.004934	0.020231	0.001399	0.676%	0.031%	4.1000	0.2835
CO2	0.113725	0.113663	0.142421	0.126418	0.207%	0.123%	1.2530	1.1122
H2S	0.032180	0.032167	0.023280	0.057818	0.120%	0.199%	0.7237	1.7975
C1	0.273469	0.273069	0.608418	0.132647	0.368%	0.054%	2.2281	0.4858
C2	0.094079	0.094083	0.109281	0.067947	0.192%	0.080%	1.1615	0.7222
C3	0.067033	0.067080	0.053363	0.045804	0.132%	0.076%	0.7955	0.6828
iC4	0.008092	0.008101	0.005157	0.004368	0.105%	0.060%	0.6366	0.5392
nC4	0.031724	0.031761	0.016860	0.020523	0.088%	0.072%	0.5308	0.6462
iC5	0.012277	0.012296	0.005090	0.006312	0.069%	0.057%	0.4140	0.5134
nC5	0.019758	0.019788	0.007167	0.011732	0.060%	0.066%	0.3622	0.5929
C6	0.024871	0.024913	0.006475	0.014570	0.043%	0.065%	0.2599	0.5848
Pseudo-saturados	0.208288	0.208780	0.002113	0.072958	0.002%	0.039%	0.0101	0.3494
Aromáticos	0.091749	0.091958	0.000145	0.040521	0.000%	0.049%	0.0016	0.4406
Resinas	0.016982	0.017009	5.98E-10	0.018239	0.000%	0.119%	3.51E-08	1.0723
Asfaltos	0.000816	0.000399	1.12E-23	0.378743	0.000%	51.306%	2.80E-20	950.09

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A15. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 4, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 430 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
198	430.000000	0.996142	0.002295	0.001564			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.004956	0.004934	0.016605	0.001952	0.769%	0.062%	3.366	0.396
CO2	0.113725	0.113607	0.153240	0.130771	0.309%	0.180%	1.349	1.151
H2S	0.032180	0.032155	0.027744	0.054688	0.198%	0.266%	0.863	1.701
C1	0.273469	0.272980	0.558022	0.167599	0.468%	0.096%	2.044	0.614
C2	0.094079	0.094050	0.117455	0.078384	0.287%	0.130%	1.249	0.833
C3	0.067033	0.067064	0.063132	0.053535	0.216%	0.125%	0.941	0.798
iC4	0.008092	0.008100	0.006446	0.005384	0.183%	0.104%	0.796	0.665
nC4	0.031724	0.031758	0.021977	0.024332	0.159%	0.120%	0.692	0.766
iC5	0.012277	0.012296	0.007036	0.007902	0.132%	0.101%	0.572	0.643
nC5	0.019758	0.019788	0.010253	0.014192	0.119%	0.112%	0.518	0.717
C6	0.024871	0.024917	0.010043	0.017668	0.093%	0.111%	0.403	0.709
Pseudo-saturados	0.208288	0.208924	0.007301	0.098386	0.008%	0.074%	0.035	0.471
Aromáticos	0.091749	0.092014	0.000748	0.056330	0.002%	0.096%	0.008	0.612
Resinas	0.016982	0.016994	2.88E-08	0.034435	0.000%	0.317%	1.69E-06	2.026
Asfaltenos	0.000816	0.000420	2.70E-19	0.254443	0.000%	48.742%	6.42E-16	605.5

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A16. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 5, en el máximo de la fase rica en asfaltos, a 370 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
145	370	0.941861	0.003355	0.054783			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.007473	0.007624	0.040226	0.002873	1.806%	2.106%	5.2763	0.3769
CO2	0.012948	0.012833	0.017610	0.014648	0.456%	6.197%	1.3722	1.1414
H2S	0.001365	0.001315	0.000966	0.002249	0.237%	9.029%	0.7346	1.7108
C1	0.363187	0.372419	0.759954	0.180169	0.702%	2.718%	2.0406	0.4838
C2	0.119505	0.121875	0.108086	0.079455	0.303%	3.642%	0.8869	0.6519
C3	0.075681	0.077247	0.043604	0.050729	0.193%	3.672%	0.5645	0.6567
iC4	0.010401	0.010666	0.004717	0.006198	0.152%	3.265%	0.4423	0.5811
nC4	0.032614	0.033296	0.011846	0.022173	0.122%	3.725%	0.3558	0.6660
iC5	0.013546	0.013886	0.003775	0.008293	0.094%	3.354%	0.2719	0.5972
nC5	0.020774	0.021214	0.004929	0.014180	0.080%	3.739%	0.2323	0.6684
C6	0.024949	0.025433	0.003828	0.017920	0.051%	3.935%	0.1505	0.7046
Pseudo-saturados	0.162939	0.169274	0.000370	0.063986	0.001%	2.151%	0.0022	0.3780
Aromáticos	0.121218	0.121317	0.000088	0.126941	0.000%	5.737%	0.0007	1.0464
Resinas	0.031623	0.011153	1.35E-11	0.385492	0.000%	66.783%	1.21E-09	34.566
Asfaltos	0.001776	0.000449	1.23E-26	0.024693	0.000%	76.184%	2.74E-23	54.997

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A17. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 5, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 430 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
174	430	0.934308	0.001011	0.064681			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases								
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.007473	0.007704	0.030680	0.003768	0.415%	3.261%	3.9822	0.4890
CO2	0.012948	0.012878	0.019111	0.013863	0.149%	6.925%	1.4840	1.0765
H2S	0.001365	0.001325	0.001208	0.001951	0.089%	9.244%	0.9119	1.4728
C1	0.363187	0.372276	0.708716	0.226500	0.197%	4.034%	1.9037	0.6084
C2	0.119505	0.121457	0.128145	0.091170	0.108%	4.934%	1.0551	0.7506
C3	0.075681	0.076927	0.059606	0.057932	0.080%	4.951%	0.7748	0.7531
iC4	0.010401	0.010618	0.006990	0.007324	0.068%	4.555%	0.6584	0.6898
nC4	0.032614	0.033141	0.018614	0.025231	0.058%	5.004%	0.5617	0.7613
iC5	0.013546	0.013817	0.006446	0.009747	0.048%	4.654%	0.4666	0.7055
nC5	0.020774	0.021112	0.008821	0.016088	0.043%	5.009%	0.4178	0.7620
C6	0.024949	0.025313	0.007811	0.019959	0.032%	5.174%	0.3086	0.7885
Pseudo-saturados	0.162939	0.168327	0.002980	0.087614	0.002%	3.478%	0.0177	0.5205
Aromáticos	0.121218	0.120558	0.000871	0.132628	0.001%	7.077%	0.0072	1.1001
Resinas	0.031623	0.014020	5.17E-09	0.286388	0.000%	58.578%	3.69E-07	20.427
Asfaltenos	0.001776	0.000527	4.73E-20	0.019837	0.000%	72.258%	8.96E-17	37.622

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A18. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 6, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 372 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
131	372	0.985441	0.001881	0.012678				
Composiciones de fases							Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001383	0.001374	0.009106	0.000954	1.239%	0.875%	6.6292	0.6946
CO2	0.013007	0.012959	0.015126	0.016371	0.219%	1.596%	1.1672	1.2633
H2S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000				
C1	0.299370	0.299506	0.855604	0.206302	0.538%	0.874%	2.8567	0.6888
C2	0.063454	0.063360	0.070164	0.069773	0.208%	1.394%	1.1074	1.1012
C3	0.035067	0.035055	0.023295	0.037747	0.125%	1.365%	0.6645	1.0768
iC4	0.005671	0.005678	0.002847	0.005520	0.094%	1.234%	0.5014	0.9721
nC4	0.018495	0.018505	0.007165	0.019419	0.073%	1.331%	0.3872	1.0494
iC5	0.016644	0.016677	0.004685	0.015869	0.053%	1.209%	0.2809	0.9516
nC5	0.017605	0.017628	0.004083	0.017773	0.044%	1.280%	0.2316	1.0082
C6	0.053612	0.053700	0.007913	0.053548	0.028%	1.266%	0.1474	0.9972
Pseudo-saturados	0.239631	0.241275	0.000013	0.147362	0.000%	0.780%	0.0001	0.6108
Aromáticos	0.172177	0.173158	0.000001	0.121443	0.000%	0.894%	0.0000	0.7013
Resinas	0.049583	0.050090	3.06E-12	0.017503	0.000%	0.448%	6.12E-11	0.349
Asfaltenos	0.014303	0.011035	2.85E-30	0.270417	0.000%	23.970%	2.58E-28	24.506

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A19. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 7, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 394 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
265	394	0.993760	0.002953	0.003288	Composiciones de fases		Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.003063	0.003056	0.007509	0.001217	0.724%	0.131%	2.4569	0.3983
CO2	0.033153	0.033129	0.036104	0.037928	0.322%	0.376%	1.0898	1.1449
H2S	0.018381	0.018354	0.013564	0.030752	0.218%	0.550%	0.7390	1.6755
C1	0.428539	0.428266	0.703195	0.264291	0.485%	0.203%	1.6420	0.6171
C2	0.084449	0.084468	0.092613	0.071419	0.324%	0.278%	1.0964	0.8455
C3	0.062386	0.062445	0.054754	0.051392	0.259%	0.271%	0.8768	0.8230
iC4	0.016562	0.016590	0.012844	0.011579	0.229%	0.230%	0.7742	0.6980
nC4	0.049562	0.049640	0.034048	0.039892	0.203%	0.265%	0.6859	0.8036
iC5	0.022353	0.022403	0.013266	0.015471	0.175%	0.228%	0.5922	0.6906
nC5	0.025274	0.025327	0.013732	0.019520	0.160%	0.254%	0.5422	0.7707
C6	0.019328	0.019374	0.008524	0.015068	0.130%	0.256%	0.4400	0.7778
Pseudo-saturados	0.110701	0.111144	0.003414	0.073058	0.009%	0.217%	0.0307	0.6573
Aromáticos	0.119386	0.119742	0.006434	0.113336	0.016%	0.312%	0.0537	0.9465
Resinas	0.006447	0.005946	1.10E-07	0.163666	0.000%	8.346%	1.85E-05	27.523
Asfaltenos	0.000416	0.000116	2.75E-17	0.091410	0.000%	72.251%	2.36E-13	786.785

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A20. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalto y relaciones de equilibrio (K) del Crudo 8, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 372 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
146	372	0.985268	0.000860	0.013873			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases					Vapor (V)	Asph-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i				
N2	0.001681	0.001681	0.010104	0.001197	0.517%	0.988%	6.0127	0.7124
CO2	0.017698	0.017638	0.019682	0.021790	0.096%	1.708%	1.1159	1.2354
H2S	0.002802	0.002781	0.001444	0.004358	0.044%	2.158%	0.5191	1.5671
C1	0.318837	0.319456	0.838422	0.242667	0.226%	1.056%	2.6245	0.7596
C2	0.072451	0.072360	0.077728	0.078556	0.092%	1.504%	1.0742	1.0856
C3	0.038068	0.038044	0.025400	0.040507	0.057%	1.476%	0.6676	1.0647
iC4	0.005994	0.005999	0.003100	0.005820	0.044%	1.347%	0.5168	0.9701
nC4	0.021664	0.021662	0.008729	0.022564	0.035%	1.445%	0.4029	1.0416
iC5	0.011948	0.011963	0.003591	0.011403	0.026%	1.324%	0.3002	0.9532
nC5	0.013200	0.013208	0.003294	0.013289	0.021%	1.397%	0.2494	1.0061
C6	0.051969	0.052008	0.008487	0.051909	0.014%	1.386%	0.1632	0.9981
Pseudo-saturados	0.181228	0.182317	0.000009	0.115140	0.000%	0.881%	0.0001	0.6315
Aromáticos	0.211295	0.212136	0.000009	0.164644	0.000%	1.081%	0.0000	0.7761
Resinas	0.038251	0.038728	8.78E-12	0.006698	0.000%	0.243%	2.27E-10	0.173
Asfaltenos	0.012916	0.010019	2.04E-28	0.219458	0.000%	23.572%	2.03E-26	21.904

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A21. Composiciones en la región de tres fases, distribución de los componentes en la fase vapor y en la fase rica en asfalteno y relaciones de equilibrio del Crudo 9, en el máximo de la fase rica en asfaltenos, a 397 K.

P[atm]	T[K]	L/W	V/F	W/F	Distribución de los componentes		Relaciones de equilibrio (K)	
136	397	0.976700	0.002807	0.020493			Vapor-Líquido	Líquido-Líquido
Composiciones de fases								
Componente	Global z_i	Líquido x_i	Vapor y_i	Asf-rich w_i	Vapor (V)	Asf-rich (W)	$K_i^{VL}=y_i/x_i$	$K_i^{WL}=w_i/x_i$
N2	0.001973	0.001963	0.011826	0.001096	1.682%	1.138%	6.0230	0.5581
CO2	0.035849	0.035664	0.048866	0.042883	0.383%	2.451%	1.3702	1.2024
H2S	0.006014	0.005950	0.003989	0.009355	0.186%	3.188%	0.6705	1.5723
C1	0.244837	0.245283	0.727859	0.157404	0.834%	1.317%	2.9674	0.6417
C2	0.075503	0.075408	0.103243	0.076209	0.384%	2.068%	1.3691	1.0106
C3	0.062310	0.062370	0.054763	0.060495	0.247%	1.990%	0.8780	0.9699
iC4	0.014626	0.014689	0.009948	0.012260	0.191%	1.718%	0.6772	0.8347
nC4	0.038067	0.038172	0.020872	0.035398	0.154%	1.906%	0.5468	0.9273
iC5	0.008985	0.009037	0.003684	0.007254	0.115%	1.654%	0.4077	0.8027
nC5	0.008499	0.008538	0.002974	0.007429	0.098%	1.791%	0.3483	0.8701
C6	0.049210	0.049466	0.011638	0.042168	0.066%	1.756%	0.2353	0.8525
Pseudo-saturados	0.140757	0.142375	0.000137	0.082903	0.000%	1.207%	0.0010	0.5823
Aromáticos	0.275896	0.278532	0.000201	0.188035	0.000%	1.397%	0.0007	0.6751
Resinas	0.027834	0.028402	4.76E-11	0.004609	0.000%	0.339%	1.67E-09	0.162
Asfaltenos	0.009640	0.004152	3.70E-27	0.272500	0.000%	57.931%	8.91E-25	65.631

L/F, V/F y W/F son las fracciones mol de las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

z_i , x_i , y_i y w_i son las fracciones mol de los componentes en el crudo recombinado, en las fases líquido, vapor y rica en asfaltenos, respectivamente

K_i^{VL} y K_i^{WL} son las relaciones de equilibrio para vapor-líquido y líquido-líquido, respectivamente

Tabla A22. Fracciones de las contribuciones de los componentes y de la temperatura a la precipitación de asfaltenos, en el máximo de la fase rica en asfaltenos.

	Factor	Crudo 1			Crudo 2		Crudo 3		Crudo 4		Crudo 5		Crudo 6	Crudo 7	Crudo 8	Crudo 9
		S3	S4	S5	S9	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	
Temperatura (K)		350	350	350	350	340	415	380	430	370	430	372	394	372	397	
Gas inyectado		5	10	15	10											
Fracciones de las contribuciones a la precipitación de asfaltenos en el máximo de la fase rica en asfaltenos																
(T-350)/1000	-1.684	0	0	0	0	0.0168	-0.1094	-0.0505	-0.1347	-0.0337	-0.1347	-0.0370	-0.0741	-0.0370	-0.0791	
Componente																
N2	154	0.2787	0.2964	0.3140	0.2751	0.2506	0.2506	0.7644	0.7644	1.1527	1.1527	0.2133	0.4725	0.2593	0.3044	
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C1	0.3883	0.1427	0.1498	0.1569	0.1475	0.1301	0.1301	0.1062	0.1062	0.1410	0.1410	0.1162	0.1664	0.1238	0.0951	
C2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
iC4	16.65	0.2961	0.2909	0.2857	0.2892	0.3135	0.3135	0.1348	0.1348	0.1732	0.1732	0.0944	0.2758	0.0998	0.2436	
nC4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
iC5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
nC5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Pseudo-saturados	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Aromáticos	-0.6003	-0.0483	-0.0458	-0.0433	-0.0418	-0.0761	-0.0761	-0.0551	-0.0551	-0.0728	-0.0728	-0.1033	-0.0717	-0.1268	-0.1656	
Resinas	-22.22	-0.1387	-0.1314	-0.1241	-0.2118	-0.1925	-0.1925	-0.3774	-0.3774	-0.7028	-0.7028	-1.1019	-0.1433	-0.8500	-0.6186	
Asfaltenos	70	0.0079	0.0075	0.0071	0.0057	0.1133	0.1133	0.0572	0.0572	0.1243	0.1243	1.0012	0.0291	0.9041	0.6748	
$\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{calc}$ Ec. (29)		0.5384	0.5673	0.5963	0.4638	0.5558	0.4296	0.5795	0.4954	0.7821	0.6810	0.1829	0.6548	0.3731	0.4545	
$\left[(f_{Asf-rich})_{Asfalteno} \right]_{PCSAFT}$ Ec. (28)		0.3005	0.5985	0.7990	0.5554	0.4953	0.3070	0.5131	0.4874	0.7618	0.7226	0.2397	0.7225	0.2357	0.5793	
$\left[(f_{Asf-rich})_{As} \right]_{calc}$ - $\left[(f_{Asf-rich})_{As} \right]_{PCSAFT}$		0.2379	-0.0312	-0.2027	-0.0916	0.0606	0.1225	0.0665	0.0079	0.0202	-0.0415	-0.0568	-0.0677	0.1374	-0.1248	